



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS

**MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE SOLUÇÕES DE  
GELATINA E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DE  
INCRUSTAÇÕES**

**CRISTIANA COSTA BRETANHA**

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio  
Coorientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Florianópolis – SC  
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS

CRISTIANA COSTA BRETANHA

**MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE SOLUÇÕES DE  
GELATINA E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DE  
INCRUSTAÇÕES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos na Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Florianópolis – SC  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bretanha, Cristiana Costa

Microfiltração Tangencial de Soluções de Gelatina e Estratégias para o Controle de Incrustações / Cristiana Costa Bretanha; Orientador, Marco Di Luccio; coorientador, José Vladimir de Oliveira.

145 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. soluções proteicas, indução magnética. 3. *fouling*. 4. dopamina. 5. membranas. I. Di Luccio, Marco. II. De Oliveira, José Vladimir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**“MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE SOLUÇÕES DE  
GELATINA E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DE  
INCRUSTAÇÕES”**

Por

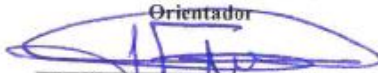
**Cristiana Costa Bretanha**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof. Dr. Marco Di Luccio

**Orientador**



Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

**Coorientador**



Profa. Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira

**Coordenadora**

**Banca Examinadora:**



Prof. Dr. Marco Di Luccio



Profa. Dra. Camila Baldasso



Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres



Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

**Florianópolis, 21 de setembro de 2018.**



*Dedico este trabalho aos maiores exemplos em minha vida: meus pais, Decarte e Rosilena, e minhas irmãs Tatiana e Liliana por acreditarem no meu potencial.*





## AGRADECIMENTOS

*A Deus por sempre guiar meu caminho.*

*Ao meu orientador Prof. Marco Di Luccio pela confiança depositada, pelas conversas, pela paciência nos momentos difíceis. Obrigada pela atenção, preocupação, pela amizade e ensinamentos durante esses anos.*

*Ao meu coorientador Prof. José Vladimir de Oliveira, por sempre estar disponível e disposto a ajudar.*

*Aos professores membros da banca examinadora, pela colaboração com esse trabalho.*

*Aos meus pais, Decarte e Rosilena, as minhas irmãs Tatiana e Liliana, aos meus sobrinhos Lari, Guga e Antônio, aos cunhados Marcio e Diego, a tia Gê, que independente das minhas escolhas não mediram esforços para me apoiar e incentivar, vibraram com minhas alegrias, pelo amor incondicional, pela esperança sempre depositada em meu futuro. Minha família sempre foi meu alicerce. Amo vocês!*

*Ao “melhor lab do sul do mundo” - LABSEM, pela ajuda, amizade e pelos momentos divertidos. Em especial à Kátia, Gui, Mari e Ingrid que me ensinaram e ajudaram em diversas etapas do projeto.*

*A todos os amigos da Pós, pelos momentos legais que passamos juntos, em especial... aos amigos de longa data, o casal que amo Denise e Ricardo, que me acolheram com muito carinho. Obrigada por tudo.*

*A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.*

*À empresa GELNEX por disponibilizar amostras para a realização do trabalho, muito obrigada!*

*Aos laboratórios LASIPO, LTBR, LCP, LCME, CERMAT, POLICOM e ENGEBIO obrigada por todas as análises e equipamentos disponíveis para realização desse trabalho.*

*À Central de Análises do EQA (Universidade Federal de Santa Catarina) pelas análises realizadas. Em especial ao Leandro por toda ajuda e disponibilidade.*

*A Capes, pela concessão da bolsa.*

*A todos que torcem por mim.*

*Muito obrigada!*

*“É saber se sentir infinito  
Num universo tão vasto e bonito, é  
saber sonhar.  
Então fazer valer a pena  
Cada verso daquele poema sobre  
acreditar...”*

*(Ana Vilela)*



## DIAGRAMA CONCEITUAL

### **MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL DE SOLUÇÕES DE GELATINA E ESTRATÉGIAS PARA O CONTROLE DE INCRUSTAÇÕES**

#### ➤ Por quê?

- A clarificação de gelatina é realizada industrialmente utilizando terra diatomácea, o que causa grande geração de resíduos sólidos.
- A incrustação proteica em membranas de microfiltração, causada pela gelatina, impede a sua utilização no processo industrial.
- Campos magnéticos já se mostraram efetivos na redução de incrustações (*fouling*) em membranas de ultrafiltração.
- A modificação de membranas pelo uso de misturas de polidopamina e outros polímeros hidrofílicos se mostrou promissora na redução de incrustações em membranas de ultrafiltração e microfiltração.
- Aumento da vida útil da membrana e redução de produtos químicos utilizados na limpeza podem levar à economia no processo industrial.

#### ➤ Quem já fez?

- Há poucos estudos científicos na literatura abordando a microfiltração de soluções de gelatina.
- Não há trabalhos que avaliam o efeito do campo magnético na microfiltração de gelatina.
- Trabalhos sobre controle de incrustações utilizando dopamina focam na modificação de membranas de microfiltração para tratamento de soluções oleosas e de membranas de ultrafiltração na concentração de proteínas.

#### ➤ Hipóteses da pesquisa

- É possível clarificar soluções de gelatina por microfiltração sem que ocorra retenção expressiva desta?
- O uso de campos magnéticos pode ser eficaz na melhoria do desempenho deste processo?

- A modificação da superfície da membrana pela técnica “inspirada em mexilhões” pode melhorar o desempenho da microfiltração?

➤ **Métodos experimentais**

- Testes de permeação de soluções de gelatina através de diferentes membranas.
- Comparação das permeabilidades hidráulicas antes e após a permeação da solução proteica e após etapas de limpeza, para avaliação da incrustação.
- Avaliação do efeito da indução magnética sobre as características físico-químicas da solução de gelatina.
- Microfiltração das soluções de gelatina com a aplicação do campo magnético na solução.
- Preparo de membranas de microfiltração modificadas por polidopamina e polietilenoimina.
- Avaliação do desempenho de membranas modificadas na microfiltração de gelatina.

➤ **Respostas**

- Determinar as melhores membranas e modo de operação que minimizem a incrustação.
- Obter a magnitude do campo necessário para um efeito positivo no desempenho da microfiltração.
- Determinar a composição da solução utilizada na modificação química (dopamina e PEI) que minimiza a adsorção e incrustação de gelatina na membrana de MF, e que exerça um efeito positivo no desempenho da MF.

## RESUMO

No processo industrial de produção de gelatina, o extrato obtido de tecidos conjuntivos de animais deve passar por um processo de clarificação antes da concentração e secagem. A clarificação é usualmente conduzida em filtros de terra diatomácea, que apresentam como principal desvantagem a geração de grande quantidade de resíduo sólido. Os processos de separação com membranas, particularmente a microfiltração, apresentam-se como uma tecnologia atraente para aplicação na clarificação de gelatina, devido à flexibilidade de operação, alta seletividade e baixo consumo energético. Contudo, as maiores limitações desta tecnologia são os fenômenos de polarização de concentração e incrustação, que levam a um rápido declínio do fluxo permeado e aumento da retenção de gelatina. Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver melhorias no processo de clarificação de gelatina por microfiltração, por meio da aplicação de campo magnético na solução de gelatina e de modificações da superfície da membrana utilizando polímeros hidrofílicos, visando minimizar as incrustações causadas pelo acúmulo de proteína durante o processo. Os ensaios de permeação foram realizados utilizando solução de gelatina suína na concentração de 1,5% a 40 °C. As permeações foram realizadas em uma célula de escoamento tangencial com membranas de PVDF (0,2 µm), PES (0,45 µm) e acetato de celulose (0,2 e 0,45 µm). A alimentação foi permeada em membranas novas e com a superfície modificada, na ausência e presença de um campo magnético, perpendicular à superfície da membrana. Soluções de alimentação foram pré-tratadas magneticamente (indução magnética) com campos magnéticos obtidos por ímãs permanentes de densidade de fluxo de 0,7 T e 1,34 T. A modificação da superfície da membrana foi inspirada na composição de proteínas adesivas em mexilhões. Este método utiliza dopamina, que pode polimerizar espontaneamente em polipodamina (PDA) por meio de atmosfera oxidante em condições alcalinas e formar revestimentos hidrofílicos, que aderem a diferentes materiais. As membranas foram avaliadas quanto à carga por meio do potencial zeta, morfologia por microscopia eletrônica de varredura, composição química por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). O desempenho das membranas foi avaliado por testes de permeabilidade a água e a solução de gelatina, avaliando-se o fluxo e a retenção de proteína. As estratégias para minimizar as incrustações apresentaram melhores resultados para as membranas de menor tamanho

de poro (Nadir, MV020, PVDF, 0,2  $\mu\text{m}$ ) e (Advantec, AC020, acetato de celulose, 0,2  $\mu\text{m}$ ). Os melhores resultados sugerem que o emprego do campo magnético e a modificação de superfícies inspirada na capacidade adesiva dos mexilhões empregando a menor relação mássica de 0,5:1  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de dopamina/polietilenoimina (DA/PEI), podem ser consideradas estratégicas para reduzir a incrustação no processo de MF da solução de gelatina.

**Palavra-chave:** Soluções proteicas. Indução magnética. *Fouling*. Dopamina. Membranas.



## ABSTRACT

In the industrial process of gelatin production, the extract obtained from connective tissues of animals must undergo a process of clarification before concentration and drying. The clarification is usually conducted in diatomaceous earth filters, which have as main disadvantage the generation of large amount of solid residue. The separation processes with membranes, particularly microfiltration, are an attractive technology for application in gelatin clarification, due to the flexibility of operation, high selectivity and low energy demand. However, the main limitation of technology is the concentration polarization and fouling of the membrane, which leads to a rapid decay of the permeation flux by the accumulation of solute in the surface and pores of the membrane. In this context, the present work aims to develop improvements in the gelatin clarification process by microfiltration, through the application of magnetic field in the gelatin solution and modifications of the surface of the membrane using hydrophilic polymers, aiming to minimize fouling. Permeation tests were performed using a 1.5% swine gelatin solution at 40 °C. The permeations were performed in a tangential flow cell with membranes of PVDF (0.2  $\mu\text{m}$ ), PES (0.45  $\mu\text{m}$ ) and cellulose acetate (0.2 e 0.45  $\mu\text{m}$ ). The feed was permeated through new membranes and through membranes with the modified surface, in the absence and presence of a magnetic field perpendicular to the surface of the membrane. Feed solutions were also pretreated magnetically (magnetic induction) with magnetic fields obtained by permanent magnets with flow density of 0.7 T and 1.34 T. The membrane surface modification was inspired by the composition of adhesive proteins in mussels. This method uses dopamine, which can spontaneously polymerize into polypodamine (PDA) through an oxidizing atmosphere under alkaline conditions and form hydrophilic coatings, which adhere to different materials. The membranes were evaluated for surface charge by zeta potential, scanning electron microscopy morphology and chemical composition by infrared Fourier transform (FT-IR) spectroscopy. The performance of the membranes was evaluated by water permeability tests and gelatin solution, evaluating the flux and the retention of protein. The strategies to minimize scale showed better results for the smaller pore size membrane (Nadir, MV020, PVDF, 0.2  $\mu\text{m}$ ) and (Advantec, AC020, cellulose acetate, 0.2  $\mu\text{m}$ ). The best results suggest that the use of the magnetic field and the surface modification inspired by the adhesive capacity of the mussels employing the lowest mass ratio 0.5:1  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  of

dopamine/polyethyleneimine (DA/PEI), can be considered strategic to reduce fouling in the MF of the gelatin solution.

**Keywords:** Protein solutions. Magnetic induction. *Fouling*. Dopamine. Membranes.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	acetato de celulose
BSA	albumina de soro bovino
CM	campo magnético
CMC	Carboximetilcelulose
DA	Dopamina
DOPA	3,4-di-hidroxi-L-fenilalanina
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MCE	ésteres mistos de celulose (Mixed cellulose esters)
MF	Microfiltração
MSM	modificação da superfície da membrana
NF	Nanofiltração
OI	osmose inversa
PC	Policarbonato
PDA	Polidopamina
PE	Polietileno
PEI	polietilenoimina
PES	polietersulfona
PEG	poli(etileno glicol)
pI	ponto isoelétrico
PP	polipropileno
PS	polissulfona
PSM	processo de separação com membrana
PVA	poli(álcool vinílico)
PVDF	poli(fluoreto vinidileno)
PVP	polivinilpirrolidona
TFC	cloreto de trimesoíla
UF	ultrafiltração



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta P$	diferença de pressão através da membrana (bar)
$\mu$	viscosidade (Pa.s)
$\alpha$	Alfa
$A_m$	área de permeação na membrana (m <sup>2</sup> )
$C_p$	concentração de proteína no permeado
$C_a$	concentração de proteína na alimentação
Da	Dalton
J	fluxo permeado (kg h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
K	índice de consistência (Pa.s <sup>n</sup> )
$m_p$	massa permeado (kg)
n	índice de comportamento de fluido
Per	concentração do componente no permeado (g.L <sup>-1</sup> )
Per <sub>f</sub>	permeabilidade após o procedimento de limpeza física (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )
Per <sub>i</sub>	permeabilidade inicial de água ultrapura (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )
Per <sub>q</sub>	permeabilidade após o procedimento de limpeza química (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )
R	coeficiente de retenção (%)
Rec <sub>f</sub>	recuperação da permeabilidade após a limpeza física (%)
Rec <sub>q</sub>	recuperação da permeabilidade após a limpeza química (%)
Ret	concentração do componente no retido (g.L <sup>-1</sup> )
$R_g$	resistência da camada gel (m <sup>-1</sup> )
$R_m$	resistência da membrana (m <sup>-1</sup> )
$R_{pc}$	resistência da polarização por concentração (m <sup>-1</sup> )
$R_t$	resistência total através da membrana (m <sup>-1</sup> )
$\tau$	tensão de cisalhamento
T	Tesla
t	tempo (h)
$\zeta$	potencial zeta



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema ilustrativo dos métodos de filtração convencional (dead-end) (a) e tangencial (cross-flow) (b).....	39
Figura 2 - Estrutura primária da gelatina.....	44
Figura 3 - Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação. ..	47
Figura 4 - Mecanismos causadores de incrustações. Bloqueio dos poros (a), bloqueio parcial interno dos poros, (c) bloqueio parcial dos poros, (d) camada gel.....	48
Figura 5 - Mecanismo de reação e estrutura da polidopamina. ....	55
Figura 6 - Proposta do mecanismo de reação entre PDA e PEI. ....	59
Figura 7 - Diagrama esquemático da unidade experimental de microfiltração. ....	75
Figura 8 - Resumo dos ensaios de permeação e das condições testadas.....	76
Figura 9 - Diagrama esquemático da indução magnética da solução de gelatina no (a) conjunto de Halbach e nos (b) ímãs permanentes. ....	77
Figura 10 - Comportamento reológico das soluções proteicas.....	85
Figura 11 - Curva de variação do potencial zeta com o pH. ....	88
Figura 12 - Variação do potencial zeta na superfície das membranas novas MV020, AC020, AC045, MF045 em função do pH. ....	89
Figura 13 - Relação de massa de solução de gelatina na superfície das membranas MV020, AC020, AC045 e MF045 a 40 °C.....	91
Figura 14 - Fluxo normalizado (J/Jw) da solução de gelatina nos ensaios de microfiltração com as membranas MV020 (a), AC020 (b), AC045 (c) e MF045 (d).....	93
Figura 15 - Retenção da solução de gelatina na ausência do campo magnético (controle) e após a indução magnética (0,7 T e 1,34 T) utilizando diferentes membranas.....	96
Figura 16 - Recuperação da permeabilidade hidráulica das membranas MV020 (a), AC020 (b), AC045 (c) e MF045 (d) na ausência do campo magnético (controle) e na presença do campo magnético (indução da solução por 2 h).....	98
Figura 17 - Espectros de infravermelho do processo de limpeza das membranas MV020, AC020, AC045, MF045, sendo (a) membrana nova, (b) ausência do CM na solução (c) presença do CM (0,7 T) na solução, (d) presença do CM (1,34 T) na solução. ....	102

Figura 18 - Imagens da superfície das membranas novas, após limpeza química - IM 0,7 T para a membrana MV020 e após limpeza química - IM 1,34 T para a membrana AC020 e as membranas sujas. ....	104
Figura 19 - Porcentagem da influência da Rcp, Rm e Rf ao fluxo de massa durante a MF da solução de gelatina induzida magneticamente e do controle. ....	106
Figura 20 - Estrutura química da dopamina e da polietilenomina. ....	118
Figura 21 - Diagrama esquemático da unidade experimental de microfiltração. ....	120
Figura 22 - Esquema de modificação da superfície da membrana pelo método <i>Mussel-inspired</i> . ....	121
Figura 23 - Resumo dos ensaios de permeação e das condições testadas. ....	122
Figura 24 - Absorção de água das membranas controle e modificadas com 0,5:1 e 0,5:4 mg.mL <sup>-1</sup> de DA:PEI e 12 h de tempo de deposição. ....	124
Figura 25 - Massa de gelatina depositada na superfície das membranas MV020, AC020, AC045 controle e modificadas com DA/PEI na concentração 0,5:1 e 0,5:4 (mg.mL <sup>-1</sup> ). ....	125
Figura 26 - Espectros de infravermelho para as membranas MV020, AC020, AC045, sendo (a) membrana controle, (b) modificadas com DA/PEI 0,5:1 mg.mL <sup>-1</sup> e (c) modificada com DA/PEI 0,5:4 mg.mL <sup>-1</sup> . ....	127
Figura 27 - Potencial zeta das membranas controle e modificada por 12 horas com diferentes razões mássicas de DA/PEI (0,5:1 e 0,5:4 mg.mL <sup>-1</sup> ). ....	129
Figura 28 - Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, após 12 h de imersão. ....	131
Figura 29 - Fluxo permeado e retenção da solução de gelatina (1,5%) em relação ao desempenho das membranas modificadas com DA/PEI (a) MV020, (b) AC020 e (c) AC045. ....	133
Figura 30 - Recuperação da permeabilidade da membrana controle e com modificação de DA:PEI, após a MF de solução de gelatina seguida de limpeza física e química, sendo (a) MV020, (b) AC020, (c) AC045... ..	135
Figura 31 - Imagens de FEG da superfície das membranas MV020 (a) e AC045 (b), controle, modificadas DA/PEI e após a limpeza química, respectivamente. (a1) e (b1) representam a membrana nova, (a2) e (b2) a membrana modificada (0,5:1 mg.mL <sup>-1</sup> ) e (a3) e (b3) membrana modificada (0,5:4 mg.mL <sup>-1</sup> ). ....	138



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estudos que apresentam foco no processamento de soluções proteicas utilizando processos com membranas.....	41
Tabela 2 - Avaliação de diferentes estudos sobre aplicação de campos magnéticos na redução da incrustação em diferentes processos. ....	51
Tabela 3 - Avaliação dos efeitos observados nas membranas pela modificação de acordo com a técnica “ <i>inspirada em mexilhões</i> ”. ....	57
Tabela 4 - Características das membranas planas comerciais utilizadas nos ensaios experimentais. ....	74
Tabela 5 - Efeito da indução magnética sobre a viscosidade aparente da solução proteica.....	86
Tabela 6 - Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste a Lei da Potência.....	87
Tabela 7 - Valores de resistências ao fluxo permeado e porcentagem das resistências ( $R_m$ , $R_f$ , $R_{cp}$ ) em relação a resistência total ( $R_t$ ) obtido através do modelo de resistências em série. ....	109
Tabela 8 - Características das membranas planas comerciais utilizadas nos ensaios experimentos. ....	118



## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>31</b>
1.1	OBJETIVOS	33
1.1.1	Objetivo geral	33
1.1.2	Objetivos específicos	33
1.2	ESTRUTURA DO DOCUMENTO	33
1.3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRCOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>37</b>
2.1	PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	37
2.1.1	Microfiltração de soluções proteicas	39
2.1.1.1	Solução proteica	43
2.1.2	Fenômenos que limitam o processo de separação com membranas	45
2.2	ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DA INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS	49
2.2.1	Tratamentos físicos	49
2.2.2	Tratamentos químicos	53
2.3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
<b>3</b>	<b>MICROFILTRAÇÃO EM ESCOAMENTO TANGENCIAL DE SOLUÇÃO DE GELATINA ASSISTIDA POR CAMPO MAGNÉTICO PERMANENTE</b>	<b>73</b>
3.1	MATERIAL E MÉTODOS	73
3.1.1	Solução teste	73
3.1.2	Membranas	73
3.1.3	Campo magnético	74
3.1.4	Aparato experimental	74

3.2	ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO.....	75
3.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE PERMEAÇÃO.....	76
3.3.1	Indução magnética da solução.....	77
3.3.2	Condicionamento e compactação da membrana .....	77
3.3.3	Permeabilidade hidráulica.....	78
3.3.4	Filtração com solução proteica.....	79
3.3.5	Procedimento de limpeza da membrana .....	79
3.4	PARÂMETRO PARA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA E DESEMPENHO DO PROCESSO .....	80
3.4.1	Quantificação do fluxo permeado .....	80
3.4.2	Determinação do coeficiente de retenção .....	80
3.4.3	Recuperação da permeabilidade .....	80
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	81
3.5.1	Viscosidade dinâmica .....	81
3.5.2	Potencial zeta da solução.....	82
3.5.3	Quantificação de proteína.....	82
3.5.4	Análise dos resultados .....	82
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS .....	82
3.6.1	Potencial zeta .....	82
3.6.2	Caracterização química superficial.....	83
3.6.3	Adsorção de proteínas.....	83
3.6.4	Morfologia.....	84
3.7	MODELOS MATEMÁTICOS.....	84
3.7.1	Determinação das resistências em série .....	84
3.8	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
3.8.1	Caracterização das amostras .....	85
3.8.1.1	Viscosidade dinâmica.....	85

3.8.1.2	Potencial zeta.....	87
<b>3.8.2</b>	<b>Caracterização das membranas.....</b>	<b>89</b>
<b>3.8.3</b>	<b>Avaliação do desempenho da microfiltração de solução de gelatina .....</b>	<b>92</b>
3.8.3.1	Influência do campo magnético no fluxo permeado da solução de gelatina .....	92
3.8.3.2	Coeficiente de retenção da solução de gelatina nas membranas de MF.....	95
3.8.3.3	Recuperação do fluxo permeado da membrana após a microfiltração da solução de gelatina .....	97
3.8.3.4	Caracterização química superficial.....	100
3.8.3.5	Morfologia e estrutura química da superfície da membrana ...	103
<b>3.8.4</b>	<b>Determinação das resistências ao fluxo permeado.....</b>	<b>105</b>
3.9	CONCLUSÕES .....	110
3.10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111
<b>4</b>	<b>MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PELO MÉTODO “MUSSEL-INSPIRED” PARA APLICAÇÃO NA MICROFILTRAÇÃO DE GELATINA .....</b>	<b>117</b>
4.1	MATERIAL E MÉTODOS .....	117
4.1.1	Membrana .....	117
4.1.2	Reagentes e soluções .....	118
4.1.3	Aparato experimental.....	119
4.1.4	Modificação das membranas .....	120
4.1.5	Ensaio de permeação.....	121
4.2	PARÂMETROS PARA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA E DESEMPENHO DO PROCESSO .....	122
4.3	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	123

<b>4.3.1</b>	<b>Quantificação de proteínas .....</b>	<b>123</b>
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA.....	123
<b>4.4.1</b>	<b>Absorção de água pela membrana .....</b>	<b>123</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Potencial zeta .....</b>	<b>123</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Caracterização química superficial.....</b>	<b>123</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Adsorção de proteína.....</b>	<b>123</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Morfologia .....</b>	<b>123</b>
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	124
<b>4.5.1</b>	<b>Influência da concentração de PEI na modificação de membranas pela codeposição com dopamina (DA) .....</b>	<b>124</b>
4.5.1.1	Absorção de água pela membrana.....	124
4.5.1.2	Adsorção .....	125
4.5.1.3	Caracterização química da superfície das membranas .....	126
4.5.1.4	Potencial zeta .....	128
4.5.1.5	Permeabilidade hidráulica inicial.....	131
4.5.1.6	Ensaio de permeação com solução de gelatina.....	132
4.5.1.7	Recuperação do fluxo permeado da membrana após a microfiltração da solução de gelatina.....	135
4.5.1.8	Morfologia e estrutura química da superfície da membrana ....	137
4.6	CONCLUSÕES.....	139
4.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	139
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>143</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>145</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de separação com membranas é uma operação unitária que está sendo largamente difundida em diversos ramos da indústria química e alimentícia. A utilização da tecnologia de membranas é uma alternativa interessante para a substituição de métodos convencionais de clarificação na indústria, resultando na eliminação ou diminuição do uso de agentes de refino. Entre estas vantagens se destaca a possibilidade de condução em condições brandas de temperatura e pressão hidrostática, evitando-se alterações físico-químicas nos produtos, como desnaturação de proteínas, além de diminuir o consumo energético e aumentar o nível de pureza do produto (OLIVEIRA; DOCÊ; BARROS, 2012). No entanto, a principal limitação dessa tecnologia é causada pelo fenômeno de polarização do soluto na superfície da membrana e a incrustação (*fouling*), que levam à redução do fluxo, muitas vezes irreversível (MULDER, 1996; SILVA, 2019; ZIN et al., 2016).

A incrustação é um fenômeno complexo, que é influenciado pelas condições de operação, como a diferença de pressão através da membrana, vazão de alimentação e a temperatura. Outro fator importante são as características da alimentação do sistema, como o pH, as propriedades da membrana, incluindo a hidrofiliicidade, rugosidade e tamanho dos poros (WANG; TANG, 2011). A interação entre a superfície da membrana e os componentes da solução desempenha um papel importante no processo, já que o grande problema da incrustação na membrana é o acúmulo de substâncias sobre a superfície ou no interior dos poros, o que resulta na queda do seu desempenho (NADY et al., 2011).

Na busca pela minimização das incrustações, estratégias químicas e físicas são empregadas para a redução desses efeitos não desejáveis ao processo. Os processos físicos de redução de incrustação envolvem, dentre eles, o emprego de dispositivos geradores de turbulência, ultrassom e a utilização de campos magnéticos (CM) e elétricos. As abordagens químicas mais empregadas envolvem a utilização de agentes químicos nos procedimentos de limpeza e modificações nas propriedades das membranas visando diminuir a interação entre a superfície e os solutos presentes nas soluções a serem permeadas (MOKHTARI et al., 2017; RANA; MATSUURA, 2010). Estes processos são mais vantajosos porque não modificam a estrutura das moléculas e não produzem resíduos prejudiciais ao meio ambiente (NOBLE; STERN, 1999; ZIN et al., 2016).

Desta forma, em busca de um processo simples, versátil, estável, de fácil controle e eficiente, pesquisas recentes vêm propondo o uso de um método conhecido como *mussel-inspired* (MI). Esta técnica, a qual é inspirada na capacidade adesiva dos mexilhões, envolve a imersão da membrana em uma solução com dopamina (DA), que em determinadas condições se polimeriza sobre a superfície da membrana formando a polidopamina (PDA) (CHENG et al., 2012; JIANG et al., 2013; KASEMSET et al., 2013; LEE et al., 2007; XI et al., 2009; YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2017).

A modificação da superfície das membranas (MSM) aparece nesse cenário como, uma abordagem que vem largamente sendo utilizada, devido à sua grande versatilidade. Dentre os métodos de modificação de superfície destaca-se o método conhecido como “*Mussel-inspired*”. O método descreve a capacidade de adesão da dopamina, baseado na habilidade bioadesiva de mexilhões marinhos, que deriva da 3,4-diidroxifenilalanina (DOPA), permitindo que esses organismos possam se aderir a qualquer tipo de substrato por ligações covalentes e não covalentes (LIU; HUANG; HUANG, 2013; ZHANG et al., 2012).

Neste contexto, o presente trabalho propôs desenvolver melhorias no processo de clarificação de gelatina por microfiltração visando uma alternativa aos processos convencionais de clarificação, baseados em terras diatomáceas. Buscou-se atingir esse objetivo por meio da aplicação do campo magnético na solução de gelatina, além da modificação da superfície da membrana utilizando polidopamina (PDA) e polietilenoimina (PEI).

Até o momento, o grupo de pesquisa do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (LABSEM), da Universidade Federal de Santa Catarina, vem estudando a avaliação do efeito de campos magnéticos sobre o fluxo permeação de soluções proteicas modelo (albumina de soro bovino e lisozima) e sua influência na redução da incrustação em membranas de ultrafiltração (VARDANEGA et al., 2013; SILVA, 2019; ZIN et al., 2016). Além disso, para somar a esse estudo, o grupo vem focando no método inspirado na composição de proteínas adesivas em mexilhões, baseado na capacidade de adesão da polidopamina (PDA), com a codeposição de polímeros hidrofílicos, como a polietilenoimina (PEI), como coadjuvantes para aumentar a hidrofiliabilidade superficial das membranas.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver estratégias físico-químicas visando à redução de incrustações no processo de microfiltração de soluções de gelatina.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar as características funcionais de diferentes membranas, como a permeabilidade hidráulica, compactação, fluxo permeado, retenção da membrana e incrustação (*fouling*), na microfiltração (MF) de soluções de gelatina.
- Estudar o desempenho da MF com a aplicação do campo magnético nas soluções de gelatina.
- Determinar as condições de modificação química das superfícies de membranas de microfiltração utilizando polidopamina, visando aumentar o fluxo permeado e minimizar a retenção de gelatina pelas membranas, utilizando o método “*mussel-inspired*”
- Determinar as condições de processo para clarificação de gelatina.

## 1.2 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Este documento está apresentado na forma de capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão da literatura em relação aos processos de separação com membranas, visando alternativas para a melhoria de desempenho, por meio da redução de incrustações da membrana e consequente aumento de fluxo permeado.

O Capítulo 3 refere-se ao processo de clarificação de soluções de gelatina por microfiltração em escoamento tangencial. Apresenta o método e resultados referentes a estratégias de redução da incrustação por meio da indução magnética da solução de alimentação com diferentes intensidades de campo.

O Capítulo 4 aborda o estudo sobre membranas poliméricas modificadas pelo método “*mussel-inspired*” para evitar formação de

incrustações com o intuito de determinar as condições de processo para clarificação de gelatina.

O Capítulo 5 apresenta as considerações finais e conclusões da tese.

### 1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHENG, C.; LI, S.; ZHAO, W.; WEI, Q.; NIE, S.; SUN, S.; ZHAO, C. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of membrane science**, v.417-418, p.228-236, 2012.

JIANG, J.; ZHU, L.; ZHU, L.; ZHANG, H.; ZHU, B.; XU, Y. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(N-vinyl pyrrolidone). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v.5 (24), p.12895–12904, 2013.

KASEMSET, S.; LEE, A.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D.; SHARMA, M. M. Author's personal copy Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil / water separation. v. 426, p. 208–216, 2013.

LEE, H.; DELLATORE, S. M.; MILLER, W. M.; MESSERSMITH, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 426–430, 2007.

LIU, Q.; HUANG, B.; HUANG, A. Polydopamine-based superhydrophobic membranes for biofuel recovery. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 38, p. 11970–11974, 2013.

MOKHTARI, S.; RAHIMPOUR, A.; SHAMSABADI, A. A.; HABIBZADEH, S.; SOROUGH, M. Enhancing performance and surface antifouling properties of polysulfone ultrafiltration membranes with salicylate-alumoxane nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 393, p. 93–102, 2017.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p.56, 1996.

NADY, N.; FRANSSSEN, M.C.R.; ZUILHOF, H.; ELDIN, M.S.M.;

BOOM, R.; SCHROËN, K. Modification methods for poly (arylsulfone) membranes: a mini-review focusing on surface modification. **Desalination**, v.275, p.1–9, 2011.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology: Principles and Applications. **Elsevier Science B.V**, p.731, 1999.

OLIVEIRA, R. C.; DOCÊ, R. C.; BARROS, S. T. D. Clarification of passion fruit juice by microfiltration: Analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality. **Journal of Food Engineering**, v.111, p.432–439, 2012.

RANA, D.; MATSUURA, T. Surface Modifications for Antifouling Membranes. p. 2448–2471, 2010.

SILVA, F. L.; ZIN, G.; REZZADORI, K.; LONGO, L. C.; TIGGEMANN, L.; SOARES, L. S.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Changes in the physico-chemical characteristics of a protein solution in the presence of magnetic field and the consequences on the ultrafiltration performance. *Journal of Food Engineering*. v.242, p.84-93, 2019.

VARDANEGA, R.; TRES, M. V.; MAZUTTI, M. A.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, V. Effect of magnetic field on the ultrafiltration of bovine serum albumin. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, p.1087–1093, 2013.

WANG, Y.N.; TANG, C.Y. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes – the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties. **Journal of Membrane Science**, v.376, p.275–282, 2011.

XI, Z. Y.; XU, Y. Y.; ZHU, L. P.; WANG, Y.; ZHU, B. K. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly (DOPA) and poly (dopamine). **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1–2, p. 244–253, 2009.

YANG, H. C.; LUO, J.; LV, Y.; SHEN, P.; XU, Z. K. Surface Engineering of Polymer Membranes via mussel-inspired chemistry **Journal of Membrane Science**, v.483, p.42–59, 2015.

ZHANG, L.; WU, J.; WANG, Y.; LONG, Y.; ZHAO, N.; XU, J. Combination of bioinspiration: A general route to superhydrophobic particles. **Journal of the American Chemical Society**, v.134 (24), p.9879–9881, 2012.

ZHANG, X.; HUANG, Q.; DENG, F.; HUANG, H.; WAN, Q.; LIU, M.; WEI, Y. Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: Progress and prospects. **Applied Materials Today**, v.7, p.222–238, 2017.

ZIN, G.; PENHA, F. M.; REZZADORI, K.; SILVA, F. L.; GUIZONI, K.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V. O.; DI LUCCIO, M. Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, v.168, p.154–159, 2016.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão abordados os principais aspectos relacionados a este estudo, visando resumir os fundamentos teóricos e os avanços registrados na literatura. Neste sentido, é apresentada uma visão sobre os Processos de Separação com Membranas (PSM), destacando-se a microfiltração (MF) e os fenômenos que limitam o fluxo permeado no processo, como a polarização por concentração e as incrustações. Por fim, são apresentadas estratégias para redução da incrustação nas membranas por meio de tratamentos físicos, que envolvem o efeito da aplicação do campo magnético e tratamentos químicos, que englobam técnicas de modificação da superfície de membranas.

### 2.1 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

Os processos de separação com membranas (PSM) consistem na separação de dois ou mais componentes com uso de uma barreira seletiva (CHERYAN, 1998). Esses processos desenvolveram-se, de modo que o campo de aplicação atual se estende da escala de laboratório até a industrial. Os PSM apresentam-se como uma alternativa interessante aos processos de separação convencionais, tais como absorção, cristalização, centrifugação e destilação (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

É uma tecnologia que apresenta vantagens no processamento de alimentos, pois incluem condições brandas de processamento, redução do consumo energético devido à utilização de baixas temperaturas, maior seletividade, pois a separação é baseada na diferença das propriedades dos compostos (massa molar, carga, polaridade) e condições brandas de operação, já que geralmente é conduzida a temperatura ambiente. Além disto, podem ser combinados com outros processos de separação e permite, com facilidade, a ampliação de escala (KUMAR et al., 2013; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; ORDÓNEZ et al., 2005; MULDER, 1996).

As membranas podem ser classificadas de acordo com sua morfologia, estrutura, material e configuração. De acordo com o material de fabricação, podem ser membranas orgânicas, bem como acetato de celulose, polissulfona, polietersulfona e polifluoreto de vinilideno, já as inorgânicas as mais comuns são as de cerâmica, que apresentam maior vida útil e maior facilidade de limpeza e resistência química, térmica e mecânica. Além disso, podem ser classificadas quanto à sua morfologia,

em densas ou porosas e quanto à sua estrutura, em simétricas ou assimétricas (CHERYAN, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

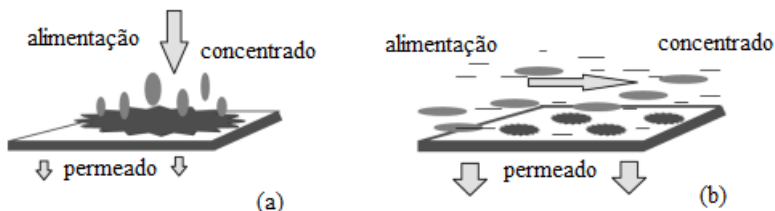
Os processos comumente utilizados na indústria alimentícia consistem na microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI) apresentando nessa sequência, a diminuição do tamanho dos poros (CHERYAN, 1998; MULDER, 2000). Para que ocorra separação dos componentes da corrente de alimentação, é preciso uma força motriz que atue como agente externo ao processo, fazendo com que os componentes da solução escoem entre os poros da membrana. Sendo assim, o transporte através da membrana ocorre quando uma força motriz é aplicada aos componentes na solução e se deve a diferença de pressão, concentração, temperatura e potencial elétrico (CHERYAN, 1998; BAKER, 2004).

A membrana tem a habilidade de transportar um componente mais rapidamente do que outros, devido às diferenças nas propriedades químicas e físicas entre elas e os componentes que a permeiam (MULDER, 2000). Essa barreira que controla o transporte de massa através de sua superfície fornece duas correntes distintas, uma onde o fluido atravessa a membrana chamado de filtrado (permeado) e a outra que permanece na alimentação onde contem sólidos maiores que o tamanho dos poros da membrana, chamado de concentrado ou retido (ORDÓNEZ et al., 2005).

Os processos de separação por membranas podem ser operados em duas configurações de escoamento, o modo convencional ou *dead-end* e o modo tangencial ou *cross-flow* (Figura 1). No primeiro, a solução de alimentação escoia perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo a formação de uma camada na superfície da membrana semelhante a uma torta, devido ao acúmulo das partículas retidas, e assim favorecendo o fenômeno chamado de polarização por concentração, o que resulta numa diminuição considerável do fluxo permeado e exige paradas no processamento para limpeza ou troca de membrana. No modo tangencial, a solução ou suspensão escoia paralelamente à superfície da membrana, gerando o acúmulo de apenas parte das partículas ou moléculas retidas (MULDER, 1996). O soluto que tende a se depositar na superfície é arrastado devido à velocidade de alimentação, fator que prolonga o tempo de vida da membrana (CHERYAN, 1998; JAMES; JING; CHEN, 2003). A filtração tangencial (*cross-flow*) mostra-se mais eficiente quando comparada ao processo de filtração convencional (*dead-end*), pois os sólidos presentes na corrente de alimentação são mantidos em suspensão. Isso resulta em menor formação de torta e, por

consequência, menor resistência por parte desta na superfície da membrana, além de possibilitar a separação de partículas menores, chegando ao nível de moléculas e íons (CHERYAN, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 1 - Esquema ilustrativo dos métodos de filtração convencional (dead-end) (a) e tangencial (cross-flow) (b).



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

Contudo, para se obter a máxima eficiência do processo de filtração é de grande importância que alguns fatores sejam monitorados como: temperatura, pressão, pH da solução de alimentação, dinâmica do fluido, velocidade do escoamento, composição química da membrana, interações entre componentes da alimentação com a membrana e da distribuição de tamanho de poros (CHERYAN, 1998; COUTINHO et al., 2009).

### 2.1.1 Microfiltração de soluções proteicas

A microfiltração (MF) é um processo utilizado para a retenção de materiais em suspensão (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Além disso, apresentam diversas vantagens em comparação aos processos convencionais, tais como: elevada seletividade do produto, alta eficiência de separação de compostos, redução do uso de produtos químicos, baixo consumo de energia para operação (BOTTINO et al., 2002; OLIVEIRA; DOCÊ; BARROS, 2012).

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos que investigaram processos de clarificação de soluções proteicas em diferentes módulos de membrana. Uma análise geral desses trabalhos mostra que extratos de proteínas diminuem drasticamente o fluxo permeado ao longo do tempo de filtração, devido à adsorção de solutos na superfície e no interior dos poros da membrana (BANVOLGYI et al., 2006; CZEKAJ; LÓPEZ; GÜELL, 2001). Além disso, a incrustação reduz a produtividade e a vida

útil da membrana. Portanto, minimizar esse fenômeno é essencial para o PSM tornar-se mais econômico (RAI et al., 2006).

De acordo com Baker (2004), a queda de fluxo e a incrustação nas membranas de MF geralmente ocorrem mais rapidamente do que nas membranas de ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF). Como o diâmetro de poro da membrana de MF é maior, há entrada de partículas de várias dimensões, contribuindo para o aumento da incrustação.

A maioria dos estudos utilizam membranas de microfiltração em processos de separação de compostos e outros englobam membranas com tamanho de poros menores, como NF e UF para concentrar ou separar soluções proteicas. Sendo assim, poucos trabalhos se aprofundam no estudo de clarificar soluções proteicas utilizando MF, visando diminuir a camada polarizada para que não ocorra declínio do fluxo.



Tabela 1 - Estudos que apresentam foco no processamento de soluções proteicas utilizando processos com membranas.

<b>Objetivo do estudo</b>	<b>PSM</b>	<b>Material/tamanho de poros</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Efeito observado</b>	<b>Referência</b>
Avaliar o efeito da modificação superficial nas propriedades da MF de proteínas	MF	Anopore™ (200 nm de diâmetro)	BSA Lisozima	A repulsão eletrostática entre a superfície e a proteína pode ser usada para reduzir a incrustação, assim como tornar a superfície mais hidrófila	YEU et al. (2009)
Avaliar os mecanismos de incrustação que ocorrem durante o processamento da membrana	UF	Acetato de celulose (30 kDa)	Gelatina	Ambas as interações proteína-proteína e proteína-membrana influenciaram o desempenho da UF.	LIM; MOHAMMAD (2010)
Concentrar e purificar as proteínas do soro de leite utilizando UF em associação com diafiltração (DF)	UF	Polietersulfona (espiral) (10 kDa)	Soro de leite	Os resultados mostram que a UF associada ao DF é uma tecnologia que pode ser usada com sucesso para desmineralizar o soro e ainda concentrar componentes como proteínas	BALDASSO; BARROS; TESSARO (2011)

Avaliar o efeito da morfologia da membrana sobre o desempenho de filtração	MF	PVDF, PC, MCE (0,1 µm)	BSA/dextrana	A sequência de resistência ao bloqueio da membrana é a MCE> PVDF> PC.	HWANG; CHIANG (2014)
Estudar o desempenho de membranas carregadas negativamente para a concentração de proteína	UF	Celulose (100 e 300 kDa)	Soro de leite	As membranas carregadas negativamente foram eficientes para reduzir os produtos químicos e o tempo de limpeza das membranas.	ARUNKUMAR; ETZEL (2015)
Avaliar os efeitos da pressão, fator de concentração volumétrica (VCF) e a diafiltração na eficiência geral do processo	MF	Cerâmica (0,1 µm)	Leite	A incrustação foi a principal razão para o declínio no fluxo de valores de pressão diferentes baseados na teoria de Hermia.	TREMBLAY- MARCHAND et al. (2016)

Dentre os trabalhos citados na Tabela 1 e os mais diversos trabalhos encontrados na literatura, grande parte foca em concentrar soluções proteicas, cujo material base consiste na utilização do BSA ou soro de leite. Os estudos relatam o emprego de membranas para concentrar ou purificar soluções proteicas, utilizando membranas com tamanho de poro menor, como a UF. Porém, poucos trabalhos utilizam processos para clarificar solução de gelatina com o emprego de membranas de microfiltração, visando diminuir a camada polarizada para que não ocorra declínio do fluxo.

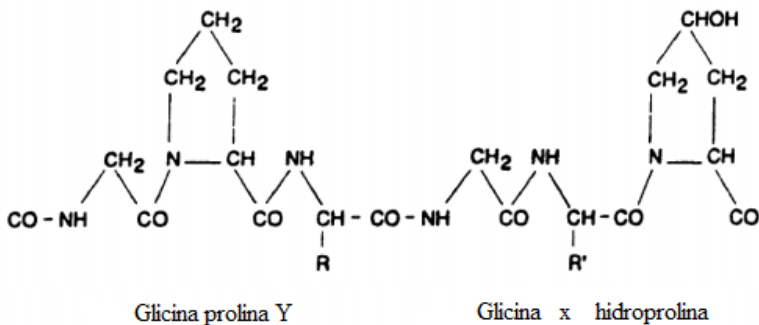
### 2.1.1.1 Solução proteica

A gelatina é essencialmente o colágeno desnaturado, contido em ossos e peles, principalmente de suínos e bovinos, pode ser obtida por processos químicos, enzimáticos ou térmicos. O preparo industrial da gelatina envolve a hidrólise controlada por meio de tratamentos (alcalino ou ácido) da matéria-prima, seguido de desnaturação térmica, que acarreta na perda da estrutura tridimensional do colágeno. Os tratamentos podem ser divididos em dois grupos, gelatina do tipo A obtida por pré-tratamento ácido, possui ponto isoelétrico (pI) entre 7,0 e 9,0 e a gelatina do tipo B obtida por pré-tratamento básico, com pI situado entre 4,6 e 5,2 (FAKHOURI; BATISTA; GROSSO, 2003; GÓMEZ-GUILLEN et al., 2002; DAMORADAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; SILVA et al., 2011).

A desnaturação do colágeno para a extração de gelatina ocorre quando a molécula de colágeno é quebrada em pequenos fragmentos e as triplas hélices são separadas, onde as massas moleculares são dependentes do tipo de preparação e da fonte da matéria-prima. A hidrólise do colágeno pode ser formada por três cadeias  $\alpha$  independentes, uma sendo cadeia  $\beta$ , uma  $\alpha$ , ou apenas uma cadeia  $\gamma$ , sendo que a diferença entre as três formas da gelatina é a massa molar. Para a forma  $\alpha$ , a massa varia de 80 a 125 kDa, para a  $\beta$ , de 160 a 250 kDa e a forma  $\gamma$  possui a massa molar de 240 a 375 kDa (POPPE, 1997).

A gelatina é uma proteína sem triptofano e pobre em tirosina, cistina e metionina (BARBUT; MITTAL, 1991; OCKERMAN; HANSEN, 1994; DAMORADAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Além disso, o conteúdo de aminoácidos da gelatina é cerca de 27% de glicina, 16% de prolina e 14% de hidroxiprolina, os 43% restantes são compostos de 17 outros aminoácidos. A Figura 2 apresenta a estrutura primária da gelatina.

Figura 2 - Estrutura primária da gelatina.



Fonte: POPPE (1997).

A gelatina tem apresentado aplicações na indústria de alimentos para aumentar a elasticidade, consistência e estabilidade de produtos, indústrias farmacêuticas (cápsulas e emulsões) (BINSI et al., 2009). Devido a sua capacidade de gelificação superior a outras moléculas (MONTERO; GÓMEZ-GUILLÉN, 2000; SAXENA et al., 2009), pode ser usado como espessante, estabilizante (iogurte e sorvetes) ou para melhorar certas características como capacidade de retenção de água e da textura (KARIM; BHAT, 2008). As propriedades reológicas de viscosidade e o poder gelificante são dependentes da matéria-prima, do pré-tratamento (ácido ou alcalino), do método de extração e hidrólise de colágeno e do método da concentração da solução (JIAN et al., 2005; PALAZZO, 2008).

As propriedades de superfície da gelatina resultam das cadeias laterais que possui grupos carregados e sequencias de aminoácidos tanto hidrofílicos quanto hidrofóbicos, assim como ocorre com as outras proteínas. Essa natureza anfifílica da gelatina permite com que ela se ligue a superfícies de diferentes naturezas químicas. Dessa forma, ambas as partes hidrofílicas e hidrofóbicas tendem a migrar em direção à superfície, consequentemente reduzindo a tensão superficial de soluções aquosas. Ao mesmo tempo, a gelatina possui diversas propriedades para proteger e estabilizar a superfície formada, como a capacidade de formação de gel e/ou aumento da viscosidade da fase aquosa. Esta propriedade multifuncional da gelatina é utilizada na produção e estabilização de espumas e emulsões (SCHRIEBER; GAREIS, 2007).

A formação do gel ocorre devido a pontes de hidrogênio, que fazem com que as moléculas de gelatina se agrupem em micelas

formando um produto semi-sólido que se liga com a água. O valor de *Bloom* está correlacionado com a massa molecular do colágeno. Alto valor de *Bloom* resulta em géis mais firmes. As gelatinas comerciais oscilam de 50 a 300 g (*Bloom*) (OCKERMAN; HANSEN, 1994).

A preparação industrial de gelatina consiste em três principais estágios: pré-tratamento da matéria-prima, extração da gelatina, purificação e secagem. A hidrólise controlada da estrutura organizada do colágeno para obter gelatina solúvel envolve um pré-tratamento ácido ou alcalino da matéria-prima. A extração da gelatina pode influenciar o tamanho das cadeias polipeptídicas e das propriedades funcionais da gelatina, pois a extração passa por filtros de alta performance, que retiram resíduos de gordura e partículas insolúveis. Esses filtros são utilizados para retirada de partículas finas. A purificação da gelatina se completa com a remoção de sais, pelo processo de deionização. Por fim, são usadas evaporadoras multiestágio para remover parte da água da solução de gelatina. As propriedades do gel de gelatina vão depender da fonte, condições de processamento, matéria-prima, concentração da gelatina, pH, tempo e temperatura de maturação (KOLODZIEJSKA et al., 2004; WOLF, 2003).

Com isso, as técnicas convencionais de separação como a precipitação, cristalização e centrifugação podem não apresentar boa seletividade, ou seja, podem não apresentar boa eficiência de separação. No entanto, estas técnicas possuem alto custo de instalação, manutenção e operação devido à complexa instrumentação requerida, apresentam difícil escalonamento e baixos rendimentos, o que torna seu emprego limitado para produções em larga escala (HUANG et al., 2009).

Neste contexto, os processos de separação com membranas tornam-se uma boa alternativa para separação e purificação de proteínas devido este possuir baixo custo, requer espaço físico compacto e opera em condições amenas. Processos de membrana são métodos de separação não térmicos que não causam mudança de fase e devido a isso, perda mínima de proteínas, vitaminas, açúcares e sais (BOTTINO et al., 2002; PEREIRA et al., 2002; KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS, 1990).

### **2.1.2 Fenômenos que limitam o processo de separação com membranas**

A principal limitação dos PSM é a redução no fluxo permeado com o tempo. Os fenômenos conhecidos por limitarem o fluxo permeado são a polarização por concentração, camada gel polarizada e *fouling*. Com

isso, geram resistências adicionais ao sistema dificultando a permeação dos compostos presentes na corrente de alimentação (MULDER, 2000).

Nos processos de MF, NF, UF e OI, o declínio do fluxo aparece mais intenso, devido às partículas retidas que se acumulam na superfície da membrana, dificultando o transporte (WANG; SONG, 1999; MULDER, 2000). Esse fenômeno é basicamente o responsável pela diminuição da permeabilidade na membrana, acarretando no aumento do tempo de processo, necessidade de aumento de área de membrana para uma dada separação, requerimento de maior frequência de processos de limpeza ou substituições frequentes da membrana, acarretando em custos extras ao processo (SUN; KANANI; GROSH, 2008).

A alta seletividade é uma característica importante em qualquer membrana, sendo que a membrana selecionada para uma operação em particular deve apresentar elevado fluxo permeado e excelente separação de solutos. O fluxo permeado através da membrana é diretamente proporcional ao gradiente de pressão e inversamente proporcional à sua espessura. Além disso, a separação de solutos depende de sua concentração ao longo da membrana e das propriedades desta. As membranas podem ser caracterizadas em função de suas rejeições aos sais, nos casos de membranas para osmose inversa e nanofiltração; e em termos de massa molecular de corte e de tamanho de poros, nos casos de membranas de ultra e de microfiltração, respectivamente (MUTHUKUMARAPPAN; MARELLA, 2012).

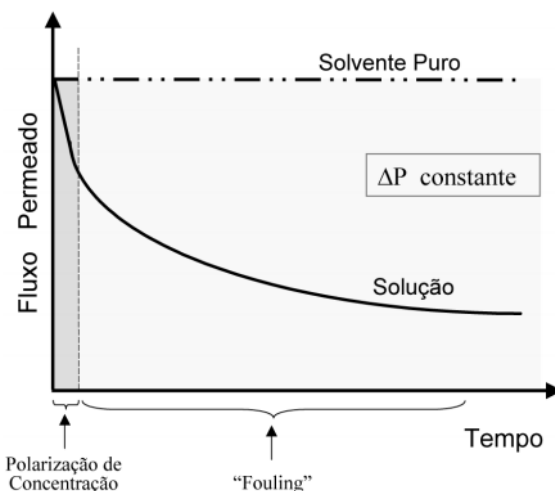
Ilustra-se na Figura 3 o declínio do fluxo permeado com o decorrer do tempo, devido aos fenômenos resistivos. Nos primeiros instantes, há queda acentuada no fluxo permeado devido ao estabelecimento da polarização por concentração. A origem da polarização da concentração, que representa uma resistência adicional à resistência da membrana, está relacionada à retenção de hidrocoloides, macromoléculas, tais como proteínas e outros solutos relativamente maiores (MUTHUKUMARAPPAN; MARELLA, 2012). Este fenômeno pode ser amenizado utilizando sistema de filtração tangencial, uma vez que o escoamento tangencial da solução paralelamente à superfície da membrana atenua a acumulação dos solutos na superfície desta, caracterizando-se como uma deposição reversível (USHIKUBO; WATANABE; VIOTTO, 2006; BAKER, 2004; MULDER, 2000).

O *fouling* ocorre quando há deposição e acúmulo de componentes da alimentação na superfície e/ou dentro dos poros da membrana de forma irreversível em relação à alteração das condições operacionais (por adsorção ou bloqueio físico dos poros). Podem ser classificados em: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas

orgânicas, deposição de partículas (coloidal) e crescimento microbiano (*biofouling*) (BAKER, 2004).

A alta concentração de macromoléculas próximas à superfície filtrante pode atingir o limite de solubilidade, podendo levar à gelificação da solução (formação de uma camada gel) devido à precipitação por supersaturação de macromoléculas (NOBLE; STERN, 1999). Esta camada, denominada camada gel, ocasiona um aumento adicional na resistência ao fluxo permeado (TOYOMOTO; HIGUCHI, 1992).

Figura 3 - Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação.



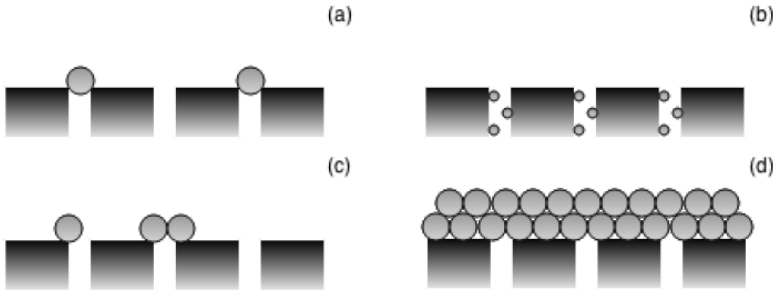
Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006.

A velocidade de formação da camada gel varia de acordo com as condições hidrodinâmicas do processo. Pressões elevadas, conduzem à formação de camadas gel espessas, que podem se consolidar ao longo do tempo, resultando em incrustação severas nos poros da membrana, muitas vezes de forma irreversível (BAKER, 2004; EL RAYESS et al., 2011). Em alguns casos não é possível total recuperação do fluxo de solvente.

Vela e colaboradores (2008) investigaram o mecanismo de bloqueio dos poros, *fouling*, mediante os modelos da teoria de Hermia adaptados para o escoamento tangencial em membranas cerâmicas tubulares. Quatro tipos de modelos de bloqueio foram investigados: bloqueio completo, bloqueio intermediário, bloqueio padrão (*fouling*

interno) e o modelo com formação de camada gel. A Figura 4 ilustra os diferentes mecanismos causadores de incrustações nos PSM.

Figura 4 - Mecanismos causadores de incrustações. Bloqueio dos poros (a), bloqueio parcial interno dos poros, (c) bloqueio parcial dos poros, (d) camada gel.



Fonte: Adaptado de FIRLD; PEINEMANN; NUNES (2010).

As proteínas são biomoléculas relativamente grandes e têm uma tendência a acumular-se na interface entre as soluções e superfície sólida. O conhecimento desse fenômeno é necessário a fim de controlar a interação entre as proteínas e as interfaces (KOPAC; BOZGEYIK; YENER, 2008). Interações proteína-proteína e proteína-membrana durante a filtração mostram que ambas são importantes para o comportamento do fluxo permeado. Em membranas de maior retenção, como a OI e NF as interações proteína-membrana (incrustações) definem o comportamento inicial, no entanto as interações proteína-proteína (camada de polarização) determinam o desempenho final do fluxo. Para membranas de menor retenção, como as de MF e UF, interações entre proteína-proteína determinam o fluxo inicial e proteína-membrana os fluxos finais do processo (HUISMAN; PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000). Observa-se claramente que o mecanismo dominante do comportamento do fluxo e da incrustação em processos de filtração com membranas pode ser relatado de várias maneiras como, interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, tamanho e agregações de moléculas e condições experimentais (FIRLD; PEINEMANN; NUNES, 2010).

A influência do pH da solução sobre o fluxo permeado, mostra que em seu ponto isoelétrico ocorre uma severa incrustação enquanto que diminui em valores acima e abaixo do mesmo. Alguns autores sugerem que no ponto isoelétrico, substâncias como as proteínas são fortemente hidrofóbicas e sua adsorção nas membranas podem aumentar devido às



interações hidrofóbicas. De acordo com esta hipótese, convém utilizar membranas hidrofílicas para processos que envolvem substâncias hidrofóbicas (MCDONOGH et al., 1990; NYSTRÖM; PIHLAJAMAKI; EHSANI, 1994; RICQ et al., 1999; HUISMAN; PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000).

Segundo McDonogh et al. (1990) e Kelly e Zydney (1995), as proteínas no seu ponto isoelétrico podem se agregar mais rapidamente porque a sua repulsão eletrostática é reduzida, e esses agregados podem causar a incrustação. Outros autores ainda afirmam que a permeabilidade da camada incrustação é baixa no ponto isoelétrico, porque as proteínas nesse pH têm um menor tamanho, formando assim uma camada densa, explicando os baixos fluxos no ponto isoelétrico (HUISMAN; PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000).

Outro fator essencial para compreender a adsorção de proteínas e incrustações da membrana é a avaliação do potencial zeta. Este é um parâmetro que descreve o potencial elétrico na camada interfacial sólido / líquido de um material e uma solução aquosa, sendo um indicador importante e útil de cargas na superfície de materiais (DAEHWAN, LEE, FREY, 2012; POLLASTRI et al., 2014; THOMAS et al., 2017).

Wang e Tang (2011) mostraram que quanto maior o potencial zeta, menor a incrustação da membrana. Tais autores demonstraram um papel importante da interação eletrostática durante a contaminação de BSA, propondo que o quadrado de potencial zeta ( $\zeta$ ) do contaminante é potencialmente um bom indicador para prever o comportamento de incrustação a longo prazo.

Outros fatores são capazes de interferir no comportamento e nas propriedades termodinâmicas de transporte das proteínas, incluindo a sua mobilidade eletroforética, assim como as interações proteína-membrana e proteína-proteína. Estas são fortemente influenciadas por uma variedade de fatores tais como a temperatura, força iônica e presença de lipídeos ou hidratos de carbono, bem como as concentrações dos vários componentes da solução (ROBINSON et al., 1993).

## 2.2 ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DA INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS

### 2.2.1 Tratamentos físicos

O emprego de dispositivos geradores de turbulência, ultrassom e a utilização de campos magnéticos e elétricos são processos físicos que

podem ser empregados durante os processos de separação com membranas, como estratégias para prevenir e eliminar a formação de incrustações na sua superfície. Os métodos físicos são mais vantajosos porque não modificam a estrutura das moléculas e da membrana, apresentam baixo consumo de energia, são de operação simples e não produzem resíduos ao meio ambiente (MULDER, 2000).

O uso de campos magnéticos como estratégia de minimização do *fouling* vem sendo investigado desde a década de 1990. O maior foco está em sistemas de concentração de sais, por osmose inversa e nanofiltração (SCHLÜTER, 2014; GRYTA, 2011; LI et al., 2007; LONG et al., 2005; OHATA; TOMITA; IKADA, 2004; BAKER; JUDD; PARSONS, 1997). Alguns trabalhos já abordam o emprego do campo magnético nos PSM que utilizam diferentes soluções de alimentação, como soluções proteicas e polissacarídeos (ZIN et al., 2016; VARDANEGA et al., 2013, CARLESSO, 2015). A Tabela 2 apresenta um resumo dos principais estudos sobre a aplicação do campo magnético em diferentes processos.

Tabela 2 - Avaliação de diferentes estudos sobre aplicação de campos magnéticos na redução da incrustação em diferentes processos.

<b>Objetivo do estudo</b>	<b>Efeito observado</b>	<b>Referência</b>
Estudar a influência do pré-tratamento magnético no desempenho da membrana.	O pré-tratamento magnético tem efeitos sobre o desempenho da membrana NF, foi obtido um fluxo permeado médio mais elevado quando a solução foi pré-tratada magneticamente.	LONG et al. (2005)
Avaliar a incrustação de cloreto de cálcio em membranas de NF.	Observaram que o uso do campo magnético melhorou o fluxo permeado das soluções de cloreto de cálcio entre 6 a 10 %.	LI et al. (2007)
Avaliar o controle da deposição em um trocador de calor a alta temperatura e pH utilizando CM.	O tratamento magnético apresentou uma redução na espessura da deposição no trocador de calor e removeu o precipitado da saída do tubo de água quente.	KOZIC et al. (2010)
Efeito de campo magnético estático sobre a condutividade e a taxa de evaporação da água.	Campo magnético interfere na estrutura de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio.	SZCZESÍ et al. (2011)
Efeito do tratamento magnético da água com o intuito de reduzir o depósito de carbonatos durante a destilação por membrana.	Após o tratamento magnético da solução, foi observada uma melhor eficiência do processo, aumentando o fluxo permeado em 21 %.	GRYTA (2011)
Testar a influência do CM a incrustação de UF utilizadas no tratamento de um efluente têxtil sintético.	O pré-tratamento magnético da solução de carboximetilcelulose (CMC) contendo sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) não influenciou o fluxo permeado, tendo afetado apenas a recuperação da permeabilidade inicial.	CARLESSO (2015)

<p>Avaliar os efeitos CM estático na permeação de BSA em sistema de UF.</p>	<p>Aumento no fluxo permeado de água após os procedimentos de limpeza das membranas novas e reutilizadas na presença do campo magnético. Apresentou memória magnética nas membranas.</p> <p>VARDANEGA et al. (2013)</p>
<p>Avaliar o CM no controle de formação de incrustações inorgânicas em membranas de osmose inversa.</p>	<p>Ocorre uma melhora no fluxo permeado, o que foi atribuído à redução e a modificação da deposição dos precipitados sobre a superfície da membrana.</p> <p>SCHLÜTER (2014)</p>
<p>Estudar o efeito do CM sobre a estrutura microscópica e propriedades macroscópicas da água e KCl.</p>	<p>O campo magnético altera a distribuição de moléculas e átomos, causam deslocamento e polarização de moléculas.</p> <p>HAN; PENG; MA (2016)</p>
<p>Influência do CM no desempenho de permeação e a recuperação de permeabilidade.</p>	<p>CM e Indução magnética foram eficazes no aumento do fluxo permeado e na recuperação da permeabilidade hidráulica.</p> <p>ZIN et al. (2016)</p>
<p>Efeito do CM no controle de incrustações em membranas de ultrafiltração e nas propriedades físico-químicas da solução de BSA.</p>	<p>O pré-tratamento da solução de BSA sob um CM aumenta o fluxo permeado e a recuperação da permeabilidade hidráulica de uma membrana de ultrafiltração.</p> <p>SILVA et al. (2019)</p>

A maioria dos trabalhos citados na Tabela 2 investigaram os efeitos do pré-tratamento magnético das soluções de alimentação sobre a redução da incrustação em membranas. O foco principal das investigações tem sido maior em sistemas de concentração de sais, por nanofiltração e osmose inversa.

Vardanega et al. (2013) avaliaram os efeitos do campo magnético na permeação da albumina de soro bovino (BSA) através de uma membrana de UF de 60 kDa. Os ensaios foram realizados na presença de um campo magnético com intensidade de 0,4 T, colocados durante a filtração. O resultado obtido foi um aumento na recuperação do fluxo permeado inicial da água chegando a 100 % de recuperação para os ensaios com membranas novas na presença do campo em pH 3,0 e no efeito de memória magnética em pH 4,6.

Zin et al. (2016) avaliaram a aplicação do campo magnético no processo de ultrafiltração (UF) de soluções proteicas, como alternativa para melhorar o desempenho e a recuperação da permeabilidade após a UF. Os ensaios de permeação foram realizados com soluções modelos constituídas de albumina de soro bovino (BSA), leite e soro de leite, na ausência e presença dos sais cloreto em diferentes pH (4,0; 6,5 e 8,0). O efeito da “memória magnética” das soluções foi investigado pela circulação da solução através de um campo magnético com intensidade de 0,7 T durante 2 h. Os resultados de recuperação de permeabilidade foram da memória magnética da solução de BSA nos pH 4,0 e 6,5 chegando a 81% e 94% de recuperação respectivamente.

A revisão da literatura sobre esse assunto apresenta que a utilização do campo magnético aplicado nos processos com membranas ainda é um desafio que necessita maiores estudos para se obter respostas e explicações dos mecanismos e dos benefícios que esta aplicação pode trazer.

Até o presente momento, não existem relatos na literatura sobre os mecanismos que levam à melhoria do desempenho da microfiltração de proteínas causada pela ação de campos magnéticos a fim de minimizar o fenômeno de incrustação.

### **2.2.2 Tratamentos químicos**

Outros métodos de controle do *fouling* que podem ser utilizados envolvem a modificação das propriedades da membrana, principalmente em membranas porosas, nas quais esse fenômeno é mais severo comparado às membranas densas. As modificações podem ser na

estrutura dos poros, nas propriedades hidrofílicas e nas cargas superficiais, pelo recobrimento da superfície da membrana com polímeros ou que modifiquem benéficamente o processo (TAMPUBOLON et al., 2014; YU et al., 2010; ASATEKIN et al., 2007; KANG et al., 2007; MULDER, 2000).

A modificação da superfície da membrana (MSM) é um processo eficaz pois promove o aumento da hidrofiliidade, melhorando a capacidade anti-incrustante, e alguns estudos mostram que está sendo uma alternativa interessante para a redução de *fouling*. Alguns autores afirmam que as superfícies hidrófilas são capazes de providenciar uma camada “tampão” composta por moléculas de água e prevenir incrustações de aderirem, o que proporciona um fluxo estável de água (PEEVA; MILLION; ULBRICHT, 2012; SUSANTO et al., 2012).

A técnica de modificação da superfície de uma membrana modifica a afinidade, capacidade de resposta ou adiciona propriedades catalíticas na superfície da membrana, a fim de melhorar o seu desempenho. Porém, a modificação de superfície diferencia-se de outros métodos, pelo fato de que a barreira natural da membrana permanece inalterada (PADAKI et al., 2015; ZHOU et al., 2014).

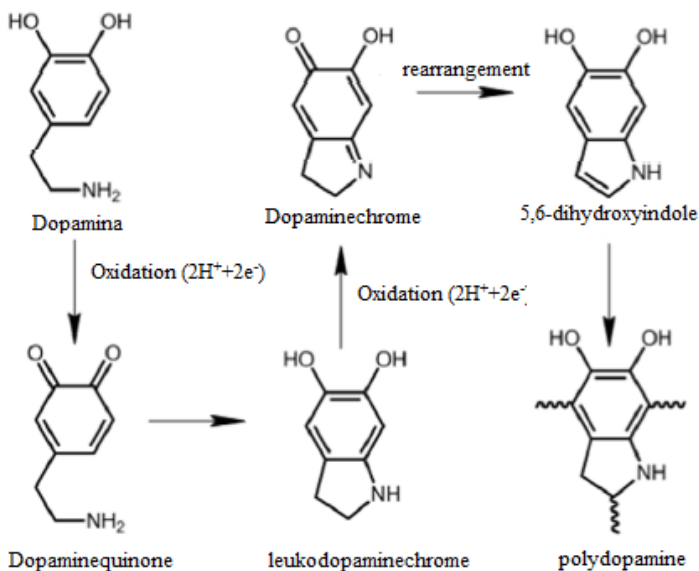
A modificação da superfície da membrana pode ser realizada por técnicas físicas ou químicas. Dentre essas destacam-se o enxerto de monômeros hidrofílicos (KANG et al., 2007), o revestimento com uma fina camada de polímero hidrofílico (LIU; XIAO; YANG, 2009; AN et al., 2011; YU et al., 2011) a ligação covalente de monômeros funcionais e polímeros hidrofílicos (WANG et al., 2013) o tratamento com plasma frio (YU et al., 2008; SADEGHI et al., 2013) e os que incorporam compostos hidrofílicos incluindo nanopartículas inorgânicas (KIM; VAN DER BRUGGEN, 2010).

Desta forma, em busca de um processo simples, versátil, estável, de fácil controle e eficiente, pesquisas recentes vêm propondo o uso de um método conhecido como *mussel-inspired* (MI). Esta técnica, a qual é inspirada na capacidade adesiva dos mexilhões, envolve a imersão da membrana em uma solução com dopamina (DA), que em determinadas condições se polimeriza sobre a superfície da membrana formando a polidopamina (PDA) (CHENG et al., 2012; LEE et al., 2007; XI et al., 2009; YANG et al., 2015; ZHANG et al., 2017).

Alguns trabalhos são inspirados nas propriedades bioadesivas de mexilhões (*Mussel-inspired*), cujo mecanismo envolve proteínas com grandes quantidades de lisina, dopa e 3- e 4-hidroxiprolina, as quais são adesivas e secretadas por mexilhões para fixação em superfícies molhadas (WAITE; TANZER, 1981; LEE et al., 2007; ZHANG et al., 2017). De

acordo com essa abordagem, Lee e colaboradores (2007) identificaram a dopamina (DA) que contém ambas as funcionalidades da cadeia lateral de DOPA (3,4 di-hidroxi-L-fenilalanina) e lisina e relataram um novo método químico de superfície, baseado no revestimento de polidopamina (PDA), como mostra a Figura 5. Os autores têm confirmado em seus estudos que a DA pode polimerizar espontaneamente em polidopamina (PDA) por meio de polimerização oxidativa em condições alcalinas e formar revestimentos hidrofílicos que aderem firmemente a diferentes materiais (SHI et al., 2016; ZHANG et al., 2012).

Figura 5 - Mecanismo de reação e estrutura da polidopamina.



Fonte: Adaptado de YANG et al., 2015.

Xi e colaboradores (2009) modificaram com sucesso as membranas porosas de poliolefina incluindo PE, poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e politetrafluoroetileno (PTFE) pelo método de revestimento de polidopamina e verificaram que a hidroflicidade, permeabilidade à água e capacidade anti-incrustação destas membranas foram melhoradas significativamente. Li e colaboradores (2014) estudaram as características das membranas de polietersulfona (PES) com diferentes massas molares de corte, onde foram modificadas pelo

revestimento de polidopamina e com enxerto de poli(etileno glicol) por meio da morfologia, estabilidade e adsorção. Foi possível verificar que as membranas modificadas apresentaram uma redução significativa do fluxo e uma menor adsorção de albumina de soro bovino (BSA), além de as membranas apresentarem estabilidade mecânica.

A influência da deposição de polidopamina (PDA) e do enxerto de poli(etileno glicol) (PEG) no fluxo de água pura e adsorção de albumina de soro bovino (BSA) de diferentes membranas (UF, MF, OI) foi avaliada, sendo possível verificar que todas as membranas apresentaram redução na adsorção da proteína (MCCLOSKEY et al., 2010).

Estudos exploraram as características fundamentais da superfície de filmes poliméricos hidrofóbicos revestidos com polidopamina (PDA), os quais modificaram superficialmente uma película de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) com revestimento por imersão numa solução aquosa de dopamina com base na sua auto-polimerização e forte característica de adesão. Pode-se dizer que a PDA, além de ser hidrofílica, tem a propriedade de mudar a carga superficial de películas poliméricas (JIANG et al., 2011).

A PDA, que contém muitos grupos funcionais tais como catecol, amina e imina, podem reagir com grupos tiol e amina via adição de Michael ou pela formação de base de Schiff. Com base no forte comportamento de aderência da DA e da PDA, é apresentada uma abordagem nova e fácil para a modificação superficial de materiais sólidos (LEE; RHO; MESSERSMITH, 2008). A Tabela 3 apresenta estudos inspirados na composição de proteínas adesivas em mexilhões, utilizando auto-polimerização de dopamina.



Tabela 3 - Avaliação dos efeitos observados nas membranas pela modificação de acordo com a técnica “*inspirada em mexilhões*”.

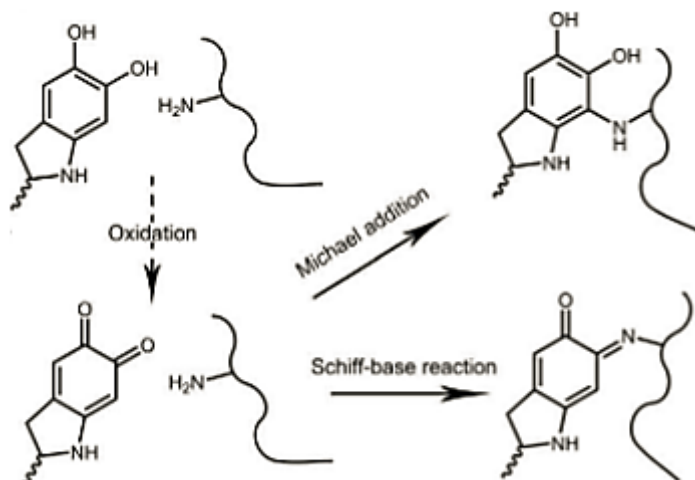
<b>Objetivo do estudo</b>	<b>PSM</b>	<b>Material da membrana</b>	<b>Polímero de revestimento</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Efeito observado</b>	<b>Referências</b>
Avaliar as características de resistência e redução de fluxo	MF UF OI	PVDF PES	PDA/PEG	BSA	- A deposição de PDA reduziu a adesão de BSA em todas as membranas	MCCLOSKE Y et al. (2010)
Avaliar o desempenho anti- <i>biofouling</i> da membrana modificada e a estabilidade da camada revestida	UF	PES	PDA/PEG	BSA	- Diminuição do tamanho de poros; - Aumento da rugosidade da superfície; - Aumento da hidrofiliicidade; - Menor adsorção de BSA.	LI et al. (2014)
Melhorar as propriedades anti-incrustantes	MF	PP	PDA	BSA Lisozima Hemoglobina	- Excelente hidrofiliicidade; - Elevada recuperação de fluxo de água; - Estabilidade de revestimento	ZHOU et al. (2014)
Melhorar a hidrofiliicidade da membrana	MF	PP	PDA/PEI	Emulsão oleosa	- Aumento na hidrofiliicidade da membrana	YANG et al. (2014b)
Produzir membrana super hidrofílica para separar óleo/água	MF	PVDF	DA	Emulsão oleosa	- Melhor tempo de deposição foi 24 h - Aumento da hidrofiliicidade - Boa seletividade - Resistente ao <i>fouling</i>	XIANG; LIU; XUE (2015)
Avaliar a deposição de PDA sobre a membrana	UF	PS	PDA	Emulsão oleosa	- Aumento da hidrofiliicidade - Aumento da permeabilidade hidráulica	KASEMSET et al. (2016)

Aumentar a capacidade hidrofílica e antibacteriana da membrana	MF	PVDF	PDA/PEI	BSA	- Diminui o tamanho médio do poro; - Aumento da hidrofiliidade; - Aumento da permeabilidade hidráulica.	SHI et al. (2016)
Estudar o efeito da razão DA/PEI nas propriedades da membrana modificada	MF	PP	PDA/PEI	BSA Lisozima	- Aumento da concentração do PEI - Aumento do fluxo de água, da hidrofiliidade da membrana e queda na adsorção proteica	YANG et al. (2016)
Avaliar os efeitos nas propriedades da superfície da membrana modificada	MF	PVDF	DA/PEG/PVA/PVP	Emulsão oleosa	- Aumento da hidrofiliidade; - Aumento do fluxo de água; - Propriedade anti- <i>fouling</i> (PEG>PVP>PVA)	HE et al. (2017)

Yang et al. (2014b) propuseram a modificação por meio da deposição da DA com polietilenoimina (PEI), um polímero rico em amina que confere mais resistência à superfície e estabilidade química. Como resultado, a membrana modificada apresentou melhora na molhabilidade, aumento no fluxo permeado de água e propriedade anti-incrustante a emulsões oleosas.

Trabalhos demonstraram que a polidopamina e a PEI podem reagir por meio da reação de base de Schiff e da adição de Michael (Figura 6), entre o grupo catecol e amina, formando uma camada de deposição mais suave e uniforme nos substratos, comparado com o que ocorre na deposição de somente PDA (LV et al., 2015; YANG et al., 2014a).

Figura 6 - Proposta do mecanismo de reação entre PDA e PEI.



Fonte: YANG et al. (2016).

A modificação da superfície da membrana com recobrimento com PDA e PEI mostra que para todos os casos reportados, há um aumento na molhabilidade da superfície, elevado fluxo de permeação de água pura, e que as incrustações causadas foram bem menos severas que nas membranas sem modificação (HE et al., 2017; YANG et al., 2016).

Alguns autores observaram que membranas expostas a maiores tempos de deposição à solução de dopamina apresentaram menor fluxo de água, atribuindo esse efeito ao aumento da espessura da camada de PDA na superfície da membrana e, também, devido ao estreitamento e

obstrução dos poros (KASEMSET et al., 2016; MCCLOSKEY et al., 2012).

No trabalho de Li et al. (2014), tem como objetivo avaliar o desempenho anti-*biofouling* da membrana modificada e a estabilidade da camada revestida, além de medidas de adsorção isotérmica de BSA para avaliar o desempenho anti-incrustação da membrana. Sendo assim, os autores observaram que de acordo com as medidas do ângulo de contato, as membranas modificadas com PDA/PEG adsorveram menos BSA que as membranas sem modificação.

As estruturas superficiais e as propriedades de uma membrana determinam em grande parte o seu desempenho durante o processo de filtração. Portanto, diante dos trabalhos abordados, o método de hidrofilição, pela codeposição de polidopamina (PDA) e a polietilenoimina (PEI) voltados para a microfiltração de gelatina, ainda não foi relatado, logo se justifica este estudo, visto que são poucos os trabalhos que abordam o recobrimento de polímeros em microfiltração.

### 2.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, Q.; LI, F.; JI, Y.; CHEN, H. Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes. **Journal Membrane Science**, v. 367, p. 158–165, 2011.

ARUNKUMAR, A.; ETZEL, M. R. Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration. **Journal of membrane Science**, v. 475, p. 340-348, 2015.

ASATEKIN, A.; KANG, S.; ELIMELECH, M.; MAYES, A. M. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives. **Journal of Membrane Science**, v. 298 (1-2), p. 136-146, 2007.

BAKER, J. S.; JUDD, S. J.; PARSONS, S. A. Antiscale magnetic pretreatment of reverse osmosis feedwater. **Desalination**, v. 110, p. 151–165, 1997.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. John Wiley & Sons Ltd, p. 545, 2004.

BALDASSO, C., BARROS, T. C., TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination**, v. 278, p. 381-386, 2011.

BANVOLGYI, S.; KISS, I.; BEKASSY-MOLNAR, E.; VATAI, G. Concentration of red wine by nanofiltration, **Desalination**, v. 198, p. 8–15, 2006.

BARBUT, S.; MITTAL, G.S. Effect of heat processing delay on the stability of poultry meat emulsions containing 1,5 and 2,5 % salt. **Poultry Science**, v. 70, p. 2538-2543, 1991.

BINSI, P. K.; SHAMASUNDARA, B. A.; DILEEPA, A. O.; BADIIB, F.; HOWELL, N. K. Rheological and functional properties of gelatin from the skin of Bigeye snapper (*Priacanthus hamrur*) fish: Influence of gelatin on the gel-forming ability of fish mince. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 23 (1), p. 132-145, 2009.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, G.; TURCHINI, A.; DELLA VALLEB, P.; TREVISANC, M. Integrated membrane processes for the concentration of tomato juice. **Desalination**, v. 148, p. 73-77, 2002.

CARLESSO, F.; ZIN, G.; SOUZA, S. M. A. G. U.; DI LUCCIO, M.; SOUZA, A. A. U. ; OLIVEIRA, J. V. Magnetic field on fouling control of ultrafiltration membranes applied in treatment of a synthetic textile effluent. **Environmental Technology**, v. 37, p. 952-959, 2015.

CHENG, C.; LI, S.; ZHAO, W.; WEI, Q.; NIE, S.; SUN, S.; ZHAO, C. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of membrane science**, v. 417-418, p. 228-236, 2012.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, p. 527, 1998.

COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review. **Food Research International**, v. 42, p. 536-550, 2009.

CZEKAJ, P.; LÓPEZ, F.; GÜELL, C. Membrane fouling by turbidity constituents of beer and wine: characterization and prevention by means of infrasonic pulsing. **Journal Food Engineering**, v. 49, p. 25–36, 2001.

DAEHWAN, C.; LEE, S.; FREY, M. W. Characterizing zeta potential of functional nanofibers in a microfluidic device. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 372 (1), p. 252–260, 2012.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O.R. **Química de Alimentos de Fennema**, Artmed, p. 900, 2010.

EL RAYESS, Y.; ALBASI, C.; BACCHIN, P.; TAILLANDIER, P.; RAYNAL, J.; MIETTON-PEUCHOT, M.; DAVATINE, A. Cross-flow microfiltration applied to oenology: a review. **Journal of Membrane Science**, v. 160 (1), p. 41-50, 2011.

FAKHOURI F. M.; BATISTA J. A.; GROSSO C.R.F. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis de Gelatina, Triacetina e Ácidos Graxos, **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6 (2), p. 301-308, 2003.

FIRLD, R.; PEINEMANN, K-V; NUNES, S. P. **Membrane Technology: Volume 4: Membranes for Water Treatment**. 1. ed. Weinheim, GER: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. v. 4, p. 1-23, 2010.

GOMÉZ-GUILLÉN, M.C.; FERNANDÉZ-DÍAZ, M.D.; ULMO, N.; LIZARBE, M.A.; MONTERO, P. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. **Food Hydrocolloids**, v. 16, p. 25-34, 2002.

GRYTA, M. The influence of magnetic water treatment on CaCO<sub>3</sub> scale formation in membrane distillation process. **Separation and Purification Technology**, v. 80 (2), p. 293–299, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P. NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. 1. ed. E-papers Serviços Editoriais, p. 180, 2006.

HAN, X.; PENG, Y.; MA, Z. Effect of magnetic field on optical features of water and KCl solutions. **International Journal for light and electron optics**, v. 127, p. 6371-6376, 2016.

HE, Y.; XU, L.; FENG, X.; ZHAO, Y.; CHEN, L. Dopamine-induced nonionic polymer coatings for significantly enhancing separation and antifouling properties of polymer membranes: Codeposition versus sequential deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 539, p. 421–431, 2017.

HUANG, R.; KOSTANSKI, L. K.; FILIPE, C. D. M.; GHOSH, R. Environment-responsive hydrogel-based ultrafiltration membranes for protein bioseparation. **Journal of Membrane Science**, v. 336, p. 42-49, 2009.

HUISMAN, I.H.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. The effect of protein-protein and protein membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 179, p. 79-90, 2000.

HWANG, K.; CHIANG, Y. Comparisons of membrane fouling and separation efficiency in protein/polysaccharide cross-flow microfiltration using membranes with different morphologies. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 74-85, 2014.

JAMES, B. J.; JING, Y.; CHEN, X. D. Membrane fouling during filtration of milk – a microstructural study. **Journal of food chemical engineering**, v. 60, p. 431-437, 2003.

JIAN, C.; LV, Y.; CHANG, G.; TANG, K. lutaraldehyde modification of collagen hydrolysate obtained from chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 100 (7), p. 265-272, 2005.

JIANG, J.; ZHU, L.; ZHU, L.; ZHU, B.; XU, Y. Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films. **Langmuir**, v. 27 (23), p. 14180–14187, 2011.

KANG, G.; LIU, M.; LIN, B.; CAO, Y.; YUAN, Q. A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol). **Polymer**, v. 48, p. 1165–1170, 2007.

KARIM, A. A.; BHAT, R. Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects. **Food Science e Technology**, v. 19 (12), p. 644-656, 2008.

KASEMSET, S.; HE, Z.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D.; SHARMA, M. M. Effect of polydopamine deposition conditions on polysulfone ultrafiltration membrane properties and threshold flux during oil/water emulsion filtration. **Polymer**, v. 97, p. 247-257, 2016.

KELLY, S.T.; ZYDNEY, A.L. Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 107, p. 115-124, 1995.

KIM, J.; VAN DER BRUGGEN, B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedure and performance improvement for water treatment, **Environmental Pollution**, v. 158, p. 2335–2349, 2010.

KOŁODZIESKA, I., KACZOROWSKI, K.; PIOTROWSKA, B.; SADOWSKA, M. Modification of the properties of gelatin from skins of Baltic cod (*Gadus morhua*) with transglutaminase. **Food Chemistry**, v. 86, p. 203-209, 2004.

KOPAC, T., BOZGEYIK, K., YENER, J. Effect of pH and temperature on the adsorption of bovine serum albumin onto titanium dioxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 322, p. 19–28, 2008.

KOSEOGLU, S.S., LAWHON, J.T., LUSAS, E.W., 1990. Use of membranes in citrus juice processing. **Food Technology**.Chicago v. 44, p. 90–97, 1990.

KOZIC, V.; HAMLER, A.; BAN, I.; LIPUS, L. C. Magnetic water treatment for scale control in heating and alkaline conditions. **Desalination and Water Treatment**, v. 22 (1-3), p. 65–71, 2010.

KUMAR, P.; SHARMA, N.; RANJAN, R.; KUMAR, S.; BHAT, Z. F.; JEONG, D. K. Perspective of Membrane Technology in Dairy Industry: A Review. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 26 (9), p. 1347–1358, 2013.

LEE, H.; DELLATORE, S.M.; MILLER, W. M.; MESSERSMITH, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. **Science**, v. 318, p. 426, 2007.



LEE, J.; RHO, J.; MESSERSMITH, P. B. Substrate-Independent Layer-By-Layer assembly by using mussel-adhesive-inspired polymers. **Advanced Materials**, v. 20 (9), p. 1619-1623, 2008.

LI, F.; MENG, J.; YE, J.; YANG, B.; TIAN, Q.; DENG, C. Surface modification of pes ultrafiltration membrane by polydopamine coating and poly(ethylene glycol) grafting: morphology, stability, and antifouling. **Desalination**, v. 344, p. 422-430, 2014.

LI, J.; LIU, J.; YANG, T.; XIAO, C. Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR. **Water Research**, v. 41 (20), p. 4595-4610, 2007.

LIM, Y. P.; MOHAMMAD, A. W. Effect of solution chemistry on flux decline during high concentration protein ultrafiltration through a hydrophilic membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 159 (1-3), p. 91-97, 2010.

LIU, L.; XIAO, L.; YANG, F. Terylene membrane modification with polyrotaxanes, TiO<sub>2</sub> and polyvinyl alcohol for better antifouling and adsorption property, **Journal of Membrane Science**, v. 333, p. 110-117, 2009.

LONG, F.; ZHUA, A.; WANG, X-L.; ZHU, W-P. Membrane flux and CaCO<sub>3</sub> crystallization in the unstirred dead-end nanofiltration of magnetic solution. **Desalination**, v. 186, p. 243-254, 2005.

LV, Y.; YANG, H.; LIANG, H.; WAN, L.; XU, Z. Nano filtration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 50-58, 2015.

MCCLOSKEY, B. D.; PARK, H. B.; JU, H.; ROWE, B. W.; MILLER, D. L.; CHUN, B. J.; KIN, K.; FREEMAN, B. D. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration and microfiltration membranes. **Polymer**, v. 51 (15), p. 3472-3485, 2010.

MCCLOSKEY, B. D.; PARK, H. B.; JU, H.; ROWE, B. W.; MILLER, D. J.; FREEMAN, B. D. A bioinspired fouling-resistant surface

modification for water purification membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 413–414, p. 82–90, 2012.

MCDONOGH, R.M.; BAUSER, H.; STROH, N.; CHMIEL, H. Concentration polarisation and adsorption effects in cross-flow ultrafiltration of proteins. **Desalination**, p. 217–231, 1990.

MONTERO, P., GÓMEZ-GUILLÉN, M.C. Extracting conditions for Megrim (*Lepidorhombus boscii*) skin collagen affect functional properties of the resulting gelatin. **Journal of Food Science**, v. 65, p. 434–438, 2000.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, p. 56, 1996.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Center for membrane science and technology, University of Twente, Enschede, The Netherlands, p. 564, 2000.

MUTHUKUMARAPPAN, K.; MARELLA, C. Membrane processing. In: FARID, M. (Org.). **Mathematical modeling of food processing**. New York: CRC Press, p. 999, 2012.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology: Principles and Applications. **Elsevier Science B.V**, p. 731, 1999.

NYSTROM, M.; PIHLAJAMAKI, A., EHSANI, N. Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements. **Journal of Membrane Science**, v. 87, p. 245–256, 1994.

OCKERMAN, H.W.; HANSEN, C.L. **Industrialización de subproductos de origen animal**. Zaragoza: Acribia, p. 133–160, 1994.

OHATA, R.; TOMITA, N.; IKADA, Y. Effect of a static magnetic field on ion transport in a cellulose membrane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270 (2), p. 413–416, 2004.

OLIVEIRA, R. C.; DOCÊ, R. C.; BARROS, S. T. D. Clarification of passion fruit juice by microfiltration: Analyses of operating parameters, study of membrane fouling and juice quality. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 432–439, 2012.

ORDÓÑEZ, J.A.; RODRÍGUEZ, M.I.C.; ÁLVAREZ, L.F.; SANZ, M.L.G.; MINGUILLÓN, G.D.G.F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M.D.S. Tecnologia de alimentos - Alimentos de origem animal. Porto Alegre: **Artmed**, v. 2, p. 279, 2005.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M. S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M. A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197–207, 2015.

PALAZZO, A. B. **Análise tempo-intensidade, perfil descritivo e estudo de consumidor de gelatinas tradicionais e diet sabor framboesa**. 2008. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Campinas, SP, 2008.

PEEVA, P. D.; MILLION, N.; ULBRICHT, M. Factors affecting the sieving behavior of anti-fouling thin-layer cross-linked hydrogel polyethersulfone composite ultrafiltration membranes **Journal Membrane Science**, v. 390–391, p. 99–112, 2012.

PEREIRA, C.C., RUFINOB, J.M., HABERTB, A.C., NOBREGAB, A., CORRÊIA CABRAL, L.M., BORGESB, C.P. Membrane for processing tropical fruit juice. **Desalination**. v. 148, p. 57–60, 2002.

POLLASTRI, S.; GUALTIERI, A. F.; GUALTIERI, M. L.; HANUSKOVA, M.; CAVALLO, A.; GAUDINO, G. The zeta potential of mineral fibres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 469–479, 2014.

POPPE, J. Gelatin, In: Thickening and gelling agents for food, New York, Ed. Incompability of proteins. **Food Hydrocolloids**, v .11, p. 171-180, 1997.

RAI, P.; RAI, C.; MAJUMDAR, G. C.; DASGUPTA, S.; DE, S. Resistance in series model for ultrafiltration of mosambi juice in a stirred continuous mode. **Journal Membrane Science**, v. 283, p. 116–122, 2006.

RICQ, L.; NARÇON, S.; REGGIANI, J.C.; PAGGETTI, J. Streaming potential and protein transmission ultrafiltration os single proteins and proteins in mixture: b-lactoglobulinand lysozyme. **Journal of membrane Science**, v. 156, p. 81-96, 1999.

ROBINSON, C. W.; SIEGEL, M. H3.; CONDEMINA, A.; FEE, C.; FAHIDY, T. Z.; GLICK, B. R Pulsed-electric-field crossflow ultrafiltration of bovine serum albumin. **Journal of Membrane Science**, v. 80, p. 209–220, 1993.

SADEGHI, I.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A; DABIR, B.; FATHIZADEH, M. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions, **Journal Membrane Science**, v. 430, p. 24–36, 2013.

SAXENA, A; TRIPATHI, B.P; KUMAR, M; SHAHI, V.K. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: an overview. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, p. 1-22, 2009.

SCHLÜTER, H. E. P. **Utilização do campo magnético no controle de formação de incrustações inorgânicas em membranas de osmose inversa no tratamento de águas com altas concentrações de sais**. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 117f, 2014.

SCHRIEBER, R.; GAREIS, H. Manual de gelatina, teoria e prática industrial, 2007.

SHI, H.; XUE, L.; GAO, A.; FU, Y.; ZHOU, Q.; ZHU, L. Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer pvdf hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine. **Journal of membrane science**, v. 498, p. 39-47, 2016.

SILVA, R. S. G.; BANDEIRA, S. F.; PETRY, F. C.; PINTO, L. A. A. Extração de gelatina a partir das peles de cabeças de carpa comum. **Ciência Rural**. v. 41 (5), p. 904-909, 2011.

SILVA, F. L.; ZIN, G.; REZZADORI, K.; LONGO, L. C.; TIGGEMANN, L.; SOARES, L. S.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J.

V.; DI LUCCIO, M. Changes in the physico-chemical characteristics of a protein solution in the presence of magnetic field and the consequences on the ultrafiltration performance. **Journal of Food Engineering**, v. 242, p. 84-93, 2019.

SUN, X.; KANANI, D. M.; GHOSH, R. Characterization and theoretical analysis of protein fouling of cellulose acetate membrane during constant flux dead-end microfiltration, **Journal Membrane Science**, v. 320, p. 372–380, 2008.

SUSANTO, H.; ROIHATIN, A.; ARYANTI, N.; ANGGORO, D. D.; ULBRICHT, M. Effect of membrane hydrophilization on ultrafiltration performance for biomolecules separation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, p. 1759–1766, 2012.

SZCZEŚ, A.; CHIBOWSKI, E.; HOLYSZ, L.; RAFALSKI, P. Effects of static magnetic field on water at kinetic condition. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50 (1), p. 124–127, 2011.

TAMPUBOLON, S. D. R.; SEMBLANTE, G. U.; YOU, S-J; LIN, Y-F. Application of magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to reduce membrane fouling. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45-2, p. 317-324, 2014.

THOMAS, T. E.; AANI, S.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; WILLIAMS, P. M.; HILAL, N. Laser Doppler Electrophoresis and electro-osmotic flow mapping: A novel methodology for the determination of membrane surface zeta potential. **Journal of Membrane Science**, v. 523, p. 524–532, 2017.

TOYOMOTO, K.; HIGUCHI, A. **Microfiltration and ultrafiltration**, New York: Marcel Dekker Inc., 1992.

TREMBLAY- MARCHAND, D.; DOYEN, A.; BRITTEN, M.; POULIOT, Y. A process efficiency assessment of serum protein removal from milk using ceramic graded permeability microfiltration membrane. **Journal of dairy science**, v. 99(7), p. 5230-5243, 2016.

USHIKUBO, F. Y.; WATANABE, A. P.; VIOTTO, L. A. Microfiltration of umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, v. 200, p. 549-551, 2006.

VARDANEGA, R.; TRES, M. V.; MAZUTTI, M. A.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, V. Effect of magnetic field on the ultrafiltration of bovine serum albumin. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, p. 1087–1093, 2013.

VELA, M. C. V.; BLANCO, S. A.; GARCIA, J. L.; RODRIGUEZ, E. B. Analisis of membrane pore blocking models applied to the ultrafiltration of PEG. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 489-498, 2008.

WAITE, J. H.; TANZER, M. L. Polyphenolic substance of mytilus edulis: novel adhesive containing l-dopa and hydroxyproline. **Science**, v. 29, p. 1038-1040, 1981.

WANG, L.; SONG, L. Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: experimental verification and fouling dynamics. **Journal of Membrane Science**, v. 160 (1), p. 41-50, 1999.

WANG, Y.; KIM, J. H.; CHOO, K. H.; LEE, Y. S.; LEE, C. H. Hydrophilic modification of HDPE microfiltration membrane by corona-induced graft polymerization, **Desalination and Water Treatment**. v. 51, p. 3810–3813, 2013.

WANG, Y.N.; TANG, C.Y. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes – the role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties. **Journal of Membrane Science**, v. 376, p. 275–282, 2011.

WOLF, F. A. Collagen and gelatin. In: Progress in biotechnology, **Elsevier Science B.V.** v. 23, p. 133–218, 2003.

XI, Z. Y.; XU, Y. Y.; ZHU, L. P.; WANG, Y.; ZHU, B. K. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly (DOPA) and poly (dopamine). **Journal of Membrane Science**, v. 327 (1–2), p. 244–253, 2009.

XIANG, Y.; LIU, F.; XUE, L. Under seawater superoleophobic PVDF membrane inspired by polydopamine for efficient oil/seawater separation. **Journal of Membrane Science**, v. 476, p. 321–329, 2015.

YANG, H. C.; LIAO, K.J.; HUANG, H.; WU, Q.Y.; WAN, L.S.; XU, Z.K. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2 (26), p. 10225, 2014a.

YANG, H. C.; LUO, J.; LV, Y.; SHEN, P.; XU, Z. K. Surface Engineering of Polymer Membranes via mussel-inspired chemistry **Journal of Membrane Science**, v. 483, p. 42–59, 2015.

YANG, H. C.; WU, M. B.; LI, Y. J.; CHEN, Y. F.; WAN, L. S.; XU, Z. K. Effects of polyethyleneimine molecular weight and proportion on the membrane hydrophilization by codepositing with dopamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133 (32), p. 1–10, 2016.

YANG, H.-C.; XU, W.; DU, Y.; WU, J.; XU, Z-K. Composite free-standing films of polydopamine/polyethyleneimine grown at the air/water interface. **RSC Adv.** v. 4 (85), p. 45415–45418, 2014b.

YEU, S.; LUNN, J. D.; RANGEL, H. M.; SHANTZ, D. F. The effect of surface modifications on protein microfiltration properties of Anopore membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 327 (1-2), p. 108-117, 2009.

YU, H. Y.; LIU, L. Q.; TANG, Z. Q.; YAN, M. G.; GU, J. S.; WEI, X. W. Surface modification of polypropylene microporous membrane to improve its antifouling characteristics in na SMBR:Air plasma treatment. **Journal Membrane Science**, v. 311, p. 216–224, 2008.

YU, S.; LIU, X.; LIU, J.; WU, D.; LIU, M.; GAO, C. Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with thermo-responsive polymer (TRP) for improved fouling resistance and cleaning efficiency. **Separation and Purification Technology**, v. 76 (3), p. 283–291, 2010.

YU, S.; LU, Z.; CHEN, Z.; LIU, X.; LIU, M.; GAO, C. Surface modification of thin-film composite polyamide reverse osmosis

membranes by coating N- isopropylacrylamide-co-acrylic acid copolymers for improved membrane properties. **Journal Membrane Science**, v. 371, p. 293–306, 2011.

ZHANG, L.; WU, J.; WANG, Y.; LONG, Y.; ZHAO, N.; XU, J. Combination of bioinspiration: A general route to superhydrophobic particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134 (24), p. 9879–9881, 2012.

ZHANG, X.; HUANG, Q.; DENG, F.; HUANG, H.; WAN, Q.; LIU, M.; WEI, Y. Mussel-inspired fabrication of functional materials and their environmental applications: Progress and prospects. **Applied Materials Today**, v. 7, p. 222–238, 2017.

ZHOU, R.; REN, P. F.; YANG, H. C.; XU, Z. K. Fabrication of antifouling membrane surface by poly(sulfobetaine methacrylate)/polydopamine co-deposition. **Journal of Membrane Science**, v. 466, p. 18–25, 2014.

ZIN, G.; PENHA, F. M.; REZZADORI, K.; SILVA, F. L.; GUIZONI, K.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V. O.; DI LUCCIO, M. Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, v. 168, p. 154–159, 2016.



### **3 MICROFILTRAÇÃO EM ESCOAMENTO TANGENCIAL DE SOLUÇÃO DE GELATINA ASSISTIDA POR CAMPO MAGNÉTICO PERMANENTE**

Neste capítulo propôs-se avaliar a aplicação do campo magnético no processo de microfiltração (MF) de soluções de gelatina, como alternativa para melhorar o desempenho do processo e a recuperação da permeabilidade da membrana após a MF. A utilização da tecnologia de membranas é uma alternativa interessante para a substituição de métodos convencionais de clarificação na indústria, resultando na eliminação de agentes de refino. Os ensaios de permeação foram realizados utilizando solução de gelatina suína na concentração de 1,5% a 40 °C. As permeações foram realizadas em uma célula de escoamento tangencial com membranas de PVDF, PES e acetato de celulose. Soluções de alimentação foram pré-tratadas magneticamente (indução magnética) por 2 h com campos magnéticos obtidos por ímãs permanentes de densidade de fluxo de 0,7 T e 1,34 T. Na sequência está apresentado o trabalho completo, com a descrição dos materiais e métodos utilizados e a avaliação dos resultados obtidos.

#### **3.1 MATERIAL E MÉTODOS**

##### **3.1.1 Solução teste**

A gelatina em pó utilizada é proveniente da extração de pele de suínos obtida da GELNEX (Itá, SC). De acordo com laudo técnico da amostra, apresenta massa molecular entre 100 a 130 kDa e *bloom* 200.

Para a realização dos experimentos, a solução proteica foi determinada a partir de ensaios preliminares dissolvendo a gelatina em pó em água destilada a temperatura de 40 °C, sob agitação mecânica por 30 min, a uma concentração de 1,5% (m/v).

##### **3.1.2 Membranas**

As membranas utilizadas nas permeações foram membranas planas comerciais, sendo as especificações técnicas fornecidas pelos fabricantes e apresentadas na Tabela 4. A cada ensaio uma nova amostra de membrana foi utilizada.

Tabela 4 - Características das membranas planas comerciais utilizadas nos ensaios experimentais.

Código da membrana	Tamanho do poro ( $\mu\text{m}$ )	Material	Fabricante
MV020	0,20	poli(difluoreto de vinilideno)	Microdyn-Nadir
AC020	0,20	acetato de celulose	Advantec
MF045	0,45	polietersulfona	Millipore
AC045	0,45	acetato de celulose	Microdyn-Nadir

### 3.1.3 Campo magnético

Nos ensaios com aplicação de campo magnético, foram utilizados dois tipos de ímãs, um par de neodímio-ferro-boro ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) com dimensões de 50x50x25 mm, com densidade de fluxo no ponto central de 0,7 T, e o segundo, um conjunto de ímãs de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  no formato de arranjos de *Halbach*, permitindo uma densidade de fluxo magnético no ponto central da matriz de 1,34 T. A intensidade do campo magnético foi mensurada com um transdutor (modelo TMAG-1T, Globalmag Ltda, Brasil).

### 3.1.4 Aparato experimental

Os ensaios foram conduzidos em sistemas de escoamento tangencial (“*cross flow filtration*”) com reciclo total, que consiste em recircular as correntes de permeado e retido para o tanque de alimentação e assim manter a concentração da alimentação constante. O tanque de alimentação apresentava capacidade de armazenamento de 1 L. Um volume mínimo de 500 mL de solução, foi necessário para a operação e evitar a cavitação da bomba e a entrada de ar no sistema.

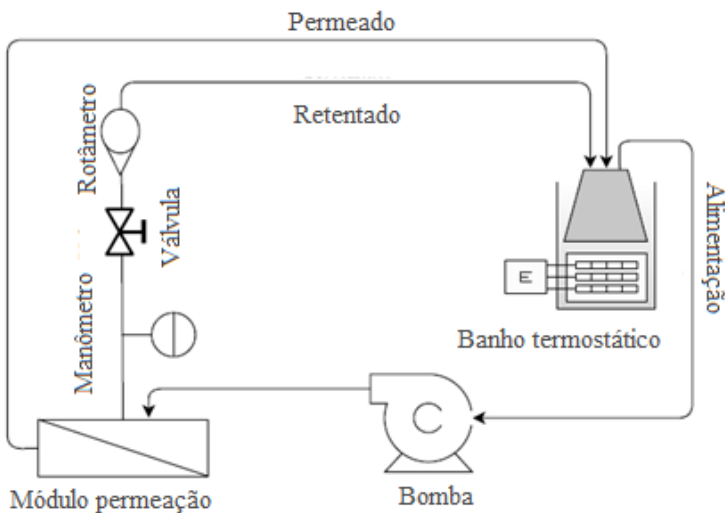
O sistema de bombeamento da solução era composto de uma bomba de deslocamento positivo (Shurflo, modelo 2088-592-094), a qual promovia o bombeamento da solução para o módulo de microfiltração. O acionamento da bomba foi realizado por meio de um variac monofásico (regulador de tensão) que possibilitava a variação da vazão pela variação da rotação da bomba (variac JNG, modelo TDGC2-3). O aquecimento foi realizado externamente ao tanque de alimentação, por meio de um banho termostático (Quimis, modelo Q214).

O ajuste da pressão do sistema foi efetuado por uma válvula micrométrica do tipo agulha, com o monitoramento da pressão por um

manômetro digital (Warme, modelo WMD. 2001) com capacidade de 0 a 5 bar. A vazão foi medida por meio de um rotâmetro (Blaster Controles), capaz de medir a vazão de alimentação entre 0,06 e 3,6 L.min<sup>-1</sup>.

O módulo utilizado era constituído de aço inoxidável com dimensões de 120 x 90 x 10 mm e área filtrante útil de 25 cm<sup>2</sup>. A Figura 7 apresenta o diagrama esquemático da unidade de bancada utilizada neste estudo.

Figura 7 - Diagrama esquemático da unidade experimental de microfiltração.



Fonte: O autor.

### 3.2 ENSAIO DE MICROFILTRAÇÃO

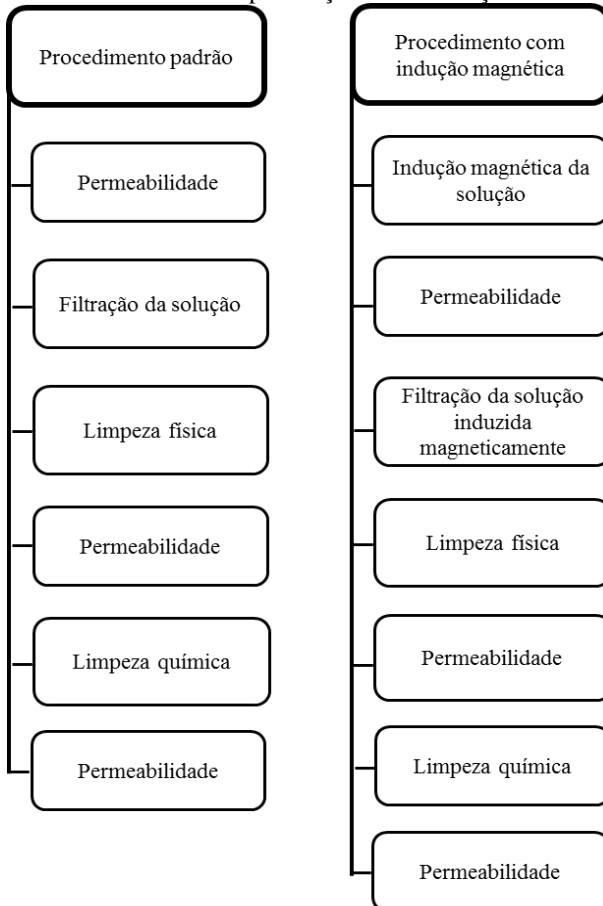
Os ensaios de microfiltração foram conduzidos avaliando os efeitos das condições operacionais no fluxo permeado e o coeficiente de retenção da solução de gelatina. O procedimento experimental foi realizado de duas maneiras distintas: sem a presença do ímã (procedimento controle) e o ensaio de indução magnética que consiste na exposição da solução de gelatina ao campo magnético (0,7 e 1,34 T) por 2 h antes da permeação através da membrana.

Todos os ensaios foram conduzidos em duplicatas, em sistema fechado, com operação em reciclo total, com temperatura de 40 °C e solução proteica na concentração de 1,5%.

### 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE PERMEAÇÃO

As permeações utilizando membranas de microfiltração e solução proteica que não sofreram indução magnética seguiram procedimentos padrão (controle). A Figura 8 resume os ensaios de permeação realizados.

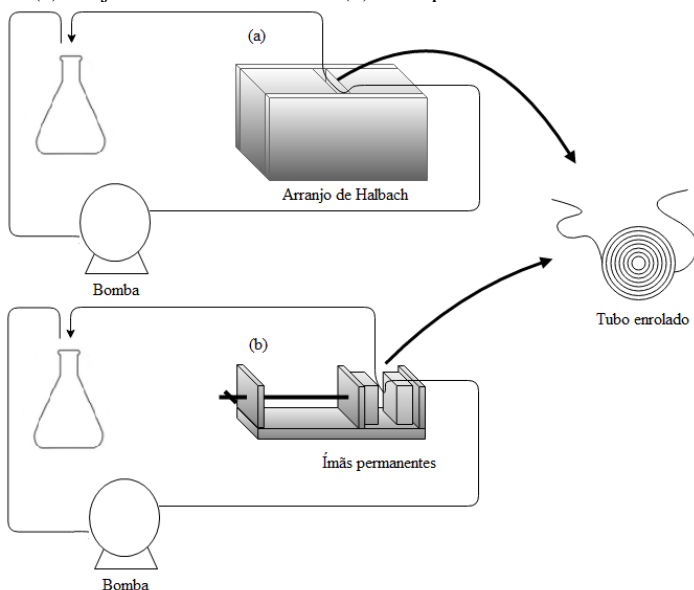
Figura 8 - Resumo dos ensaios de permeação e das condições testadas.



### 3.3.1 Indução magnética da solução

A solução proteica foi circulada no sistema de filtração por 2 h, por um tubo de Tygon® enrolado posicionado dentro da abertura entre os ímãs permanentes paralelos ou dentro do espaço do arranjo de Halbach (1 cm), ambos a uma vazão de  $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , antes do processo de permeação. A Figura 9 apresenta o diagrama esquemático da indução magnética da solução de gelatina.

Figura 9 - Diagrama esquemático da indução magnética da solução de gelatina no (a) conjunto de Halbach e nos (b) ímãs permanentes.



Fonte: ZIN (2017).

### 3.3.2 Condicionamento e compactação da membrana

Previamente aos experimentos de MF com a solução proteica, foi realizado o condicionamento da membrana, ou seja, uma lavagem prévia com água destilada circulando no sistema por 20 min, para retirada de compostos oriundos da fabricação da membrana que pudessem causar interferência nos ensaios. Em seguida, com a troca de água do sistema (1 L), a compactação foi realizada com pressão transmembrana de 2 bar

para as membranas de 0,2  $\mu\text{m}$  e 1 bar para as membranas de 0,45  $\mu\text{m}$ , a vazão de escoamento foi mantida constante em 0,3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , e o fluxo medido a cada 10 min até se obter um fluxo constante.

### 3.3.3 Permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ) foi determinada pela medição do fluxo permeado de água destilada para diferentes pressões de alimentação entre 0,5 até 2 bar, para membranas de 0,2  $\mu\text{m}$  e, 0,5 até 1,5 bar para as membranas de 0,45  $\mu\text{m}$ , com temperatura ambiente de 25  $^{\circ}\text{C}$  e velocidade de escoamento de 0,3  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . A permeância hidráulica corresponde ao coeficiente angular obtido do ajuste linear dos valores de fluxo permeado *versus* variação da pressão. A permeabilidade hidráulica antes e após os ensaios de permeação de gelatina e após a limpeza representa o parâmetro para quantificar indiretamente a incrustação causada na membrana.

A Lei de Darcy adaptada para membranas (modelo das resistências) é uma descrição fenomenológica que pode ser utilizada para descrever o fluxo através da membrana ( $J_p$ ) sendo este diretamente proporcional à pressão aplicada ( $\Delta P$ ), como mostra a Equação 1

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (1)$$

onde  $J_p$  é o fluxo permeado ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\Delta P$  é a pressão transmembrana (Pa),  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s),  $R_m$  é a resistência da membrana ( $\text{m}^{-1}$ ).

Essa constante de proporcionalidade entre o fluxo e a pressão mostrada na equação 1, quando o fluido é exclusivamente a água, é chamada de permeabilidade hidráulica ( $L_p$ ), como mostra a Equação 2. A permeabilidade hidráulica pode ser obtida a partir do fluxo permeado medido em diferentes pressões.

$$J_p = L_p \Delta P \quad (2)$$

A constante de permeabilidade engloba fatores estruturais, tais como a porosidade da membrana, o diâmetro de poro e a distribuição destes, além disso, esta constante inclui a viscosidade do líquido que permeia.

### 3.3.4 Filtração com solução proteica

Na etapa de filtração da solução proteica, o sistema operou em reciclo total por um período de 2 h, com volume de alimentação de 1 L, através de testes preliminares a pressão foi fixada em 0,5 bar, vazão de alimentação de  $0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . As medidas de fluxo foram avaliadas a fim de determinar o comportamento dinâmico do fluxo no decorrer do ensaio.

Para os cálculos da retenção das membranas, foram retiradas alíquotas do permeado e retido a cada 15 min, e estas analisadas quanto ao teor de proteína total por meio do método de Bradford (BRADFORD, 1976).

### 3.3.5 Procedimento de limpeza da membrana

O procedimento de limpeza da membrana consiste em uma sequência de limpeza física e química após a permeação da solução proteica no sistema de MF, seguida de nova compactação e determinação de permeabilidade. A limpeza física consistia na passagem de 6 L água ultrapura a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  no sistema, sem pressurizar e vazão de  $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , com o intuito de remover solutos fracamente aderidos à superfície da membrana, ou seja, remover a camada polarizada. Após esse procedimento, uma nova compactação da membrana foi realizada e novamente determinada a permeabilidade hidráulica, para avaliar o quanto da permeabilidade inicial foi recuperada. A limpeza química é capaz de remover os solutos fortemente aderidos à membrana (*fouling*). Consistiu na circulação da solução de NaOH pH 10 (0,02%), e em seguida uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com pH 3 ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (ZIN et al., 2016). Cada solução foi deixada circulando por 30 min, e em cada troca de solução, foi realizado enxague com 2 L de água ultrapura a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A compactação da membrana foi novamente realizada e seguida da determinação da permeabilidade, sendo o valor obtido comparado com o valor da permeabilidade inicial da membrana, obtendo-se assim a recuperação da permeabilidade em cada ensaio.

### 3.4 PARÂMETRO PARA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA E DESEMPENHO DO PROCESSO

#### 3.4.1 Quantificação do fluxo permeado

O fluxo permeado ( $J$ ) foi calculado de acordo com a Equação 3, e corresponde à vazão mássica do permeado por unidade de área.

$$J = \frac{m_p}{t.A_m} \quad (3)$$

Sendo:

- $m_p$  a massa de permeado obtido no tempo  $t$ , em kg;
- $A_m$  a área de permeação da membrana, em  $m^2$ ;
- $t$ , o tempo, em h.

#### 3.4.2 Determinação do coeficiente de retenção

Para cada experimento realizado, promoveu-se a avaliação da capacidade de retenção da solução pela membrana, a fim de se avaliar a adequação da membrana ao processo de microfiltração de gelatina. A membrana mais indicada é aquela que apresenta a menor retenção de proteína. O coeficiente de retenção relaciona os valores de concentração de gelatina da corrente de permeado e da alimentação. Ao fim de cada ensaio, recolhem-se amostras da solução alimentada a membrana e da massa permeada coletada (permeado).

O coeficiente de retenção ( $R$ ) representa a capacidade da membrana de reter moléculas, foi expresso conforme a Equação 4.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

Sendo:

- $C_p$  a concentração de proteína no permeado ( $mg.mL^{-1}$ )
- $C_a$  a concentração de proteína na alimentação ( $mg.mL^{-1}$ )

#### 3.4.3 Recuperação da permeabilidade

Os cálculos de recuperação da permeabilidade após as limpezas física e química foram realizados para avaliar a capacidade de recuperação da permeabilidade inicial da membrana. O cálculo da



recuperação da permeabilidade após a limpeza física ( $Rec_f$ ) foi determinado a partir da Equação 5.

$$Rec_f(\%) = \frac{Per_f}{Per_i} \quad (5)$$

Sendo:  $Per_f$  a permeabilidade após o procedimento de limpeza física e  $Per_i$  a permeabilidade de água ultrapura da membrana nova.

O cálculo da recuperação da permeabilidade após a limpeza química ( $Rec_q$ ) foi determinado a partir da Equação 6.

$$Rec_q(\%) = \frac{Per_q}{Per_i} \quad (6)$$

Sendo:  $Per_q$  a permeabilidade após o procedimento de limpeza química e  $Per_i$  a permeabilidade de água ultrapura da membrana nova.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.5.1 Viscosidade dinâmica

A viscosidade é um dos parâmetros reológicos que mede a resistência do fluido ao escoamento quando uma taxa de deformação é aplicada. As medidas reológicas das amostras de solução de gelatina com concentração de 1,5% foram realizadas em reômetro (Thermo Haake DC 10, modelo VT 550), utilizando geometria placa-placa 60 mm e 0,5 mm de distância, localizado no Laboratório de Controle de Processos - LCP, da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises foram determinadas em duplicata a uma temperatura de 40 °C, com uma taxa de deformação variando de 200 a 2000 s<sup>-1</sup>, determinando-se a curva ascendente e descendente, em um tempo total de medida de 180 s. O comportamento do escoamento foi descrito pela Lei da Potência (Equação 7).

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (7)$$

Sendo que:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (N·m<sup>-2</sup> ou Pa);  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação (s<sup>-1</sup>);  $K$  o índice de consistência (Pa·s<sup>n</sup>); e  $n$  o índice de comportamento (adimensional).

### **3.5.2 Potencial zeta da solução**

O potencial zeta das soluções de proteína foi determinado com o equipamento Stabino (Control 2.00.23 – Particle Metrix), localizado no Laboratório de Controle de Processos - LCP, da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento possui duas bombas de titulação embutidas para a determinação automática do potencial em função do pH (3 – 10), força iônica ou polieletrólitos, com faixa de tamanho de partículas de 0,8 nm a 6,5  $\mu\text{m}$ .

### **3.5.3 Quantificação de proteína**

A quantificação de proteína foi realizada de acordo com o método colorimétrico descrito por Bradford (1976), o qual utiliza a complexação da proteína com corante *Comassie Blue G 250*. Este método consiste na reação de uma alíquota da amostra com o reagente de Bradford e posterior leitura em espectrofotômetro de UV/VIS (QUIMIS modelo Q898U2M5) a 595 nm. As concentrações de proteína nas correntes de retido e permeado foram obtidas por uma curva de calibração elaborada com albumina de soro bovino. Todas as análises foram realizadas em triplicata. O objetivo da análise foi determinar o coeficiente de retenção das membranas para os diferentes ensaios.

### **3.5.4 Análise dos resultados**

Os resultados foram avaliados em software STATISTICA versão 7.0 sendo avaliados os valores médios, desvio padrão, análise de variância e teste de Tukey (5% de significância).

## **3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS**

### **3.6.1 Potencial zeta**

A análise foi realizada em um analisador eletrocinético (Anton-Paar SurPASS, Áustria) na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA – da Universidade Federal de Santa Catarina. Foram analisadas membranas novas e após as permeações, a fim de determinar a carga superficial em cada etapa.

A análise de potencial zeta foi realizada empregando-se uma

solução de KCl 1 mM. Coletou-se diversos pontos na faixa de pH de 3 a 10 e em cada pH, o potencial zeta foi medido quatro vezes. Hidróxido de sódio foi utilizado para ajustar o pH da solução por titulação. Todas as medições do potencial de zeta foram realizadas a 400 mbar e em temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C).

### **3.6.2 Caracterização química superficial**

As superfícies das membranas foram caracterizadas quimicamente por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Esta é uma técnica analítica que permite a identificação de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos, por meio das absorções características de grupos funcionais específicos. As membranas novas e após as permeações foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com o método de refletância total atenuada (ATR), em um espectrômetro Agilent Technologies modelo Cary 600, com janela de ZnSe, na faixa de número de onda de 4500 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – EQA – da Universidade Federal de Santa Catarina.

### **3.6.3 Adsorção de proteínas**

A adsorção proteica é um método estático para avaliar a interação química entre a solução proteica e a superfície da membrana.

A quantificação da adsorção de proteínas foi obtida pelo método estático, no qual determinada massa de membrana (aproximadamente 30 mg) é colocada em estufa a vácuo e pesada. Então, são preparadas soluções proteicas (1,5%), sendo adicionados 10 mL da solução em erlenmeyer com a membrana. A concentração de proteína inicial é determinada inicialmente a partir da leitura da absorbância e correlação com a curva de calibração de albumina pré-determinada a 595 nm, pelo método de Bradford. O erlenmeyer contendo a membrana e a solução são levados a agitação a 130 rpm durante 18 h na temperatura de 40 °C, realizando-se novamente a leitura da absorbância da solução proteica após o contato com a membrana. Um controle é avaliado para comparação, e consiste em manter a solução de proteína sob as mesmas condições do ensaio de adsorção, porém sem a adição da membrana. A quantidade de proteína adsorvida é avaliada por diferença entre as condições inicial e final da solução de imobilização e normalizada pela massa de membrana utilizada (Adaptado de SANTOS, 2014).

### 3.6.4 Morfologia

Para análise de morfologia utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura com emissão de campo (FESEM), modelo JEOL JSM-6701F localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina. Para esta análise, as membranas novas e após as permeações foram recobertas com material condutivo (ouro) para possibilitar a visualização da sua superfície e assim verificar a camada incrustada na superfície da membrana.

## 3.7 MODELOS MATEMÁTICOS

### 3.7.1 Determinação das resistências em série

O cálculo da resistência total ( $R_T$ ), emprega o valor do fluxo final ( $J_f$ ) utilizando a solução proteica na alimentação, o valor da viscosidade da alimentação ( $\mu_P$ ) e a diferença de pressão ( $P_t$ ) utilizada no experimento (Equação 8), (CHERYAN, 1998).

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (8)$$

A resistência da membrana ( $R_M$ ) foi calculada conforme a Equação (9), utilizando o valor da viscosidade da água ( $\mu_w$ ) e o valor de fluxo de água ( $J_w$ ) medidos no início do experimento, com a membrana limpa.

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w R_m} \quad (9)$$

A resistência devido ao *fouling* ( $R_F$ ), determinada pela Equação 10, utiliza o fluxo de água permeada pela membrana ( $J_{wf}$ ) após a microfiltração da solução de gelatina e posterior limpeza física que retira a camada polarizada por meio de enxágue, restando assim apenas o *fouling*.

$$J_{wf} = \frac{\Delta P}{\mu_w (R_M + R_F)} \quad (10)$$

A  $R_T$  é a soma das resistências  $R_M$ ,  $R_F$  e  $R_{CP}$ , assim a resistência causada pela polarização por concentração ( $R_{CP}$ ) pode ser obtida pela Equação 11 por diferença.

$$R_T = R_M + R_F + R_{CP} \rightarrow R_{CP} = R_T - R_M - R_F \quad (11)$$

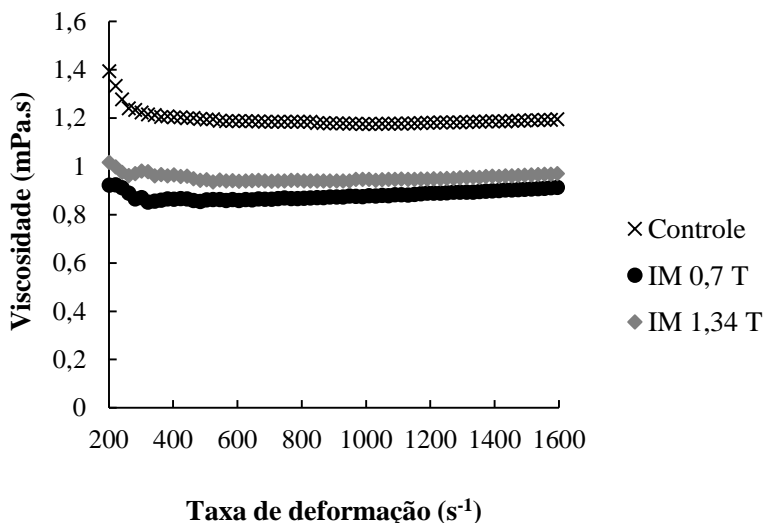
### 3.8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.8.1 Caracterização das amostras

##### 3.8.1.1 Viscosidade dinâmica

A Figura 10 apresenta o gráfico de viscosidade *versus* taxa de deformação, para a solução controle e induzida por 2 h ao campo magnético de 0,7 T e 1,34 T, na temperatura de 40 °C. A viscosidade é considerada um dos principais parâmetros reológicos e mede a resistência do fluido ao escoamento, quando uma taxa de deformação é aplicada, sendo assim foram consideradas as viscosidades presentes no intervalo da taxa de deformação entre 200 s<sup>-1</sup> e 1600 s<sup>-1</sup>.

Figura 10 - Comportamento reológico das soluções proteicas.



Verifica-se que a viscosidade se mantém constante com o aumento da taxa de deformação, indicando um comportamento newtoniano para todas as amostras. Segundo alguns autores, líquidos simples (água), soluções de baixa massa molecular, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento newtoniano (suco filtrados, café, mel, vinho e cerveja, entre outros) (BOURNE, 2002; SHARMA; MULVANEY; RIZV, 2000).

A análise da viscosidade foi realizada em duplicata e a Tabela 5 apresenta a análise estatística dos dados.

Tabela 5 - Efeito da indução magnética sobre a viscosidade aparente da solução proteica.

<b>Amostras</b>	<b>Viscosidade (mPa)</b>
Controle	1,17 <sup>a</sup> ±0,01
IM 0,7 T	0,89 <sup>c</sup> ±0,01
IM 1,34 T	0,95 <sup>b</sup> ±0,01

Observa-se que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras controle e a indução magnética e entre as intensidades do campo. Assim como este estudo, alguns trabalhos apresentaram alterações nas propriedades físico-químicas da água quando esta é induzida magneticamente. Xiao- Feng e Bo (2008) avaliaram a viscosidade da água magnetizada e observaram que o campo magnético aplicado externamente pode diminuir a viscosidade da água e consequentemente aumentar a velocidade do fluxo permeado.

Kobe et al. (2002) e Madsen (2007) relatam que o campo magnético interfere na estrutura de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio, diminuindo as propriedades como viscosidade e tensão superficial. Assim como também promove o enfraquecimento dos aglomerados das pontes de hidrogênio, formando conjuntos menores e com maior força de ligação (TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008).

Prando (2018) avaliou o efeito do campo magnético permanente e as condições operacionais sobre a atividade catalítica, estrutura secundária, terciária, tamanho de partícula e desempenho da UF da lisozima extraída da clara de ovo. O tratamento magnético no pH mais alto (13), força iônica de 50 mmol/L e densidade de fluxo magnético de 1,34 T levaram a um aumento da atividade específica da enzima. Os resultados sugerem que a ativação da lisozima causada pelo tratamento magnético pode estar relacionada às mudanças no conteúdo de  $\alpha$ -hélice

na estrutura secundária e a um aumento no tamanho das partículas da lisozima, facilitando o acesso do substrato ao sítio ativo da enzima.

A Tabela 6 apresenta os parâmetros do modelo da Lei da Potência, avaliada quanto à sua capacidade de descrever o comportamento reológico das soluções analisadas.

Tabela 6 - Parâmetros reológicos obtidos pelo ajuste a Lei da Potência.

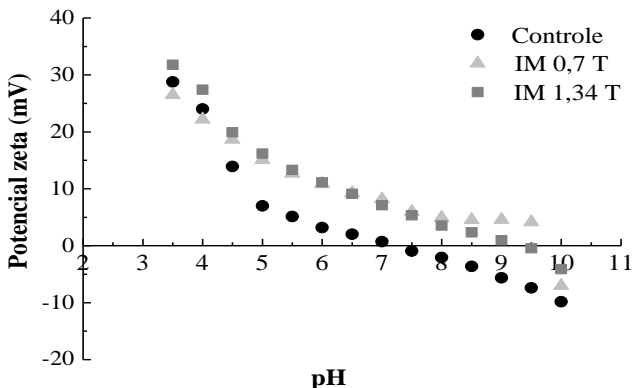
<b>Amostra</b>	<b>K (Pa.s<sup>n</sup>)</b>	<b>N</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Controle	$1,04 \times 10^{-3}$	1,02	0,99
IM 0,7 T	$5,14 \times 10^{-4}$	1,08	0,99
IM 1,34 T	$7,33 \times 10^{-4}$	1,04	0,99

Pode-se observar que os modelos descrevem de forma satisfatória o comportamento das soluções, apresentando coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,99. O modelo da Lei da Potência apresenta valores para índice de comportamento de fluido (n) próximo ou igual a 1, confirmando um escoamento com comportamento newtoniano. O parâmetro K representa o índice de consistência e indica o grau de resistência do fluido ao escoamento, logo quanto maior for esse parâmetro mais viscoso é o fluido, sendo assim o campo magnético interferiu na viscosidade das amostras, deixando-as menos viscosas.

### 3.8.1.2 Potencial zeta

A medida do potencial zeta foi realizada para avaliar possíveis mudanças na magnitude da repulsão ou atração eletrostática das cargas da solução, resultantes da indução magnética do campo magnético de 0,7 T e 1,34 T por 2 h. A Figura 11 apresenta os resultados do comportamento do potencial zeta *versus* pH da solução.

Figura 11 - Curva de variação do potencial zeta com o pH.



As amostras foram analisadas imediatamente após a indução. Os resultados mostram que a indução magnética levou a um aumento no potencial zeta da solução. Ainda, é possível notar claramente o deslocamento do ponto isoelétrico (pI) das amostras, sendo 7,5 para a controle e 9,8 e 9,3 para as amostras IM 0,7 T e IM 1,34 T, respectivamente.

As amostras em condições nativas situam-se em pH 5,4. Neste pH, o potencial zeta ( $\zeta$ ) das soluções induzidas magneticamente apresentaram diferença considerável quando comparados ao controle. A amostra controle apresentou ( $\zeta = 5,1 \pm 0,02$ ), já os valores de potencial zeta para as soluções induzidas magneticamente com densidade de campo de 0,7 T e 1,34 T foram ( $\zeta = 12,6 \pm 0,03$  e  $\zeta = 13,3 \pm 0,05$ ) respectivamente. Portanto, o comportamento do potencial zeta das soluções mostra que a estabilidade das proteínas pode ser afetada pelo campo. Esse mesmo comportamento foi observado por Silva (2019), que investigou a indução magnética da solução de BSA em diferentes tempos e densidades do campo (0,7 e 1,4 T). Para a densidade de fluxo de 0,7 T, os tempos de indução superiores a 1 h apresentaram diferença significativa quando comparados ao controle. No entanto, para o campo magnético de 1,4 T todos os tempos de indução magnética foram estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ) do controle. Além disso, as soluções de BSA induzidas por uma hora ou mais mostraram um potencial zeta superior, o que sugere que as soluções pré-tratadas são mais estáveis, ou seja, há uma maior repulsão eletrostática entre as proteínas, dificultando

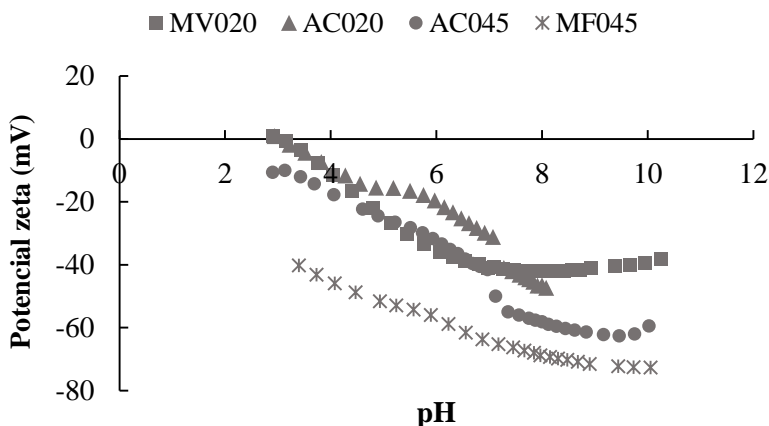


sua agregação, ou ainda essa estabilidade pode ser responsável por reduzir a incrustação da membrana.

### 3.8.2 Caracterização das membranas

As membranas novas (sem processo de permeação) foram estudadas avaliando a medida do potencial zeta em uma faixa de pH entre 3 a 10, tornando possível compreender mudanças na magnitude da repulsão ou atração eletrostática das cargas da solução de gelatina induzida magneticamente. Os resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Variação do potencial zeta na superfície das membranas novas MV020, AC020, AC045, MF045 em função do pH.



Ao avaliar as cargas das superfícies das membranas novas que não passaram pelo processo de MF e da solução de gelatina, observa-se que ao longo do intervalo de pH avaliado, em todas as membranas testadas, as superfícies das membranas apresentaram carga negativa. Portanto, levando em consideração a carga positiva da solução de gelatina no pH 5,4, a interação soluto e membrana pode ser relativamente alta.

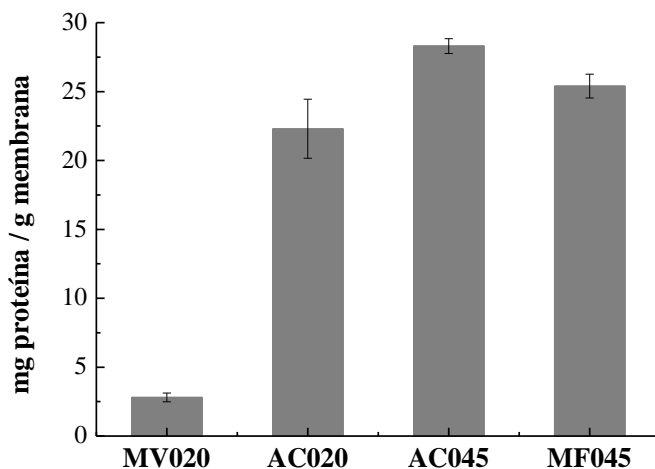
Segundo Rabe, Verdes e Seeger (2011), a densidade de empacotamento de proteínas em superfícies depende das forças de repulsão eletrostáticas entre as superfícies e as proteínas absorvidas. Diante disso, se a proteína suporta uma carga relativamente alta ( $\text{pH} \neq \text{pI}$  e condições de baixa força iônica), elas se agrupam em uma camada solta,

enquanto que as proteínas com carga líquida neutra formam então uma camada mais densa.

Trabalhos que investigaram a interação da proteína com membranas observaram que forças eletrostáticas desempenham um papel importante na deposição de proteínas na superfície da membrana e na taxa de transmissão de proteínas através da membrana. Os estudos mostram que, no ponto isoelétrico das proteínas (pI), uma membrana hidrofóbica provoca adsorção proteica severa na superfície da membrana, permitindo que uma porcentagem muito pequena de proteína seja permeada (WU et al., 2017; TUNG et al., 2010). Por exemplo, em um determinado pH, o BSA e a membrana apresentam cargas opostas, logo o BSA será adsorvida na superfície da membrana e dentro da parede dos poros no início do período de filtração, levando a incrustação na membrana e declínio do fluxo (TUNG et al., 2007).

Para melhor explicar o comportamento da membrana em relação ao *fouling*, foi realizado o teste de adsorção de proteína, a fim de determinar o comportamento da adesão da solução de gelatina (pH 5,4) nas membranas estudadas. O *fouling* está diretamente ligado ao tipo de membrana, tipo e concentração de solutos presentes na solução, temperatura, pH e tempo de operação, e assim ocorrer por adsorção de moléculas do soluto na superfície e/ou no interior dos poros da membrana (HABERT, BORGES, NOBREGA, 2006). A Figura 13 apresenta o comportamento da interação entre o soluto e a superfície ao final de 18 h.

Figura 13 - Relação de massa de solução de gelatina na superfície das membranas MV020, AC020, AC045 e MF045 a 40 °C.



De acordo com a Figura 13 e os valores já observados de potencial zeta da solução e das membranas, pode-se dizer que a menor interação proteína-membrana foi com a membrana MV020 apresentando 2,8 mg proteína/g membrana e as membranas de maior tamanho de poro AC045 (28,3 mg.g<sup>-1</sup>) e MF045 (25,4 mg.g<sup>-1</sup>) apresentaram maior adsorção da solução de gelatina.

Este comportamento pode estar relacionado com a morfologia distinta das membranas, onde as membranas AC045 e MF045 têm poros maiores, permitindo que a solução pode penetrar mais facilmente no interior dos poros até cobrir a superfície da membrana, acarretando em um aumento a resistência da membrana em adsorver a proteína. Sendo assim, um dos fenômenos que contribuem para o *fouling* consiste na adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana ou no interior de seus poros devido a interações físico-químicas com o material da membrana (NOBLE; STERN, 1999).

Segundo Baker (2004), a carga na superfície da membrana é importante no controle dos fenômenos que reduzem o fluxo permeado. Muitos materiais coloidais têm uma ligeira carga negativa caracterizada pela presença de grupos carboxílicos, sulfônicos ou outros grupos ácidos. Se a superfície da membrana também tem carga negativa, a formação da camada gel na membrana é reduzida, o que ajuda a manter um elevado

fluxo e inibir incrustações na membrana, o efeito será oposto se a carga sobre a membrana for positiva.

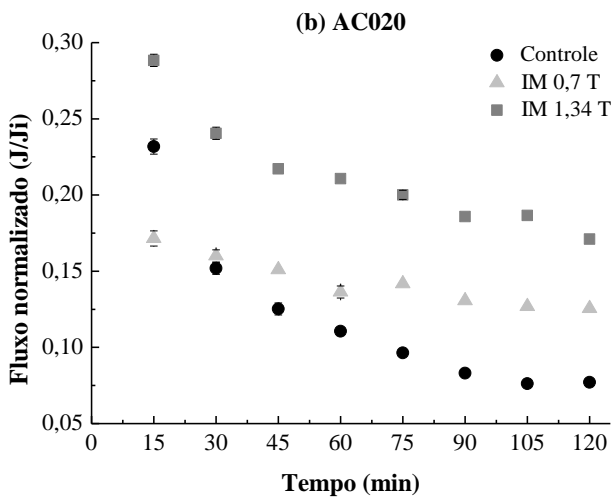
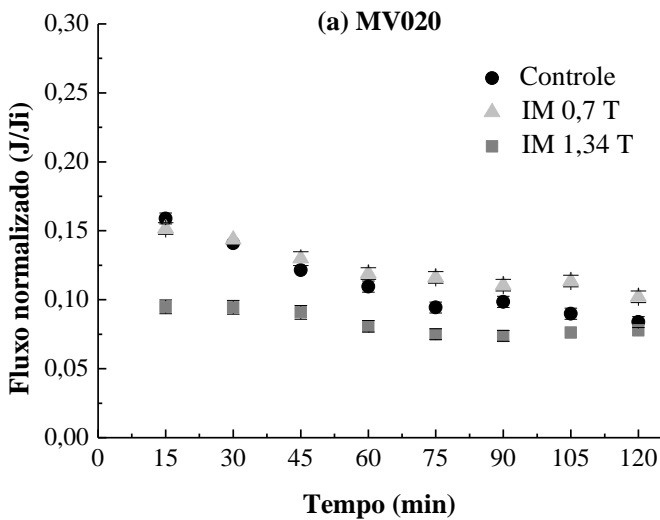
### **3.8.3 Avaliação do desempenho da microfiltração de solução de gelatina**

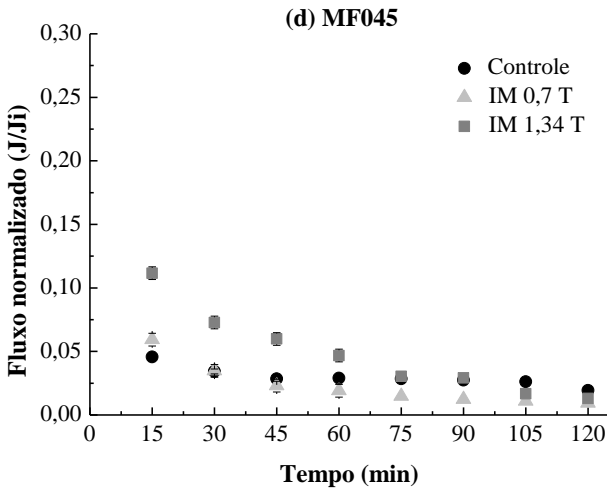
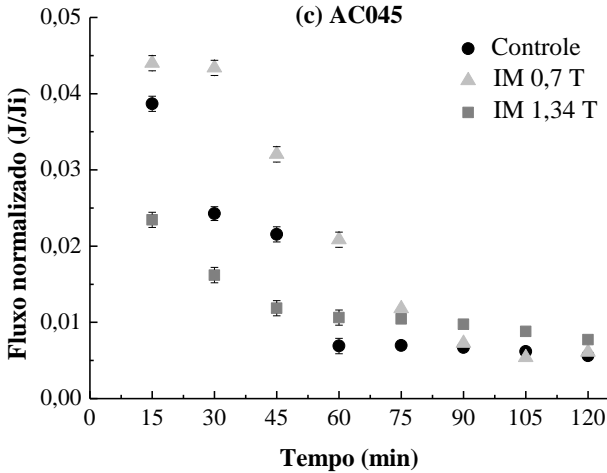
#### **3.8.3.1 Influência do campo magnético no fluxo permeado da solução de gelatina**

O fluxo permeado da solução foi avaliado a partir da normalização do fluxo permeado ( $J/J_w$ ), que é obtida entre o fluxo a solução permeada e o fluxo inicial da água ultrapura, durante 2 h a uma pressão fixa de 0,5 bar. Esse processo é necessário para obter um valor comparativo do efeito da diminuição de fluxo permeado devido ao *fouling* e para minimizar a variação do fluxo inicial de água ultrapura.

Os cálculos foram realizados para o experimento controle e com indução magnética da solução por 2 h da solução. O tempo de 2 h foi utilizado com base em trabalhos anteriores do grupo do LABSEM (ZIN et al., 2016; SILVA, 2019), por se mostrar suficiente para estabilização do fluxo permeado. Os resultados da média dos fluxos normalizados do permeado da solução na ausência do campo magnético (controle) e para as diferentes intensidades do campo magnético estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Fluxo normalizado ( $J/J_w$ ) da solução de gelatina nos ensaios de microfiltração com as membranas MV020 (a), AC020 (b), AC045 (c) e MF045 (d).





Na Figura 14 é possível observar um comportamento usual do fluxo permeado durante a MF da solução de gelatina, no qual nos instantes iniciais se observa maior fluxo permeado, seguido de um rápido decréscimo com o tempo até um nível quase estacionário, devido aos efeitos da polarização por concentração e incrustação (*fouling*). Os valores iniciais de fluxo normalizado ( $J_w$ ) no tempo de 15 min variaram

de 16 a 9% para a membrana MV020 (Figura 14 a), 29 a 17% para AC020 (Figura 14 b), 4,4 a 2,3% para AC045 (Figura 14 c) e 11,2 a 4,6% para MF045 (Figura 14 d).

Ao se comparar os ensaios de indução magnética de 0,7 T e 1,34 T com os ensaios controle, observa-se que a indução magnética da solução de alimentação levou a uma melhora expressiva no fluxo permeado para a membrana MV020 com 22% quando induzida magnética 0,7 T e para a membrana AC020 com aumento de 63% e 122% respectivamente. Para a membrana AC045 esses valores foram de 7% e 37,5%. Porém, para a membrana MF045 o efeito não foi tão evidente, ou foi apenas expressivo nos instantes iniciais da permeação, perdendo importância ao longo do tempo. Esse comportamento das membranas se deve ao fato que o polímero usado como material das membranas PVDF, a polietersulfona (PES), são relativamente hidrofóbicos (PELLEGRIN et al., 2013; WIENK et al., 1995). Membranas compostas de acetato de celulose, um polímero termoplástico derivado de recursos baratos e renováveis, destacam-se pela grande flexibilidade, menor adsorção de proteínas, excelente afinidade por água e de baixo custo (LAILA et al., 2013).

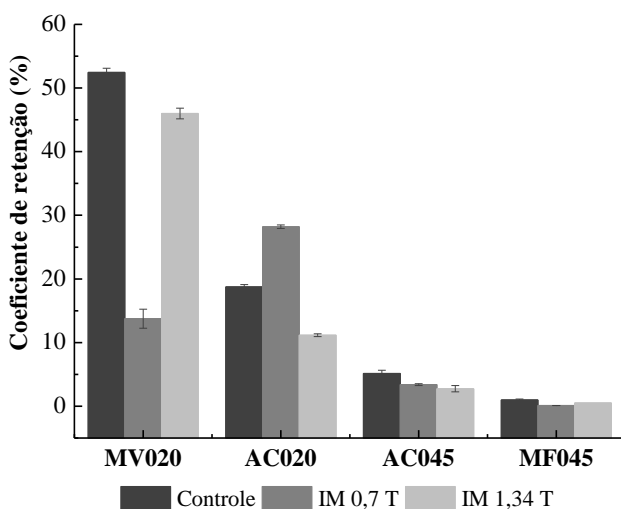
Os efeitos positivos de campo magnético sobre o fluxo permeado da solução de albumina de soro bovino (BSA) também foram observados por Zin et al. (2016), quando as soluções de BSA foram induzidas em campo magnético de 0,7 T por 2 h, antes da ultrafiltração. Tiggemann et al. (2016), quando permearam soluções de lisozima induzidas em campo de 0,7 e 1,34 T por 2 h, também observaram melhoria no fluxo permeado. Iriberry (2014) também obteve resultados significativos quando se aplicou o campo magnético de diferentes intensidades (0,7 T e 1,4 T) em sistema de UF de solução de BSA, cujo fluxo normalizado de permeado aumentou em 30% (campo de 0,7 T) e em 42% (campo de 1,34 T) em relação ao ensaio controle. Vardanega et al. (2013) estudaram a UF de BSA sem adição de sais e com a presença de um campo magnético de 0,41 T e observou a melhora nos fluxos de permeado ao se induzir a solução magneticamente, tanto para membranas novas quanto para as usadas.

### 3.8.3.2 Coeficiente de retenção da solução de gelatina nas membranas de MF

O coeficiente de retenção foi avaliado segundo equação descrita na seção 3.4.2. É importante lembrar que na microfiltração de

solução de gelatina, o desejável é manter a menor retenção possível, para evitar perdas de solução no processo de clarificação. Portanto, foram testadas diferentes membranas para verificar a que apresentasse um valor de retenção menor para a continuidade no trabalho. A Figura 15 apresenta os resultados do percentual de retenção dos ensaios de MF com as diferentes membranas.

Figura 15 - Retenção da solução de gelatina na ausência do campo magnético (controle) e após a indução magnética (0,7 T e 1,34 T) utilizando diferentes membranas.



De acordo com a Figura 15, observa-se que a indução magnética da solução de gelatina influenciou parcialmente na retenção das membranas em estudo. Como esperado as membranas de maior tamanho de poro apresentaram menor retenção indiferente do material da membrana. Isso explica os valores menores de fluxo permeado, pois com a filtração de solução de gelatina, aumenta a concentração de soluções, diminuindo os macrovazios de uma membrana por promover o estiramento dos canais porosos e o aumento da porosidade, contribuindo assim, para a formação de diâmetros menores de poros (FRANCO et al., 2010; PETRUS et al., 1998). Além disso, pode estar relacionado ao fato que a membrana MF045 cujo material polimérico é o PES, cuja



desvantagem é a hidrofobicidade, que faz com que esta interaja com uma variedade de solutos (CHERYAN, 1998; KHAYET, et al., 2008).

A maior retenção foi para a membrana MV020 cujo material PVDF é altamente hidrofóbico. Ao comparar com a membrana de MF com tamanho de poro semelhante, mas com material diferente PVDF e Acetato de celulose, os resultados mostram que apesar de serem submetidas as mesmas condições operacionais, a retenção de solução de gelatina foi diferente, devido ao material de acetato de celulose apresentar caráter hidrofílico, diminuindo a adesão entre a membrana e a solução.

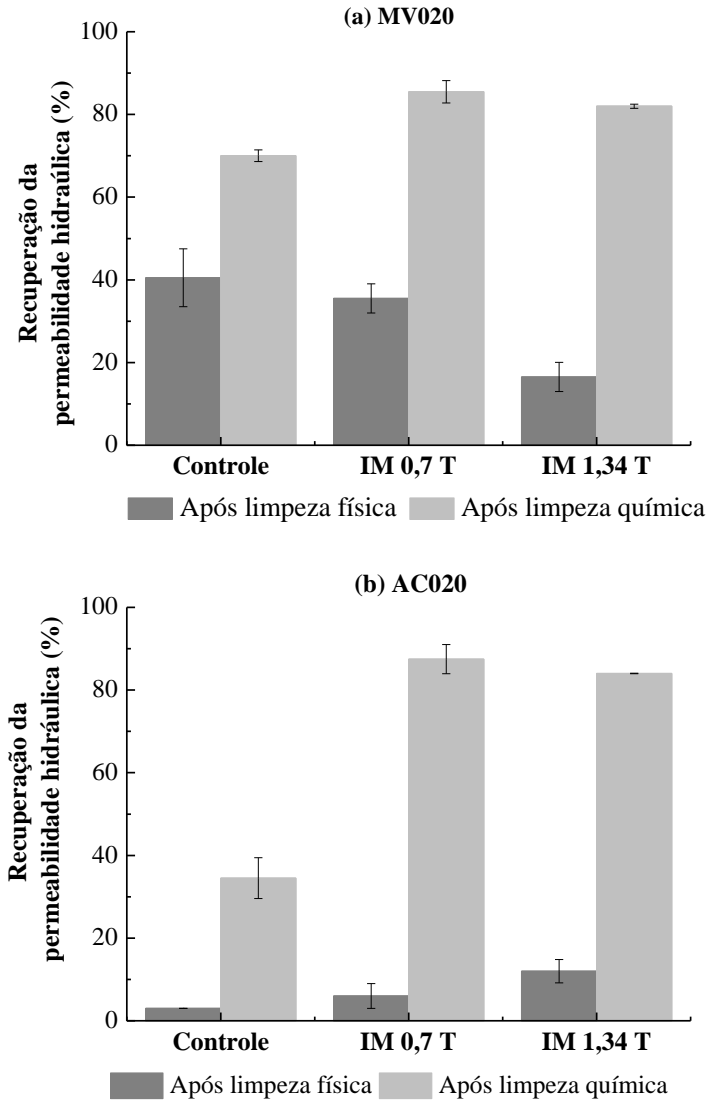
Ao avaliar o efeito da indução magnética da solução em relação ao controle, observa-se que a maior diferença ocorreu para a membrana MV020 com a intensidade do campo magnético de 0,7 T. Nesta situação, houve uma redução do coeficiente de retenção de 52 para 13%, ou seja, uma redução do coeficiente de retenção de 39%.

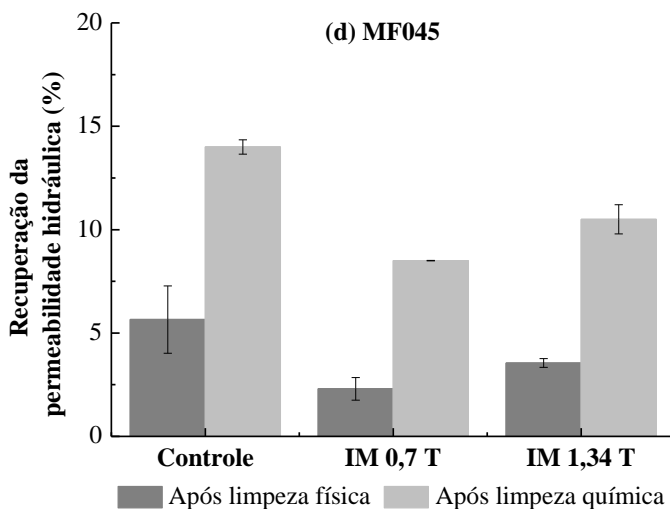
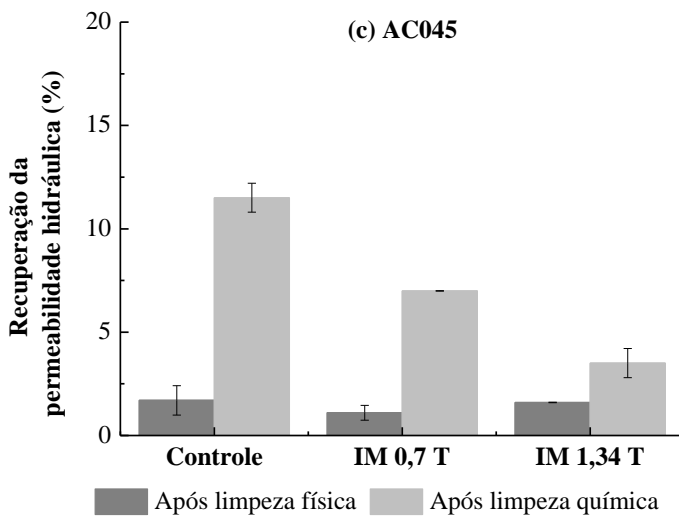
As diferenças observadas no efeito do campo sobre a retenção podem estar relacionadas à mudança na estrutura terciária da gelatina e alguns parâmetros dessa proteína quando em solução. Em trabalhos anteriores do grupo, Lima (2017) e Tiggemann e colaboradores (2016) mostraram que o campo magnético de 0,7 T causa alterações na carga da lisozima, medida pelo potencial zeta, na estrutura terciária e tamanho da proteína em solução. Foi demonstrado que a exposição ao campo de 1,34 T levou à perda de 25% no teor de  $\alpha$ -hélice, com respectivo aumento da atividade enzimática e aumento do tamanho médio de partícula. Nos ensaios de ultrafiltração também foi observada uma menor incrustação das membranas quando a solução de lisozima foi exposta ao campo.

### 3.8.3.3 Recuperação do fluxo permeado da membrana após a microfiltração da solução de gelatina

As análises de recuperação do fluxo permeado nas membranas após a MF da solução de gelatina foram avaliadas pelas medidas de permeabilidade hidráulica após lavagens com água e com soluções alcalina e ácida, e o percentual de recuperação da permeabilidade calculado pelas equações descritas na seção 3.4.3. A Figura 16 apresenta a recuperação da permeabilidade para os ensaios controle e ensaios com a alimentação previamente exposta ao campo (indução magnética).

Figura 16 - Recuperação da permeabilidade hidráulica das membranas MV020 (a), AC020 (b), AC045 (c) e MF045 (d) na ausência do campo magnético (controle) e na presença do campo magnético (indução da solução por 2 h).





Os resultados indicam que o procedimento de limpeza química foi mais eficiente que a limpeza física para recuperar o fluxo permeado. As membranas que apresentaram resultados satisfatórios foram as membranas MV020, AC020. Quando a solução foi exposta ao campo

magnético de 0,7 T, o percentual de permeabilidade recuperado em relação ao controle foi de 15,5% para a membrana MV020 e 52,5% para a membrana AC020. Com a densidade do campo magnético de 1,34 T o aumento da recuperação da permeabilidade foi de 12 e 49% para as membranas MV020 e AC020 respectivamente.

Para as membranas de maior tamanho de poro (0,45  $\mu\text{m}$ ) o uso do campo magnético não afetou a recuperação de permeabilidade após os procedimentos de limpeza. Pode-se dizer que, como a retenção da proteína foi menor ocorrendo maior interação da membrana com a solução dentro dos poros, dificultando a recuperação da permeabilidade devido a ocorrência do *fouling*.

Esses resultados corroboram com a retenção da solução de gelatina induzida magneticamente, onde a membrana MV020 e IM 0,7 T e AC020 e IM 1,34 T foram as que apresentaram maior efeito do campo magnético e maior recuperação da permeabilidade hidráulica. Este efeito pode estar relacionado ao tamanho dos poros, à morfologia e a hidrofobicidade das membranas.

Para o controle de incrustações, é importante o estudo das cargas na superfície das membranas (BAKER, 2004). Sendo assim, Prando (2018) mostrou que essa interação é importante quando estudou os efeitos de campos magnéticos permanentes na atividade e no desempenho da ultrafiltração de lisozima, e que após os procedimentos de limpeza, a melhor recuperação de permeabilidade ocorreu no teste CM-50 (membrana submetida a indução magnética -12 h), para a filtração de lisozima com 50 mmol/L de NaCl, uma recuperação de permeabilidade de 89%. Portanto, essa recuperação pode ser atribuída a uma maior repulsão eletrostática entre lisozima carregada negativamente ( $\zeta = -5,63$ ) e membrana carregada negativamente ( $\zeta = -18,8$ ), reduzindo a adsorção na superfície da membrana.

Outros trabalhos como Zin e colaboradores (2016), Iriberri (2015) e Silva (2019), avaliaram a aplicação de campo magnético permanente (0,7 T) na UF (50 kDa) de soluções de BSA em um módulo tangencial em diferentes pH. Os autores observaram que a aplicação do campo magnético na solução de BSA favoreceu o processo de limpeza, levando a um aumento de 53% na recuperação da permeabilidade hidráulica, quando comparado com o controle.

#### 3.8.3.4 Caracterização química superficial

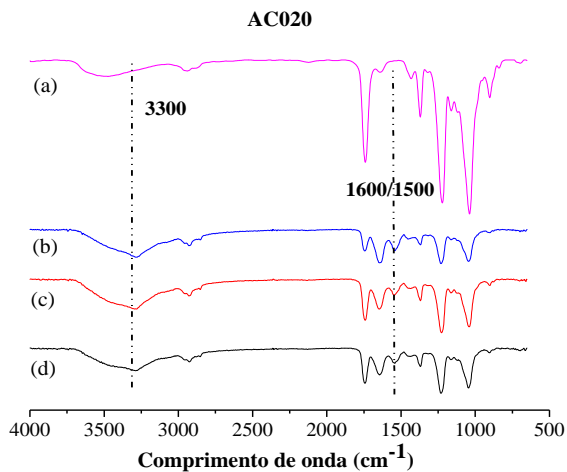
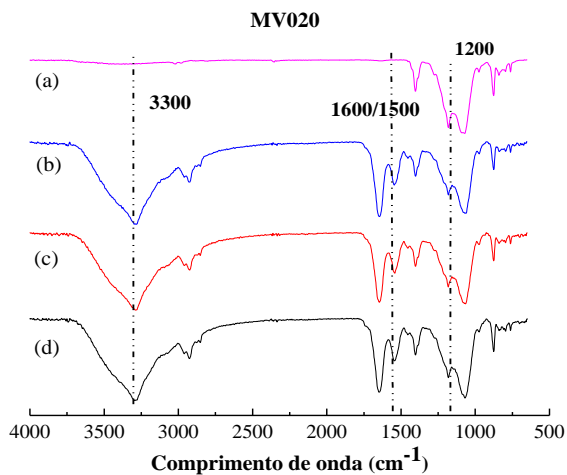
A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi usada para avaliar a incrustação irreversível das membranas,

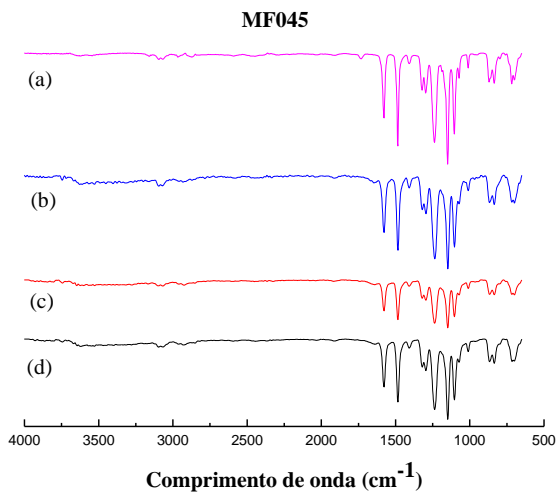
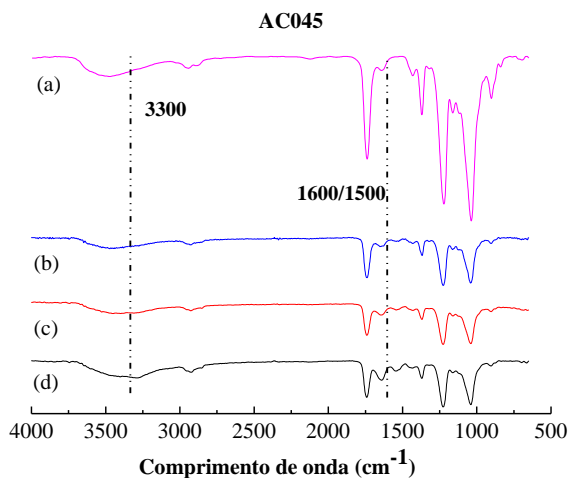
resultantes da filtração, persistentes mesmo após a etapa de limpeza química. A Figura 17 apresenta a influência da solução de alimentação induzida magneticamente sobre a camada incrustante das membranas MV020; AC020; AC045 e MF045 após o processo de limpeza química.

As bandas mais comuns em espectros de FTIR de gelatinas são as amidas A e B e amidas I, II, III (AHMAD; BENJAKUL, 2011; MUYONGA; COLE; DUODU, 2004). Alguns autores (DUAN et al., 2009; SADER et al., 2012; WIDUASARI; RAWDKUEN, 2014) que estudaram soluções de gelatina encontraram bandas de colágenos, no alongamento de N-H a  $3310\text{ cm}^{-1}$  (amida A), vibração de estiramento da ligação C = O a  $1658\text{ cm}^{-1}$  (amida I), a deformação angular da ligação N-H  $1552\text{ cm}^{-1}$  (amida II) e também a banda de absorção relacionada à vibração da ligação C - N  $1235\text{ cm}^{-1}$  (amida III).

Ao comparar a camada incrustante nas membranas, observa-se uma semelhança entre todas as membranas, na banda de Amida B (próximo de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), atribuído as vibrações no alongamento C-H ou quando há uma interação dos grupos  $-\text{NH}_3$  de cadeias peptídicas (AHMAD; BENJAKUL, 2011; ALMEIDA, 2012). Logo, a indução magnética da solução não levou a diferenças significativas nos espectros, pois ainda existe traços de solução de gelatina na superfície ou entre os poros das membranas, o que pode ser atribuído a uma pequena dificuldade em recuperar o fluxo inicial através dos procedimentos de limpeza.

Figura 17 - Espectros de infravermelho do processo de limpeza das membranas MV020, AC020, AC045, MF045, sendo (a) membrana nova, (b) ausência do CM na solução (c) presença do CM (0,7 T) na solução, (d) presença do CM (1,34 T) na solução.

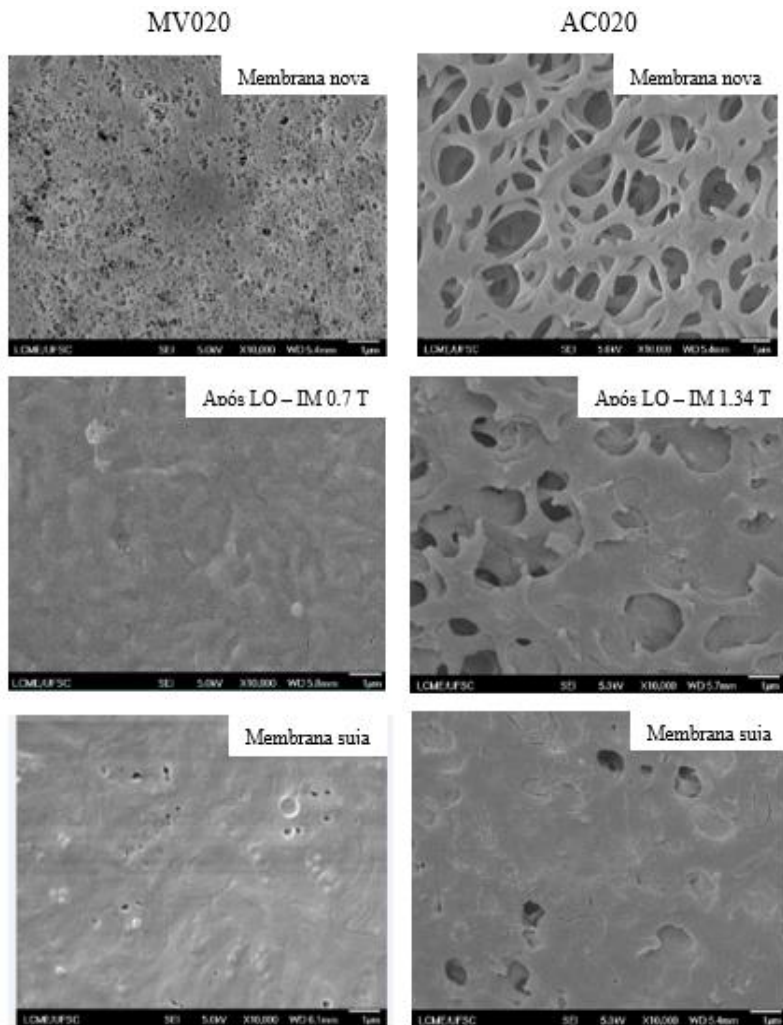




### 3.8.3.5 Morfologia e estrutura química da superfície da membrana

A morfologia da superfície da membrana que apresentou melhor desempenho, foi caracterizada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura e estão apresentadas na Figura 18.

Figura 18 - Imagens da superfície das membranas novas, após limpeza química - IM 0,7 T para a membrana MV020 e após limpeza química - IM 1,34 T para a membrana AC020 e as membranas sujas.



Os melhores resultados foram para as membranas MV020 e AC020 induzidas magneticamente com densidade de 0,7 T e 1,34 T, respectivamente. Analisando a morfologia das superfícies das membranas



novas observa-se que ambas apresentam poros visíveis. Porém, o mesmo não pode ser observado nas demais membranas, devido à camada polarizada formada durante o processo de microfiltração, que não foi removida mesmo com o procedimento químico para limpeza da membrana. Esses dados corroboram com a recuperação da permeabilidade hidráulica a qual não foi possível retornar o fluxo 100%, devido a existência ainda de uma camada polarizada na superfície das membranas ou ainda ocorreu uma aderência entre soluto-membrana no interior dos poros.

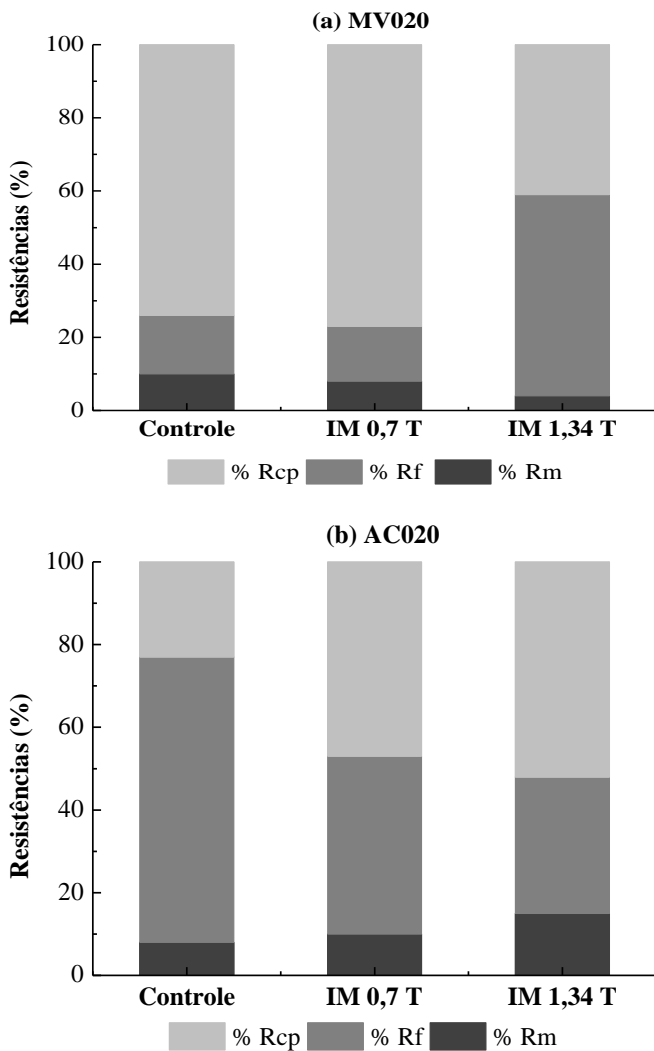
Com as análises dos resultados anteriores e a de microscopia eletrônica de varredura, pode-se dizer que a solução induzida magneticamente favoreceu a diminuição mais lenta da eficiência do processo quando comparado aos resultados sem a exposição da solução ao campo magnético.

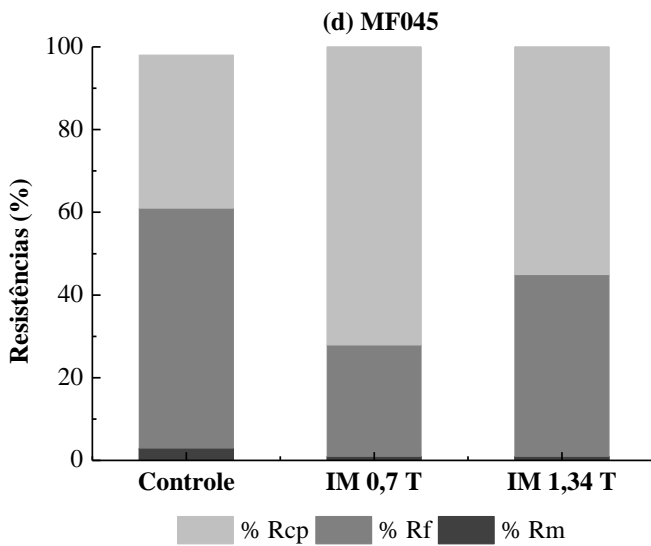
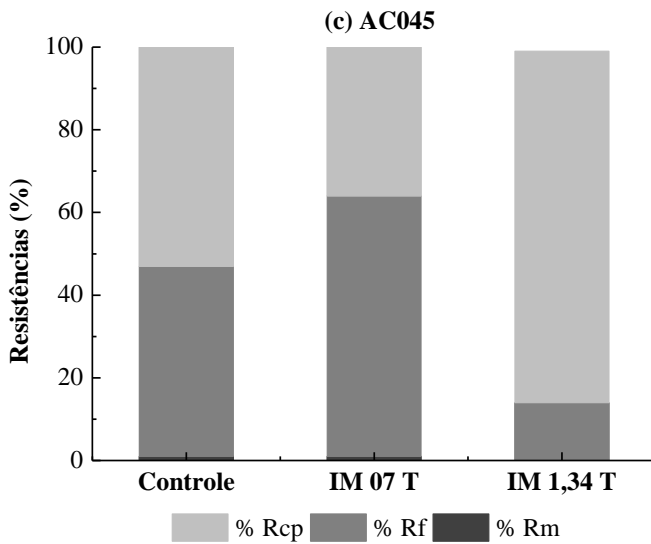
### **3.8.4 Determinação das resistências ao fluxo permeado**

As resistências em série foram calculadas por meio das equações descritas no item 3.7.1. A resistência da membrana ( $R_m$ ) foi determinada considerando o fluxo de água ( $J_w$ ) obtido com a membrana limpa. A viscosidade da água utilizada para os cálculos foi de  $1,003 \times 10^{-3}$  Pa.s.

A Figura 19 apresenta os valores obtidos para a resistência total ( $R_t$ ), resistência da membrana ( $R_m$ ), resistência devido ao *fouling* ( $R_f$ ) e resistência causada pela polarização por concentração ( $R_{cp}$ ), os dados estão apresentados em porcentagem. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para as resistências e também estão apresentados a porcentagem de cada resistência em relação a resistência total e os dados de viscosidade do permeado.

Figura 19 - Porcentagem da influência da  $R_{cp}$ ,  $R_m$  e  $R_f$  ao fluxo de massa durante a MF da solução de gelatina induzida magneticamente e do controle.





De um modo geral, na Figura 19 observa-se uma influência da indução magnética da solução sobre as resistências ( $R_f$  e  $R_{cp}$ ). Na Tabela

7 observa-se valores semelhantes para a resistência da membrana ( $R_m$ ) em todas as membranas estudadas, não apresentando diferença entre o controle e a indução magnética.

Analisando os resultados, nos ensaios controle observou-se que a maior parte das resistências ao fluxo é causada pelo *fouling* para as membranas AC020 (69%) e MF045 (58%) e para as membranas MV020 (74%) e AC045 (53%) a maior resistência ao fluxo é causada pela polarização por concentração. Nos ensaios em que a solução foi induzida magneticamente antes da MF, foi observado uma redução (33%) da resistência a polarização por concentração para a membrana MV020 quando utilizado o campo magnético de maior densidade (1,34 T). Com essa mesma densidade de campo magnético, foi observada redução da resistência ao *fouling* para as membranas AC020 (36%) e AC045 (32%). Já para a membrana MF045, essa redução foi de 31 e 14% para os ensaios com IM 0,7 T e IM 1,34 T respectivamente. Para os ensaios em que a solução foi induzida magneticamente, as membranas que apresentaram redução da  $R_f$ , conseqüentemente provoca um aumento da  $R_{cp}$ , isso ocorre devido as características da membrana e interações solução-membrana, dificultando a recuperação da permeabilidade da membrana. Como se trata de um fenômeno reversível, a polarização por concentração pode ser reduzida significativamente com as limpezas física, já o *fouling*, causado pelo bloqueio total dos poros é irreversível.

Tabela 7 - Valores de resistências ao fluxo permeado e porcentagem das resistências (Rm, Rf, Rcp) em relação a resistência total (Rt) obtido através do modelo de resistências em série.

MF	Ensaio	Rt x10 <sup>12</sup> (m <sup>-1</sup> )	Rm x10 <sup>11</sup> (m <sup>-1</sup> )	Rf x10 <sup>11</sup> (m <sup>-1</sup> )	Rcp x10 <sup>12</sup> (m <sup>-1</sup> )	Rm (%)	Rf (%)	Rcp (%)
MV020	Controle	4,8	4,8	7,7	3,5	10	16	74
	IM 0,7 T	7,2	5,9	11	5,6	8	15	77
	IM 1,34 T	7,0	2,8	38	2,8	4	55	41
AC020	Controle	7,6	6,0	53	1,7	8	69	23
	IM 0,7 T	9,3	9,3	40	4,3	10	43	47
	IM 1,34 T	6,5	9,6	21	3,4	15	33	52
AC045	Controle	3,5	0,23	16	1,8	1	46	53
	IM 0,7 T	2,4	0,13	15	0,85	1	63	36
	IM 1,34 T	5,7	0,14	8,2	4,9	1	14	85
MF045	Controle	0,56	0,19	3,2	0,2	5	58	37
	IM 0,7 T	1,4	0,12	4,0	1,0	1	27	72
	IM 1,34 T	0,88	0,11	3,9	0,5	1	44	55

### 3.9 CONCLUSÕES

Esta etapa do trabalho avaliou o processo de MF de soluções de gelatina e o efeito da aplicação de um campo magnético na solução de alimentação como estratégia para redução de incrustação causada pelos solutos na superfície da mesma. Os resultados mostram que existe grande interação entre a solução de gelatina e as membranas de microfiltração, pois apresentam potencial zeta com cargas opostas, o que favorece a adsorção de proteínas na superfície da membrana, assim aumentando a resistência à permeação causada pela incrustação.

As membranas MV020, AC020, AC045 e MF045, nessa ordem, apresentaram menor relação de adsorção de proteínas, isso deve-se ao material da membrana ter caráter hidrofóbico ou devido ao tamanho de poro, sendo que poros mais abertos facilitam a entrada da solução, acarretando em maior possibilidade de ocorrer *fouling*. Por esse motivo, as membranas de maior tamanho de poro 0,45  $\mu\text{m}$  não apresentaram resultados satisfatórios quando a solução foi induzida magneticamente.

As membranas mais promissoras foram as de menor tamanho de poro MV020 e AC020 quando a solução de gelatina foi induzida magneticamente com densidade de fluxo de 0,7 T e 1,34 T, respectivamente. Para a MV020 a indução magnética da solução de gelatina com densidade de fluxo de 0,7 T por 2 h aumentou significativamente o fluxo permeado para MV020 (aumento de 22%) enquanto que para a membrana AC020 o melhor tratamento foi com densidade de fluxo magnético de 1,34 T, em que o aumento do fluxo de permeação de gelatina foi 122% maior quando comparado com o experimento controle. Com isso, ocorre aumento do fluxo permeado e da recuperação da permeabilidade hidráulica após o procedimento de limpeza química.

Vale ressaltar que o campo magnético afeta a interação entre a membrana e a solução, evidenciada por mudanças na viscosidade e potencial zeta. Uma diminuição na resistência à incrustação foi observada quando empregada as densidades de fluxo magnético (0,7 e 1,34 T), enquanto a resistência à polarização da concentração aumentou. Este fato é importante, uma vez que a camada polarizada é um processo reversível e pode ser reduzida significativamente com melhores condições nos processos de limpeza física. Finalmente, o uso do campo magnético como pré-tratamento da solução de gelatina antes da microfiltração mostrou ser uma boa alternativa para a melhoria do desempenho do processo, tornando-se uma favorável alternativa para aumentar o tempo de vida útil da membrana MV020 e AC020.

### 3.10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M.; BENJAKUL, S. Characteristics of gelatin from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*) as influenced by acid pretreatment and extraction time. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 381-388, 2011.

ALMEIDA, F. P. **Análise da qualidade de gelatina obtida de frango e aspectos envolvidos no processo produtivo**. Dissertação, Pós-graduação em engenharia de produção da Universidade nove de Julho (UNINOVE), São Paulo, 121 f, 2012.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. John Wiley & Sons Ltd, p. 545, 2004.

BOURNE, M.C. **Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement**, second ed. Academic Press, San Diego, CA, p. 427, 2002.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical biochemistry**, v. 72, p. 248-54, 1976.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, p. 527, 1998.

DUAN, R.; ZHANG, J.; DU, X.; YAO, X.; KONNO, K. Properties of collagen from skin, scale and bone of carp (*Cyprinus carpio*). **Food Chemistry**, v. 112, p. 702-706, 2009.

FRANCO, P. Q.; SILVA, J.C.; BORGES, J.P. Produção de fibras de hidroxiapatite por electrofiação. **C.Tecn. Mat.**, v. 22, (1-2), p. 57-64, 2010.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P. NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. 1. ed. E-papers Serviços Editoriais, p. 180, 2006.

IRIBERRI, O. N. **Effect of magnetic induction on polymeric membrane ultrafiltration performance**. 2014. 39f. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Engenharia de Alimentos) – Faculdade

de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

KHAYET, M.; GARCIA-PAYO, M. C.; QUSAY, F. A.; KHULBE, K. C.; FENG, C. Y.; MATSSURA, T. Effects of gas gap type on structural morphology and performance of hollow fibers. **Journal of Membrane Science**, v. 311, p. 259-269, 2008.

KOBE, S.; DRAZIC, G.; CEFALAS, A. C.; SARANTOPOULOU, E.; STRAZISAR Nucleation and crystallization of CaCO<sub>3</sub> in applied magnetic fields. **Crystal Engineering**, v. 5 (3-4), p. 243–253, 2002.

LALIA, B. S.; KOCHKODAN, V.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship **Desalination**, v. 326 (Supplement C) p. 77-95, 2013.

LIMA, P. R. **Avaliação da atividade e estabilidade da lisozima da clara de ovo submetida ao tratamento com campo magnético**. Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, 80 f. 2017.

MADSEN, H. E. L. Theory of electrolyte crystallization in magnetic field. **Journal of Crystal Growth**, v. 305 (1), p. 271–277, 2007.

MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). **Food Chemistry**, v. 86, p. 325-333, 2004.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology: Principles and Applications. **Elsevier Science B.V**, p. 731, 1999.

PELLEGRIN, B.; PRULHO, R.; RIVATON, A.; THÉRIAS, S.; GARDETTE, J-L.; GAUDICHET-MAURIN, E.; CAUSSERAND, C. Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 287-296, 2013.

PETRUS, J. C. C.; MENEZES, H. C.; PIRES, A. T. N. Preparação e Caracterização de Membranas Microporosas obtidas a partir de blendas



de PVDF/PMMA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8 (1), p. 67-74, 1998.

PRANDO, L. T. **Influência de campo magnético permanente no desempenho da ultrafiltração de lisozima e em suas propriedades físico-químicas**. Tese de doutorado, Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, 101 f, 2018.

RABE, M.; VERDES, D.; SEEGER, S. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. **Advances in colloid and interface science**, v. 162 (1-2), p. 87–106, 2011.

SADER, M. S.; ALVES, G. G.; LEGEROS, R. Z.; SOARES, G. D. A. Stability of the Magnesium Carbonate Apatite/Anionic Collagen Scaffolds: Effect of the Cross-link Concentration. **Key Engineering Materials**, v. 493-494, p. 844-848, 2012.

SANTOS, A, M. **Desenvolvimento de membranas de poli(éter imida) funcionalizadas para aplicação de hemodiálise**. Dissertação, Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 143 f, 2014.

SHARMA, S. K., MULVANEY, S. J., RIZVI, S. S. H. **Food processing engineering :theory and laboratory experiments**. United States of America: WILEY-INTERSCIENCE, p. 348, 2000.

SILVA, F. L.; ZIN, G.; REZZADORI, K.; LONGO, L. C.; TIGGEMANN, L.; SOARES, L. S.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Changes in the physico-chemical characteristics of a protein solution in the presence of magnetic field and the consequences on the ultrafiltration performance. **Journal of Food Engineering**. v. 242, p. 84-93, 2019.

TIGGEMANN, L.; LIMA, P.; REZZADORI, K.; AREND, G. D.; OLIVEIRA, J. V.; LUCCIO, M. D. Aplicação de campo magnético na ultrafiltração de Lisozima da clara de ovo. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Anais 40537, v. 1, 2016.

TOLEDO, E. J. L.; RAMALHO, T. C.; MAGRIOTIS, Z. M. Influence of magnetic field on physical–chemical properties of the liquid water:

Insights from experimental and theoretical models. **Journal of Molecular Structure**, v. 888 (1-3), p. 409–415, 2008.

TUNG, K-L.; HU, C-C.; LI, C-L.; CHUANG, C-J. Investigating protein crossflow ultrafiltration mechanisms using interfacial phenomena. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**. v. 38 (1-4), p. 303-311, 2007.

TUNG, K-L.; LI, Y-L.; WANG, S.; NANDA, D.; HU, C-C.; LI, C-L.; LAI, J-Y.; HUANG, J. Performance and effects of polymeric membranes on the dead-end microfiltration of protein solution during filtration cycles. **Journal of Membrane Science**. v. 352 (1-2), p. 143-152, 2010.

VARDANEGA, R.; TRES, M. V.; MAZUTTI, M. A.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, V. Effect of magnetic field on the ultrafiltration of bovine serum albumin. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, p. 1087–1093, 2013.

WIDYASARI, R.; RAWDKUEN, S. Extraction and characterization of gelatin from chicken feet by acid and ultrasound assisted extraction. **Food and Applied Bioscience Journal**, v. 2 (1), p. 85-97, 2014.

WIENK, I. M.; MEULEMAN, E. E. B.; ZANDRIE BORNEMAN, ANTHONIE VAN DEN BOOMGAARD, SMOLERS, C. A. Chemical treatment of membranes of a polymer blend: mechanism of the reaction of hypochlorite with poly(vinyl pyrrolidone). **Journal of polymer science. Part A: Polymer chemistry**, v. 33, p. 49-54, 1995.

WU, S-E.; LIN, N-J.; CHOU, C-Y.; HU, C-C.; TUNG, K-L. Biofouling mechanism of polysaccharide-protein-humic acid mixtures on polyvinylidene fluoride microfiltration membranes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. p.1-8, 2017.

XIAO-FENG, P.; BO, D. The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field. **Physica B**. p. 3571-3577, 2008.

ZIN, G. **Estratégias anti-incrustação na microfiltração de emulsões oleosas baseadas na modificação da superfície da membrana e no uso de campo magnético**. Tese de doutorado, Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, 141 f, 2017.

ZIN, G.; PENHA, F. M.; REZZADORI, K.; SILVA, F. L.; GUIZONI, K.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V. O.; DI LUCCIO, M. Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, v. 168, p. 154–159, 2016.



## **4 MODIFICAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PELO MÉTODO “MUSSEL-INSPIRED” PARA APLICAÇÃO NA MICROFILTRAÇÃO DE GELATINA**

Esse capítulo refere-se ao estudo da modificação da superfície de membranas pelo método inspirado na capacidade adesiva de mexilhões (*mussel-inspired*), como alternativa para minimizar as incrustações causadas pelas proteínas durante o processo de microfiltração. Os processos de separação com membranas, particularmente a microfiltração, apresentam-se como uma tecnologia atraente para aplicação na clarificação de gelatina, devido à flexibilidade de operação, alta seletividade e baixo consumo energético. Porém, sua principal desvantagem é o rápido decaimento do fluxo permeado causado pelo acúmulo do soluto na superfície e poros das membranas, chamada incrustação. Dentro deste contexto, o presente trabalho propõe melhorar a propriedade anti-incrustante das membranas, baseado no método *mussel-inspired* (MI). Este método é baseado na codeposição de dopamina (DA) e de composto hidrofílico como o polietilenoimina (PEI). Para isso, diferentes membranas de MF foram modificadas avaliando diferentes concentração de DA/PEI. A seguir está apresentado o trabalho completo, com a descrição dos materiais e métodos utilizados e a avaliação dos resultados obtidos.

### **4.1 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **4.1.1 Membrana**

As membranas utilizadas nas permeações foram membranas planas comerciais de microfiltração, que apresentaram melhor desempenho no fluxo permeado no estudo com campo magnético. As especificações técnicas das membranas fornecidas pelos fabricantes estão apresentadas na Tabela 8. A cada ensaio uma membrana nova foi utilizada.

Tabela 8 - Características das membranas planas comerciais utilizadas nos ensaios experimentos.

Código da membrana	Tamanho do poro ( $\mu\text{m}$ )	Material	Fabricante
MV020	0,20	poli(fluoreto de vinilideno)	Microdyn-Nadir
AC020	0,20	acetato de celulose	Advantec
AC045	0,45	acetato de celulose	Microdyn-Nadir

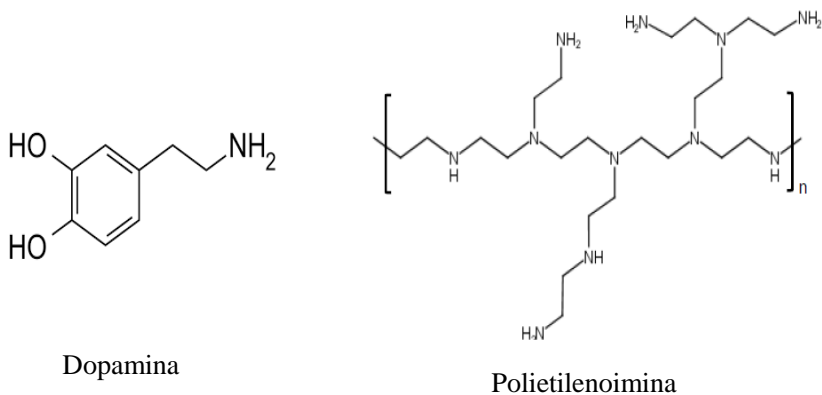
#### 4.1.2 Reagentes e soluções

A gelatina em pó utilizada é proveniente da extração de pele de suínos de uma indústria de Santa Catarina. Apresenta massa molecular entre 100 a 130 kDa e *bloom* 200.

Para a realização dos experimentos, a solução proteica foi determinada a partir de ensaios preliminares dissolvendo a gelatina em pó em água destilada a temperatura de 40 °C, sob agitação mecânica por 30 min, a uma concentração de 1,5% (m/v).

O cloridrato de dopamina (DA), polietilenoimina (PEI, MW=800 Da) e o tris (hidroximetil) aminometano (Tris) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Brasil). A Figura 20 apresenta a estrutura química da dopamina e da polietilenoimina.

Figura 20 - Estrutura química da dopamina e da polietilenoimina.



Fonte: YANG et al., 2015.

### 4.1.3 Aparato experimental

Os ensaios foram conduzidos em sistemas de escoamento tangencial (“*cross flow filtration*”) com reciclo total, que consiste em recircular as correntes de permeado e retido para o tanque de alimentação e assim manter a concentração da alimentação constante.

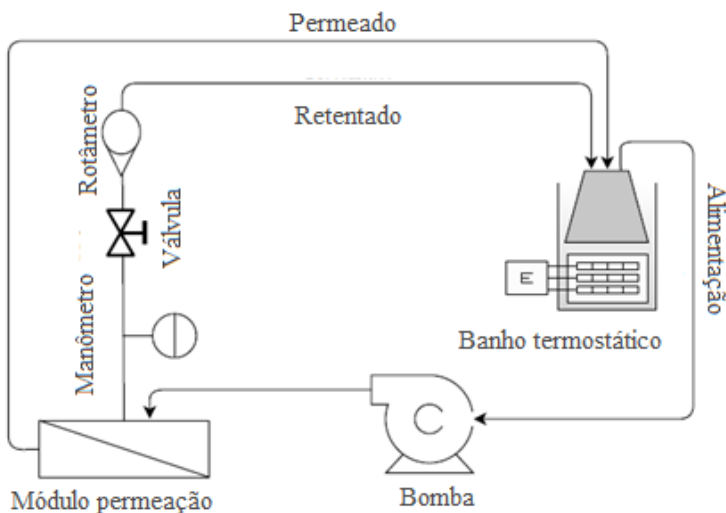
O tanque de alimentação apresentava capacidade de armazenamento de 1 L. Um volume mínimo, em torno de 500 mL, foi necessário para manter durante a operação e evitar a entrada de ar no sistema.

O sistema de bombeamento da solução era composto de uma bomba de deslocamento positivo (Shurflo, modelo 2088-592-094), a qual promovia o bombeamento da solução para o módulo de microfiltração. O acionamento da bomba era feito por meio de um variac monofásico regulador de tensão que possibilitava a variação da vazão pela variação da rotação da bomba (TDGC2 3 kVA, modelo JNG). O aquecimento era externo ao tanque de alimentação, por meio de um banho termostático, com o qual era possível controlar a temperatura desejada (Quimis, modelo Q214).

O ajuste da pressão do sistema era efetuado com uma válvula micrométrica do tipo agulha, com o monitoramento por um manômetro digital (Warne, modelo WMD. 2001) com capacidade de 0 a 5 bar. A vazão foi medida por meio de um rotâmetro (Blaster Controles), capaz de medir a vazão de alimentação entre 0,06 e 3,6 L.min<sup>-1</sup>.

O módulo utilizado foi constituído de aço inoxidável com dimensões de 120 x 90 x 10 mm e área filtrante útil de 25 cm<sup>2</sup>. A Figura 21 apresenta o diagrama esquemático da unidade de bancada utilizada neste estudo.

Figura 21 - Diagrama esquemático da unidade experimental de microfiltração.



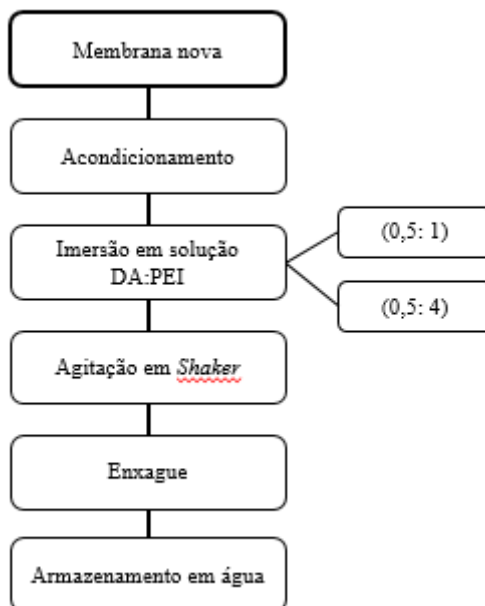
Fonte: O autor.

#### 4.1.4 Modificação das membranas

A modificação da membrana foi realizada utilizando cloridrato de dopamina (DA) ( $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) e duas diferentes concentrações do copolímero polietilenoimina (PEI) ( $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  e  $4 \text{ mg.mL}^{-1}$ ). A DA e o PEI foram dissolvidos em 50 mL de solução tampão de trisaminometano  $50 \text{ mmol.L}^{-1}$  em pH 8,5 e vertida na placa de Petri (adaptado de YANG et al., 2014). As membranas novas foram colocadas em placas Petri (diâmetro de 9,2 cm) e presa na borda com um anel plástico para evitar a flutuação da membrana na superfície do líquido. Em seguida a solução DA/co-polímero foi vertida na placa Petri. A solução contendo a membrana foi agitada por 12 h em agitador orbital (TECNAL TE-420) a 50 rpm e temperatura ambiente ( $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ao completar o tempo de reação desejado, a membrana foi enxaguada com água ultrapura para remover o excesso de solução que não aderiu à superfície e foi armazenada em água ultrapura. Por fim, foram realizados os procedimentos de caracterização e de permeação. A Figura 22 apresenta um sistema esquemático das etapas utilizadas na modificação das membranas.



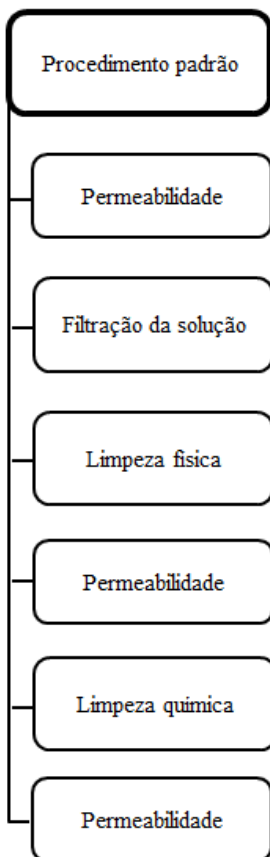
Figura 22 - Esquema de modificação da superfície da membrana pelo método *Mussel-inspired*.



#### 4.1.5 Ensaios de permeação

As permeações utilizando as membranas de microfiltração novas e modificadas seguiram o procedimento padrão ilustrado na Figura 23. Previamente aos experimentos de MF com a solução proteica, foi realizado o condicionamento da membrana conforme o item 3.3.2, após a compactação foi determinada a permeabilidade hidráulica de acordo com o item 3.3.3. Na etapa de filtração da solução proteica, o sistema operou seguindo as condições do item 3.3.4. Os procedimentos de limpeza ocorrem conforme o item 3.3.5. Após cada ensaio de permeação, as membranas foram secas em temperatura ambiente e armazenadas em dessecador para posterior caracterização.

Figura 23 - Resumo dos ensaios de permeação e das condições testadas.



#### 4.2 PARÂMETROS PARA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA E DESEMPENHO DO PROCESSO

Os parâmetros para análise de eficiência e desempenho do processo, bem como a quantificação do fluxo permeado, determinação do coeficiente de retenção e a recuperação da permeabilidade hidráulica estão descritos conforme o item 3.4

### 4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

#### 4.3.1 Quantificação de proteínas

Esta análise foi realizada conforme descrito no item 3.5.3.

### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA

#### 4.4.1 Absorção de água pela membrana

Os ensaios foram realizados imergindo amostras de 1 x 2 cm das membranas controle e das modificadas em água ultrapura por 12 h (WANG et al., 2015). As membranas foram pesadas antes e após a imersão, e a análise foi realizada em triplicata. A capacidade de absorver água foi calculada pela Equação 12:

$$A(\%) = \left( \frac{m_f - m_i}{m_f} \right) \times 100 \quad (12)$$

Sendo: A a absorção de água na membrana [%];  $m_i$  e  $m_f$  as massas da membrana seca e molhada, respectivamente.

#### 4.4.2 Potencial zeta

A fim de determinar a carga superficial as membranas novas e modificadas foram realizadas conforme descrito no item 3.6.1.

#### 4.4.3 Caracterização química superficial

As superfícies das membranas novas e modificadas foram caracterizadas quimicamente conforme descrito no item 3.6.2.

#### 4.4.4 Adsorção de proteína

Esta análise foi realizada conforme descrito no item 3.6.3

#### 4.4.5 Morfologia

A morfologia da superfície das membranas novas e modificadas foram caracterizadas conforme o item 3.6.4.

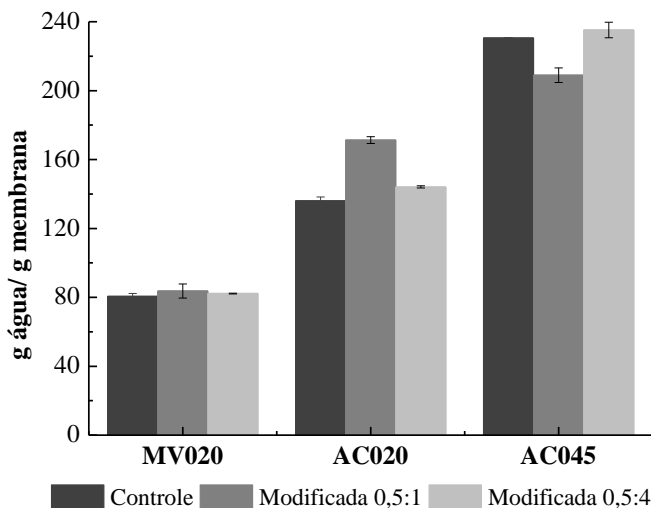
## 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.5.1 Influência da concentração de PEI na modificação de membranas pela codeposição com dopamina (DA)

#### 4.5.1.1 Absorção de água pela membrana

As membranas controle e modificadas foram avaliadas primeiramente pela análise do ângulo de contato, porém elas apresentaram molhabilidade instantânea. Então para verificar esse comportamento foi necessário avaliar a capacidade de hidratação dessas membranas. Sendo assim, os resultados em relação a absorção de água das membranas controle e modificadas com DA/PEI na concentração de 0,5:1 e 0,5:4 ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Absorção de água das membranas controle e modificadas com 0,5:1 e 0,5:4  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de DA:PEI e 12 h de tempo de deposição.



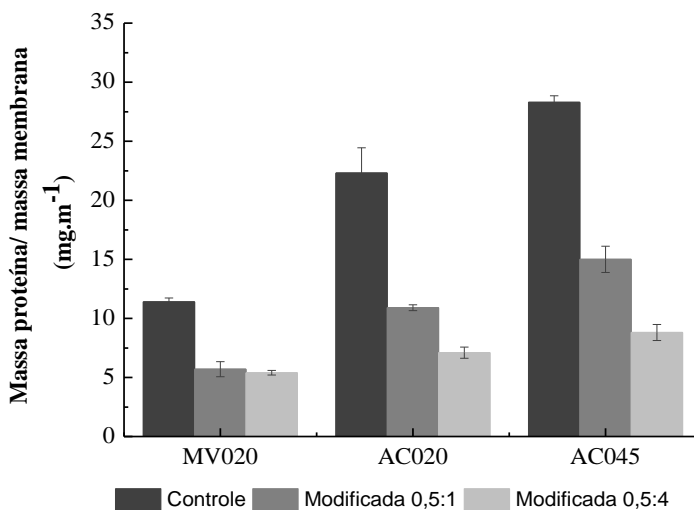
Ao comparar as membranas modificadas com as membranas controle, de um modo geral, causaram poucas mudanças na absorção de água. De acordo com Yang et al. (2014a), a melhora da hidrofiliabilidade dos revestimentos é causada pela quantidade de grupos amina presentes na PEI, o que irá melhorar a reação de reticulação entre a PDA e o PEI.

Esse comportamento é possível observar para a membrana AC020 modificada com 0,5:1  $\text{mg.mL}^{-1}$  com um ganho de massa de 26% em relação a controle. Nas outras membranas o comportamento entre a membrana controle e a modificada com DA/PEI foi semelhante, havendo pouca absorção de água à superfície.

#### 4.5.1.2 Adsorção

A massa de solução de gelatina adsorvida na superfície das membranas controle e modificada, após 18 h de imersão na solução proteica, está apresentada na Figura 25.

Figura 25 - Massa de gelatina depositada na superfície das membranas MV020, AC020, AC045 controle e modificadas com DA/PEI na concentração 0,5:1 e 0,5:4 ( $\text{mg.mL}^{-1}$ ).



Ao contrário da absorção de água, todas as membranas modificadas adsorveram uma quantidade menor de proteína em comparação com a membrana controle.

Sendo assim, pode-se dizer que, as membranas MV020, AC020 e AC045 modificadas com 0,5:4  $\text{mg.mL}^{-1}$  de DA/PEI, foram as que apresentaram maior redução de massa adsorvida pela membrana, com 53, 68 e 69%, respectivamente. Já as membranas modificadas com 0,5:1

mg.mL<sup>-1</sup> de DA/PEI apresentaram uma queda da massa adsorvida, em relação às membranas controle, de 50, 51 e 47%.

Os resultados dessa análise corroboram com a ideia de que a codeposição de PDA/PEI sobre a superfície da membrana aumenta a quantidade de grupamentos hidrofílicos disponíveis favorecendo a interação da água com a superfície da membrana e aumentando sua resistência a adsorção de compostos hidrofóbicos, sugerindo que houve a formação de uma camada de água na superfície da membrana, que dificultou a incrustação pela proteína.

Ao comparar as membranas modificadas com as membranas controle, observa-se que as membranas de acetato de celulose modificadas pela codeposição DA/PEI, especialmente as modificadas com 0,5:4 mg.mL<sup>-1</sup>, apresentaram menor adsorção de proteínas pela membrana. Segundo Yang e colaboradores (2016) essa queda na adsorção pode estar correlacionada com o aumento da hidrofiliicidade das membranas com a deposição de maior quantidade de PEI utilizado (4 mg.mL<sup>-1</sup>).

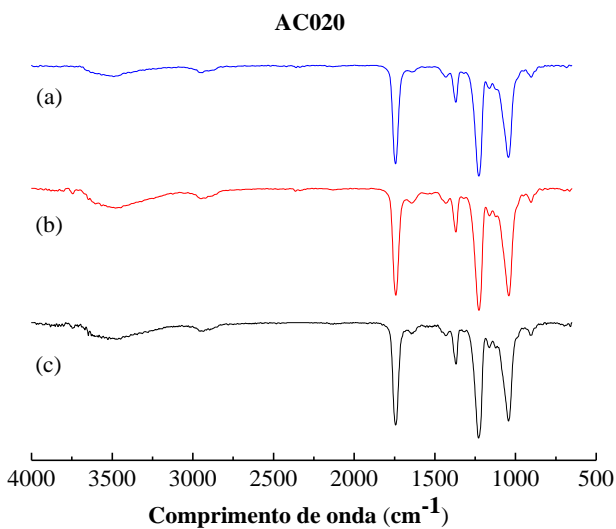
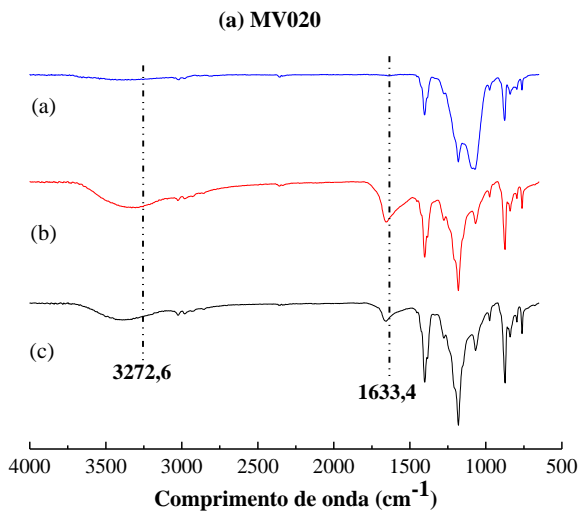
#### 4.5.1.3 Caracterização química da superfície das membranas

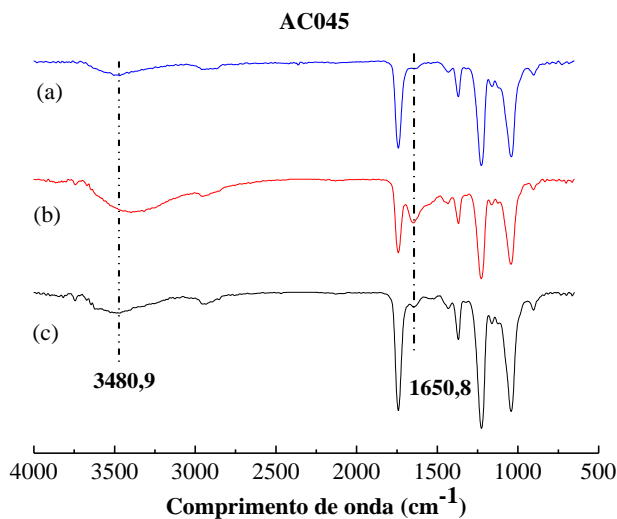
Na Figura 26 estão apresentados os espectros de infravermelho para as membranas MV020, AC020, AC045 controle e para as membranas submetidas ao processo de modificação com diferentes razões mássicas de solução DA/PEI (0,5:1 e 0,5:4 mg.mL<sup>-1</sup>) por 12 h. Em todas as membranas, ao se comparar a membrana controle com a amostra modificada com solução DA/PEI foi possível observar uma nova banda de absorção no intervalo de 3000 a 3600 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída às vibrações de alongamento dos grupos NH e OH, devido à deposição de PDA (HE et al., 2017; XU et al., 2016; CHENG et al., 2012, YANG et al., 2014b).

Outra banda de absorção foi observada nas membranas modificadas na região de 1600 cm<sup>-1</sup> nas três membranas em estudo. Essa região é geralmente atribuída, segundo Yang e colaboradores (2014a), às vibrações C=C do anel aromático da PDA e a vibrações de alongamento de N-H presente no PEI, além de ligações C=N entre o grupo catecol e amina.

Alguns autores (GUAN et al., 2017; LV et al., 2015; XU et al., 2016; YANG et al., 2016) enfatizam que a presença de C=N indica a reação de base de Schiff entre o grupo carbonila do catecol e amina primária do PEI, confirmando assim, que a incorporação de PDA/PEI na superfície das membranas foi realizada com sucesso.

Figura 26 - Espectros de infravermelho para as membranas MV020, AC020, AC045, sendo (a) membrana controle, (b) modificadas com DA/PEI 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup> e (c) modificada com DA/PEI 0,5:4 mg.mL<sup>-1</sup>.



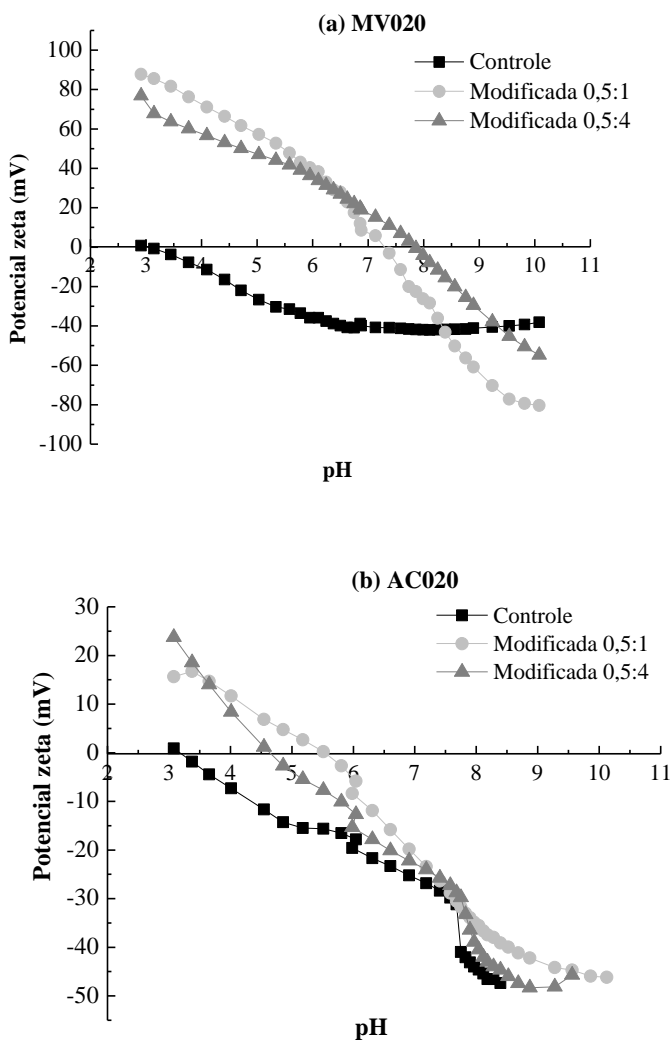


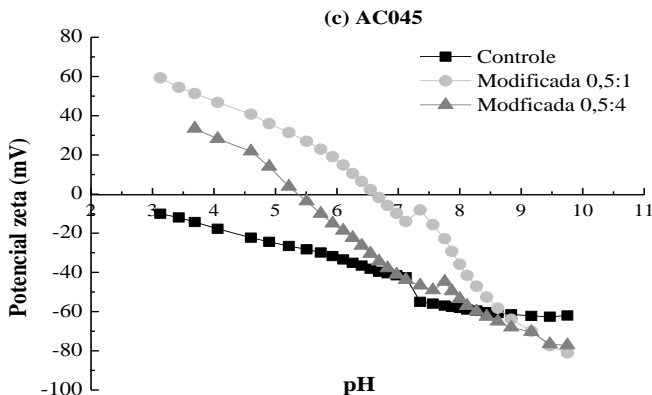
#### 4.5.1.4 Potencial zeta

O potencial zeta da superfície das membranas modificadas foi medido em uma faixa de pH em torno de 3 a 9. A Figura 27 apresenta o potencial zeta da membrana controle e o efeito causado pela modificação da superfície com diferentes concentrações de DA/PEI. Avaliar as cargas da superfície das membranas tem se tornado um propósito nos processos de separação com membrana, pois os efeitos dielétricos podem ajudar a elucidar as causas de rejeição e incrustação de solutos (THOMAS et al., 2017; ZIN et al., 2016). O ponto de carga zero (PCZ) é um dos indicadores dos grupos funcionais presentes na superfície. O aumento no PCZ e no potencial zeta da membrana modificada indica a presença de grupos amina em sua superfície (LUXBACHER, 2014).



Figura 27 - Potencial zeta das membranas controle e modificada por 12 horas com diferentes razões mássicas de DA/PEI (0,5:1 e 0,5:4 mg.mL<sup>-1</sup>).





Ao longo do intervalo do pH testado, a superfície das membranas controle MV020, AC020 e AC045 foram carregadas com predominância negativa, apresentando ponto de carga zero em torno de pH 3. Em pH 8,5 (utilizado na etapa de modificação da membrana), o potencial zeta é negativo, o que facilita a codeposição de DA e PEI. Após a deposição, o ponto de carga zero é aumentado para todas as membranas. Para a membrana MV020 modificada com DA/PEI 0,5:1 e 0,5:4 ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) o potencial zeta foi deslocado para pH 7 e 8 respectivamente. Para a membrana AC020 esse deslocamento ocorreu para o pH 5,5 quando modificou com 0,5:1  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (DA/PEI) e pH 4,5 para 0,5:4  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (DA/PEI). Para a membrana AC045 o deslocamento ocorreu para pH 6,2 e pH 5,2 com modificação com 0,5:1 e 0,5:4  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (DA/PEI), respectivamente.

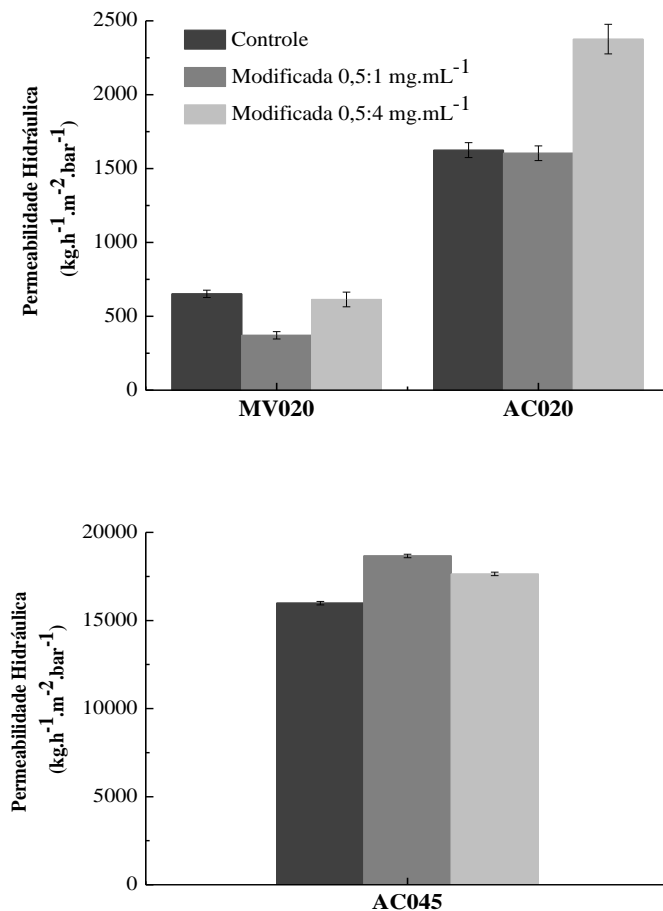
Outros autores também observaram o aumento do potencial zeta de membranas recobertas com DA/PEI, atribuídos a uma redução das cargas negativas devido às reações entre o grupo amina e o grupo aldeído, por meio de mecanismos de base de Schiff (LV et al., 2015).

Sendo assim, a codeposição com DA/PEI das membranas modificadas favoreceu o deslocamento do potencial zeta das membranas, tornando a superfície com cargas mais positivas. Com isso, ocorre maior repulsão eletrostática, uma vez que a solução de gelatina também apresenta cargas positivas, confirmando assim os resultados de adsorção. Isso pode ser atribuído ao comportamento do grupo ácido carboxílico presente na cadeia polimérica de DA/PEI, uma vez que este grupo é carregado negativamente (NGUYEN; AZARI; ZOU, 2013).

#### 4.5.1.5 Permeabilidade hidráulica inicial

Para verificar a influência dos diferentes parâmetros de modificação avaliou-se a permeabilidade hidráulica de cada membrana, os resultados estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 - Permeabilidade hidráulica inicial da membrana controle e das membranas modificadas, utilizando diferentes concentrações de DA:PEI, após 12 h de imersão.



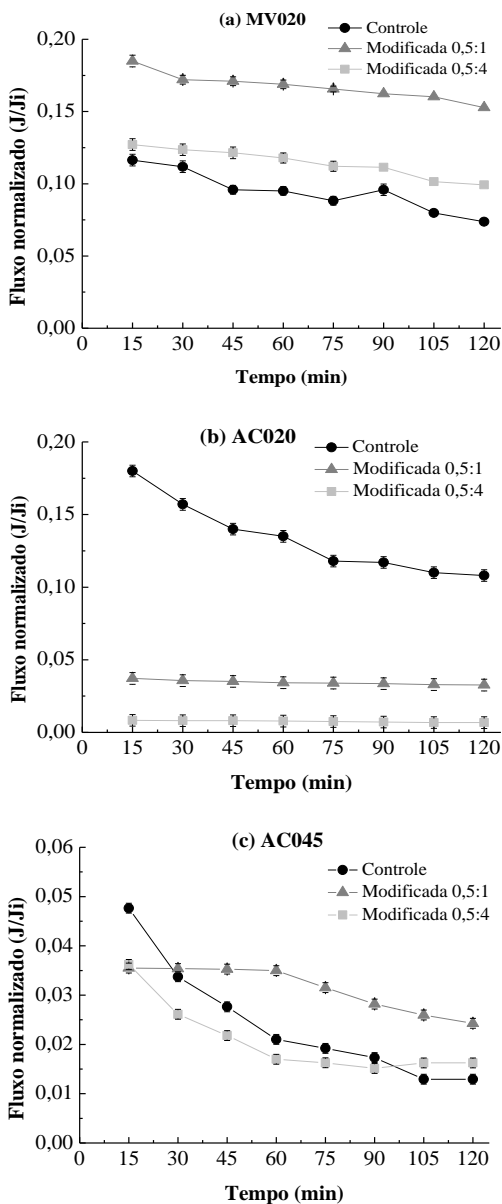
Como esperado, as membranas de acetato de celulose apresentaram maiores permeabilidade, uma vez que esse material tem caráter mais hidrofílico que a membrana de PVDF. Nota-se que a modificação com PDA/PEI levou a um aumento da permeabilidade hidráulica inicial, principalmente para a membrana AC045, na qual pode ter ocorrido um revestimento dos poros da membrana, aumentando a interação com a água e assim levando ao aumento do fluxo de água e diminuindo a retenção da solução de gelatina.

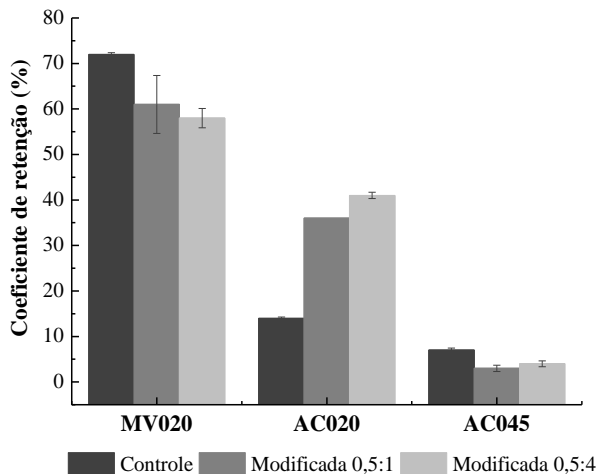
#### 4.5.1.6 Ensaio de permeação com solução de gelatina

Com o propósito de avaliar a propriedade anti-incrustante das membranas modificadas com DA/PEI, através do desempenho do processo de filtração, a Figura 29 apresenta os resultados de permeação e retenção da solução de gelatina.

As membranas MV020 e AC045 modificadas com 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup> DA/PEI foram as que apresentaram respectivamente aumento de 106% e 87% no fluxo permeado após 2 h de filtração quando comparado com a membrana controle. O aumento de fluxo permeado ocorre devido à menor interação entre a gelatina e a membrana, que pode ser percebido nos ensaios de adsorção e na medida do potencial zeta. A solução de gelatina em pH 5,4 e a membrana apresentam potencial zeta positivo, acarretando uma menor interação entre ambas e obtendo um menor coeficiente de retenção nas membranas modificadas quando comparadas com a controle. Portanto, para a membrana AC020 modificada, o resultado de fluxo permeado diminuiu, o que corrobora com resultados apresentados de potencial zeta, pois a modificação deslocou o ponto de carga zero para o pH nativo da gelatina (pH 5,4), possibilitando um aglomerado maior de solução na superfície da membrana.

Figura 29 - Fluxo permeado e retenção da solução de gelatina (1,5%) em relação ao desempenho das membranas modificadas com DA/PEI (a) MV020, (b) AC020 e (c) AC045.





A membrana MV020 foi a que apresentou resultados mais promissores, pois a membrana é mais hidrofóbica que as demais devido ao material PVDF, porém com a modificação foi possível obter maior fluxo permeado em relação a controle, devido ao caráter hidrofílico que a modificação proporcionou a superfície da membrana, favorecendo a diminuição do coeficiente de retenção das membranas modificadas que foi menor de acordo com a quantidade de PEI (0,5:1 e 0,5:4 mg.mL<sup>-1</sup>) depositada na superfície da membrana. De acordo com Shi et al. (2016), que avaliou a incrustação causada por BSA em membranas de MF de PVDF modificadas com PDA/PEI, pode-se observar que as membranas que tinham maior quantidade de PEI adsorveram menos BSA devido à sua maior hidrofiliçidade, sugerindo que houve a formação de uma camada de água na superfície da membrana, que dificultou a incrustação pela proteína.

A membrana AC045 foi a que apresentou menor retenção, fator esse já esperado, uma vez que é a membrana que tem o maior tamanho de poro, e devido ao material da membrana acetato de celulose apresentar caráter hidrofílico, possibilidade permear maior solução de gelatina. Em contrapartida, no interior dos poros pode ocorrer acúmulo de solução, levando a menores fluxo permeado. A modificação com DA/PEI também favorece o aumento do fluxo permeado e a menor retenção de solução de gelatina.

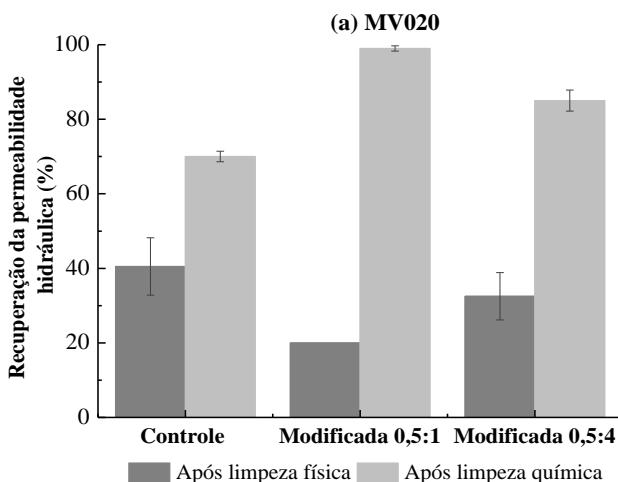
Estudos comprovam que as membranas modificadas por PDA ou por codeposição com outros polímeros adsorveram quantidades menores de proteína (AZARI; ZOU, 2012; JIANG et al., 2013; LI et al., 2014).

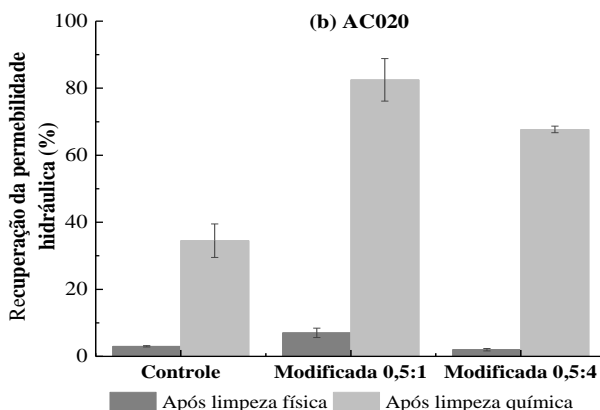
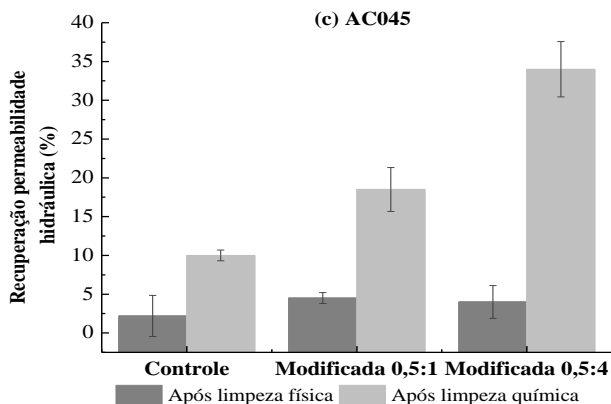
Estes resultados provam que a modificação da superfície das membranas de MF através da codeposição de DA/PEI melhora sua resistência a adsorção de proteínas e apresenta uma leve melhora na eficiência do processo de filtração de soluções proteicas.

#### 4.5.1.7 Recuperação do fluxo permeado da membrana após a microfiltração da solução de gelatina

Para avaliar o efeito da modificação da superfície da membrana na recuperação da permeabilidade após a microfiltração de solução de gelatina, foram medidas as permeabilidades após os procedimentos de limpeza física e química da membrana. Os valores da recuperação da permeabilidade para a membrana controle e as modificadas estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Recuperação da permeabilidade da membrana controle e com modificação de DA:PEI, após a MF de solução de gelatina seguida de limpeza física e química, sendo (a) MV020, (b) AC020, (C)AC045.





De acordo com a Figura 30, fica evidente o aumento da recuperação da permeabilidade que a modificação da superfície proporciona ao processo, além de que a maior recuperação da permeabilidade ocorreu após a limpeza química para todas as membranas.

As membranas modificadas em soluções DA/PEI de concentrações 0,5:1 e 0,5:4  $\text{mg.mL}^{-1}$  apresentaram um aumento de 28 e 15% em comparação com a controle para a membrana MV020, 48 e 33% para a membrana AC020 e 8,5 e 24% para a membrana AC045. Esse comportamento se deve provavelmente à presença da PEI que apresenta características hidrofílicas e corrobora com os resultados de adsorção, além do mais a incrustação foi menos severa nas membranas modificadas.



Cabe salientar também que, ao aumentar o tamanho de poro da membrana a recuperação da permeabilidade hidráulica aumentou significativamente o que diminui também a retenção das proteínas, resultado satisfatório visando uma possível aplicação na indústria. Em contrapartida o fluxo permeado diminui em relação as outras membranas.

Segundo Yang et al. (2014a) os agregados de PDA tendem a se depositar sobre a superfície da membrana e quando a reação ocorre junto com o PEI, este tende a desarranjar os agregados de PDA permitindo que a camada reticulada PDA/PEI se difunda e seja absorvida nos poros, refletindo no aumento da recuperação da permeabilidade hidráulica.

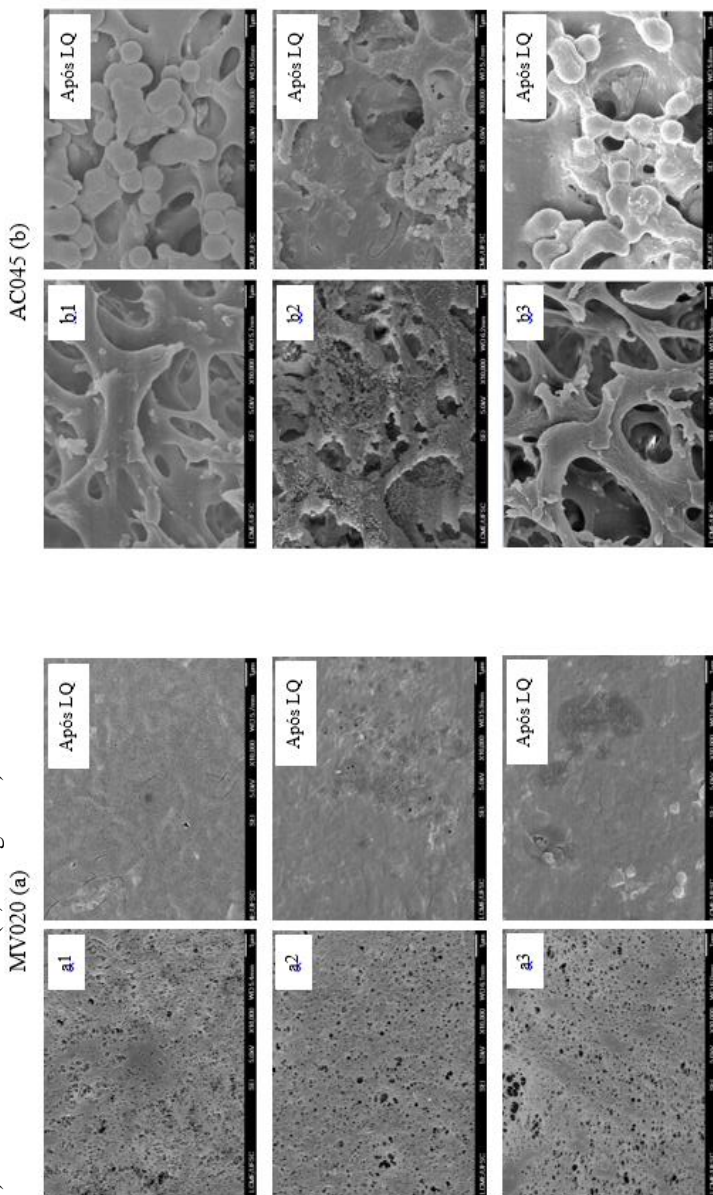
#### 4.5.1.8 Morfologia e estrutura química da superfície da membrana

De acordo com os resultados mais promissores dos parâmetros de eficiência e desempenho do processo, as membranas que mais se destacaram foram MV020 e AC045. Assim, a morfologia da superfície da membrana antes e após as modificações foram avaliadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na Figura 31.

A superfície da membrana nova (a) e (b) apresentam poros visíveis, que também é observado após as modificações com DA/PEI, isso mostra que a deposição não forma agregados polímeros na superfície da membrana, tornando as membranas mais homogêneas. A ausência de agregados de PDA/PEI também, foi observado por alguns autores (YANG et al., 2014a; YANG et al., 2016) o qual afirmam que a incorporação do PEI com a DA elimina as interações não covalentes entre agregados de PDA por meio da reticulação entre os grupos catecol e amina.

As imagens das membranas modificadas confirmam os resultados anteriores de recuperação da permeabilidade hidráulica, pois na MV020 modificada com 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup> foi possível observar que após o procedimento de limpeza química, existência de poros na superfície da membrana o que comprova o aumento da permeabilidade hidráulica da membrana. Para a membrana AC045, as imagens comprovam que mesmo a modificação com DA/PEI na concentração de 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup> tenha favorecido o aumento de fluxo permeado e a menor retenção, o procedimento de limpeza química não foi eficiente, uma vez que, ainda existem aglomerados na superfície da membrana, resultado este que comprova a pouca recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana.

Figura 31 - Imagens de FEG da superfície das membranas MV020 (a) e AC045 (b), controle, modificadas DA/PEI e após a limpeza química, respectivamente. (a1) e (b1) representam a membrana nova, (a2) e (b2) a membrana modificada ( $0,5; 1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) e (a3) e (b3) membrana modificada ( $0,5; 4 \text{ mg mL}^{-1}$ ).



## 4.6 CONCLUSÕES

Este estudo abordou a modificação da superfície das membranas (MV020, AC020 e AC045) baseado no método “*mussel-inspired*”, empregando polímeros hidrofílicos como DA e PEI, e avaliação do seu desempenho na microfiltração de soluções de gelatina.

Os resultados mostram que a concentração de DA e PEI utilizada na solução de reação está diretamente ligado a melhora da membrana no desempenho do processo de filtração, ou seja, uma alternativa para minimizar as incrustações ocasionadas pela adesão das proteínas.

As membranas que apresentaram resultados mais promissores foram MV020 e AC045 quando modificadas com DA/PEI na concentração de 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup>. Essa estratégia de modificação da superfície da membrana com DA/PEI favoreceu uma mudança no potencial zeta da membrana, diminuindo a interação membrana/solução. Com isso, foi possível observar um aumento no fluxo permeado no ensaio de filtração de solução de gelatina, na recuperação de fluxo após o procedimento de limpeza química, e conseqüentemente uma menor adsorção de proteínas pela membrana.

Em contrapartida, a membrana AC020 não apresentou resultados satisfatórios, pois a modificação da membrana deslocou o ponto isoelétrico para pH 5,4. Sendo este o pH nativo da solução de gelatina, logo há uma grande interação entre a membrana e a solução, ocorrendo então a formação do *fouling*.

Por fim, os resultados mostram que a concentração de DA e PEI utilizada na solução de reação está diretamente ligada ao desempenho da membrana durante o processo de microfiltração, sendo esta uma estratégia promissora para reduzir a incrustação.

## 4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZARI, S.; ZOU, L. Using zwitterionic amino acid l-DOPA to modify the surface of thin film composite polyamide reverse osmosis membranes to increase their fouling resistance. **Journal of Membrane Science**, v.401–402, p.68–75, 2012.

CHENG, C.; LI, S.; ZHAO, W.; WEI, Q.; NIE, S.; SUN, S.; ZHAO, C. The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone

ultrafiltration membranes with mussel-inspired polydopamine coatings. **Journal of Membrane Science**, v.417–418, p.228–236, 2012.

GUAN, N.; CHEW, P.; ZHAO, S.; MALDE, C.; WANG, R. Superoleophobic surface modification for robust membrane distillation performance. **Journal of Membrane Science**, v.541, p.162–173, 2017.

JIANG, J.; ZHU, L.; ZHU, L.; ZHANG, H.; ZHU, B.; XU, Y. Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(N-vinyl pyrrolidone). **ACS Applied Materials and Interfaces**, v.5 (24), p.12895–12904, 2013.

LI, F.; MENG, J.; YE, J.; YANG, BO.; TIAN, Q.; DENG, C. Surface modification of PES ultra filtration membrane by polydopamine coating and poly ( ethylene glycol ) grafting: Morphology, stability, and anti-fouling. **Desalination**. v.344, p.422–430, 2014.

LUXBACHER, T. *The ZETA Guide*. 2014.

LV, Y.; YANG, H.; LIANG, H.; WAN, L.; XU, Z. Nano filtration membranes via co-deposition of polydopamine / polyethylenimine followed by cross-linking. **Journal of Membrane Science**, v.476, p.50–58, 2015.

NGUYEN, A.; AZARI, S.; ZOU, L. Coating zwitterionic amino acid l-DOPA to increase fouling resistance of forward osmosis membrane. **Desalination**, v.312, p.82–87, 2013.

SHI, H.; XUE, L.; GAO, A.; FU, Y.; ZHOU, Q.; ZHU, L. Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine. **Journal of Membrane Science**, v.498, p.39–47, 2016.

THOMAS, T. E.; AANI, S. A.; OATLEY-RADCLIFFE, D. L.; WILLIAMS, P. M.; HILAL, N. Laser Doppler Electrophoresis and electro-osmotic flow mapping: A novel methodology for the determination of membrane surface zeta potential. **Journal of Membrane Science**, v.523, p.524–532, 2017.

WANG, Z.; LAU, C.; ZHANG, N.; BAI, Y.; SHAO, L. for harsh water treatment. **Journal of 80 Materials Chemistry A: Materials for energy and sustainability**, v.3, p.2650–2657, 2015.

XU, Y. C.; WANG, Z.X.; CHENG, X. Q.; XIAO, Y. C.; SHAO, L. Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v.303, p.555–564, 2016.

YANG, H. C.; WU, M. B.; LI, Y. J.; CHEN, Y. F.; WAN, L. S.; XU, Z. K. Effects of polyethyleneimine molecular weight and proportion on the membrane hydrophilization by codepositing with dopamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v.133 (32), p.1–10, 2016.

YANG, H.-C.; LIAO, K.-J.; HUANG, H.; WU, Q.-Y.; WAN, L.-S.; XU, Z.-K. Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2 (26), p.10225, 2014a.

YANG, H.-C.; XU, W.; DU, Y.; WU, J.; XU, Z.-K. Composite free-standing films of polydopamine/polyethyleneimine grown at the air/water interface. **RSC Adv.**, v.4 (85), p.45415–45418, 2014b.

ZIN, G.; PENHA, F. M.; REZZADORI, K.; SILVA, F. L.; GUIZONI, K.; PETRUS, J. C. C.; OLIVEIRA, J. V.; DI LUCCIO, M. Fouling control in ultrafiltration of bovine serum albumin and milk by the use of permanent magnetic field. **Journal of Food Engineering**, v.168, p.154–159, 2016.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A modificação da superfície da membrana pelo método inspirado na capacidade adesiva de mexilhões e a aplicação do campo magnético na solução de alimentação mostrou resultados promissores para a diminuição da incrustação nas membranas. Os resultados mostraram de modo geral que o material da membrana, bem como o tamanho médio de poros influenciaram nos resultados, como também a razão mássica de DA e PEI utilizadas na solução de reação e a densidade do fluxo magnético.

O pré-tratamento da solução de gelatina em campo magnético de 0,7 T por 2 h apresentou melhor desempenho, pois quando a solução foi induzida magneticamente houve a diminuição mais lenta da eficiência do processo quando comparado aos resultados sem a exposição da solução ao campo magnético. O material da membrana influencia bastante nos resultados, uma vez que membranas com caráter mais hidrofóbico (MV020) apresentaram um resultado mais favorável com o campo magnético de 0,7 T, resultando em menor adsorção da solução de gelatina na membrana, maior fluxo permeado, uma queda significativa de retenção de proteínas e uma melhor recuperação da permeabilidade hidráulica. Para a membrana com material hidrofílico, como a AC020, a aplicação do campo magnético de 1,34 T levou a resultados mais expressivos em relação ao aumento do fluxo permeado.

A modificação da membrana com DA/PEI na concentração de 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup> favoreceu a minimização da interação entre membrana e o soluto. Em comparação com a membrana controle (sem modificação), a membrana modificada apresentou menor adsorção de gelatina, logo, melhor desempenho do fluxo permeado e menor retenção de solução de gelatina. Ainda maiores valores de permeabilidade hidráulica após o procedimento de limpeza química foram obtidos. As membranas MV020 e AC045 modificadas por 12 h de imersão na solução de DA/PEI na concentração de 0,5:1 mg.mL<sup>-1</sup> resultaram em um melhor desempenho perante as permeações de soluções de gelatina.

Em resumo, para a modificação de membranas há que se levar em conta o material da membrana e o tamanho de poro, e as técnicas de modificação baseada em dopamina e de indução magnética da alimentação podem ser considerados promissoras, visando aplicação industrial, uma vez que se obteve aumento no fluxo permeado e na redução dos fenômenos de incrustação.





## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as soluções de gelatina antes e após as permeações nas membranas, bem como análise de cor, pH, viscosidade.
- Avaliar o desempenho do sistema utilizando outras soluções e membranas de MF com maior tamanho de poro.
- Avaliar a duração do efeito da indução magnética e assim estudar métodos para ampliar esse efeito magnético.
- Modificar membranas de MF com diferentes polímeros-base pelo método *mussel-inspired*.