



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

**EFEITO DE CAMPO MAGNÉTICO NO DESEMPENHO DA
ULTRAFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES PROTEICAS
UTILIZANDO MEMBRANA POLIMÉRICA**

Guilherme Zin

**Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio
Co-Orientadores: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira**

**Florianópolis – SC
2014**

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

**EFEITO DE CAMPO MAGNÉTICO NO DESEMPENHO DA
ULTRAFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES PROTEICAS
UTILIZANDO MEMBRANA POLIMÉRICA**

Projeto de dissertação apresentado 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 Mestre em Engenharia de Alimentos.

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Di Luccio

Coorientadores: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus e Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

GUILHERME ZIN

**Florianópolis – SC
2014**

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

Zin, Guilherme

Efeito de Campo Magnético no Desempenho da Ultrafiltração de Soluções Proteicas Utilizando Membrana Polimérica / Guilherme Zin / orientador, Marco Di Luccio – Florianópolis, SC, 2014.

98p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. ultrafiltração. 3. polarização por concentração. 4. incrustação. 5. campo magnético. Di Luccio, Marco, I. Universidade Federal de Santa Catarina. II. Programa de Pós-Graduação Engenharia de Alimentos. III. Título.

GUILHERME ZIN

**EFEITO DE CAMPO MAGNÉTICO NO DESEMPENHO DA
ULTRAFILTRAÇÃO DE SOLUÇÕES PROTEICAS
UTILIZANDO MEMBRANA POLIMÉRICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre” em Engenharia de Alimentos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de maio de 2014.

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Orientador

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Coorientador

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi, PGEAL/UFSC

Prof. Dr. Jader Riso Barbosa Junior, POSMEC/UFSC

Prof. Dr. Pedro Henrique H. de Araujo, POSENQ/UFSC

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois nenhum obstáculo é grande quando confiamos Nele.

Aos meus pais Jacir e Rosangela, por nunca terem medido esforços para que eu alcançasse meus objetivos e pelo incentivo ao meu ingresso ao mestrado, ao meu irmão Cesare, minha cunhada Daniela, e meu afilhado Davi, que sempre estiveram ao meu lado torcendo pelas minhas conquistas.

A minha namorada Alessandra, por ter dado carinho e atenção em um dos momentos mais importantes na realização do trabalho...Te Amo!

A toda minha família de Florianópolis, em especial a minha avó Iracema e meus tios Pedro e Rute, pelo carinho e cuidado incondicionais, especialmente nestes dois últimos anos.

Ao meu Orientador Marco, pela amizade, incentivo e dedicação para a conclusão do trabalho, e por ser um exemplo de profissional que seguirei durante minha caminhada.

Aos meus Coorientadores Vladimir e Petrus, por sempre estarem disponíveis e pelo conhecimento e ajuda oferecidos para a realização do trabalho.

A família LABSEM, pela ajuda e pelo laço de amizade criado durante este ano, em especial aos meus colegas Vanessa, Frederico, Katia e Silvia, os quais tornaram meus dias de trabalho mais divertidos e agradáveis. As minhas IC's Karina e Mariana, pelo comprometimento na realização dos experimentos.

A todos os amigos da Pós, pelos momentos legais e divertidos que passamos juntos.

A todos aqueles que acreditaram no meu potencial, e que de alguma forma contribuíram ou simplesmente confiaram em mim.

o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

*"Unfortunately, there is no such membrane which can separate
happiness and sorrow of our life".*

T. Matsuura

RESUMO

Os processos de separação por membranas são largamente empregados na indústria de alimentos devido a sua seletividade e fácil escalonamento. Suas aplicações envolvem desde concentração e purificações de bioprodutos, até os tratamentos de efluentes. Um dos problemas enfrentados por esta técnica é a redução da permeabilidade causada pela polarização por concentração e incrustação da membrana. Dentro deste contexto, o presente trabalho avaliou a aplicação de 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 em um módulo tangencial, com soluções modelos constituídas de albumina do soro bovino (ASB), leite e soro do leite, na ausência e presença dos sais cloreto de sódio (NaCl), sulfato de amônio((NH₄)₂SO₄) e cloreto de cálcio (CaCl₂) em diferentes pH (4,0; 6,5 e 8,0). A alimentação foi permeada em membranas de UF confeccionadas de polietersulfona hidrofílica com massa molar de corte de 50 kDa, na ausência (SC) e presença (CC) de um campo magnético de 0,7 T, perpendicular à superfície da membrana. O efeito da indução magnética (IM) das soluções também foi estudado pela circulação da solução através de um campo de mesma intensidade durante 2 h. Após a compactação e a determinação da permeabilidade da membrana nova com água ultrapura, foram realizadas as permeações das soluções proteicas. Após cada ensaio de UF foram realizadas a limpeza física e química para avaliar a recuperação da permeabilidade da membrana. Observou-se que a adição dos sais à solução causou a diminuição do fluxo de permeado. O pH da solução influenciou no desempenho das membranas, sendo que quanto mais perto do ponto isoelétrico (pI) da solução de ASB (4,7), ocorria uma maior incrustação da membrana, com isso, uma menor recuperação do fluxo de permeado e permeabilidade. A presença do campo magnético (CC) e o efeito de indução magnética (IM) da solução mostraram-se eficientes no aumento de fluxo de permeado e na recuperação da permeabilidade, diminuindo os efeitos da incrustação da membrana, com exceção para os experimentos realizados com soro de leite. A retenção das proteínas pela membrana manteve-se praticamente constante tanto na presença do campo magnético quanto nos ensaios nos quais foi avaliado o efeito da indução magnética em todos os experimentos, exceto quando a alimentação consistiu do soro de leite com adição de NaCl, na qual observou-se um aumento comparado à permeação do soro de leite sem

sal. A aplicação do campo magnético na UF de soluções proteicas provou ser uma alternativa atrativa para melhoria do desempenho do processo.

Palavras-chave: ultrafiltração, polarização por concentração, incrustação, campo magnético, soro de leite, albumina de soro bovino

ABSTRACT

Membrane separation processes are widely used in the food industry due to their selectivity and easy scale-up. Their applications involve from concentration and purification of bioproducts to wastewater treatment. One of the problems with this technique is the permeability reduction caused by concentration polarization and fouling of membrane. In this context, the present study evaluated the application of magnetic field in the ultrafiltration process (UF) of protein solutions as an alternative to improve the performance and recovery of permeability after UF. The permeation tests were performed in a tangential module with model solutions consisting of bovine serum albumin (BSA), milk and whey, in the absence and presence of the salts sodium chloride (NaCl), ammonium sulfate ((NH₄)₂SO₄) and calcium chloride (CaCl₂) at different pH (4.0, 6.5 and 8.0). The feed was permeated through UF membranes made of hydrophilic polyethersulfone with 50 kDa molecular weight cut off (MWCO) in the absence (SC) and presence (CC) of 0.7 T magnetic field perpendicular to the membrane surface. The magnetic induction (IM) effect of solutions was also investigated by circulating the solution in a same intensity of field for 2 h. After compaction and determination of permeability of new membrane with ultrapure water, were performed permeations of protein solutions. After each UF run, physical and chemical cleaning were performed to evaluate the recovery of permeability membrane. It was observed that the addition of salts in the solution caused the decrease of the permeate flux. The pH of solution affect the membranes performance. When the pH of solution was close to the isoelectric point (pI) of BSA solution (4.7) higher membrane fouling occurred, thus, a lower recovery of permeate flow and permeability. The presence of the magnetic field (MF) and the magnetic induction (IM) effect of the solution were effective in increasing permeate flow and recovery of permeability, reducing the fouling effects in the membrane, except for the experiments performed with whey. The protein retention by the membrane remained almost constant in all experiments in the presence of magnetic field and in the assays where the of magnetic induction effect was assessed, except when the feed consisted of whey with the addition of NaCl, in which an increase compared to the permeation of unsalted whey was observed. The magnetic field application in UF of protein solutions proved to be an attractive alternative to improve the process performance.

Keywords: ultrafiltration, concentration polarization, fouling, magnetic field, whey, bovine serum albumin.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASB - Albumina do soro bovino
- CC - Com a presença do campo magnético
- CM - Campo magnético
- MF - Microfiltração
- IM - Indução magnética
- NF - Nanofiltração
- OI - Osmose inversa
- PSM - Processo de separação por membrana
- SC - Sem a presença do campo magnético
- UF - Ultrafiltração

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔP - Diferença de pressão transmembrana

μ - Viscosidade do permeado

A_m - Área de permeação na membrana

C_b - Composição da alimentação

C_m - Gradiente de concentração da superfície da membrana

C_p - Componentes que permeiam a membrana

D - Difusão

J - Fluxo

J_i - Fluxo inicial

Per - Concentrado de permeado

$Perm_f$ - Permeabilidade após a limpeza física

$Perm_q$ - Permeabilidade após a limpeza química

R - Coeficiente de retenção

R_a - Resistência a adsorção

R_b - Resistência ao bloqueio físico

R_c - Resistência do soluto formada na superfície da membrana

Rec_f - Recuperação da permeabilidade após a limpeza física

Rec_q - Recuperação da permeabilidade após a limpeza química

Ret - Concentrado de retido

R_g - Resistência a camada gel

R_m - Resistência a membrana

R_m - Resistência da membrana

R_{pc} - Resistência a polarização por concentração

R_t - Resistência total

t - Tempo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de permeação das moléculas através da membrana. Fluxo através dos poros (a) ou difusão da solução pela membrana (adaptado de BAKER, 2004).....	32
Figura 2: Esquema representativo da microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (adaptado de MULDER, 2000).....	32
Figura 3: Esquema ilustrativo da filtração tipo dead-end (a) e cross-flow (b). R_c é a resistência da torta formada na superfície da membrana, R_m é a resistência da membrana e J é o fluxo (adaptado de CHERYAN, 1998).....	33
Figura 4: Comportamento do fluxo de permeado em função do tempo (a) Polarização da concentração; (b) Camada polarizada; (c) Incrustação (adaptado de MULDER, 2000).....	36
Figura 5: Esquema da polarização por concentração (adaptado de MULDER, 2000).....	37
Figura 6: Mecanismos causadores de incrustação (a) Bloqueio dos poros; (b) Bloqueio parcial interno dos poros; (c) Bloqueio parcial dos poros; (d) Camada gel ou "torta" (adaptado de FIELD, 2010).....	39
Figura 7: Representação das resistências ao transporte de massa no PSM (adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).....	40
Figura 8: Diagrama esquemático do aparato experimental e ultrafiltração tangencial.....	48
Figura 9: Imagem da unidade de bancada de ultrafiltração.....	49
Figura 10: Vista lateral do módulo de ultrafiltração tangencial na presença dos ímãs.....	51
Figura 11: Imagem da vista lateral do módulo de ultrafiltração tangencial na presença dos ímãs.....	51
Figura 12: Modos de realização dos experimentos.....	53
Figura 13: Procedimentos de limpeza.....	55
Figura 14: Resultados da determinação de permeabilidade hidráulica para o lote 1 e 2.....	60
Figura 15: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial de água ultrapura (J/J_i) em diferentes pH (4,0; 6,5 e 8,0), na ausência (SC) e presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução	

magnética (IM) durante a ultrafiltração das soluções de ASB (2,5g/L) sem a presença de sais.....	61
Figura 16: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial de água ultrapura (J/J_i) em diferentes pH (4,0; 6,5 e 8,0), na ausência (SC) e presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) durante a ultrafiltração das soluções de ASB (2,5g/L) com a presença de cloreto de sódio (NaCl), sulfato de amônia ((NH ₄) ₂ SO ₄) e cloreto de cálcio (CaCl ₂) todas com concentração de 0,5 M.....	64
Figura 17: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	69
Figura 18: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com pH 8,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	69
Figura 19: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com pH 4,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	70
Figura 20: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com 0,5 M de NaCl e pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	72
Figura 21: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com 0,5 M de NaCl e pH 8,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	73
Figura 22: Recuperação da permeabilidade hidráulica das membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com 0,5 M de (NH ₄) ₂ SO ₄ , NaCl e CaCl ₂ respectivamente e pH 4,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	73
Figura 23: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial (J/J_i) em pH 6,5 na ausência (SC), presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) durante a ultrafiltração de leite com e sem a adição de 0,5 M de NaCl.....	76

Figura 24: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial (J/J_i) em pH 6,5 e na ausência (SC), presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) na ultrafiltração do soro do leite com e sem a adição de 0,5 M de NaCl.....	77
Figura 25: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do leite, em pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	79
Figura 26: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do leite, em pH 6,5 e 0,5 M de NaCl, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	80
Figura 27: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do soro do leite, em pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	81
Figura 28: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do soro do leite, em pH 6,5 e 0,5 M de NaCl, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).....	82
Figura 29: Retenção da ASB em pH 6,5, 8,0 e 4,0, sem e com a adição de 0,5 M de cloreto de sódio, sulfato de amônio e cloreto de cálcio, na ausência (SC), presença (CC) e efeito da indução magnética (IM).....	83
Figura 30: Retenção do leite e soro do leite em pH 6,5, sem e com a adição de 0,5 M de cloreto de sódio, na ausência (SC), presença (CC) e efeito da indução magnética (IM).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Diferentes estudos dos efeitos do campo magnético.....	44
Tabela 2: Soluções de alimentação utilizadas nos experimentos.....	50
Tabela 3: Aumento percentual do fluxo de permeado após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC).....	62
Tabela 4: Aumento percentual do fluxo de permeado após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC) em todos os pH testados e com a presença dos sais.....	66
Tabela 5: Aumento percentual do fluxo de permeado do leite após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC), em pH 6,5 e com e sem a presença de NaCl.....	76
Tabela 6: Diminuição percentual do fluxo de permeado do soro do leite após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC), em pH 6,5 e com e sem a presença.....	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	27
1.1 OBJETIVOS	29
1.1.1 Objetivo geral	29
1.1.2 Objetivos específicos.....	29
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1 PROCESSO DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	31
3.1.1 Ultrafiltração (UF).....	35
3.1.2 Fenômenos que limitam os processos de separação com membranas	35
3.1.3 Modelo de resistências	40
3.1.4 Redução da incrustação.....	41
3.2 CAMPO MAGNÉTICO APLICADO EM PROCESSOS	43
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	47
4.1 MATERIAIS	47
4.1.1 Aparato experimental	47
4.1.2 Membranas	49
4.1.3 Soluções dos ensaios e reagentes	49
4.1.4 Campo magnético.....	50
4.2 MÉTODO.....	52
4.2.1 Procedimento experimental.....	52
4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	56
4.3.1 Determinação do pH.....	56
4.3.2 Determinação da quantidade de proteína	56
4.4 PARÂMETROS PARA ANÁLISE DE EFICIÊNCIA E DESEMPENHO DO PROCESSO	56
4.4.1 Fluxo do permeado.....	56
4.4.2 Coeficiente de retenção	56
4.4.3 Recuperação da permeabilidade.....	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO	59

5.1.1 Permeabilidade hidráulica.....	59
5.1.2 Ensaio com albumina do soro bovino.....	60
5.1.3 Ensaio com leite e soro do leite	75
5.1.4 Coeficiente de retenção da albumina do soro bovino, leite e soro do leite nas membranas de ultrafiltração de 60 kDa	82
6 CONCLUSÕES.....	85
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

A separação e purificação de bioprodutos como proteínas, polissacarídeos, vitaminas e aminoácidos é uma importante etapa na indústria de alimentos devido ao grande número de aplicações. Processos como precipitação, cristalização e centrifugação podem não resultar em uma boa seletividade, enquanto métodos mais seletivos como separação por eletroforese e cromatografia têm um alto custo. Com isso, o desenvolvimento de um método de separação que combine alta seletividade, baixo custo e flexibilidade operacional e de escalonamento tem apelo para aplicação na indústria.

Embora os processos de separação com membranas sejam uma técnica já bastante desenvolvida, a separação de proteínas por este método ainda é desafiadora, necessitando de maior esforço para que se possa avançar e otimizar os processos que dela necessitem.

Um dos maiores problemas desta tecnologia é a redução do fluxo durante a permeação, devido à polarização por concentração e incrustação da membrana. Esta última afeta de maneira importante a aplicabilidade dos processos com membranas, pois se trata da obstrução dos poros devido à adsorção de solutos, como por exemplo proteínas, na superfície da membrana, formação de gel e bloqueio internos dos poros, sendo muitas vezes irreversível.

Algumas estratégias químicas e físicas para a redução desses efeitos não desejáveis ao processo podem ser utilizadas. Apesar de ser um método eficiente de limpeza, a utilização de produtos químicos em processos que envolvem membranas, seja na purificação de bioprodutos ou até mesmo no tratamento de efluentes, podem causar danos, tanto nas membranas, quanto no produto final desejado. Assim, este método requer um estudo aprofundado do tipo e da concentração do incrustante que se deseja remover, assim como as características da membrana, para que possa ser feita a escolha correta do agente químico, sua concentração e sequência de limpeza. Essa avaliação busca evitar modificações estruturais na membrana e que a limpeza química deixe resíduos no sistema de permeação. Outras formas de abordagem para minimização de incrustações envolvem a modificação química da superfície das membranas, como por exemplo a imobilização covalente de enzimas proteolíticas; a modificação por copolimerização de polímeros hidrofílicos e a polimerização por plasma. O emprego de processos físicos para redução da incrustação são os mais atraentes, pois não modificam as estruturas das moléculas envolvidas no processo, além de consistirem em tecnologias limpas, não intrusivas, uma vez que

não são empregados agentes químicos e não se produzem resíduos nocivos ao meio ambiente. Dentre as estratégias físicas, destacam-se a utilização de dispositivos geradores de turbulência, ultrassom, centrifugas e a utilização de campos magnéticos e elétricos.

Apesar dos poucos estudos na área, a utilização de campo magnético em alguns processos vem sendo investigada nos últimos anos. Alguns estudos se referem a aplicação do campo magnético na água, trazendo vários benefícios como a diminuição da tensão superficial e sua viscosidade, aumento do índice de refração, da constante dielétrica e da condutividade elétrica. Alguns estudos propõem a aplicação do campo magnético em trocadores de calor, em processos de nanofiltração e de osmose inversa para diminuição da deposição de sais. Em estudos biológicos sua presença influencia no aumento das unidades formadoras de colônias (XIAO-FENG; BO, 2008; AMIRI; DADKHAH, 2006; LIPUS; ACKO; HAMLER, 2011; JI et al., 2009; LI et al., 2007, LONG et al., 2005; GRUTA, 2011).

Recentemente dois trabalhos do grupo de pesquisa da pós graduação em Engenharia de Química e Engenharia Alimentos, foram realizados para estudar os efeitos do campo magnético em processos envolvendo membranas. Um avaliou a influência do campo magnético na incrustação de membranas de ultrafiltração utilizadas no tratamento de um efluente têxtil sintético, o outro avaliou a influência do campo sobre o fluxo na permeação de solução protéica em membranas de ultrafiltração, o qual será aprofundado neste estudo (CARLESSO, 2013; VARDANEGA et al., 2013).

Dessa forma, a presente pesquisa avalia a aplicação do campo magnético no processo de ultrafiltração de soluções protéicas, como alternativa para a melhoria de desempenho, por meio da redução de incrustações da membrana e consequente aumento de fluxo de permeado.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo III é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos abordados nessa dissertação; no Capítulo IV são apresentados os materiais e métodos empregados no procedimento experimental; no Capítulo V são apresentados e discutidos os resultados obtidos, e no Capítulo VI, as conclusões e sugestões para futuros trabalhos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar o efeito do campo magnético sobre o fluxo permeado e no desempenho da recuperação da permeabilidade após a incrustação de membranas poliméricas de ultrafiltração utilizadas na permeação de soluções protéicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliação do desempenho da ultrafiltração de soluções proteicas de albumina de soro bovino, leite e soro do leite, em diferentes pH 4,0, 6,5 e 8,0 e na presença dos sais de cloreto de sódio, cloreto de cálcio e sulfato de amônio;
- Investigar a recuperação do fluxo de água em membrana polimérica de ultrafiltração submetida a aplicação do campo magnético durante a permeação;
- Determinar o efeito do campo magnético no desempenho da ultrafiltração de soluções proteicas e na recuperação de fluxo de água;
- Avaliação do efeito de indução magnética na solução proteica de alimentação através do desempenho do fluxo de permeado e na recuperação da permeabilidade da membrana.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo apresenta uma revisão da literatura, dando ênfase a processos de separação com membranas (PSM) e o campo magnético (CM) aplicado em processos. Nessa etapa serão apresentados os processos de separação com membranas, fenômenos que limitam o fluxo do processo, modelo de resistência, métodos de redução da incrustação, uma revisão das técnicas que tratam da separação e purificação de proteínas e dos efeitos da aplicação do campo magnético em processos.

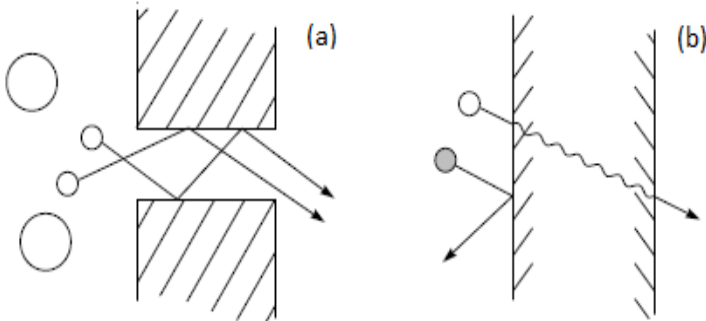
3.1 Processo de separação com membranas

Todos os PSM são caracterizados pelo uso de uma membrana que serve como uma barreira seletiva entre duas fases. A membrana possui a habilidade de transportar um componente mais rapidamente do que outros, devido às diferenças nas propriedades químicas e/ou físicas entre ela e os componentes que a permeiam (MULDER, 2000).

É um processo mais brando, comparados a processos de separação baseados nas mudanças de fase tal como a evaporação, e mais econômicos do que processos de separação precisos como cromatografia em gel (HUISMAN; PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000).

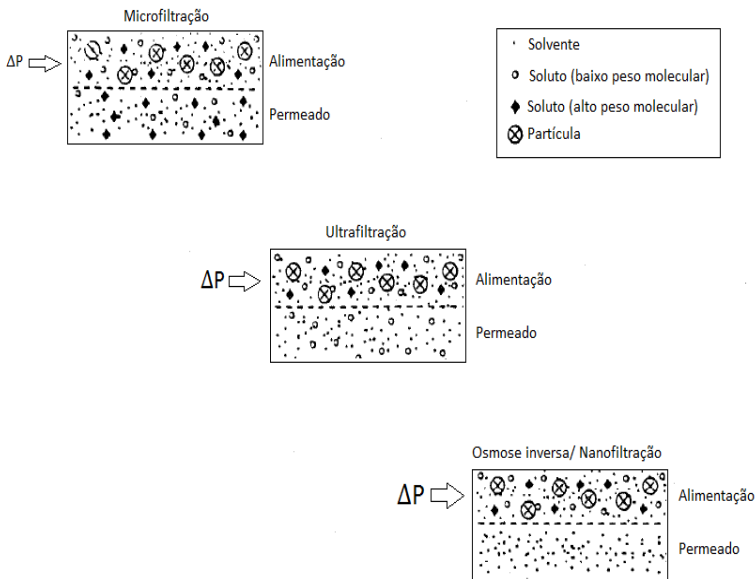
São utilizados dois modelos para descrever o mecanismo de permeação das moléculas na membrana, os quais serão ilustrados na Figura 1. Um deles é o modelo da difusão da solução (membranas densas), no qual o permeado se dissolve no material da membrana, e em seguida, se difunde pela mesma através do gradiente de concentração, ocorrendo a separação pela diferença das solubilidades dos componentes presentes na solução para com o material da membrana. Outro modelo é o fluxo através dos poros (membranas porosas), em que os componentes da solução de alimentação são transportados entre minúsculos poros por meio de um fluxo convectivo conduzidos por pressão. A separação ocorre devido a diferença de tamanho molecular de cada componente presente na solução (COUTINHO, 2009; MULDER, 2000; BALDOSO, 2008; BAKER, 2004).

Figura 1: Mecanismo de permeação das moléculas através da membrana. Fluxo através dos poros (a) ou difusão da solução pela membrana (adaptado de BAKER, 2004).



Os PSM que utilizam a pressão como força motriz para realizar a condução do soluto através da membrana são, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. O princípio destes quatro processos está ilustrado na Figura 2 (MULDER, 2000).

Figura 2: Esquema representativo da microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (adaptado de MULDER, 2000).

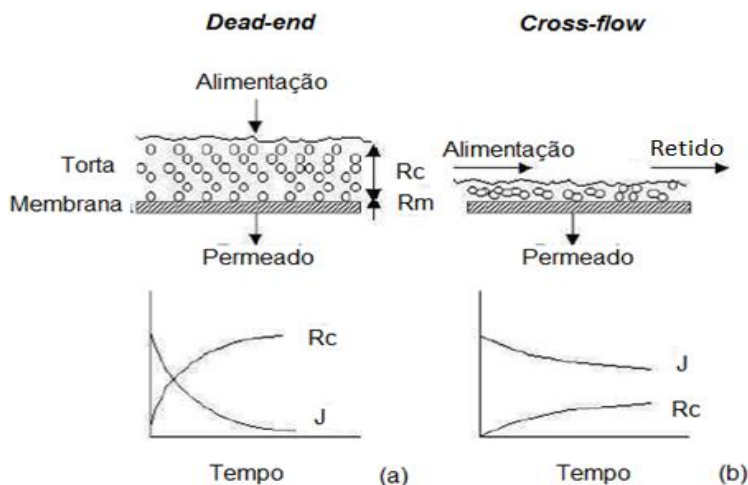


A eficiência do processo de filtração depende de fatores como temperatura, pressão, pH da solução de alimentação, dinâmica do fluido, velocidade do escoamento, composição química da membrana, interações entre componentes da alimentação com a membrana e da distribuição de tamanho de poros (CHERYAN, 1998; COUTINHO et al., 2009).

De uma forma simples o PSM consiste no bombeamento de uma solução sob pressão através da superfície da membrana. A Figura 3 ilustra os tipos de filtração existentes, que são:

- *Dead-end* ou filtração estática. A solução de alimentação é forçada através da membrana, o que implica que a concentração dos componentes rejeitados na superfície da membrana aumente e consequentemente a qualidade do permeado diminua com o tempo (MULDER, 2000).
- *Cross-flow* ou filtração tangencial. A solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente a esta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 3: Esquema ilustrativo da filtração tipo dead-end (a) e cross-flow (b). R_c é a resistência da torta formada na superfície da membrana, R_m é a resistência da membrana e J é o fluxo (adaptado de CHERYAN, 1998).



A filtração tangencial (*cross-flow*), comparada com a estática (*dead-end*) mostra-se mais eficiente na retenção de particulados, uma vez que, a tendência de ocorrer os fenômenos da incrustação (*fouling*) e a formação da camada de polarização que causam o entupimento da membrana é menor, isto porque no método de filtração tangencial a substância a ser filtrada é recirculada pelo sistema passando paralelamente a superfície filtrante, evitando em parte o seu entupimento precoce e gerando maior fluxo de permeado (MULDER, 2000).

De acordo com a Figura 3, em ambos os processos de filtração pode-se observar que a vazão de permeado diminui com o passar do tempo, influenciada pelos parâmetros de resistência, pelas características reológicas do retido e pelas características hidrodinâmicas do processo como velocidade tangencial e pressão transmembrana (CHERYAN, 1998; MULDER, 2000).

Para a filtração estática, a vazão de permeado diminui com o aumento da camada de polarização que acumula com o passar do tempo, já para a filtração tangencial a vazão de permeado diminui até certo ponto, devido ao arraste da camada de polarização que a velocidade tangencial promove (MULDER, 2000).

Os PSM possuem vantagens como, não envolver mudança de fase, podendo ser conduzidas a baixas temperaturas e pressões hidrostáticas, evitando alterações físico químicas dos produtos, ser uma tecnologia de baixo custo e não intrusiva, além de se constituir em tecnologia limpa que não deixa resíduos no produto final. Suas desvantagens são a redução de fluxo no decorrer do tempo de filtração, a necessidade da realização periódica de limpeza, assim como a troca das membranas após determinado tempo de utilização. São processos amplamente utilizados na indústria de alimentos em aplicações que envolvem desde tratamentos de efluentes até concentrações e purificações de substâncias presentes em soluções. Os principais processos utilizados com membranas são, dessalinização de água salobra e água do mar, produção de água ultrapura e controle de poluição. Nas aplicações em indústria de alimentos destacam-se, clarificação de suco de frutas e outras soluções para posterior processamento, produção de derivados de leite, emulsões óleo-água, esterilização de bebidas como vinho e cerveja, além de muitas aplicações na área de biotecnologia como a remoção e purificação de bioprodutos como o soro do leite e filtração estéril de farmacêuticos (MULDER, 2000; BAKER, 2004; BALDASSO, 2008).

3.1.1 Ultrafiltração (UF)

A UF é uma técnica que utiliza membranas poliméricas e cerâmicas com poros assimétricos, comumente utilizada para reter macromoléculas e colóides de soluções ou misturas devido seu tamanho de poro que varia de 1 - 100 nm, o que exige uma variação de pressão transmembrana de 1 a 10 bar para que sejam obtidos fluxos satisfatórios a aplicação na indústria (SAXENA et al., 2009; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; GAO et al., 2011; MULDER, 2000).

Como são utilizadas para retenção de macromoléculas as membranas de UF são definidas com base em sua massa molar de corte (MMCO), conceito este expresso em Daltons (unidade de massa) e técnicas de retenção de solutos macromoleculares, com isso definindo indiretamente o tamanho dos poros (GHOSH, 2003; SAXENA et al., 2009).

A grande maioria das membranas de UF é produzida à partir de materiais poliméricos como polissulfona, poliétersulfona, polipropileno, poli (cloreto de vinila), poli (fluoreto de vinilideno), acetato de celulose e celulose regenerada. No entanto, esses materiais são susceptíveis à degradação química, e com isso degradam facilmente quando submetidas a fortes tratamentos de limpeza (SAXENA et al., 2009; MULDER, 2000, VAN REIS; ZYDNEY, 2001).

A aplicação da UF é encontrada na indústria química, alimentos, têxtil e farmacêutica. Dentre as aplicações em alimentos, pode-se citar a indústria de laticínios, para produção de queijos (ERDEM, 2005; GOVINDASAMY-LUCEY, 2011); recuperação de proteínas do soro do leite (BAKER, 2004); a recuperação de amido, proteínas e compostos funcionais de vegetais como a batata e a soja (BENEDETTI et al., 2013; HUISMAN, PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000); a concentração e separação de derivados de ovo (WAN; LU; CUI, 2006); a clarificação de sucos e bebidas alcoólicas (SEVERO et al., 2007); tratamento e purificação de água (MIERZWA, 2008); e extração de aromas (PESHEV, 2011; WALHA, 2011).

3.1.2 Fenômenos que limitam os processos de separação com membranas

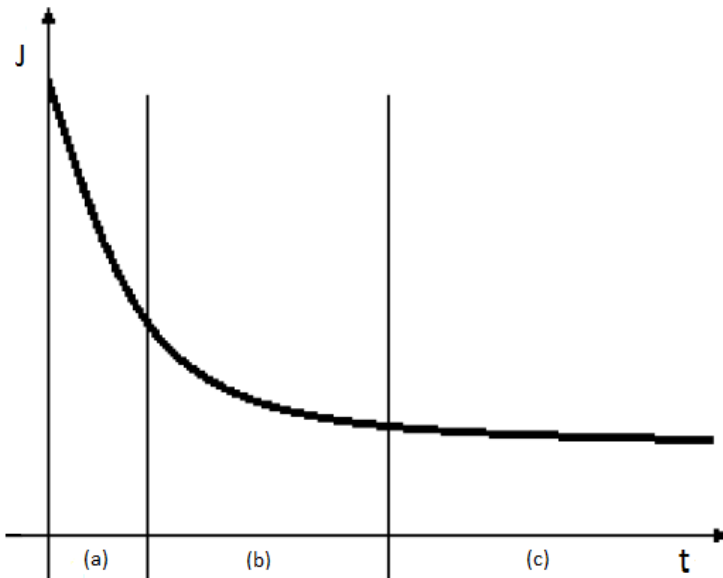
Para os PSM, a primeira etapa é desenvolver uma membrana adequada a cada processo em particular. No entanto, durante o processo de separação, o desempenho do sistema, pode mudar muito com o

tempo e frequentemente um comportamento de declínio do fluxo transmembrana é observado (MULDER, 2000).

Nos processos de MF e UF, este declínio de fluxo aparece mais intenso, comparados a processos como a pervaporação. O declínio do fluxo transmembrana pode ser causado por diversos fatores, como a concentração por polarização, adsorção, formação de uma camada gel e ligações dos solutos nos poros das membranas. Todos estes fatores induzem a resistências adicionais ao sistema dificultando o transporte através da membrana (MULDER, 2000).

A curva de fluxo de permeado apresenta um comportamento característico dividido em três estágios, como pode se observar na Figura 4. O primeiro pela polarização da concentração, o qual ocorre nos primeiros instantes do processo, seguido da formação da camada gel, adsorção do soluto na membrana e a obstrução dos poros da mesma (MARSHALL; DAUFIN, 1995; USHIKUBO, 2006, MULDER, 2000).

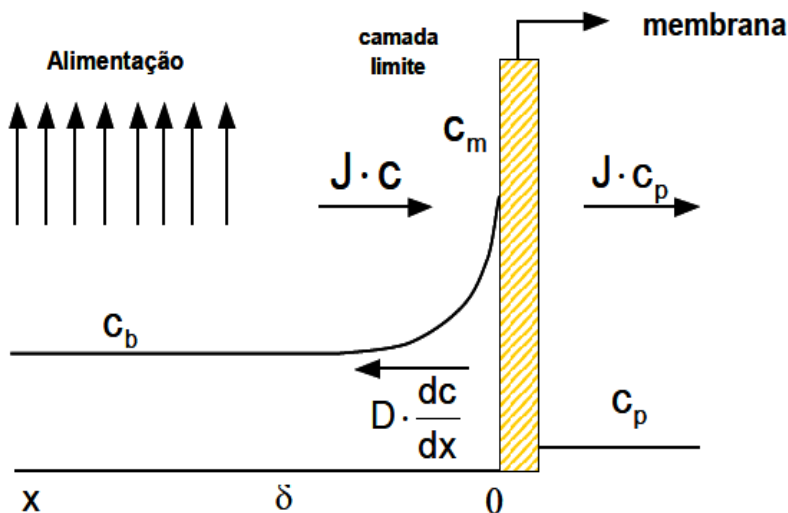
Figura 4: Comportamento do fluxo de permeado em função do tempo (a) Polarização da concentração; (b) Camada polarizada; (c) Incrustação (adaptado de MULDER, 2000).



A polarização por concentração (Figura 5) ocorre toda a vez que os componentes da solução permeiam seletivamente através da

membrana ($J \cdot c_p$). Com isso, há um aumento da concentração de soluto com menor permeabilidade na interface membrana/solução, onde se forma um gradiente de concentração (c_m). O fenômeno da polarização por concentração é responsável pelo desvio do comportamento do fluxo com a diferença de pressão quando comparado ao fluxo de água pura, pois provoca um contra-fluxo em direção a alimentação em virtude da difusão ($D \cdot (dc/dx)$) (MULDER, 2000; BAKER, 2004).

Figura 5: Esquema da polarização por concentração (adaptado de MULDER, 2000).



Segundo Mulder (2000), os possíveis efeitos negativos da polarização por concentração são:

- diminuição do fluxo de permeado devido ao aumento da pressão osmótica na superfície da membrana, ou seja, os compostos de maior massa molar retidos na superfície da membrana acabam formando uma camada extra na superfície, a qual retém um maior número de moléculas menores.
- precipitação de solutos se a concentração ultrapassar o limite de saturação do soluto.
- maior facilidade de incrustações por deposição.

A polarização por concentração influencia significativamente o fluxo do processo como um todo, podendo desencadear outros

fenômenos que prejudicam o decorrer da filtração. Assim, é importante realizar a limpeza da membrana após a ocorrência do fenômeno da polarização por concentração, com isso minimizando a diminuição do fluxo e recuperando o fluxo do solvente puro (MULDER, 2000).

A camada polarizada ou "torta" é formada a partir do acúmulo da concentração de solutos na interface da membrana, onde forma-se uma camada que oferece uma resistência adicional ao fluxo. Por ser uma camada livre, alterando-se as condições operacionais como velocidade tangencial, pressão ou concentração de soluto na alimentação, pode-se diminuir os efeitos da redução do fluxo, portanto, caracterizando-se como uma deposição reversível (BAKER, 2004).

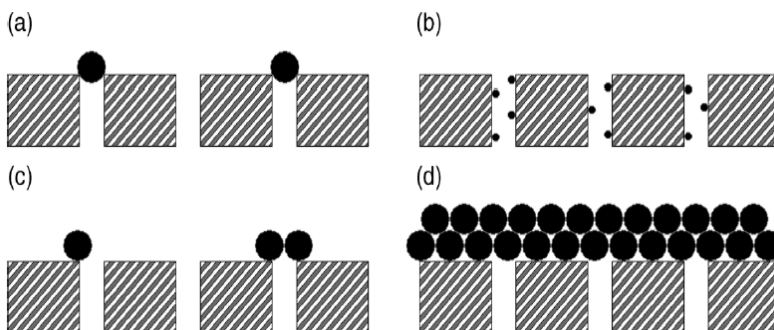
A incrustação pode ser definida como uma deposição (ir)reversível de partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas, sais, etc. dentro ou fora da membrana. Nela se incluem a adsorção, bloqueio dos poros, precipitação e formação da camada gel. O fenômeno da incrustação é complexo e difícil de descrever teoricamente. Para todo o PSM, a incrustação dependerá dos parâmetros físicos e químicos como concentração, temperatura, pH, força iônica e interações específicas, como pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo entre as moléculas das solução, como também na interação com a membrana (MULDER, 2000).

Os principais tipos de incrustação são:

- incrustação por deposição consiste em suspensões de sólidos sobre a superfície da membrana como coloides, moléculas orgânicas, algas, materiais particulados finos e produtos de corrosão (HABERT et al., 2005).
- incrustação por precipitação, ocorre pela precipitação dos compostos solúveis presentes na alimentação após atingirem o limite de solubilidade (MULDER, 2000).
- bioincrustações é o acúmulo de material orgânico na superfície da membrana, fragmentos celulares, substâncias poliméricas extracelulares e microrganismos que resultam na formação de biofilmes (BAKER; DUDLEY, 1998).

A Figura 6 ilustra os diferentes mecanismos causadores de incrustação presentes em membranas.

Figura 6: Mecanismos causadores de incrustação (a) Bloqueio dos poros; (b) Bloqueio parcial interno dos poros; (c) Bloqueio parcial dos poros; (d) Camada gel ou "torta" (adaptado de FIELD, 2010).



A influência do pH das solução sobre o fluxo do 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 explicação, convém utilizar membranas hidrofílicas para processos que envolvem substâncias hidrofóbicas (MCDONOGH et al., 1990; NYSTRÖM et al., 1994; RICQ et al., 1999; HUISMAN; PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000).

Segundo McDonogh et al. (1990) e Kelly et al. (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 ainda dizem que a permeabilidade da camada de 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).

No entanto, em soluções ácidas com pH abaixo do ponto isoelétrico, ocorre desnaturação e consequentes agregações. A perturbação da estrutura terciária da proteína faz com que corram interações do soluto com a superfície da membrana (HUISMAN; PRÁDANOS; HERNÁNDEZ, 2000).

Interações proteína-proteína e proteína-membrana durante a filtração mostram que ambas são importantes para o comportamento do

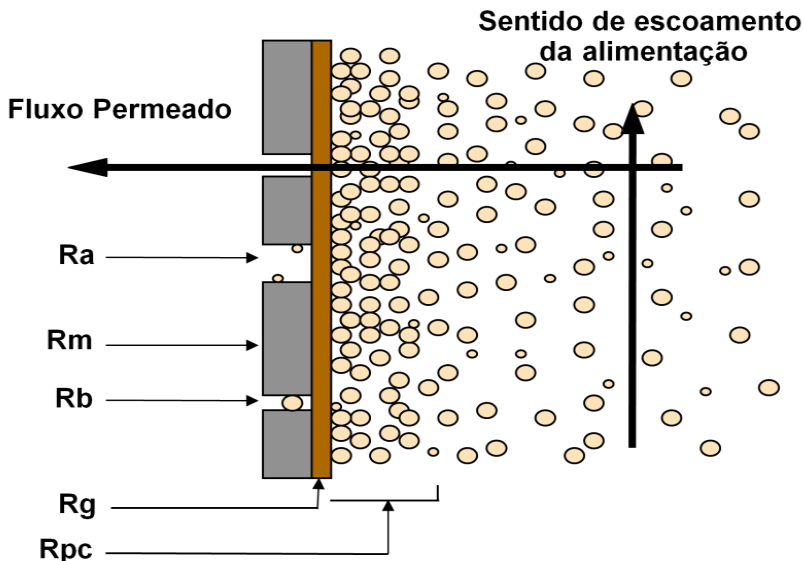
fluxo de permeado. Em membranas de maior retenção, como a OI e NF as interações proteína-membrana (incrustações) definem o comportamento inicial, no entanto as interações proteína-proteína (camada de polarização) determinam o desempenho final do fluxo. Para membranas de menor retenção, como as de MF 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.

3.1.3 Modelo de resistências

Como consequência da polarização por concentração, camada polarizada e da incrustação, ocorre uma diminuição do fluxo através da membrana em relação ao fluxo com solvente puro, representando resistências adicionais (Figura 7).

Figura 7: Representação das resistências ao transporte de massa no PSM (adaptado de HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).



O modelo de resistências apresentado por Mulder (2000), define que, a relação entre fluxo permeado é diretamente proporcional à pressão transmembrana e inversamente proporcional à soma das resistências ao escoamento, conforme apresentado na Equação 1.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad (1)$$

sendo: J o fluxo permeado; ΔP a pressão transmembrana; μ a viscosidade do permeado e R_T a resistência total à transferência de massa através da membrana.

A resistência total é o somatório de todas as resistências adicionais a membrana, descrita pela Equação 2

$$R_T = R_a + R_m + R_b + R_g + R_{pc} \quad (2)$$

sendo: R_a a resistência devido à adsorção; R_m a resistência da membrana; R_b a resistência devido ao bloqueio físico de poros; R_g a resistência devido à formação de uma camada gel; R_{pc} a resistência devido ao fenômeno de polarização de concentração.

3.1.4 Redução da incrustação

Como visto anteriormente, a incrustação nos PSM é um fator crucial durante a filtração. Com isso, modos operacionais e métodos físicos e químicos de redução de incrustação são fundamentais para o bom funcionamento dos PSM. Com a utilização de parâmetros operacionais controlados como, pressão, temperatura, velocidade de escoamento e as propriedades físicas da solução e da membrana, é possível diminuir os efeitos da incrustação (MULDER, 2000; BAKER, 2004).

Velocidades tangenciais altas (número de Reynolds elevado), favorecem a minimização desses fenômenos. Visto que com o aumento da velocidade ocorre uma diminuição da camada de polarização na superfície da membrana devido à turbulência provocada e, conseqüentemente, uma menor concentração de espécies retidas na região filtrante (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Pressões altas proporcionam um fluxo inicial de permeado elevado, porém este cai rapidamente, devido a uma maior quantidade de soluto retido na superfície filtrante da membrana. Assim, a partir de

certo valor de pressão, o aumento da mesma torna-se indesejável ao processo, pois aumenta a resistência na superfície da membrana e o fluxo do permeado permanece inalterado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; REZZADORI, 2010).

A temperatura elevada da solução, dentro dos limites operacionais da membrana, gera a redução na polarização devido à diminuição da viscosidade da alimentação, facilitando a transferência de massa e difusão através da membrana (MULDER, 2000).

Métodos físicos como promotores de turbulência, retrolavagem, campo-pulsado e ultrassom são importantes na redução do efeito negativo causado pela incrustação (BRANS et al., 2004; FIELD, 2010).

Apesar dos vários métodos de redução de incrustações, a limpeza química periódica da membrana faz-se necessária visto a inevitável redução de fluxo que ocorre nesses processos. Desta forma, a limpeza química sempre será necessária. Esta pode envolver uma gama de agentes químicos separadamente ou em conjunto, dependendo da membrana ou do processo que está sendo realizado. Alguns exemplos são ácidos, bases, detergentes, enzimas, agentes complexantes, desinfetantes e vapor de água (Mulder, 2000).

Modificações na superfície da membrana, como desenvolvimento de membranas *anti-fouling*, modificação nas propriedades hidrofílicas ou cargas superficiais também podem ser utilizadas como métodos de redução de incrustação (KANG et al., 2007).

Yu et al. (2010) estudaram a modificação da superfície do *thin-film* em membranas de OR compostas por poliamida, através do uso de um polímero termo-responsivo (poli(N-isopropilacrilamida-co-acrilamida)). As propriedades das membranas virgens e modificadas foram comparadas após a filtração em modo tangencial, usando uma solução aquosa ASB em diferentes concentrações e pH. Os resultados mostraram que a modificação na membrana melhorou a permeabilidade de água e a resistência a incrustação para a solução de ASB devido ao aumento da hidrofílicidade da superfície da membrana, e que a transição de fase acima da temperatura crítica na superfície da membrana, facilitou a remoção do agente incrustante localizado na superfície.

Asatekin et al. (2007) desenvolveram um método *anti-fouling* com a adição de poliácridonitrila-grafitização-poli(óxido de etileno) como aditivo na produção da membrana de UF (aditivo representando 20% de seu peso). Após 24 horas de filtração do tipo estática, a

membrana se mostrou resistente a incrustação em soluções que continham 1000 ppm de ASB, alginato de sódio e ácido húmico, recuperando completamente o fluxo de água inicial após uma lavagem com água pura.

Tampubolon et al. (2013) aplicaram γ - Fe_2O_3 magnético em pó em um reator a fim de reduzir a incrustação causada por proteínas nas membranas de poli(fluoreto de vinilideno). Resultados em testes com ASB, mostraram que ocorre uma repulsão eletrostática entre a molécula de proteína e o magneto utilizado, limitando assim a adsorção da proteína na membrana. O mesmo foi observado por Semblance et al. (2013) e Pinelo et al. (2011), os quais utilizaram magnetos de (Fe_3O_4) e polieletrólitos selecionados respectivamente e obtiveram a diminuição do efeito da incrustação causada pela ASB, com isso obtendo-se maiores fluxos de permeado da solução.

A eficiência do método utilizado para a realização do processo de limpeza da membrana pode ser aferida pela comparação dos valores de fluxo após a limpeza, com os fluxos obtidos com a membrana nova (CARLESSO, 2013).

3.2 Campo magnético aplicado em processos

Processos envolvendo campos magnéticos têm atraído grande atenção devido a vantagens como baixo custo e baixo consumo de energia, simples operação e não prejudicar o meio ambiente (NEVEDROV; USHAKOV, 2003; WANG et al., 1997; GABRIELLI et al., 2001; VEDAVYASAN, 2001).

Estudos demonstram que o campo magnético influencia a camada hidratada dos íons da solução (HOLYSZ; SZCZES; CHIBOWSKI, 2007), diminuindo a condutividade da água (SZCZES et al., 2011). O campo faz com que ocorra o enfraquecimento dos aglomerados das pontes de hidrogênio (*clusters*), formando conjuntos menores e com maior força de ligação (TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008). É também reportado que o campo magnético causa a diminuição da tensão superficial e viscosidade da água, eleva o molhabilidade de superfícies poliméricas (observado através do ângulo de contato) e aumenta o índice de refração e constante dielétrica (XIAO-FENG; BO, 2008; AMIRI; DADKHAH, 2006).

A Tabela 1 mostra diversos estudos com aplicação de campo magnético.

Tabela 1: Diferentes estudos dos efeitos do campo magnético.

Linha de pesquisa	Autores
Adsorção da albumina do soro bovino em superfícies poliméricas	NITA; CHIRIAC, 2010;
Influência do campo magnético na incrustação de membranas de UF	VARDANEGA et al., 2013
Transporte de íons através de membranas celulósicas	OHATA; TOMITA; IKADA, 2003
Efeito na água e em soluções eletrolíticas	HOLYSZ; SZCZES; CHIBOWSKI, 2007; SZCZES et al., 2011; TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008; XIAO-FENG; BO, 2008; LIPUS; ACKO; HAMLER, 2011; COLIC; MORSE, 1999; BAKER; JUDD; PARSONS, 1997, AMIRI; DADKHAH, 2006; AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2010; KOZIC et al., 2010
Estudo na deposição de carbonato de cálcio em membranas	LI et al., 2007; LONG et al., 2005; GRYTA, 2011
Efeitos biológicos na <i>Escherichia coli</i>	Ji et al., 2009
Efeito na fermentação alcoólica	BORZANI; RODRIGUES; RATUSZNEI, 2010
Células biológicas para medicina	FUNK; MONSEES; ÖZKUCUR, 2008
Patentes envolvendo campo magnético	BALLESTER; GARRIDO, 2012; RICHARD, 2005; OESTERLE, 1976; REICHWEIN; PATERS, 2002, ASHBROOK; SCARBOROUGH, 1988, DOELMAN; KRALENBEEK, 1989; GRANGER, 1980

O campo magnético também tem sido aplicado a estudos biológicos, como no trabalho de Ji et al. (2009) os quais estudaram os efeitos biológicos após a exposição de um campo magnético que variava de 0,45 a 3,5 T em *Escherichia coli*, com o intuito de avaliar o número de unidades formadora de colônias. Estes autores observaram que após a exposição ao campo magnético houve um aumento significativo no número de unidade formadora de colônias.

Lopes et al. (2010), realizaram um estudo da aplicação de campo magnético de 0,5 T na produção de etanol em batelada. Os autores concluíram que nas condições experimentais estudadas não foi possível observar benefícios ocasionados pela presença do campo magnético.

Uma membrana celulósica foi exposta por Ohata, Tomita e Ikada (2003) a um campo magnético de 0,24 T na presença de uma solução de KCl, o transporte de íons foi medido antes e depois da sua exposição. Observaram um aumento no transporte de íons, especialmente após a primeira exposição. Após a troca do meio aquoso, o aumento na taxa de transporte de íons não retornou ao nível inicial. A explicação sugerida foi que ocorreu uma mudança irreversível na conformação temporal da membrana de celulose ou na água ligada a superfície da membrana.

Devido às mudanças que a aplicação do campo magnético traz às propriedades da água, Reichwein e Paters (2002), Ashbrook e Scarborough (1988), Doelman e Kralenbeek (1989) e Granger (1980) patentearam dispositivos que utilizam campo magnético para tratamento de fluidos, assim como para introdução de gases na água, visando basicamente à melhoria das propriedades físicas da solução.

Ballester e Garrido (2012) patentearam um dispositivo utilizado para dessalinizar água salobra utilizando campo magnético e membranas. O dispositivo consiste em dois tubos de ferro magneticamente carregados um dentro do outro, no espaço entre os tubos foram colocadas membranas de íons seletivos (cátions e ânions) intercaladas, posicionadas radialmente aos tubos. O campo magnético vai agir nos íons empurrando-os para as membranas, fazendo com que sejam retidos e que ocorra a permeação da água.

Richard (2005) utilizou-se do campo magnético proporcionado pelos ímãs permanentes para patentear um sistema em que ocorre uma simples divisão do fluxo em três correntes, uma com maior quantidade de cátions, outra com ânions e uma corrente central com menor quantidade de íons, sendo toda a separação feita apenas pela indução magnética dos ímãs.

Oesterle (1976) patenteou um método para a dessalinização da água, no qual a aplicação de um campo elétrico alternado que envolve as membranas semi-permeáveis em contato com a solução, faz com que as moléculas vibrem e ocorra o relaxamento do soluto, diminuindo a incrustação da membrana, melhorando o fluxo do processo.

Nita e Chiriatic (2010) estudaram o efeito do campo magnético na adsorção de albumina em superfícies de biomateriais à base de

poli(metacrilato de metila). O estudo foi realizado na presença e ausência do campo magnético e variando condições como temperatura, pH e a relação albumina/polímero. A presença do campo magnético durante a adsorção duplicou a quantidade de ASB adsorvida sobre a superfície dos polímeros.

Em estudos preliminares realizados por Vardanega et al. (2013), foram avaliados os efeitos do campo magnético na permeação da ASB através de uma membrana de UF de 60 kDa em um módulo de filtração tangencial. Os testes foram realizados na presença do conjunto de ímãs de neodímio-ferro-boro, de intensidade de 0,4 T, colocados durante a filtração. Também foi realizada uma avaliação preliminar da indução magnética da solução. O resultado obtido foi um aumento na recuperação do fluxo de permeado inicial da água após os procedimentos de limpeza das membranas novas e usadas, tanto na presença do campo magnético quanto nos ensaios de indução magnética da solução proteica, chegando a 100% de recuperação para os ensaios com membranas novas na presença do campo em pH 3,0 e no efeito de indução magnética em pH 4,6.

Devido aos escassos estudos desenvolvidos na área, a utilização do campo magnético em processos ainda é um desafio e com poucas respostas dos mecanismos e benefícios que esta aplicação desencadeia.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a realização dos experimentos e avaliação dos parâmetros de desempenho do processo de UF na ausência e presença do campo magnético assim como no efeito de indução magnética da solução. São descritos os equipamentos, a membrana, os reagentes químicos e os métodos utilizados na realização dos experimentos e na quantificação dos dados.

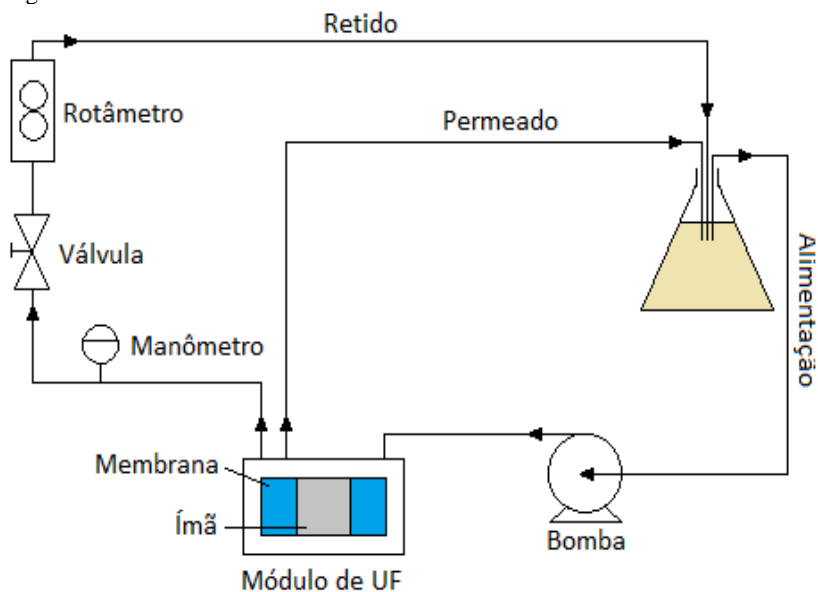
Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos de Separação com Membranas, LABSEM, e na Central de Análises do EQA do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, EQA, da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

4.1 Materiais

4.1.1 Aparato experimental

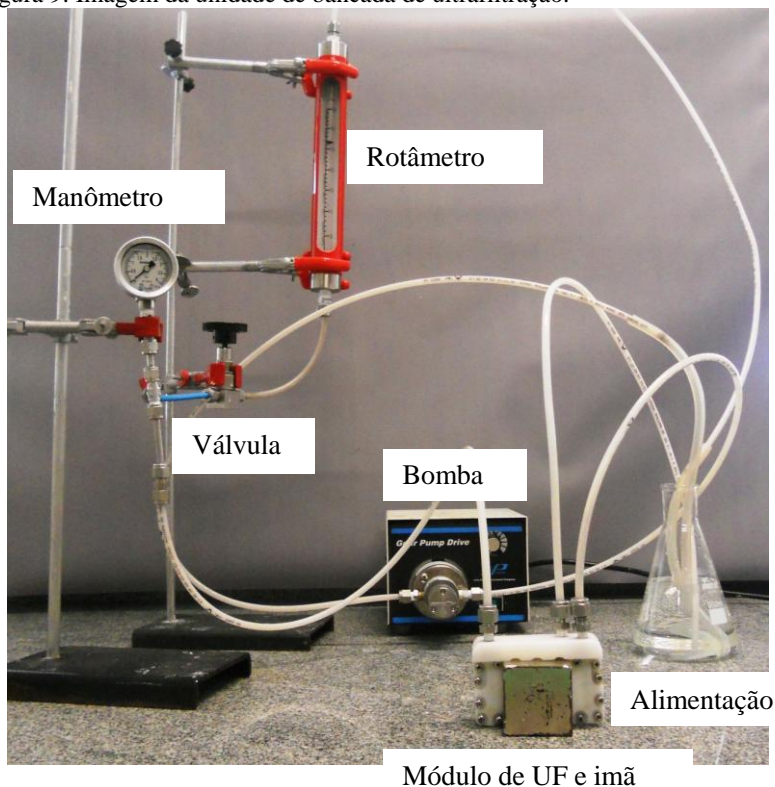
A unidade de UF, que opera em escoamento tangencial, é composta por um tanque de alimentação com capacidade de 500 mL, uma bomba de deslocamento positivo (Micropump), a qual promove o bombeamento da solução para o módulo de UF com dimensões de 100x65x10 mm e área filtrante da membrana de 0,0045 m², onde são posicionados os ímãs e inserida a membrana. A solução que deixa o módulo é dividida em duas correntes, a de permeado (solução que permeia a membrana), e a de concentrado ou retido (solução que passa tangencialmente pela superfície da membrana sem permeá-la). O sistema também apresenta um manômetro (Fiedler) com capacidade de 0 a 4 bar, uma válvula de controle de pressão tipo agulha (Swagelok, Nupro Company, SS4BK) e um rotâmetro (Baster Controles) com capacidade de 0,06 a 0,6 L/min para a medição da vazão de alimentação. A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático da unidade de bancada utilizada neste estudo.

Figura 8: Diagrama esquemático do aparato experimental e ultrafiltração tangencial.



A imagem da unidade de bancada é apresentada na Figura 9.

Figura 9: Imagem da unidade de bancada de ultrafiltração.



4.1.2 Membranas

Foram utilizadas membranas de configuração plana com massa molecular de corte de 50 kDa confeccionadas de polietersulfona hidrófila (Microdyn-Nadir). As condições de trabalho informadas pelo fabricante são temperatura máxima de 95 °C e faixa de pH de 0 a 14.

4.1.3 Soluções dos ensaios e reagentes

As soluções de alimentação utilizadas foram albumina do soro bovino (ASB) adquirida da Sigma-Aldrich (A2153) de massa molecular média de 66 kDa e ponto isoelétrico de 4,7, leite pasteurizado padronizado homogeneizado fornecido pela TIROL e soro de leite obtido após o fabrico de um queijo frescal no próprio laboratório.

Os sais adicionados à solução de ASB foram cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂) e sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄). Estes foram escolhidos para avaliar o efeito de sais monovalentes e divalentes. Ao leite e o soro do leite apenas foi utilizado o NaCl, todos os sais foram utilizados na concentração de 0,5 M e fornecidos pela Vetec. A adição dos sais nas soluções foi testada conforme apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Soluções de alimentação utilizadas nos experimentos.

	ASB	Leite	Soro de leite
NaCl	0,5 M ^{abc}	0,5 M ^b	0,5 M ^b
CaCl₂	0,5 M ^c	-	-
(NH₄)₂SO₄	0,5 M ^c	-	-

a=pH 8; b=pH 6,5; c=pH 4

Para o procedimento de limpeza foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH) e de uma solução tampão de fosfato monossódico (NaH₂PO₄), todos fornecidos pela Vetec.

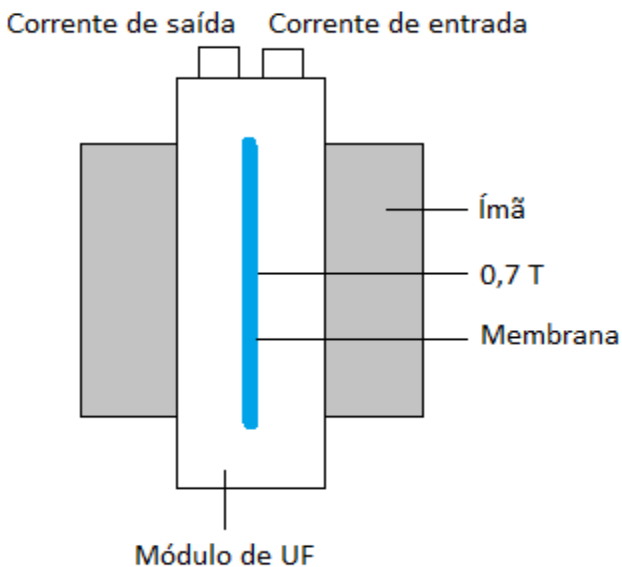
Para todos os ensaios e preparo de soluções se utilizou água destilada e microfiltrada em membrana de ésteres de celulose de tamanho médio de poros de 0,45 µm (Aprolab).

Para a determinação da quantidade de proteína foi utilizada solução de Bradford.

4.1.4 Campo magnético

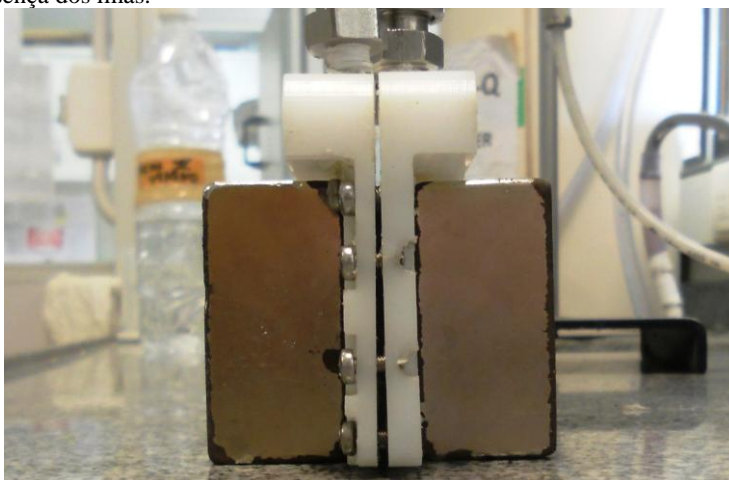
O campo magnético foi gerado pela presença de dois ímãs permanentes deneodímio-ferro-boro (Nd₂Fe₁₄B) de dimensões de 50x50x25 mm colocados perpendicularmente ao módulo de UF, conforme a Figura 10.

Figura 10: Vista lateral do módulo de ultrafiltração tangencial na presença dos ímãs.



A Figura 11 ilustra a imagem da vista lateral do módulo de UF tangencial na presença dos ímãs.

Figura 11: Imagem da vista lateral do módulo de ultrafiltração tangencial na presença dos ímãs.



Para mensurar a intensidade do campo magnético, foi construído um anteparo que reproduzia a geometria do módulo de UF, onde os ímãs foram posicionados, permitindo assim a introdução da sonda do transdutor de campo magnético (Globalmag, modelo TMAG-1T). O módulo de UF tinha uma distância transversal de 1 cm, conferindo assim uma densidade de fluxo de 0,7 T no ponto central no qual a membrana estava posicionada.

4.2 Método

4.2.1 Procedimento experimental

O procedimento experimental foi conduzido de três maneiras diferentes, sem a presença do ímã (procedimento padrão), com a presença do ímã durante a filtração e com o efeito da indução magnética, que consistiu na exposição da solução ao campo magnético antes da permeação através da membrana. Antes de iniciar o processo de UF se fez necessária a imersão completa da membrana em soluções com baixa tensão superficial, como álcoois, facilitando o molhamento completo dos poros. Neste trabalho, as membranas foram imersas por 30 min em álcool etílico 99% antes da utilização.

Após a retirada da membrana do pré-tratamento, foi realizado um enxágue com 1 L de água destilada e posterior passagem de 5 L de água microfiltrada no sistema com a membrana posicionada no módulo de UF, retirando assim todo o álcool etílico contido nesta.

A compactação prévia da membrana foi realizada com água ultrapura a uma pressão de 2 bar e vazão de 0,3 L/min durante 120 min. Esta etapa se faz necessária pois durante o processo de UF, a utilização de pressões maiores podem causar o adensamento da estrutura dos poros, resultando no declínio de fluxo, o que poderia ser atribuído erroneamente à polarização por concentração e ao *fouling*.

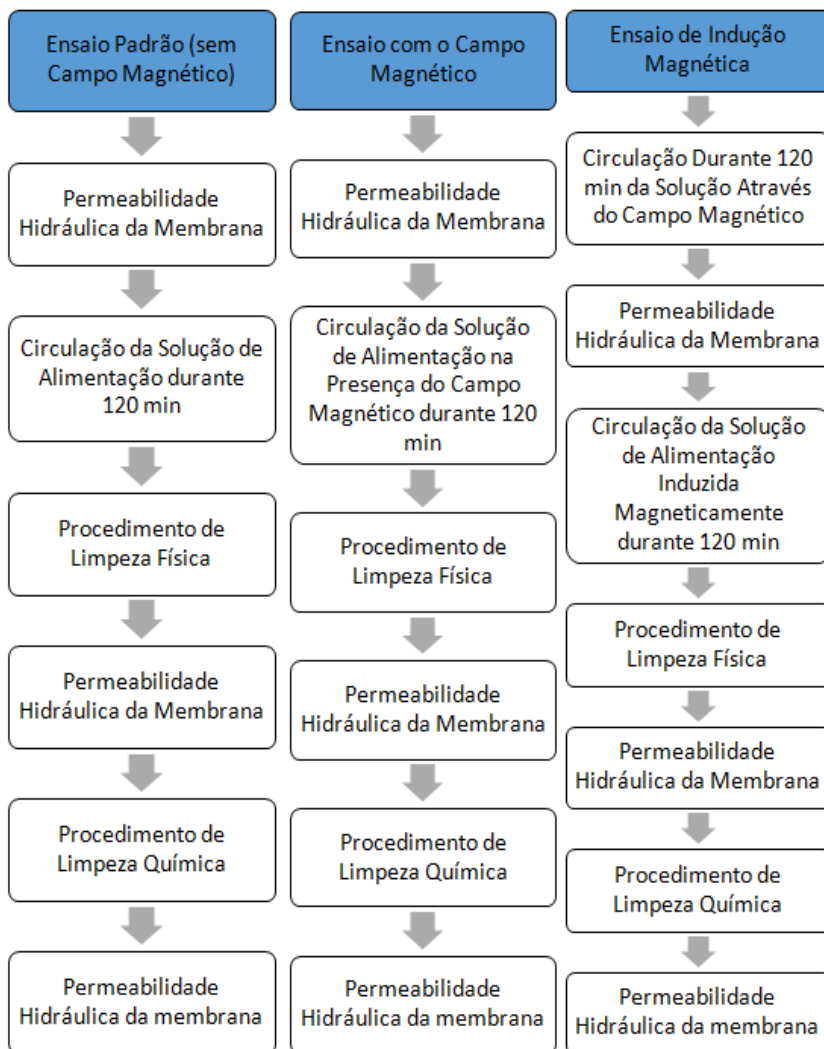
A permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada após o procedimento de compactação, pelo coeficiente angular obtido no ajuste linear dos valores de fluxo de permeado versus a variação da pressão. A permeabilidade serve como parâmetro para quantificar indiretamente a incrustação causada na membrana. Os fluxos de permeado foram obtidos a uma vazão de alimentação de 0,3 L/min, quantificando-se periodicamente o permeado até obtenção de valores constantes.

As filtrações tiveram uma duração de 120 min a uma pressão fixa de 2 bar, vazão de alimentação de 0,3 L/min e temperatura de 25

°C, variando-se o pH de 4,0 a 8,0. Os ensaios foram conduzidos em modo batelada, com recirculação total do retido e do permeado, mantendo assim a concentração da alimentação constante.

Como citado anteriormente, os experimentos foram realizados de três maneiras diferentes, a Figura 12 a seguir apresentará suas particularidades.

Figura 12: Modos de realização dos experimentos.

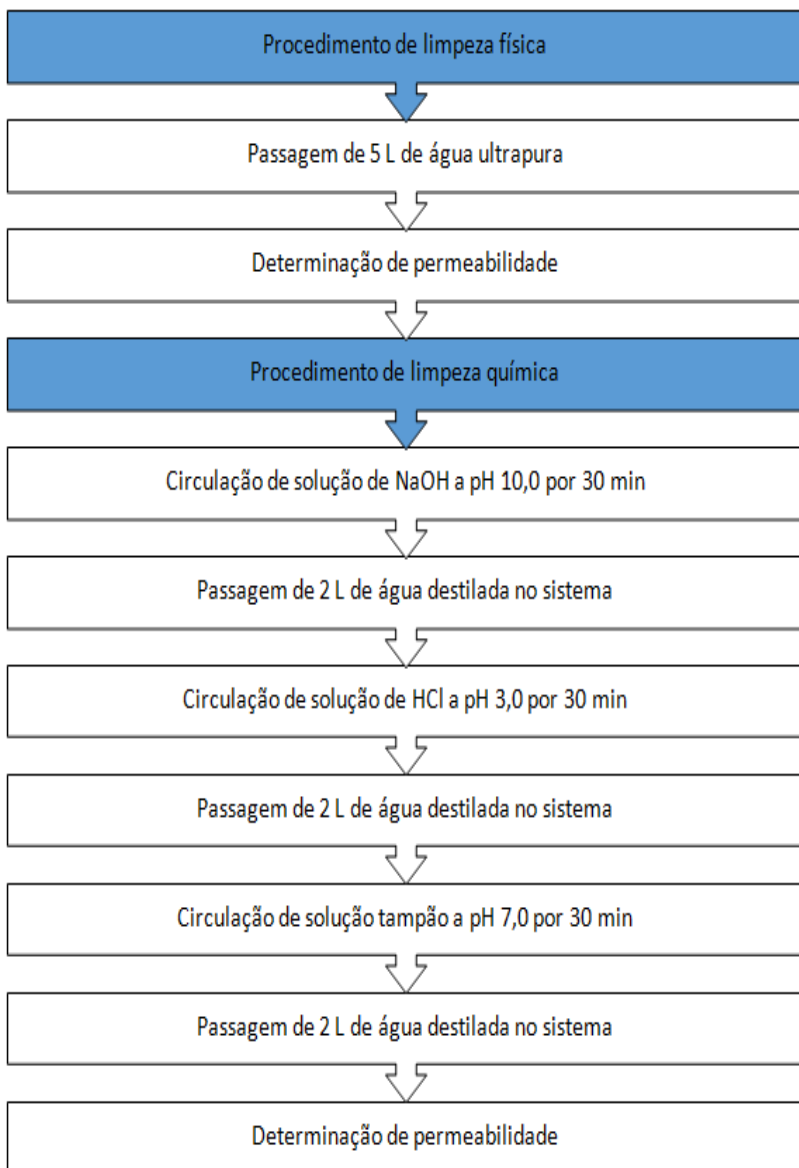


Os ensaios com a presença do campo magnético foram realizados da mesma maneira dos ensaios padrão, apenas acoplando os ímãs ao módulo de UF durante a circulação da solução no sistema. Nos ensaios de indução magnética houve a circulação da solução no sistema por 120 min sem a presença da membrana e com o ímã acoplado, para que a solução ficasse induzida magneticamente. Após esta etapa, seguiu-se o protocolo padrão.

Após a UF, foi realizada a limpeza física que consistia na passagem de 5 L de água ultrapura com pressão de 0,3 bar e velocidade tangencial de 1 L/min, com posterior nova compactação da membrana e por fim a determinação da permeabilidade.

Como última etapa foi realizada a limpeza química, circulando-se no sistema uma solução de NaOH pH 10,0, e em seguida uma solução de HCl de pH 3,0, com posterior passagem de uma solução tampão de pH 7,0 de NaH_2PO_4 , todas por 30 min. Antes de cada troca de solução de limpeza o sistema era enxaguado com a passagem de 2 L de água microfiltrada. Novamente foi realizada a compactação da membrana seguida da determinação da permeabilidade. A Figura 13 detalha os procedimentos de limpeza realizados.

Figura 13: Procedimentos de limpeza.



4.3 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

4.3.1 Determinação do pH

As determinações do pH foram realizadas com um pHmetro (Quimis) a 25°C. O equipamento foi calibrado com soluções de pH padrão 4,0 e 7,0

4.3.2 Determinação da quantidade de proteína

As alíquotas de permeado e retido foram analisadas pelo método adaptado de Bradford (BRADFORD, 1976). O método consiste na reação de uma alíquota da amostra com o reagente de Bradford e posterior leitura em espectrofotômetro de UV/VIS (Perkin Elmer) a 595 nm. A concentração de proteína foi determinada por uma curva de calibração elaborada com ASB.

4.4 Parâmetros para análise de eficiência e desempenho do processo

4.4.1 Fluxo do permeado

O fluxo permeado (J) representa a vazão do permeado por unidade de área, podendo ser volumétrica, mássica ou molar. Foram calculados os fluxos pela coleta de permeado em uma proveta por um determinado tempo (método volumétrico). O fluxo de permeado foi calculado com a Equação 3.

$$J = \frac{V_p}{t \cdot A_m}$$

sendo: V_p o volume de permeado obtido no tempo t e A_m a área de permeação da membrana.

4.4.2 Coeficiente de retenção

O coeficiente de retenção (R) representa a seletividade da membrana em função da retenção dos componentes das soluções. O coeficiente de retenção foi calculado pela Equação 4.

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

sendo: *Per* a concentração do permeado e *Ret* a concentração do concentrado ou retido.

4.4.3 Recuperação da permeabilidade

Os valores de recuperação da permeabilidade foram determinados para quantificar a capacidade de recuperação da permeabilidade inicial da membrana. Foram realizados cálculos em ambos os procedimentos experimentais (sem a presença do ímã, com a presença do ímã e no efeito da "indução magnética" da solução).

O cálculo da recuperação da permeabilidade após a limpeza física (*Rec_f*) foi feito a partir da Equação 5.

$$Rec_f(\%) = \frac{Perm_f}{Perm_i} \quad (5)$$

Sendo: *Perm_f* a permeabilidade após o procedimento de limpeza física, dividida pela permeabilidade de água ultrapura da membrana nova *Perm_i*.

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

$$Rec_q(\%) = \frac{Perm_q}{Perm_i} \quad (6)$$

Sendo: *Perm_q* a permeabilidade após o procedimento de limpeza química, dividida pela permeabilidade de água ultrapura da membrana nova *Perm_i*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com o desenvolvimento da pesquisa de UF de soluções proteicas com o ASB, leite e soro do leite, através da utilização de campo magnético como uma alternativa para melhoria do desempenho da membrana.

5.1 Ensaios de ultrafiltração

5.1.1 Permeabilidade hidráulica

Antes de iniciar os ensaios de UF, realizou-se a compactação das membranas e a determinação da permeabilidade hidráulica, por medidas de fluxo de água ultrapura, (J), variando-se a pressão do sistema de 0,5 a 2,0 bar em intervalos de 0,5 bar.

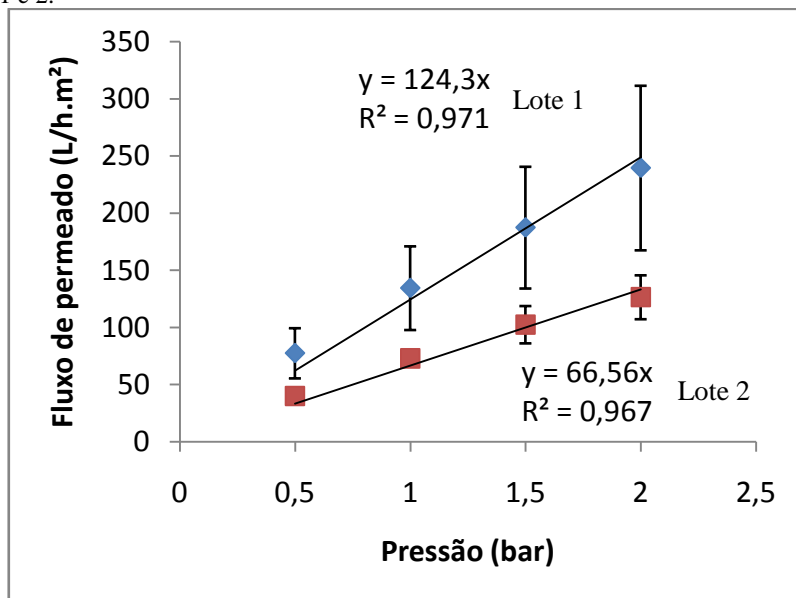
Na compactação das membranas, foi necessário um tempo de 120 min, a pressão de 2 bar, para que houvesse o adensamento da estrutura dos poros, resultando em um fluxo de permeado estável em qualquer pressão utilizada menor que 2 bar.

A Figura 14 apresenta o resultado de permeabilidade hidráulica obtidos para dois lotes diferentes. Pode-se observar que o fluxo de água aumentou linearmente com o aumento da pressão, conforme o esperado, indicando que o procedimento utilizado para compactação foi eficiente.

O valor de permeabilidade hidráulica fornecido pelo fabricante é igual ou superior a $83 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, com agitação e a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As membranas do lote 1, apresentaram permeabilidade de $124,3 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, valor acima ao mínimo reportado pelo fabricante. As membranas do lote 2 apresentaram permeabilidade de $66,56 \text{ Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, a qual encontra-se abaixo ao reportado. Esta diferença de um lote para o outro explica-se devido as membranas que foram utilizadas nos experimentos possuem uma pequena área de permeação ($0,0045 \text{ m}^2$), quando comparada à área total da amostra adquirida (1 m^2). O valor calculado para o lote 1 consiste na média da permeabilidade de 29 recortes de $0,0045 \text{ m}^2$, totalizando 13,05 % da folha, já para a permeabilidade hidráulica do lote 2 foram utilizadas 7 recortes da membrana, totalizando 3,15 %. Sendo assim, justifica-se a permeabilidade hidráulica do lote 1 estar dentro do valor informado pelo fabricante, pois se utilizou uma parte mais representativa da membrana como um todo

As variações na estrutura da membrana que podem ocorrer durante a confecção pode ser claramente visualizada na Figura 14. Apesar de utilizar recortes da mesma membrana, as amostras do lote 1 apresentaram um elevado desvio padrão na determinação da permeabilidade para as pressões 1,0, 1,5 e 2,0 bar, confirmando a desigualdade da estrutura da membrana em pontos distantes um dos outros. Os desvios padrão dos recortes da membrana do lote 2 foi menor, devido este ter utilizado apenas 7 recortes da folha, localizados todos próximos um ao outro, minimizando os efeitos das variações na estrutura da membrana.

Figura 14: Resultados da determinação de permeabilidade hidráulica para o lote 1 e 2.



5.1.2 Ensaios com albumina do soro bovino

Os ensaios conduzidos com ASB tiveram como propósito avaliar a influência do campo magnético, atuando durante a UF da solução e na solução previamente à permeação (indução magnética), no fluxo do permeado da solução e na recuperação da permeabilidade da membrana.

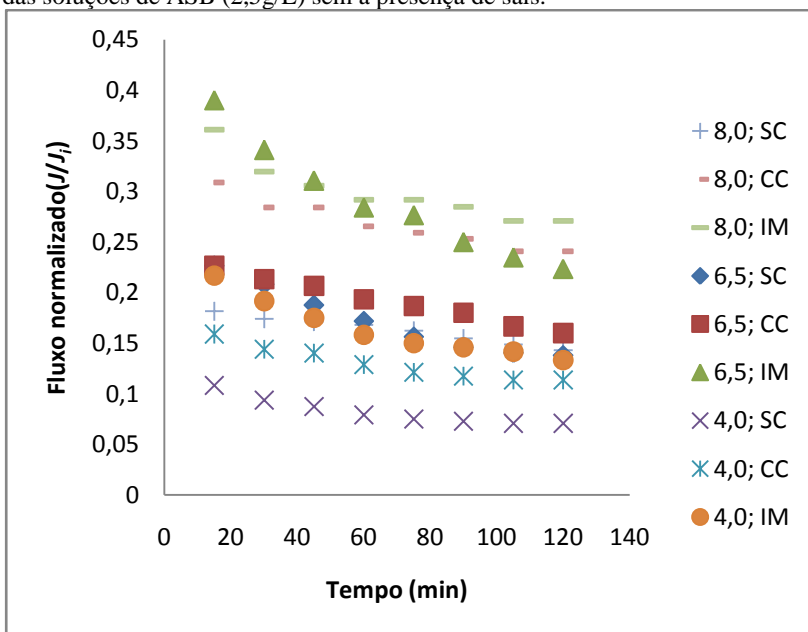
5.1.2.1 Fluxo de permeado das soluções de albumina do soro bovino

Os fluxos de permeado das soluções de ASB (2,5 g/L), foram avaliados a partir da normalização do fluxo de permeado de ASB sobre o fluxo de permeado inicial de água ultrapura, durante 120 min a pressão fixa de 2 bar, na ausência (SC) e presença (CC) do campo magnético, assim como no efeito de indução magnética (IM) e com variação de pH e adição de sais.

Utilizou-se da normalização do fluxo da solução de ASB em relação ao fluxo de permeado inicial de água ultrapura nas mesmas condições, devido à variação no fluxo inicial de água ultrapura, entre cada membrana.

Para fins da análise experimental, os resultados foram dividido em dois gráficos, Figura 15 e 16, sendo a Figura 15 das soluções sem a presença de sais.

Figura 15: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial de água ultrapura (J/J_i) em diferentes pH (4,0; 6,5 e 8,0), na ausência (SC) e presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) durante a ultrafiltração das soluções de ASB (2,5g/L) sem a presença de sais.



As porcentagens do fluxo de permeado de ASB em relação ao fluxo inicial de água ultrapura variam de 36,1 a 11,8% no início do processo e de 27,1 a 7,1 % no final do processo, quando o fluxo do permeado estava praticamente estabilizado. Essas variações no fluxo atuam principalmente de acordo com o pH da análise, a presença ou não do campo magnético e o efeito da indução magnética.

Nos instantes iniciais da UF observou-se um maior fluxo, que cai rapidamente devido aos efeitos da polarização por concentração, com posterior diminuição lenta até um nível quase estacionário, devido à incrustação (*fouling*). Este comportamento é usual entre processos de UF. Lim e MohaIMad (2010) e Li et al. (2007) realizaram experimentos de UF de proteínas alimentícias do tipo random-coil e de deposição de cálcio em membranas de NF, respectivamente, obtiveram o mesmo regime de declínio de fluxo em suas análises, uma rápida diminuição do fluxo no início da filtração, seguida por um gradual declínio de fluxo na parte final.

A partir da Figura 15, pode-se observar o efeito benéfico que a aplicação do campo magnético trouxe ao fluxo de permeado. Em todos os ensaios nos quais o campo magnético foi aplicado ao processo (presença do campo magnético e efeito da indução magnética), houve melhora de fluxo de permeado, com destaque para o efeito de indução magnética em todos os pH testado.

As melhoras de fluxos da solução de ASB com o efeito da indução magnética em relação ao fluxo sem a presença de campo magnético foram de 38,2 % para pH 6,5; 46,9 % para pH 4,0 e 47,2 % para pH 8,0, todos após os 120 min de processo, quando o fluxo estava praticamente estabilizado. Em comparação, nos experimentos realizados com e sem a presença do campo magnético, obteve-se melhora de fluxo na ordem de 13,7 % para pH 6,5; 37,7 % para pH 4,0 e de 40,7 % para o pH 8. A Tabela 3 apresenta o aumento do fluxo de permeado após a aplicação do campo magnético em relação aos experimentos sem campo magnético.

Tabela 3: Aumento percentual do fluxo de permeado após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC).

Aumento do fluxo de permeado em porcentagem (%)					
pH 8,0		pH 6,5		pH 4,0	
CC	IM	CC	IM	CC	IM
40,7	47,2	13,7	38,2	37,7	46,9

Em testes preliminares realizados por, Vardanega (2013) estudou a UF de ASB com a utilização de campo magnético como agente redutor de incrustação, obteve um aumento de fluxo com aplicação do campo magnético de 6,1% e 1,3% para os pH 3,0 e 5,0. Para os pH 4,6 e 7,0 o fluxo diminuiu 6,6 e 9,7% respectivamente.

Ohata, Tomita e Ikada (2004) estudaram o transporte de íons de cloreto de potássio através de uma membrana de celulose exposta a um campo magnético de 0,42 T, observaram que houve um aumento da taxa de transporte de íons após a primeira exposição ao campo. Os autores sugeriram que ocorreu uma mudança na superfície da membrana, ou na solução ligada a superfície da membrana.

Comparando com os resultados encontrados neste estudo, a mudança provavelmente deve ter ocorrido diretamente na solução, visto que, o efeito de indução magnética apresentou melhores resultados, comparados aos resultados com a presença do ímã durante a UF. No efeito da indução magnética, a solução fica circulando por um determinado tempo na presença do campo. Assim, esta chega à etapa de UF com possíveis alterações em suas propriedades. Por outro lado, quando o campo é aplicado durante a UF, a solução apenas sofrerá mudanças no decorrer do processo, diminuindo assim os efeitos benéficos que o campo magnético traz à filtração.

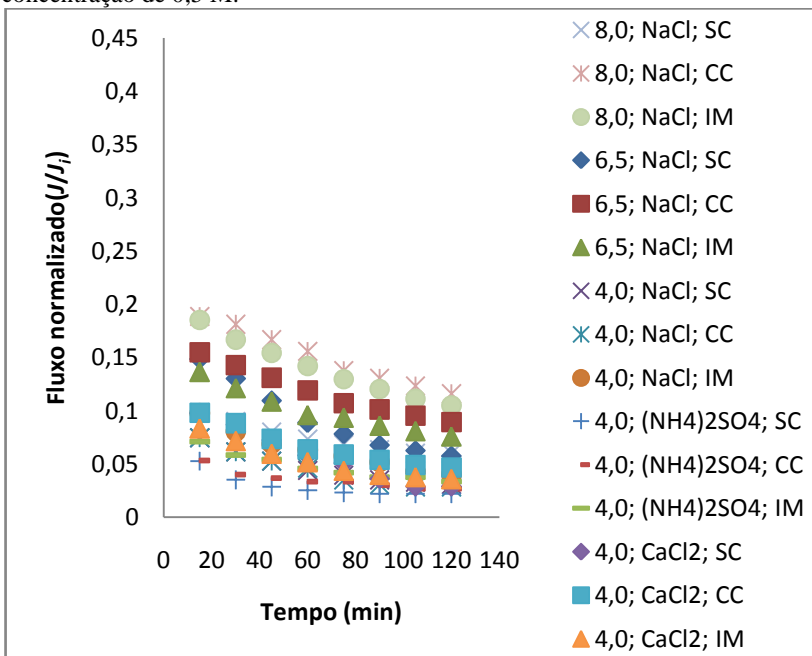
Colic e Morse (1999) pesquisaram sobre o mecanismo elusivo de "memória magnética" da água, no qual com o uso de ímãs e eletroímãs aplicados à água, observaram que ocorre um relaxamento entre a interface água-gás, podendo durar por horas ou até mesmo dias, dependendo da duração e de como foi a aplicação do campo. Tem seu efeito mais pronunciado quando a água está envolta por espécies apolares, devido a modificação da organização das suas moléculas, sendo o motivo mais provável pela sensibilidade da interface água-gás quando campos eletromagnéticos e magnéticos são aplicados. Sugerem ainda, que a emissão do campo magnético na água promove o surgimento de nanobolhas, facilitando a dissolução do gás na solução.

A utilização de campos magnéticos em sistemas aquosos influencia na camada hidratada dos íons da solução (Holysz; Szczez; Chibowski, 2007), diminuindo a condutividade da água (Szczez et al., 2011), fazendo com que ocorra o enfraquecimento dos aglomerados, formados pelas pontes de hidrogênio das moléculas da solução, formando assim conjuntos menores e com força de ligação entre as moléculas mais intensa (Toledo; Ramalho; Magriotis, 2008). O emprego de campo magnético diminui a força da tensão superficial e sua viscosidade, eleva o fluxo de água através de superfícies poliméricas e

aumenta o índice de refração e constante dielétrica da água (Xiao-Feng; Bo, 2008; Amiri; Dadkhah, 2006).

Li et al. (2007) estudaram o comportamento do fluxo de permeado na permeação de soluções de cloreto de cálcio através de membranas de NF em modo tangencial e observaram que o uso do campo magnético melhorou o fluxo em torno de 6 a 10 %. Resultados favoráveis ao uso de campo magnético foram obtidos por Long et al. (2005), utilizando um sistema de NF transversal, verificando um aumento máximo de 10,4 % no fluxo de permeado das soluções de cloreto de cálcio tratadas magneticamente a uma intensidade de 100 mT.

Figura 16: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial de água ultrapura (J/J_i) em diferentes pH (4,0; 6,5 e 8,0), na ausência (SC) e presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) durante a ultrafiltração das soluções de ASB (2,5g/L) com a presença de cloreto de sódio (NaCl), sulfato de amônia ((NH₄)₂SO₄) e cloreto de cálcio (CaCl₂) todas com concentração de 0,5 M.



Como visualizado na Figura 16, as curvas de fluxo apresentam as mesmas características de queda discutidas anteriormente. No entanto, as porcentagens do fluxo de permeado de ASB em relação ao

fluxo inicial de água ultrapura são menores quando comparados aos fluxos da Figura 15, visto que, a adição de sais levou ao aumento da incrustação.

As porcentagens do fluxo de permeado de ASB em relação ao fluxo inicial de água ultrapura variaram de 18,8 a 5,3 % no início do processo e de 11,6 a 2,2 % no final do processo, quando o fluxo do permeado estava praticamente estabilizado.

Comparando os resultados das análises sem e com adição de sais, observamos que, em todos os experimentos realizados, ocorre uma maior diminuição do fluxo de permeado através da membrana nos experimentos com a adição dos sais, chegando a uma redução de comprovando a maior resistência ao fluxo que as soluções salinas provocam em processos de UF.

Dentre os sais estudados, o sulfato de amônio foi quem apresentou os menores fluxos de permeado, tanto na ausência e presença do campo magnético, quanto no efeito de indução magnética da solução. O maior poder incrustante do sulfato de amônio comparado aos cloretos de sódio e cálcio, deve-se ao fato de ser uma molécula de maior tamanho e peso molecular.

Carlesso (2013), que avaliou a influência de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em uma solução de carboximetilcelulose (CMC) durante a UF, observou um declínio de fluxo próximo a 70% comparando soluções contendo apenas CMC ao fluxo inicial de água, porém quando a solução de CMC a ser permeada continha o sal, a redução de fluxo chegou a 95% em relação ao fluxo inicial de água. Também avaliou o efeito do campo magnético e da indução magnética durante o processo de UF em soluções de CMC com e sem adição de sal, sendo que a aplicação do campo magnético não influenciou no fluxo de permeado, apenas afetou na recuperação do fluxo de água.

Segundo Lim e MohaIMad (2010), a adição de sais faz com que ocorra um aumento da força iônica do meio. Logo, as proteínas diminuem a sua repulsão eletrostática devido a essas novas interações com os sais, resultando em uma acumulação acelerada de proteínas na superfície da membrana, contribuindo para a formação de uma camada de polarização mais espessa.

Analisando a Figura 16, todos os fluxos das soluções de ASB com adição dos sais e com o efeito da indução magnética foram maiores comparados aos fluxos dos experimentos sem a presença de campo magnético e com adição dos sais, com destaque para o pH 8,0, o qual obteve uma melhora de 42,8 % após os 120 min de processo, quando o fluxo estava praticamente estabilizado. Na comparação dos

experimentos realizados com a presença do campo magnético e adição dos sais com as análises sem campo e com adição dos sais, houve melhora em todos os experimentos, com exceção das análises realizadas com NaCl e pH 4,0, o qual houve uma diminuição de fluxo de 7,2 %, provavelmente devido a problemas com a membrana, visto que este comportamento não foi verificado em nenhum outro experimento realizado.

A Tabela 4 apresenta o aumento do fluxo de permeado após a aplicação do campo magnético (CC e IM) em relação aos experimentos sem campo magnético para todos os sais testados com a ASB.

Tabela 4: Aumento percentual do fluxo de permeado após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC) em todos os pH testados e com a presença dos sais.

Aumento do fluxo de permeado em porcentagem (%)									
pH 8,0; NaCl		pH 6,5; NaCl		pH 4,0; NaCl		pH 4,0; CaCl ₂		pH 4,0; (NH ₄) ₂ SO ₄	
CC	IM	CC	IM	CC	IM	CC	IM	CC	IM
48,2	42,8	35,8	24,4	-7,2	23,7	37,8	18,8	17,8	34,2

Os diferentes valores de pH utilizados também influenciaram o fluxo de permeado tanto na ausência quanto na presença de sais, sendo que quanto mais distante do ponto isoelétrico (pI) da ASB (4,7), maiores foram os fluxos obtidos. Resultados que concordam com Vardanega (2013), que em testes com soluções de ASB, apresentou menores fluxos de permeado em pH próximos ao ponto isoelétrico da proteína (4,6 e 5,0) e fluxos maiores em pH 7,0 distante do pI.

No ponto isoelétrico, as moléculas de proteína não apresentam carga líquida positiva ou negativa, com isso, assumem sua forma mais compacta. Consequentemente, a repulsão eletrostática entre a proteína e a superfície da membrana se torna débil, e assim a proteína pode facilmente se acumular na superfície da membrana, formando uma camada densa e compacta o que aumenta a resistência ao fluxo de permeado (LIM; MOHAIMAD, 2010).

5.1.2.2 Recuperação do fluxo de permeado da membrana após a ultrafiltração da albumina de soro bovino

As análises de recuperação do fluxo de permeado nas membranas após a UF da ASB para os ensaios sem e com a presença do campo magnético como também no efeito de indução magnética, foram avaliadas a partir das equações descritas no item 3.4.3.

Após a UF da solução de ASB realizou-se a limpeza física. Esta etapa envolve a circulação de água no processo, visando remover a camada polarizada e os solutos fracamente ligados à superfície da membrana. Na sequência, foi medida a permeabilidade da membrana para que pudesse ser quantificada a recuperação da permeabilidade da membrana após o procedimento de limpeza física. Ao final da limpeza física, foi iniciado o procedimento de limpeza química, que consiste na circulação de soluções ácida, básica e uma solução tampão, como descrita no item 3.2.1, tendo como objetivo restaurar o fluxo de permeado inicial a partir da remoção dos solutos fortemente ligados à membrana (*fouling*). Por fim, novamente foi realizada a determinação de permeabilidade, para ser quantificada a recuperação da permeabilidade da membrana após a limpeza química.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram os gráficos de recuperação de permeabilidade para os respectivos pH (6,5, 8,0 e 4,0), sem a adição de sais, na presença, ausência de CM e efeito de indução magnética.

Para ambas as análises, fica evidente o aumento da recuperação da permeabilidade que o campo magnético proporciona ao processo, tanto após os procedimentos de limpeza física, quanto no procedimento químico, com destaque para o efeito da indução magnética.

As melhorias na recuperação da permeabilidade das membranas foram de 25,4% (SC) para 54,9% (IM) após a limpeza física e de 35,1% (SC) para 94,0% (IM) após a limpeza química para os ensaios em pH 6,5; de 29,6% (SC) para 65,9% (IM) após a limpeza física e de 38,1% (SC) para 75,3% (IM) após a limpeza química para os ensaios em pH 8,0 e de 17,6% (SC) para 38,9% (IM) após a limpeza física e de 28,2% (SC) para 81,0% (IM) após a limpeza química para os ensaios em pH 4,0. Estes valores são promissores, pois esses ganhos em fluxo permitiriam o uso de menos quantidade de soluções utilizadas na limpeza e economia de tempo de processo industrial.

Conforme foi discutido anteriormente, à aplicação da indução magnética foi mais eficiente, comparada à aplicação do campo magnético durante a UF. Este resultado sugere que as mudanças

causadas pelo campo magnético ocorrem preponderantemente na solução sendo permeada e não na membrana em si. Nos ensaios de indução magnética a solução já inicia o processo de UF com os efeitos benéficos que a indução do campo fornece. Na aplicação do campo durante a permeação, a solução é exposta gradativamente e sofre as alterações em função do campo ao longo do tempo de permeação, e por isso, o processo de indução magnética seria mais eficiente.

Observa-se, que na maioria dos casos, ocorre uma maior porcentagem de recuperação na limpeza física, visto que a porcentagem referente à limpeza química diz respeito ao total da recuperação menos a porcentagem da recuperação da limpeza física, pois ambas são comparadas com a permeabilidade inicial de membrana. Sendo assim, as principais incrustações nas UF realizadas com ASB foram pela camada polarizada. Após a limpeza química, atinge-se níveis satisfatórios de recuperação, chegando a 94,04% no efeito de indução magnética com pH 6,5.

Carlesso (2013), após a UF de carboximetilcelulose, na presença de um campo magnético de intensidade de 0,41T perpendicular à membrana, e sem a presença de sais, obteve um aumento na recuperação da permeabilidade de membranas novas após o procedimento de limpeza física, quando comparado às análises realizadas sem a presença do campo. Após a limpeza química, este aumento não foi tão acentuado, indicando que a incrustação presente e causada principalmente pela camada polarizada formada na superfície da membrana. Para membranas reutilizadas, não foi verificada a influência do campo magnético, sugerindo que este não exerce influência em membranas que já haviam sido incrustadas de forma irreversível, ou seja, cujo fluxo não pôde ser removido mesmo após o procedimento de limpeza química.

Verdanega et al. (2013) observaram que após a UF de ASB sem adição de sais e com a presença de um campo magnético de 0,41T houve melhora nos fluxos de permeado tanto para membranas novas como para usadas, após os procedimentos de limpeza física e química. Estes autores avaliaram o efeito de indução magnética e mostraram experimentalmente que a recuperação do fluxo de permeado após os procedimentos de limpeza é maior, comparado à aplicação do campo magnético durante a UF.

Figura 17: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).

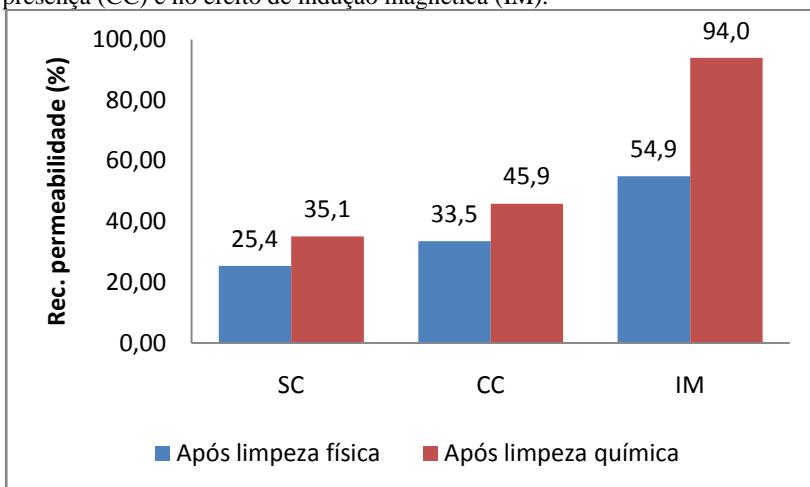


Figura 18: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com pH 8,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).

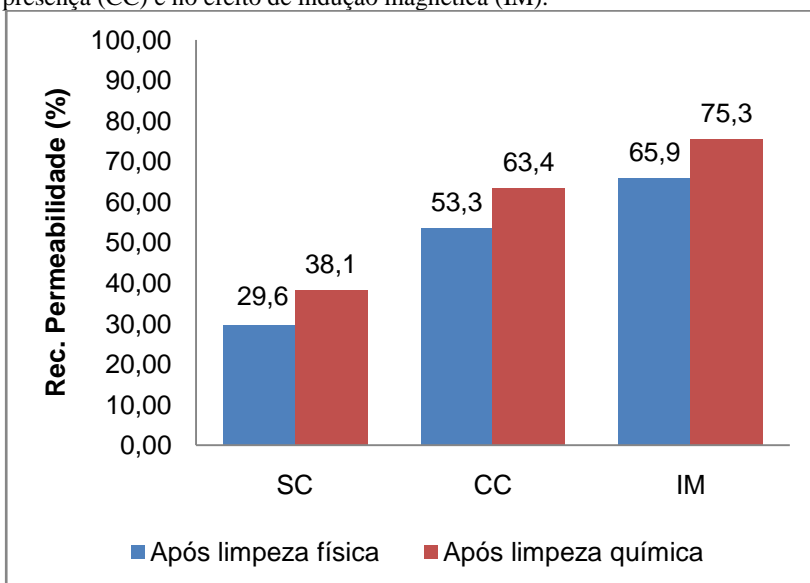
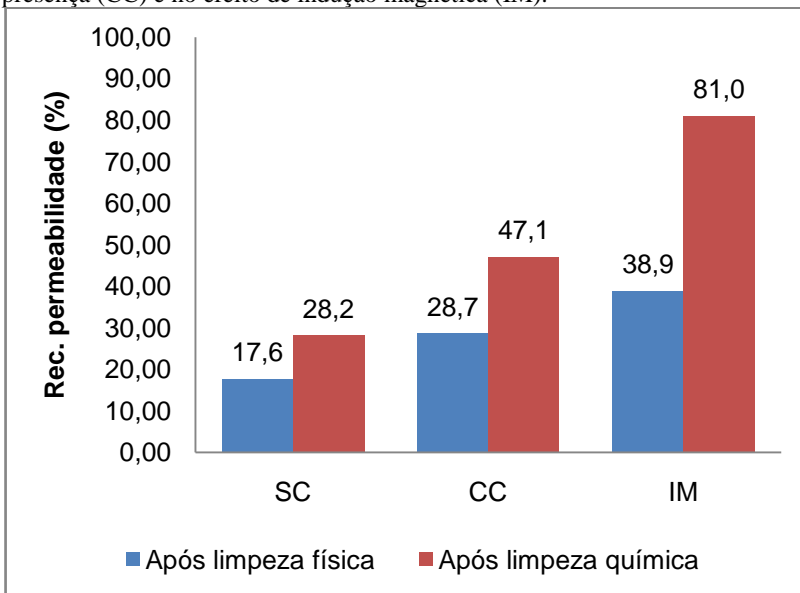


Figura 19: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com pH 4,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).



As Figuras 20, 21 e 22 mostram os gráficos de recuperação da permeabilidade da membrana na presença de NaCl, CaCl₂ e (NH₄)₂SO₄, para os pH 6,5, 8,0 e 4,0 na presença, ausência e efeito de indução magnética.

A Figura 20 traz a recuperação da permeabilidade hidráulica para as membranas em que foram utilizados 0,5 M de NaCl na solução de alimentação em pH 6,5. Pode-se observar que a adição do sal mudou o comportamento, quando comparado aos ensaios sem a presença de sal. Após a limpeza física, a porcentagem de recuperação da permeabilidade se manteve constante nos ensaios com e sem campo como também no efeito de indução magnética. Porém, após a limpeza química houve um considerável aumento na recuperação da permeabilidade, chegando-se a 86,97% na presença do campo magnético e 80,53% no efeito de indução magnética.

A Figura 21 avalia o comportamento da recuperação da permeabilidade hidráulica com adição de 0,5 M de NaCl na solução de alimentação em pH 8,0. Observa-se um comportamento parecido com o da Figura 18, que mostra os ensaios nos quais não foi adicionado sal. Neste pH, ocorre uma maior média da recuperação da permeabilidade

hidráulica, devido o pH 8,0 estar mais longe do pI da ASB, com isso ocorre uma maior repulsão eletrostática entre a proteína e a superfície da membrana (incrustando menos a membrana), como argumentado no item 5.1.2.1. Destaca-se na Figura 21, que tanto a presença do CM quanto o efeito de indução magnética apresentaram resultados similares quanto a recuperação da permeabilidade.

Na Figura 22 temos os resultados com o pH 4,0, para estas análises foram utilizados os sais NaCl, CaCl₂ e (NH₄)₂SO₄. Os experimentos foram conduzidos neste pH, pois nesta condição se obtinha a menor recuperação da permeabilidade, podendo-se evidenciar o real efeito da aplicação do campo em soluções salinas. Pode-se observar dentre os três sais utilizados que o NaCl e o CaCl₂ obtiveram recuperação de permeabilidade semelhantes, com aumento na recuperação após a limpeza física para os ensaios nos quais foi aplicado o campo magnético. Observa-se que após a limpeza química nas soluções em que os sais NaCl e CaCl₂ estiveram presentes, as porcentagens de recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana, mantiveram-se equiparados, tanto na ausência e presença do CM, quanto no efeito de IM da solução. Para os experimentos com (NH₄)₂SO₄ o comportamento foi diferente dos demais, sendo que houve uma crescente recuperação da permeabilidade com a presença do campo magnético, com destaque para o ensaio de IM, que resultou em 90,3% de recuperação após a limpeza química.

De um modo geral, a aplicação do campo magnético nas UF de soluções de ASB com adição de sal, mostrou-se eficiente com todos os sais utilizados e em todos os pH.

Carlesso (2013), após a UF de carboximetilcelulose, na presença de um campo magnético de intensidade de 0,41T perpendicular à membrana, na presença de sais, observou que a incrustação da membrana foi bastante inferior aos experimentos realizados na ausência do campo magnético externo. A recuperação média de fluxo após o procedimento de limpeza física foi de 69,7%, na presença do CM durante o processo. Para o efeito de IM, a média de recuperação foi de 58,3%, valor superior ao obtido sem campo magnético, que foi de 45,9%. Depois da realização da limpeza química as porcentagens de recuperação mantiveram-se praticamente estáveis. Após análise em microscópio eletrônico de varredura, observou-se que os depósitos na superfície da membrana apresentavam distribuição mais granular, entretanto, as formas eram predominantemente mais irregulares em comparação ao ensaio sem campo magnético, sugerindo que os

depósitos estavam menos compactos e possivelmente este fator pode ter facilitado a limpeza física, mostrando-se mais eficiente.

Khaled e Abdelbaki (2012) investigaram a adição de sal em solução de carboximetilcelulose e Susanto et al. (2012) realizaram um estudo sobre o efeito dos íons em solução de alginato na incrustação em membranas de UF. Ambos os estudos observaram que a presença de íons de baixa massa molecular promove a blindagem de forças eletrostáticas, resultando em uma estrutura menos expandida e reduzindo a repulsão eletrostática, favorecendo a diminuição do fluxo de permeado. Fato este que se comprova quando se observa a Figura 22, na qual a utilização do $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que é um sal de maior massa molecular comparado ao NaCl e CaCl_2 , apresentou maiores valores de recuperação de fluxo, principalmente após a limpeza química.

Figura 20: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com 0,5 M de NaCl e pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).

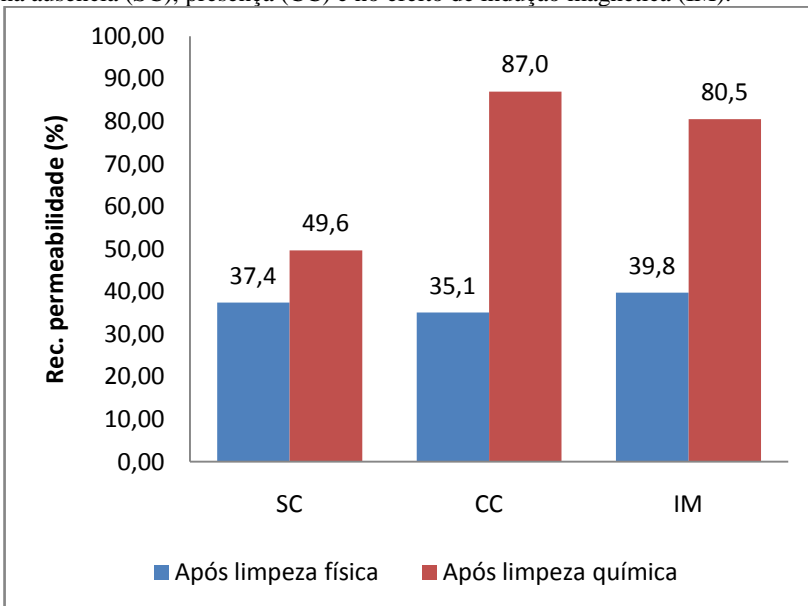


Figura 21: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com 0,5 M de NaCl e pH 8,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).

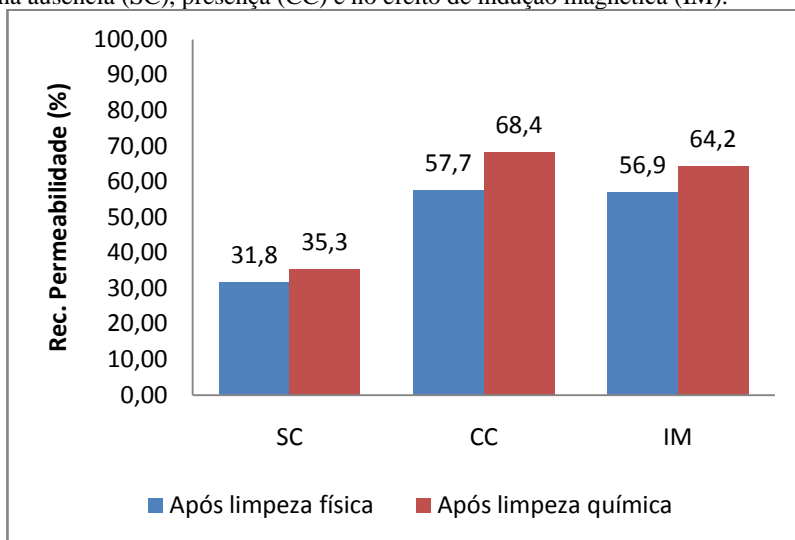
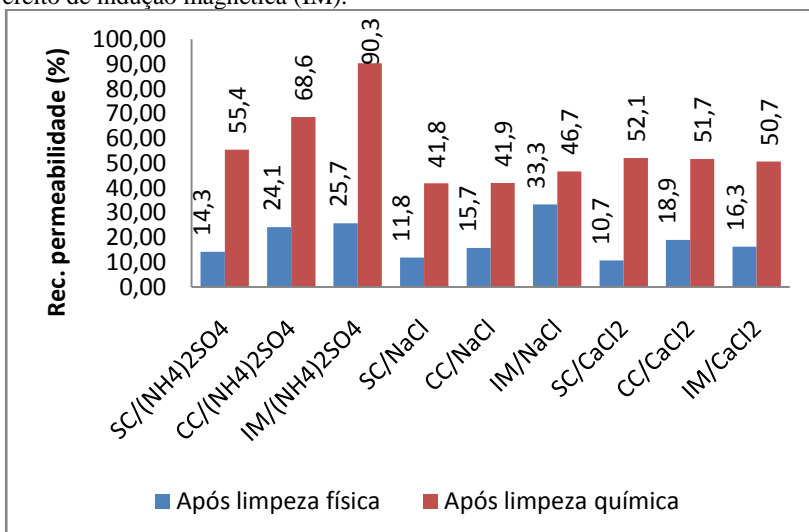


Figura 22: Recuperação da permeabilidade hidráulica das membrana na UF de ASB (2,5 g/L), com 0,5 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl e CaCl_2 respectivamente e pH 4,0, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).



Na maioria dos resultados, observa-se que a diferença de porcentagem de recuperação de fluxo entre a limpeza física e química nos pH 6,5 e 8,0 é menor, quando comparada à diferença das recuperações obtidas no pH 4,0. Isso evidencia a maior incidência de incrustações irreversíveis em pH próximos ao pl.

Segundo Li et al. (2007), que estudaram o efeito do campo eletromagnético na deposição de sais em membranas de NF, observaram que o tratamento eletromagnético melhora o desempenho das membranas, suprimindo e/ou atrasando o início da precipitação dos cristais de CaCO_3 na superfície da membrana. Os autores observaram, por microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X, que os cristais de calcite se transformam parcialmente em vaterita ou argonita, resultando em uma camada mais “solta”, diminuindo a incrustação.

Long et al. (2005), em estudos com membranas de NF em processo *dead-end*, com tratamento magnético e não magnético em soluções contendo Ca^{2+} e HCO^- , verificaram que o pré-tratamento magnético teve efeito sobre o fluxo e uma maior quantidade de cristais formou-se na superfície da membrana. Acredita-se que a solução magnética absorveu energia do campo, causando a aceleração da cristalização dos sais sobre a membrana, facilitando assim o fluxo.

Gryta (2011) avaliou a influência do tratamento magnético da água na formação de precipitados de CaCO_3 em processos de destilação por membranas. Apesar de o precipitado ainda se formar na superfície da membrana, o tratamento magnético reduziu um pouco os efeitos negativos da sua formação, através da modificação da morfologia do precipitado, formando uma camada mais porosa e constituída por cristais maiores, resultando em uma diminuição mais lenta da eficiência do processo, comparada aos resultados sem a exposição ao campo magnético. Kozic et al. (2010) também estudaram o tratamento magnético da água para controle de incrustações precipitadas em condição alcalina e com alta temperatura, obtendo uma redução visível na espessura da camada de precipitado, ocorrendo somente a formação de um precipitado fino e frágil, ao invés de um precipitado mais solidificado.

Uma perspectiva sobre o potencial uso do campo magnético feita por Vedavyasan (2001) avaliou o custo estimado de combinar os processos de osmose inversa com a técnica de indução magnética para a purificação da água. O resultado obtido foi a diminuição da incrustação, com isso aumentando sua eficiência. Em termos de custos de capital, a planta com a emissão de campo magnético foi 13% maior em comparação com a convencional (valores do ano de 2001). No entanto,

o tempo de interrupção é reduzido em 30% na limpeza da membrana, e há uma redução global de 20% na queda de pressão de operação. Sendo assim, esta técnica magneticamente assistida tem considerável vantagem no que diz respeito à economia de tempo, bem como o custo para a purificação da água.

5.1.3 Ensaio com leite e soro do leite

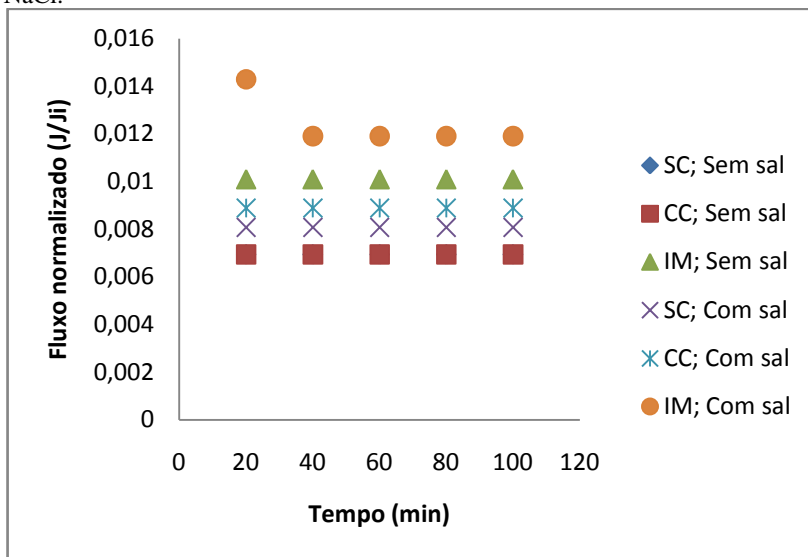
Os ensaios conduzidos com leite e soro do leite tiveram como propósito avaliar a influência do campo magnético, aplicado durante a permeação e antes da permeação, como no efeito da indução magnética, no fluxo do permeado da solução e na recuperação da permeabilidade da membrana.

5.1.3.1 Fluxo de permeado das soluções de leite e soro do leite

Os fluxos de permeado das soluções de leite e soro de leite foram avaliados utilizando 400 mL da solução a cada experimento, com e sem a adição de sal (NaCl). Realizou-se a normalização do fluxo de permeado das soluções pelo fluxo de permeado inicial de água ultrapura durante 120 min a pressão de 2 bar, na ausência (SC) e presença (CC) do campo magnético, assim como no efeito de indução magnética (IM). Conforme descrito anteriormente, utilizou-se a normalização do fluxo de permeado devido à desigualdade entre as amostras de membranas. As análises foram divididas em dois gráficos, Figura 23 e 24, sendo a Figura 23 relacionada às análises com leite e a Figura 24 com soro do leite.

Na Figura 23 observa-se que, diferentemente dos experimentos realizados com ASB, o fluxo é menor e houve pouca variação deste ao longo do processo. Este fato se deve à alta concentração de sólidos (proteínas, gorduras, vitaminas e sais) em comparação com a solução aquosa de ASB, apresentando maior polarização e incrustação da membrana (VELA et al, 2007; PETRUS, 1997). Resultados encontrados por Carlesso (2013), a qual ultrafiltrou uma solução de CMC de 90 kDa com uma membrana de massa molar de corte de 30 kDa, obteve o comportamento de fluxo de permeado semelhante ao encontrado neste trabalho.

Figura 23: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial (J/J_i) em pH 6,5 na ausência (SC), presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) durante a ultrafiltração de leite com e sem a adição de 0,5 M de NaCl.



A aplicação do campo magnético trouxe benefício ao fluxo de permeado da solução, com destaque para o efeito da indução magnética (como ocorrido com a solução de ASB), a qual aumentou em 31,7% nos ensaios sem sal e 31,9% nos ensaios com sal. A aplicação do campo durante a UF não resultou em melhoras de fluxo nos experimentos sem sal, e nos ensaios com sal houve uma melhora de 9,0%.

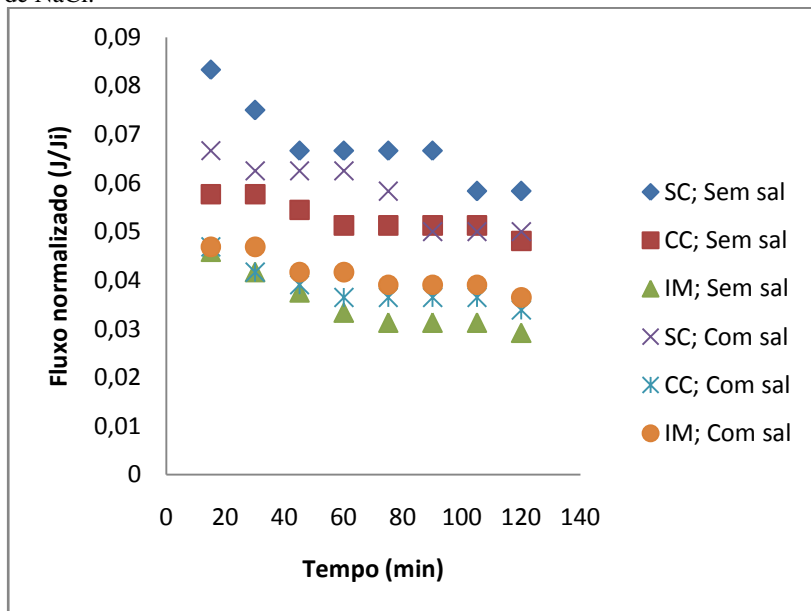
A Tabela 5 apresenta o aumento em porcentagem do fluxo de permeado do leite após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC).

Tabela 5: Aumento percentual do fluxo de permeado do leite após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC), em pH 6,5 e com e sem a presença de NaCl.

Aumento do fluxo de permeado em porcentagem (%)				
Sem NaCl			Com NaCl	
CC	IM		CC	IM
0	31,7		9,0	31,9

Observa-se que a utilização do sal elevou os valores de fluxo de permeado em 14,1% para os experimentos sem campo magnético, 21,9% com campo magnético e 15,1% no efeito da indução magnética.

Figura 24: Fluxo de permeado em relação ao fluxo inicial (J/J_i) em pH 6,5 e na ausência (SC), presença (CC) do campo magnético e no efeito da indução magnética (IM) na ultrafiltração do soro do leite com e sem a adição de 0,5 M de NaCl.



Nota-se uma tendência à queda de fluxo de permeado com a solução de soro do leite, devido o soro ser menos incrustante que o leite in natura, o que leva à queda gradual do fluxo devido à incrustação. Verifica-se que para o soro do leite os resultados foram diferentes dos demais (ASB e leite), pois a aplicação do campo magnético durante a UF e na solução antes da permeação (indução magnética) levou a uma diminuição do fluxo de permeado em ambas os casos, com e sem sal.

Nos experimentos sem a adição de sal houve uma redução de 50% no fluxo de permeado do soro de leite submetido ao campo antes da permeação (IM), quando comparado aos ensaios realizados sem campo. Com a adição de sal a redução foi de 27,1%. Comparando-se as permeações realizadas na presença do campo com os ensaios sem

campo, as reduções foram de 17,6% para o sistema sem sal e 32,3% para a solução com adição de sal.

A Tabela 6 apresenta a diminuição do fluxo de permeado do soro do leite após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC).

Tabela 6: Diminuição percentual do fluxo de permeado do soro do leite após a aplicação do campo magnético (CC) e do efeito de indução magnética (IM) em relação aos experimentos realizados sem a presença do campo magnético (SC), em pH 6,5 e com e sem a presença.

Aumento do fluxo de permeado em porcentagem (%)				
Sem NaCl		Com NaCl		
CC	IM	CC	IM	
17,6	50,0	32,3	27,1	

Lim e MohaIMad (2010) testaram a adição de NaCl em soluções de proteínas alimentícias do tipo random-coil, e observaram que com a adição de 0,1 M do sal, o fluxo de permeado em pH diferentes do ponto isoelétrico diminuiu, já no ponto isoelétrico da solução houve um aumento no fluxo de permeado devido à maior repulsão eletrostática entre as proteínas e a membrana.

O comportamento não análogo das duas soluções, dificulta as explicações do real efeito da aplicação do campo magnético em soluções na presença de vários componentes.

5.1.3.2 Recuperação do fluxo de permeado da membrana após a ultrafiltração do leite e soro do leite

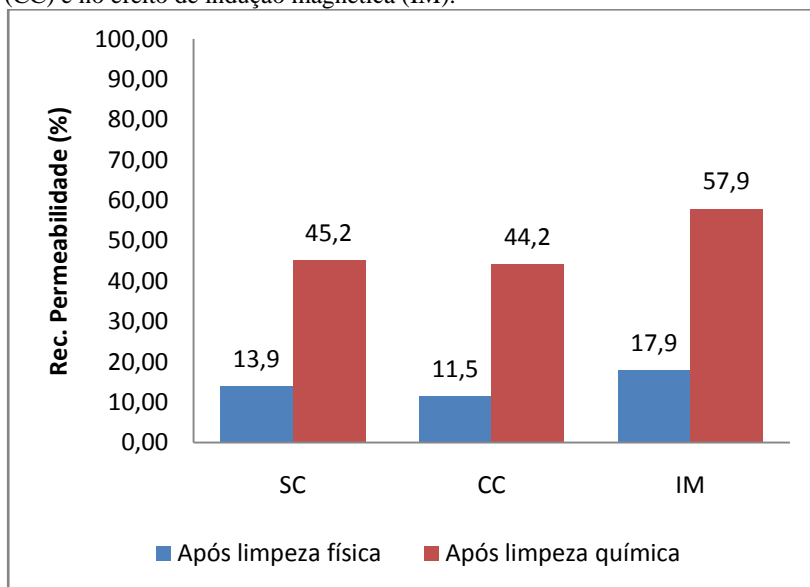
As análises de recuperação do fluxo de permeado nas membranas após a UF do leite e do soro do leite para os ensaios sem e com a presença do campo magnético como também no efeito de indução magnética foram avaliadas a partir das equações descritas no item 3.4.3.

O procedimento experimental foi realizado como descrito anteriormente para a solução de ASB. As Figuras 25 a 28 mostram gráficos de recuperação de permeabilidade em pH 6,5 para o leite (Figura 25 e 26) e para o soro do leite (Figura 27 e 28) com e sem adição de 0,5 M de NaCl.

Nos experimentos conduzidos com leite (Figuras 25 e 26), observa-se uma maior recuperação da permeabilidade quando o sal é

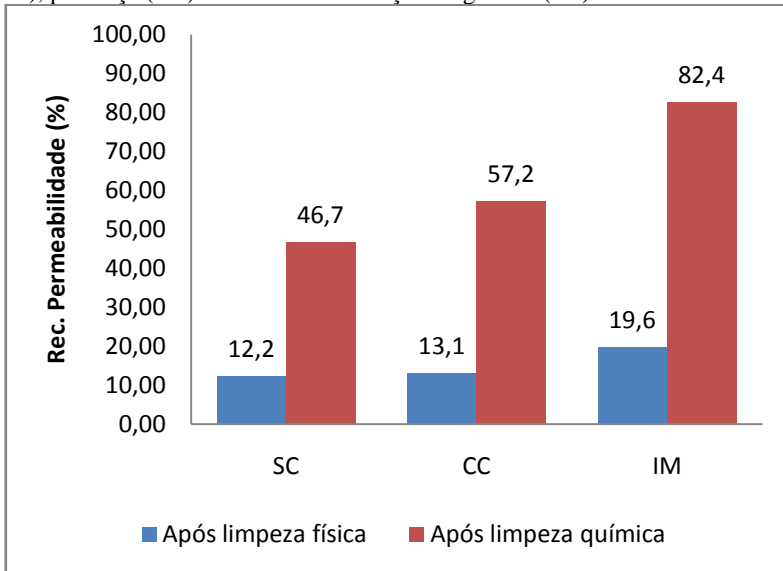
adicionado à solução, principalmente no efeito de indução magnética após o procedimento de limpeza química.

Figura 25: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do leite, em pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).



Para os ensaios sem a adição de sal, após o procedimento de limpeza física, observa-se que a recuperação da permeabilidade das membranas passou de 13,9% (SC) para 17,9% (IM). Após a limpeza química esta porcentagem passou para 45,2% (SC) e 57,9% (IM).

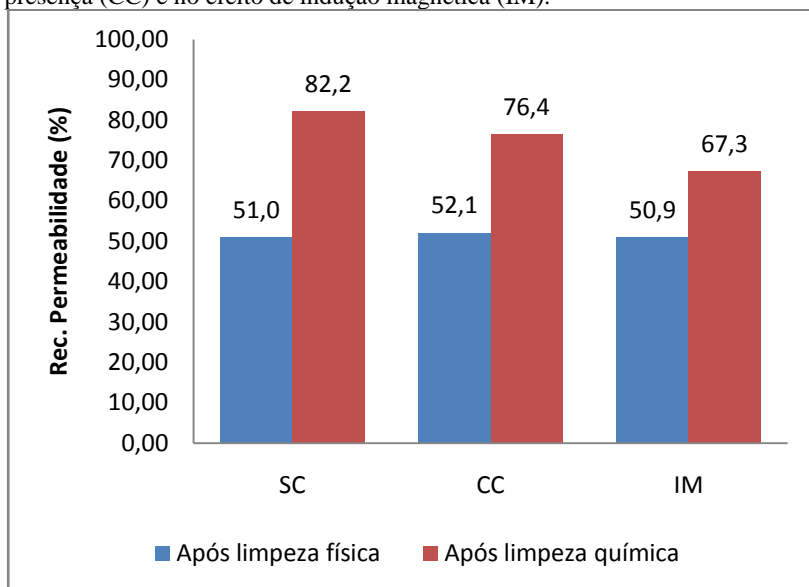
Figura 26: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do leite, em pH 6,5 e 0,5 M de NaCl, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).



A Figura 26 analisa os resultados da adição de sal no processo, a recuperação da permeabilidade após o procedimento de limpeza física foi de 12,2, 13,1 e 19,6% respectivamente para as análises sem campo, com campo e no efeito da indução magnética, um aumento de 37,6% na recuperação da IM comparado a análises SC. Após o procedimento de limpeza química este aumento é maior, representando um total de 43,4% entre a IM e as análises SC, destaca-se a recuperação de permeabilidade do efeito da IM, chegando a 82,4% da permeabilidade inicial.

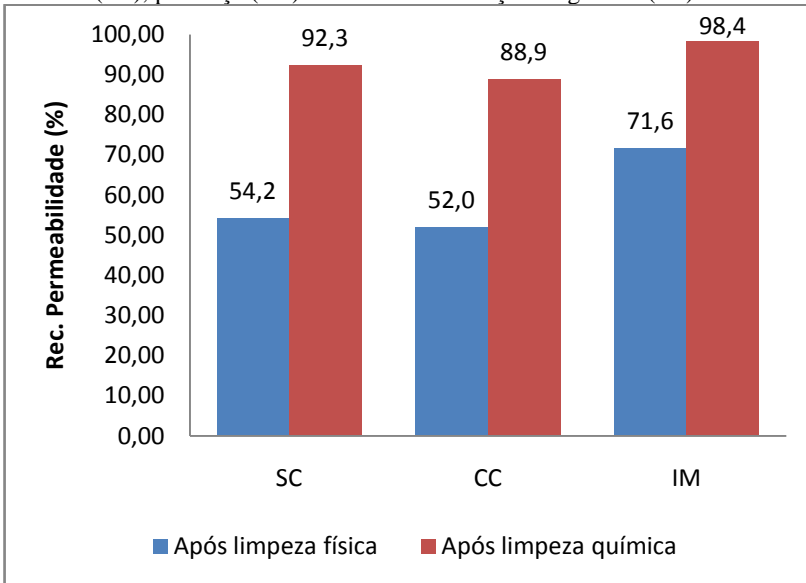
Ao contrário dos ensaios com ASB, nota-se que o principal causador da redução da permeabilidade no caso das UF do leite é a incrustação (*fouling*), pois o procedimento de limpeza química é o principal responsável pela diminuição da incrustação e representa uma maior porcentagem na recuperação da permeabilidade, comparado ao procedimento de limpeza física, responsável pela eliminação da camada polarizada. Este efeito ocorre possivelmente devido à diversidade de proteínas presentes na alimentação e a outros componentes como a gordura.

Figura 27: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do soro do leite, em pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).



Para os experimentos realizados com o soro do leite, pode-se visualizar na Figura 27, sem a presença de sal, que não foi verificado o efeito benéfico do campo magnético na recuperação da permeabilidade da membrana. Após o procedimento de limpeza química, houve uma redução de recuperação de permeabilidade de 82,2% sem campo para 67,3% no efeito de indução magnética, mostrando a não eficiência da utilização de campo magnético em soluções contendo soro do leite.

Figura 28: Recuperação da permeabilidade hidráulica da membrana na UF do soro do leite, em pH 6,5 e 0,5 M de NaCl, após a limpeza física e química, na ausência (SC), presença (CC) e no efeito de indução magnética (IM).



A Figura 28 apresenta os resultados da solução de soro do leite com a adição de sal. Após a limpeza física, ocorre um aumento na porcentagem da permeabilidade de 54,2% (SC) para 71,6% (IM), representando um aumento de 24,2% na recuperação de permeabilidade na comparação de ambos. Com a limpeza química, este aumento na comparação dos resultados dos experimentos SC para com o efeito da IM cai para 6,1%. Esse resultado mostra a complexidade do processo em função da composição da solução de alimentação.

5.1.4 Coeficiente de retenção da albumina do soro bovino, leite e soro do leite nas membranas de ultrafiltração de 60 kDa

Avaliou-se a retenção de proteína das soluções na membrana de UF com massa molar de corte de 60 kDa a partir da equação descrita no item 3.4.2.

A Figura 29 avalia o percentual de retenção para todas as análises em que foi utilizada a ASB, a Figura 30 mostra a retenção de proteína das soluções de leite e soro do leite.

Figura 29: Retenção da ASB em pH 6,5, 8,0 e 4,0, sem e com a adição de 0,5 M de cloreto de sódio, sulfato de amônio e cloreto de cálcio, na ausência (SC), presença (CC) e efeito da indução magnética (IM).

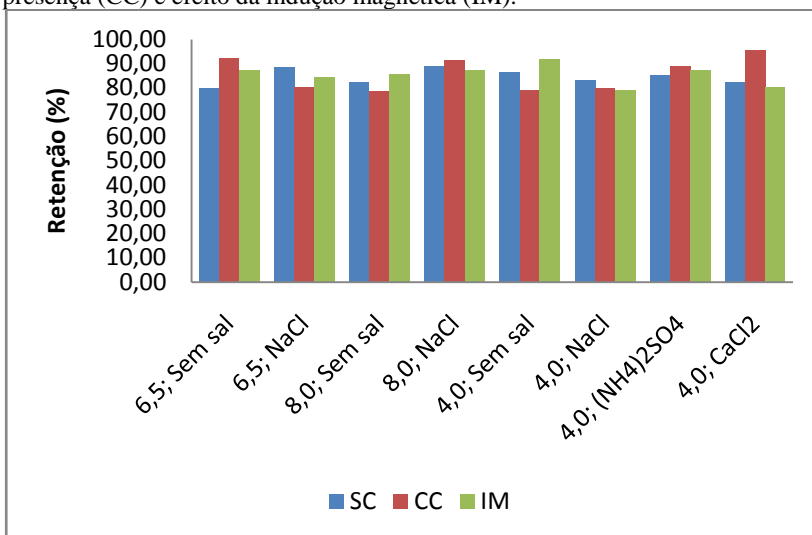
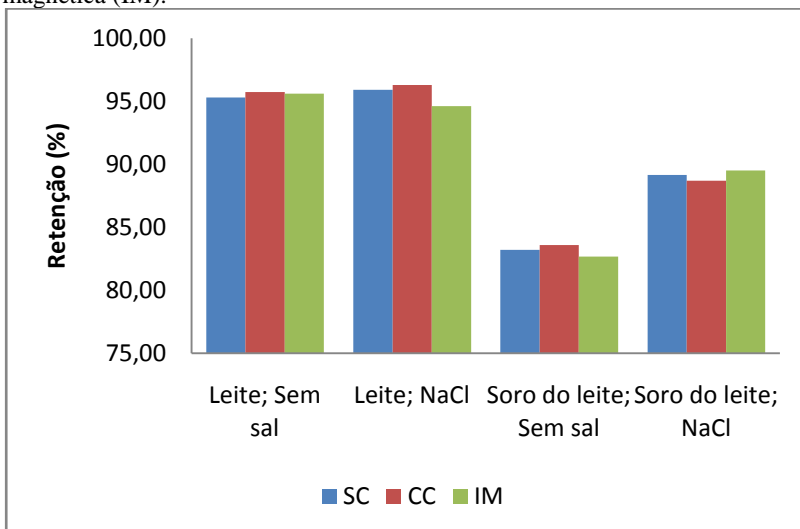


Figura 30: Retenção do leite e soro do leite em pH 6,5, sem e com a adição de 0,5 M de cloreto de sódio, na ausência (SC), presença (CC) e efeito da indução magnética (IM).



Nota-se a partir das Figuras 29 e 30, que o campo magnético não influenciou a retenção das proteínas pela membrana, uma vez que, as retenções mantiveram-se praticamente constantes principalmente nos experimentos com o leite e soro do leite.

As UF com ASB, apresentaram um pico de 95,6% em pH 4,0 com adição de cloreto de cálcio, e o mínimo de 78,6% em pH 8,0 sem adição de sal.

Nos experimentos com leite, a média foi de 95,6%, sendo que não houve grande variação na retenção, como pode-se observar na Figura 30. Para os experimentos com soro do leite, a média foi de 86,1%, também sem grandes variações entre um experimento e outro.

A solução de ASB e o soro do leite apresentam uma menor retenção em relação ao leite devido suas moléculas serem menores do que a composição molecular presente no leite.

Pinelo et al. (2012) estudaram o controle de rejeição de proteínas de ASB durante a filtração por membrana pela adição de polieletrólitos selecionados. Em suas análises foi avaliada a concentração de ASB após 20 minutos de processo em pH 7,4 à pressão de 1 e 2 bar. A concentração inicial de ASB era de 1g/L, para o experimento a 1 bar foi encontrada uma concentração de 0,06 g/L no permeado, para a pressão de 2 bar encontrou-se 0,16 g/L, conferindo uma retenção de 93,6% com pressão de 1 bar e 80,95% a 2 bar de pressão, resultados próximos aos encontrados neste estudo.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de permeabilidade hidráulica com diferentes membranas de um mesmo lote (folha), mostraram diferenças nos seus fluxos permeados, possivelmente devido à não uniformidade na superfície da folha.

Para os ensaios com ASB, o comportamento das curvas de fluxo de permeado tanto para as soluções sem e com a presença de sal, foram características de um processo de UF.

Tanto a presença do campo magnético quanto o efeito de indução magnética mostraram-se eficientes para aumentar o fluxo de permeado em soluções com e sem a presença de sal, com destaque para o efeito de indução magnética.

Nos experimentos de recuperação da permeabilidade, em todos os pH testados e com e sem a adição dos sais, a aplicação do campo magnético favoreceu o aumento da recuperação da permeabilidade após os procedimentos de limpeza física e química, novamente com destaque ao efeito de indução magnética, devido ao maior tempo em que a solução fica exposta ao campo antes de se iniciar o processo de UF.

Nos ensaios de concentração de leite, observou-se um declínio total do fluxo permeado, em razão de seu grande número de solutos presentes, com isso, causando o efeito instantâneo de polarização por concentração e rápida incrustação. A adição do sal à solução, melhorou o fluxo permeado e a recuperação da permeabilidade. De maneira geral, a presença do campo magnético e do efeito da indução magnética, mostrou-se mais uma vez eficiente, aumentando o fluxo da solução através da membrana, e na recuperação da permeabilidade da membrana, em experimentos com e sem sal. Novamente com destaque para o efeito de indução magnética.

Os resultados da solução de soro do leite mostraram-se distintos dos obtidos com a ASB e leite. A aplicação do campo magnético não foi eficiente como visto nas duas outras soluções testadas. Ocorreu a redução tanto para o fluxo permeado quanto para a recuperação da permeabilidade após a aplicação do campo magnético. Isto tanto na presença durante a UF ou no efeito de indução magnética, com exceção da indução magnética na recuperação da permeabilidade da membrana após os procedimentos de limpeza física e química na presença de sal.

A variação de pH entre 4,0 e 8,0 nos experimento com ASB com e sem a presença de imã, mostrou que quanto mais próximo o pH

for do ponto isoelétrico da proteína, ou seja, onde ela exibe menor solubilidade e carga residual, menor será o fluxo permeado e a recuperação da permeabilidade, devido à baixa repulsão eletrostática entre as moléculas de proteína e a membrana, resultando em uma maior incrustação.

Dentre os sais testados nas soluções de ASB em pH 4,0, o que levou ao menor fluxo permeado foi o sulfato de amônia, por apresentar a maior massa molecular, aumentando o efeito de polarização. No entanto, para a recuperação da permeabilidade, o sulfato de amônio foi o sal que induziu à maior porcentagem de recuperação da permeabilidade hidráulica, visto que, como sua molécula possui um tamanho maior, a incrustação foi mais branda, com isso a limpeza química foi mais eficiente.

A aplicação do campo magnético no processo não interferiu na aumento ou diminuição da retenção de solutos pelas membranas.

O campo magnético teve um efeito positivo tanto para o fluxo permeado (aumentando o fluxo durante a permeação), quanto para a recuperação da permeabilidade (aumentando a recuperação após os procedimentos de limpeza física e química), com ressalva para a solução de soro do leite. Esta se mostrou uma técnica bastante promissora para a redução da incrustação, por ser uma tecnologia limpa, que não produz resíduos no produto final, pouco dispendiosa em processos já instalados e de fácil instalação em novos processos, além de gerar uma economia nas paradas para a limpeza das membranas e com a utilização de menor quantidade de produtos químicos para o mesmo fim, aumentando assim a vida útil da membrana.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o desempenho do sistema utilizando outras soluções;
- Avaliar diferentes tempos de indução magnética, assim como o tempo de espera da solução após estar induzida magneticamente;
- Estudar a aplicação do imã invertido (aproximação dos imãs voltados com a mesma polaridade um com o outro "Norte-Norte" ou "Sul-Sul") no módulo da membrana e avaliar a influência da intensidade do campo magnético;
- Caracterizar as membranas após a exposição ao campo magnético;

- Comparar a eficiência e custos com os métodos tradicionais utilizados para a minimização de incrustações.

REFERÊNCIAS

ALICIEO, T. V. R.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; INNOCENTI, T. D.; ALVES, J. A. Análise do uso da membrana cerâmica de 0,2 µm na clarificação de cerveja. **Acta Sci. Technol.**, Maringá, v. 30, n. 2, p. 181-186, 2008.

AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance : A review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 180, p. 38–49, 2010.

AMIRI, M. C.; DADKHAH, A. A. On reduction in the surface tension of water due to magnetic treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 278, n. 1-3, p. 252–255, 2006.

ASATEKIN, A.; KANGB, 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, n. 1-2, p. 136–146, 2007.

ASHBROOK, C. L.; SCARBOROUGH, D. B. Method and apparatus for treating cooling tower water. **United States Patent Application 4764283**. US Patent e Trademark Office August 16, 1988.

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

BAKER, Richard W. **Membrane technology and applications**. 2. Ed. California: McGraw-Hill, 2004. 545p.

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

BALDASSO, C. **Concentração , Purificação e Fracionamento das Proteínas do Soro Lácteo através da Tecnologia de Separação por**

Membranas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS, 2008, 179 f.

BALLESTER, P. P.; GARRIDO, F. J. A. Desalination device selective membranes and magnetic fields. **United States Patent Application 8197684**. US Patent e Trademark Office June 12, 2012

BASSETTI, F. J. **Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Poliméricas Microporosas.** 2002. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 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, 7 maio 1976.

BENEDETTI, S.; PRUDENCIO, E. S.; REZZADORI, K.; MANDARINO, J. M. G.; LEITE, R. S.; PETRUS, J. C. C. Concentration of soybean isoflavones by nanofiltration and the effects of thermal treatments on the concentrate. **Food Research International**, v. 50, p. 625-632, 2013.

CARLESSO, F. **INFLUÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO NA INCRUSTAÇÃO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013. 109 f.

CHEN, J. P., MOU, H. H., WANG, L. K. P., AND MATSUURA, T. "Membrane Filtration," Advanced physicochemical Treatment Processes, **Handbook of Environmental Engineering Series**, Volume 4, Chapter 7, pp. 199-256, L. K. P. Wang, Y. T. Hung, and N. K. ShaMas, Ed., Springe/Humana Press, Totowa, NJ, 2006.

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

CHIBOWSKI, E.; HOLYSZ, L.; SZCZÉS, A.; CHIBOWSKI, M. Precipitation of calcium carbonate from magnetically treated sodium carbonate solution. **Colloids and Surfaces**. v. 225, p. 63–73, 2003.

COLIC, M.; MORSE, D. The elusive mechanism of the magnetic “memory” of water. **Colloids and Surfaces**. v. 154, p. 167–174, 1999.

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.

DOELMAN, D. B.; KRALENBEEK, J. P. Aparatus for treating liquid to prevent and/or remove scale deposits. **European Patent Application 0357102 A2**. EP Patent & Trademark Office July 13, 1989.

ERDEM, Y. K.; YUKSEL, Z. Sieving effect of heat-denatured milk proteins during ultrafiltration of skim milk. **Journal of Dairy Science**. 1941-6, 2005.

FIELD, 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. 2010. vol. 4, p. 1-23.

FUNK, R. H. W.; MONSEES, T.; ÖZKUCUR, N. Electromagnetic effects - From cell biology to medicine. **Progress in histochemistry and cytochemistry**, v. 43, n. 4, p. 177–264, jan. 2009.

GABRIELLI, C., JAOUHARI, R., MAURIN, G., KEDDAM, M. Magnetic water treatment for scale prevention. **Water Res.** 35 (13), 3249–3259, 2001..

GAO, W.; LIANG, H.; MA, J.; HAN, M.; CHEN, Z.; HAN, Z.; LI, G. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production : A review. **Desalination**, v. 272, n. 1-3, p. 1–8, 2011.

GHOSH, R. Purification of lysozyme by microporous PVDF membrane-based chromatographic process. **Biochemical Engineering Journal**, 14, 109-116, 2003.

GOVINDASAMY-LUCEY, S.; JAEGGI, J. J.; MARTINELLI, C.; JOHNSON, M. E.; LUCEY, J.A.. Standardization of milk using cold ultrafiltration retentates for the manufacture of Swiss cheese: effect of altering coagulation conditions on yield and cheese quality. **Journal of Dairy Science**, 94(6):2719-30, 2011.

GRANGER, S. T.; CHURCH, F. Gas diffuser, aerator, or sparger apparatus. **United States Patent Application 4229389**. US Patent e Trademark Office October 21, 1980.

GRYTA, M. The influence of magnetic water treatment on CaCO₃ scale formation in membrane distillation process. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 2, p. 293–299, 2011.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 180p, 2006.

HOLYSZ, L.; SZCZES, A.; CHIBOWSKI, E. Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 316, n. 2, p. 996–1002, 2007.

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**, 179, 79-90, 2000.

JI, W.; HUANG, H.; DENG, A.; PAN, C. Effects of static magnetic fields on *Escherichia coli*. **Micron**, v. 40, n. 8, p. 894–8, dez. 2009.

KALBASI A.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. Fractionation of monomeric and polymeric anthocyanins from concord grape (*Vitis labrusca* L.) juice by membrane ultrafiltration. **J. Agric Food Chem.** 55: 7036-7042, 2007.

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**, China. vol 48, p. 1165–1170, 2007.

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

KHALED, B.; ABDELBAKI, B. Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. **International Journal of Physical Sciences**, Boumerdès. vol. 7(11), p. 1790-1798, 2012.

KOBEA, S.; DRAZIC, G.; MCGUINNESS, P. J.; STRAZISAR, J. The influence of the magnetic field on the crystallisation form of calcium carbonate and the testing of a magnetic water-treatment device. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 236, p. 71–76, 2001.

KOEHLER, J. A.; ULBRICHT, M.; BELFORT, G. Intermolecular forces between proteins and polymer films with relevance to filtration. **Langmuir**. 4162-4171, 1997.

KOH, L. L. A.; NGUYEN, H. T. H.; CHANDRAPALA, J.; ZISU, B.; ASHOKKUMAR, M.; KENTISH, S. E. The use of ultrasonic feed pre-treatment to reduce membrane fouling in whey ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 453, p. 230–239, mar. 2014.

KOZIC, V.; HAMLERB, A.; BAN, I.; LIPUS, L. C. Magnetic water treatment for scale control in heating and alkaline conditions. **Desalination and Water Treatment**. v. 22, p. 2010, 2010.

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**. 41, p. 4595–4610, 2007.

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

LIPUS, L. C.; ACKO, B.; HAMLER, A. Electromagnets for high-flow water processing. **Chemical Engineering and Processing : Process Intensification** v. 50, p. 952–958, 2011.

LONG, F.; ZHUA, A.; WANG, X-L.; ZHU, W-P. Membrane flux and CaCO₃ crystallization in the unstirred dead-end nanofiltration of magnetic solution. **Desalination**. v. 186, p. 243–254, 2005.

LOPES, P.; BORZANI, W.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M. Effect of a magnetic field on discontinuous alcoholic fermentation. **Brazilian Journal**. p. 38–51, 2010.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. Fouling and leaning in Pressure Driven Membrane Processes. **International Dairy Federation**. cap. 1, p. 8-35, 1995.

MATTHIASON, E. The role of macromolecular adsorption in fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of membrane Science**. 1983.

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

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C.; RODRIGUES, L. B.; HESPANHOL, I. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária Ambiental**, São Paulo, 15 fev. 2008. vol.13, n.1. p. 78-87.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2000. 564p.

NEVEDROV, A.V., USHAKOV, G.V. A comparative analysis of physical methods for water treatment to reduce scale formation. **Therm. Eng.** 50, 944–947, 2003.

NITA, L. E.; CHIRIAC, A. P. Effect of emulsion polymerization and magnetic field on the adsorption of albumin on poly(methyl methacrylate)-based biomaterial surfaces. **Journal of materials science. Materials in medicine**, v. 21, n. 8, p. 2443–52, ago. 2010.

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

OESTERLE, K. M. Means for increasing the flow across a reverse osmosis membrane using an alternating electric field. **United States Patent Application 3990968**. Patent e Trademark Office November 9, 1976

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, p. 413–416, 2004.

PANG, X.-F.; DENG, B. The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 19-20, p. 3571–3577, out. 2008.

PESHEV, D.; PEEVA, L.G.; PEEV, G.; BAPTISTA, I.I.R.; BOAM, A.T. Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*). **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p. 318-327, 2011.

PETRUS, José Carlos Cunha. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. 1977. 139 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PINELO, M.; FERRER, C.; MEYER, A. S.; JONSSON, G. Controlling the rejection of protein during membrane filtration by adding selected polyelectrolytes. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 54–60, fev. 2012.

REICHWEIN, D.; PATERS, O. Method and device for the treatment of fluids. **United States Patent Application 6482318 B1**. US Patent e Trademark Office November 19, 2002.

REZZADORI, Katia. **Pasteurização térmica e com membranas de caldo de cana adicionado de suco de maracujá**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. 159 f.

RICHARD G. L. Method and apparatus for separating ions from a fluid stream. **United States Patent Application 6783687 B2**. US Patent e Trademark Office August 31, 2004.

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**, 156, 81-96, 1999.

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**. 145, 1-22, 2009.

SEMBLANTE, G. U.; TAMPUBOLON, S. D. R.; YOU, S-J.; LIN, Y-F.; CHANG, T-C.; YEN, F-C. Fouling reduction in membrane reactor through magnetic particles. **Journal of Membrane Science**, v. 435, p. 62–70, 2013.

SEVERO, J. B.; ALMEIDA, S. S.; NARAIM, N.; SOUZA, R. R.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOURGI, E. B.. Wine Clarification from Spondias lutea L. Pulp by Hollow Fiber Membrane System. **Process Biochemistry**, 42 (11), 1516-1520, 2007.

SUSANTO, H; ARAFAT, H; JANSSEN, M.L, E.; ULBRICHT, M. Ultrafiltration of polysaccharide - protein mixtures: Elucidation of fouling mechanisms and fouling control by membrane surface modification. **Separation and Purification Technology**. vol. 63, p. 558-565, 2012.

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

TAMPUBOLON, S. D. R.; SEMBLANTE, G. U.; YOU, S-J.; LIN Y-F. Application of magnetic γ -Fe₂O₃ to reduce membrane fouling. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2013.

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, n. 1-3, p. 409–415, 2008.

TREVISOLI, A. M. S. **Estudo experimental da microfiltração tangencial com membrana cerâmica aplicada na clarificação da vinhaça**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos SP, 2010, 155 f.

USHIKUBO, F. Y. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006, 117f.

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 Biosyst Eng**, p. 1087–1093, 2013.

VEDAVYASAN, C.V. Potential use of magnetic fields—a perspective. **Desalination**. 2001, 134, 105–108.

VELA, M. C.; RODRÍGUEZ, E. B.; BLANCO, S. Á.; GARCÍA, J. L. Validation of dynamic models to predict flux decline in the ultrafiltration of macromolecules. **Desalination**, Montpellier, 5 fev. 2007. vol. 204, p.344-350.

WALHA, K.; AMAR, R. B.; MASSÉ, A.; BOURSEAU, P.; CARDINAL, M.; CORNET, J.; PROST, C.; JAOUEN, P.. Aromas potentiality of tuna cooking juice concentrated by nanofiltration. **LWT - Food Science and Technology**, 44, 153-157, 2011.

WAN, Y.; LU, J.; CUI, Z.. Separation of lysozyme from chicken egg white using ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, Volume 48, Issue 2, Pages 133-142, 2006.

WANG, Y., BABCHIN, A.J., CHERNYI, L.T.; CHOW, R. S.; SAWATZKY, R. P. Rapid onset of calcium carbonate crystallization under the influence of a magnetic field. **Elsevier Science**. 1997, 31 (2), 346–350.

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

YAVUZ, C. T.; PRAKASH, A.; MAYOA, J.T.; COLVIN, V. L. Magnetic separations: From steel plants to biotechnology. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 10, p. 2510–2521, 2009.

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, n. 3, p. 283–291, 20