



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

**EFEITO DE CAMPO MAGNÉTICO SOBRE AS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE UMA SOLUÇÃO
DE ALBUMINA DE SORO BOVINO (BSA) E SEU
DESEMPENHO NA ULTRAFILTRAÇÃO**

FABIANA LUÍSA SILVA

Florianópolis – SC

2015

Fabiana Luísa Silva

**EFEITO DE CAMPO MAGNÉTICO SOBRE AS
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE UMA SOLUÇÃO
DE ALBUMINA DE SORO BOVINO (BSA) E SEU
DESEMPENHO NA ULTRAFILTRAÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

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

Florianópolis – SC

2015

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

Silva, Fabiana Luisa

Efeito de campo magnético sobre as características físico-químicas de uma solução de albumina de soro bovino (BSA) e seu desempenho na ultrafiltração / Fabiana Luisa Silva ; orientador, Marco Di Luccio ; coorientador, José Carlos Cunha Petrus. - Florianópolis, SC, 2015.

90 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Ultrafiltração. 3. Albumina de soro bovino. 4. Campo magnético. 5. Potencial zeta. I. Di Luccio, Marco. II. Cunha Petrus, José Carlos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO DA DEFESA

AGRADECIMENTOS

A Deus por me iluminar com paciência e persistência para buscar novos desafios.

Aos meus pais Josué e Luciana, pelo apoio, dedicação e compreensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Di Luccio e aos meus Coorientadores José Carlos Cunha Petrus e José Vladimir Oliveira, pela orientação, incentivo, confiança e contribuições neste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

À toda equipe do LABSEM, pela convivência agradável e divertida, pela ajuda, e colaboração intelectual. Em especial à Luana Longo, Guilherme Zin, Kátia Rezzadori, Silvia Benedetti por me receberem de braços abertos.

Ao Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises de tensão superficial e viscosidade.

Ao Laboratório de Extração Supercrítica e Termodinâmica da Universidade Federal de Santa Catarina pela análise de Bradford.

Ao Laboratório de Bioenergética e Bioquímica de Macromoléculas, e ao Núcleo de Pesquisa em materiais cerâmicos e compósitos da Federal de Santa Catarina, pela análise de potencial zeta.

Ao Laboratório central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina pela análise de MEV.

Aos amigos de longa data e amigos da Pós, pelo apoio incessante e momentos divertidos que passamos juntos.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Os processos de separação por membranas têm uma vasta aplicação na indústria química e de alimentos, dentre elas a concentração de proteínas e a recuperação de pigmentos e óleos. A principal limitação dessa tecnologia são os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* que reduzem o fluxo durante a permeação. Os métodos atuais de redução das incrustações químicos e físicos podem causar danos nas membranas além de representar aumento de gasto energético. Nesse sentido, o pré-tratamento simples com o uso de campo magnético na solução de alimentação foi proposto no presente trabalho como estratégia para melhorar o desempenho dos processos de ultrafiltração (UF) e a recuperação da permeabilidade da membrana após a UF. Os ensaios de permeação foram realizados em duplicata com soluções modelos de albumina de soro bovino (BSA) em pH 6,5 e concentração de 2,5g/L. As permeações foram realizada em uma célula de fluxo tangencial com uma membrana de 50 kDa, confeccionada de polietersulfona hidrófila. As permeações utilizando amostras de soluções proteicas que não sofreram indução magnética foram denominadas ensaios controle. Soluções de alimentação foram pré-tratadas magneticamente com um campo de intensidade de 0,7 T para diferentes tempos de indução (de 0,5 a 24 horas). Os cálculos de permeabilidade hidráulica inicial e após a UF mostraram que o campo magnético influenciou os parâmetros de desempenho do processo, uma vez que houve o aumento de até 100 % do fluxo de permeado em relação ao controle. Na recuperação da permeabilidade notaram-se diferenças significativas entre ensaios de indução e ensaio controle. Quanto à análise das resistências ao fluxo de permeado foi observada uma redução significativa da resistência pelo *fouling* (R_F) e um aumento da resistência pela polarização por concentração (R_{CP}) nos ensaios de indução magnética. Nas análises físico-químicas realizadas não foram observadas alterações das propriedades de pH, condutividade, viscosidade e tensão superficial, à exceção do potencial zeta da solução de BSA, para o qual foi observado o aumento da repulsão eletrostática entre as moléculas de proteína. Em resumo, a exposição da corrente de alimentação a um campo magnético antes da ultrafiltração foi um modo eficaz para controlar a incrustação de membrana, sem comprometer a estabilidade da membrana através da utilização de produtos químicos, e sem aumento de demanda energética.

Palavras-chave: Ultrafiltração, albumina de soro bovino, campo magnético, potencial zeta, incrustação.

ABSTRACT

Membrane separation processes have been extensively used in food and chemical industry, including protein concentration and recovery of pigments and oils. The main limitations of membrane technology are the concentration polarization and *fouling* phenomena, which decrease flux and membrane performance. Most chemical and physical methods for *fouling* control may cause damage to membranes, and also can increase energy demand. Thus, the use of magnetic field in feed stream was proposed in the present study, as a strategy for increasing performance of ultrafiltration (UF) of a bovine serum albumin (BSA) solution. Permeation runs were carried out in a tangential flow cell with a hydrophilic 50 kDa polyethersulfone membrane. Feed consisted of 2.5 g/L BSA solution at pH 6.5. Feed solutions were treated with a 0.7 T magnetic field for different times (0.5 to 24 h). Control runs were carried out with solutions that were not treated with the field. The results showed that the magnetic field influenced process performance, showing an increase in permeate flux by 100%. The recovery of membrane hydraulic permeability after membrane cleaning was also determined, and the use of the field was effective in increasing the water flux after cleaning. The magnetic field was able to decrease the *fouling* resistance (R_F) in relation to the concentration polarization (R_p) resistance. The field did not cause changes in physic-chemical properties (pH, conductivity, viscosity and surface tension), except for the zeta potential of solution, which decreased after exposure of the solution to the field, suggesting that the protein solution has become more stable. In summary, the exposure of feed stream to a magnetic field prior to ultrafiltration was an effective way to control membrane *fouling*, without compromising membrane stability by the use of chemicals, and with no increase in energy demand.

Keywords: Ultrafiltration, bovine serum albumin, magnetic field, zeta potential, *fouling*.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Suscetibilidade magnética de vários materiais a 20°C.	34
Tabela 2: Ensaio de ultrafiltração realizados.	51
Tabela 3: Acréscimo do fluxo de permeado final das soluções de BSA induzidas magneticamente em relação ao fluxo final do ensaio controle.	58
Tabela 4: Efeito da intensidade do campo magnético na recuperação da permeabilidade da membrana após a ultrafiltração da solução controle de BSA e das soluções de BSA induzidas magnéticamente por diferentes tempos.	62
Tabela 5: Valores de resistências ao fluxo de permeado e porcentagem da resistência da membrana (R_M), resistência do <i>fouling</i> (R_F) e resistência da polarização da concentração e camada gel (R_{CP}) em relação à resistência total (R_T), obtidas através do modelo de resistência em série.	66
Tabela 6: Efeito da intensidade do campo magnético usado no potencial zeta da solução de BSA induzida magnéticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h).	70
Tabela 7: Efeito da intensidade do campo magnético usado no pH da solução de BSA induzida magnéticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h) comparado ao ensaio controle (sem indução magnética).	74
Tabela 8: Efeito do tempo de exposição do campo magnético usado sobre a condutividade elétrica da solução de BSA induzida magnéticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h) comparado ao ensaio controle (sem indução magnética).	76
Tabela 9: Efeito do tempo de indução do campo magnético usado sobre a viscosidade da solução de BSA induzida magnéticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h) comparado ao ensaio controle (sem indução magnética).	79
Tabela 10: Efeito do tempo de indução do campo magnético usado na propriedade da tensão superficial da solução de BSA.	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana (Adaptado de Mulder, 1996).	25
Figura 2: Esquema ilustrativo da filtração tipo <i>dead-end</i> (a) e <i>cross-flow</i> (b). (Adaptado de Noble, 1999).	26
Figura 3: Representação esquemática da polarização por concentração e incrustação na superfície da membrana. Sendo: C_a a concentração da solução na alimentação; C_m a concentração da solução na superfície da membrana; C_p concentração do permeado; J_c o fluxo de soluto para a superfície da membrana; $J.C_p$ o fluxo de permeado; D . dc/dx a contradifusão de solutos para a alimentação (Adaptado de Mulder, 2000).	29
Figura 4: Tipos de resistências para o transporte de massa através da membrana em processos de pressão dirigida. Sendo: R_a a resistência da adsorção; R_M a resistência da membrana; R_b resistência do bloqueio dos poros; R_g a resistência da camada gel; R_{CP} resistência da camada polarizada (Adaptado de Mulder, 2000).	31
Figura 5: Estrutura molecular da BSA (Adaptado de Majorek et al., 2012).	37
Figura 6: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido (Adaptado de Espectroscopia, 2015)	40
Figura 7: Curva de variação do potencial zeta com o pH (Adaptado de Malvern, 2012).	43
Figura 8: Diagrama esquemático da unidade experimental de ultrafiltração (Adaptado de ZIN, 2014).	45
Figura 9: Imagem da unidade de bancada de UF.	46
Figura 10: Vista lateral do módulo de UF (espessura 10 mm) na presença dos ímãs.	47
Figura 11: Imagem da vista lateral do módulo de ultrafiltração tangencial na presença dos ímãs.	47
Figura 12: Fluxograma dos ensaios controle realizados.	49

Figura 13: Média do fluxo de permeado das soluções de BSA no pH 6,5 (2,5g/L) em relação ao fluxo inicial de água ultrapura (J/J_i) na ausência do campo magnético (Controle) e na indução magnética ("memória magnética") durante a ultrafiltração.....	57
Figura 14: Média da recuperação da permeabilidade da membrana na UF de BSA (2,5 g/L), em pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência do campo (controle) e na presença do campo nos diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 12h e 24h).....	61
Figura 15: MEV da membrana UF050 membrana nova e após as UF da solução de BSA (controle) e induções (2h, 12h e 24h).....	64
Figura 16: Porcentagem da influência da RCP, RM e RF ao fluxo de massa durante a UF da solução de BSA pré-tratada magneticamente e do controle.	66
Figura 17: Retenção da albumina do soro bovino pH 6,5 [2,5 g/L] na ausência do campo (Controle) e na presença ("memória magnética")..	68
Figura 18: Curva de variação do potencial zeta com o pH para solução de BSA [2,5 g/L] para solução sem e com tratamento de indução magnética por 2 h, seguido de repouso por 24 h.....	69
Figura 19: Medida do potencial Zeta da membrana UF050 controle, (membrana nova que não foi utilizada na permeação das soluções de BSA).	71
Figura 20: Análise do potencial zeta da membrana polimérica UF050 submetida à permeação de uma solução de BSA induzida magneticamente por 2 horas.	72
Figura 21: Relação da viscosidade aparente versus taxa de deformação na temperatura de 25°C, para os ensaios controle e ensaios após indução magnética.	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Objetivo geral.....	23
1.1.2 Objetivos específicos.....	23
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	24
2.1 Processos de separação com membranas.....	24
2.1.1 Ultrafiltração (UF).....	26
2.1.2 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado.....	27
2.1.3 Resistências ao fluxo de permeado.....	29
2.2 Estratégias para redução da incrustação nas membranas.....	31
2.3 Campo magnético aplicado em processos.....	32
2.4 Forças atrativas intermoleculares e as propriedades de soluções de BSA.....	36
2.4.1 Albumina de soro bovino (BSA).....	36
2.4.2 Viscosidade.....	38
2.4.3. Tensão superficial.....	38
2.4.4 Potencial zeta.....	39
3. MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1 Materiais.....	44
3.1.1 Membranas.....	44
3.1.2 Aparato experimental.....	44
3.1.3 Campo magnético.....	46
3.1.4 Solução proteica e reagentes.....	47
3.2 Métodos.....	48
3.2.1 Procedimento experimental.....	48

3.3 Parâmetros para análise de eficiência e desempenho do processo	51
3.3.1 Fluxo do permeado	51
3.3.2 Coeficiente de retenção.....	51
3.3.3 Recuperação da permeabilidade	52
3.3.4 Cálculo das resistências em série	52
3.4 Determinações analíticas.....	53
3.4.1 Determinação da concentração de proteína.....	53
3.4.2 Determinação do pH.....	54
3.4.3 Determinação da condutividade	54
3.4.4 Determinação do potencial zeta	54
3.4.5 Determinação da tensão superficial	55
3.5 Análise reológica.....	55
3.6 Caracterização das membranas	56
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Influência do campo magnético no fluxo de permeado das soluções de BSA	57
4.2 Recuperação do fluxo de permeado da membrana após a ultrafiltração da albumina de soro bovino.....	60
4.3 Determinação das resistências ao fluxo de massa.....	65
4.4 Coeficiente de retenção da albumina do soro bovino (BSA)	67
4.5 Determinação do potencial zeta	68
4.6 Determinação do pH	74
4.7 Determinação da condutividade.....	76
4.8 Determinação da viscosidade.....	77
4.9 Determinação da tensão superficial	80

5. CONCLUSÃO	82
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	83

1. INTRODUÇÃO

Os processos de separação são de longa data conhecidos e empregados pela indústria, mas somente a partir de 1970 processos que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas começaram a competir com processos denominados clássicos, como destilação, absorção, centrifugação, filtração, entre outros, (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

A ultrafiltração (UF) é utilizada principalmente quando se deseja concentrar e fracionar soluções contendo macromoléculas. Entre as aplicações na indústria estão à concentração de proteínas, polissacarídeos, recuperação de pigmentos e óleos (EREN et. al., 2015; MULDER, 1996). Outras aplicações do processo de ultrafiltração na indústria de alimentos incluem a clarificação de sucos e bebidas alcoólicas, concentração de compostos bioativos de sucos de frutas, extração de aromas, potabilização de água e tratamento de efluentes (CASSANO et. al., 2003; CONIDI; CASSANO; DRIOLI, 2011; ROMERO et. al., 2015).

Além da vasta aplicação na indústria, os processos de separação com membranas apresentam vantagens em relação aos processos clássicos de separação. Entre estas se destaca a possibilidade de condução em baixas temperaturas e baixa pressão hidrostática, evitando-se alterações físico-químicas nos produtos, tais como desnaturação de proteínas e perda de aromas; além de diminuir o consumo energético. A principal limitação dessa tecnologia são os fenômenos de polarização por concentração e incrustação que provocam a obstrução dos poros devido à adsorção de solutos e reduzem o fluxo durante a permeação (MULDER, 1996).

Estratégias físicas e químicas foram desenvolvidas para reduzir estes fenômenos de obstrução dos poros. A limpeza química é bastante empregada e o uso da retrolavagem e de agentes químicos alcalis e ácidos são alternativas para redução da incrustação. Apesar de ser um método eficiente de limpeza, a utilização de produtos químicos em processos que envolvem membranas podem causar danos nestas e no produto final desejado. Os processos físicos de redução de incrustação envolvem, dentre eles, o emprego de dispositivos geradores de turbulência, ultrassom, e a utilização de campos magnéticos e elétricos. Estes processos são mais vantajosos porque não modificam a estrutura das moléculas e não produzem resíduos nocivos ao meio ambiente (NOBLE, 1999; ZIN, 2014).

Muitos estudos sobre o tratamento magnético da água têm sido relatados, mostrando que o campo magnético interfere nas interações intermoleculares, consequentemente modificando propriedades como viscosidade e tensão superficial da solução (KOBÉ, 2002; MADSEN, 2007; TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008). Ainda na Literatura são evidenciados os benefícios do uso dos campos magnéticos na diminuição da incrustação de membranas de osmose inversa, causada pela deposição de sais insolúveis (scaling) (AL-QAHTANI, 1996; VEDAVYASAN, 2001).

Até o momento, não são encontrados estudos sistemáticos sobre a aplicação de campos magnéticos em soluções proteicas, exceto pelos trabalhos do grupo de pesquisa do LABSEM/UFSC. O grupo vem estudando e obtendo bons resultados da aplicação do campo magnético na recuperação da permeabilidade da membrana em ensaios de permeação de soluções proteicas (VARDANEGA et al., 2013; ZIN, 2014). Contudo, um estudo sistemático sobre o efeito do campo nas propriedades físico-químicas das soluções proteicas ainda não foi realizado, motivando a realização deste trabalho, que considerou os melhores resultados dos estudos anteriores visando aprofundar a compreensão de como o campo magnético interfere no desempenho da ultrafiltração de soluções proteicas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os efeitos do campo magnético sobre soluções de albumina de soro bovino (BSA) e também na incrustação de membranas poliméricas de ultrafiltração utilizadas na permeação de soluções de BSA.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do tempo de indução magnética na solução proteica de alimentação (albumina de soro bovino);
- Estudar o efeito do tempo de indução magnética no desempenho da ultrafiltração e na recuperação do fluxo de água;
- Investigar se a intensidade do campo magnético usado (0,7 T) interfere nas propriedades físico-químicas da solução de BSA.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

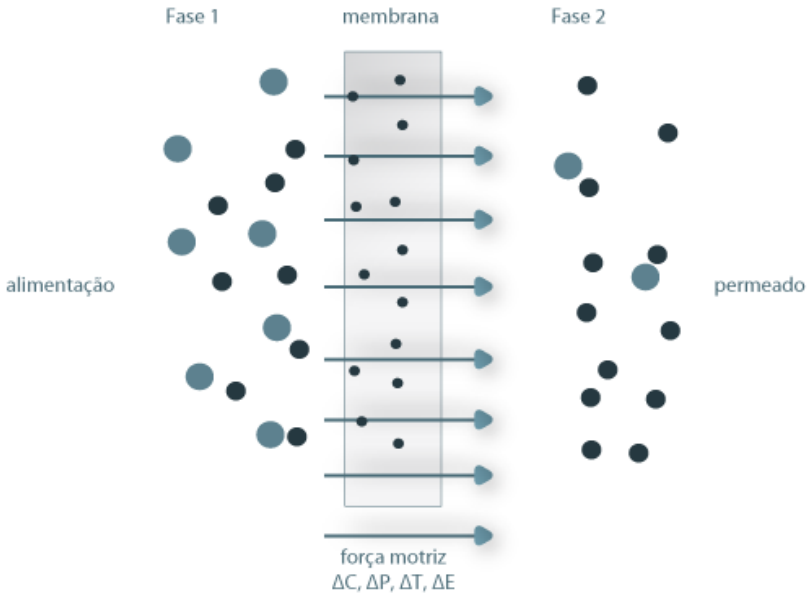
2.1 Processos de separação com membranas

Segundo Porter (1988) as membranas podem ser definidas como uma barreira seletiva que separa duas soluções e que restringem ou não o transporte de componentes destas soluções, ou seja, funcionam como uma barreira permeável e seletiva. As membranas podem ser classificadas de acordo com a composição do seu material em orgânicas (polímero) ou inorgânicas (cerâmica ou metálica), podendo também ser classificadas de acordo com sua morfologia em densas ou porosas e quanto a sua estrutura em simétricas e assimétricas (JUDD; JEFFERSON, 2003).

As membranas densas não possuem poros em sua estrutura, logo a separação depende da afinidade dos diferentes compostos com o material da membrana. Já nas membranas porosas a separação se dá pela relação entre tamanho do poro da membrana e tamanho das partículas da solução, a convecção é o mecanismo de transporte principal neste caso (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; MULDER, 2000). Em relação à estrutura da membrana, ao se avaliar sua seção transversal, esta pode ser classificada em simétrica, com uma estrutura homogênea em toda a espessura da membrana, ou assimétrica, com uma fina camada superior de tamanhos pequenos de poro no lado de alimentação e um tamanho de poro que aumenta gradualmente para o lado do permeado (CHERYAN, 1998; KOOPS, 2010).

A aplicação de cada processo é determinada pelas características do produto a ser filtrado. Os processos mais utilizados para separação entre líquido/líquido e líquido/sólido são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose inversa (OI) e eletrodialise. Esta classificação é feita de acordo com o tamanho dos poros. Nos quatro primeiros processos a força motriz para promover a separação dos compostos é a diferença de pressão entre alimentação e permeado, enquanto que na eletrodialise a separação é obtida por meio da diferença de potencial elétrico (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996).

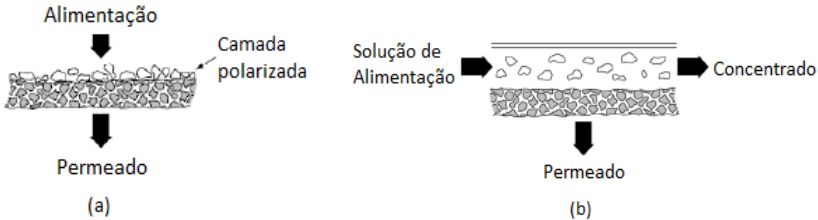
Figura 1: Representação esquemática de um sistema de duas fases separado por uma membrana (Adaptado de Mulder, 1996).



Durante o processo de separação, a corrente de alimentação se divide em duas correntes: a de retido ou concentrado e a corrente do permeado. O retido é constituído por partículas e solutos rejeitados pela membrana, já o permeado é formado pelos componentes da alimentação que atravessam a membrana (MULDER, 1996).

Os tipos de escoamento existentes na filtração são: convencional (*dead-end*) e o tangencial (*cross-flow*). Na filtração convencional (*dead-end*) o escoamento do fluido ocorre perpendicularmente à membrana, o que implica na concentração dos componentes rejeitados na superfície da mesma favorecendo assim a formação da camada de polarização (JUDD; JEFFERSON, 2003). No caso da filtração tangencial (*cross-flow*), a solução escoia paralelamente à superfície da membrana, o soluto que tende a se depositar na superfície é arrastado devido à velocidade de alimentação, fator que prolonga o tempo de vida da membrana (BAKER, 2004; MULDER, 1996).

Figura 2: Esquema ilustrativo da filtração tipo *dead-end* (a) e *cross-flow* (b). (Adaptado de Noble, 1999).



2.1.1 Ultrafiltração (UF)

A ultrafiltração (UF) é um processo de separação com membranas que é utilizado principalmente quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. A ultrafiltração é capaz de reter bactérias, vírus, proteínas, polissacarídeos e pigmentos e, por isso, possui uma ampla aplicação na indústria (EREN et. al., 2015; MULDER, 1996).

Membranas de UF apresentam tamanhos de poro que variam entre 0,001 a 0,1 μm . Neste processo a separação se dá pela relação entre tamanho do poro da membrana e tamanho das partículas da solução. O tamanho de poro da membrana de ultrafiltração normalmente é especificado por meio da massa molecular de corte (MMC) que corresponde à massa molecular do menor componente que será retido com uma eficiência mínima de 90 % (KOOPS, 2010; MULDER, 1996). O conceito de MMC baseia-se na observação de que, em geral, tamanho molecular aumenta com um aumento na massa molecular, logo a MMC pode ser expressa em Dalton (Da), unidade de massa atômica utilizada para expressar massas atômicas e moleculares (BAKER, 2004; COMERTON, 2009).

As membranas de ultrafiltração são sintetizadas a partir de polímeros ou materiais cerâmicos, porém a maior parte destas membranas é produzida com materiais poliméricos como a polisulfona (PS) e a poliétersulfona (PES). As membranas cerâmicas oferecem vantagens significativas em relação às poliméricas, pois em muitas aplicações são mais resistentes a condições de funcionamento extremas (pH, temperatura, produtos químicos), no entanto as membranas poliméricas ainda são mais baratas para se produzir e estão

comercialmente disponíveis em uma grande variedade de materiais poliméricos e módulos o que seu uso torna mais viável (MULDER, 1996; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009).

A indústria de laticínios foi uma das pioneiras no desenvolvimento de equipamentos e técnicas de ultrafiltração. Atualmente, por meio deste processo, é possível substituir total ou parcialmente os processos convencionais da indústria de lácteos, proporcionando a melhoria dos produtos tradicionais, como aumento do rendimento e maior valor nutritivo, além de possibilitar a criação de novos produtos (ATRA et al., 2005; CUARTAS-URIBE et al., 2009). Outras aplicações do processo de ultrafiltração na indústria de alimentos incluem a clarificação de sucos e bebidas alcoólicas, concentração de compostos bioativos de sucos de frutas, extração de aromas, potabilização de água e tratamento de efluentes (CASSANO et al., 2003; CONIDI; CASSANO; DRIOLI, 2011; ROMERO et al., 2015).

As principais vantagens do uso da UF na indústria são o fato desses processos não envolverem mudança de fase, podendo ser conduzidos a baixas temperaturas e baixa pressão, evitando alterações físico-químicas nos produtos tais como desnaturação de proteínas, perda de aromas e oxidação. Outra vantagem é o baixo consumo de energia quando se compara a processos térmicos. Um fator limitante da utilização dos processos de separação com membranas é a diminuição do fluxo no decorrer do tempo de filtração, consequência de fenômenos como polarização por concentração, e incrustação que diminuem a vida útil da membrana (JIM et al., 1992; MULDER, 1996).

2.1.2 Fenômenos que limitam o fluxo de permeado

Em processos de separação com membranas é comum observar a queda contínua do fluxo de permeado com o tempo. Este declínio do fluxo de permeado pode ser provocado por diferentes fenômenos como a polarização por concentração, a formação da camada gel (para o caso de solutos macromoleculares como proteínas e polissacarídeos) e a incrustação (*fouling*). Todos esses fenômenos criam resistências adicionais ao sistema dificultando a permeação dos compostos presentes na corrente de alimentação (MULDER, 1996).

Existem vários fatores que contribuem para a ocorrência dos fenômenos que limitam o fluxo de permeado, entre eles pode-se citar o tipo de processo (em membranas de UF e MF esses problemas são mais

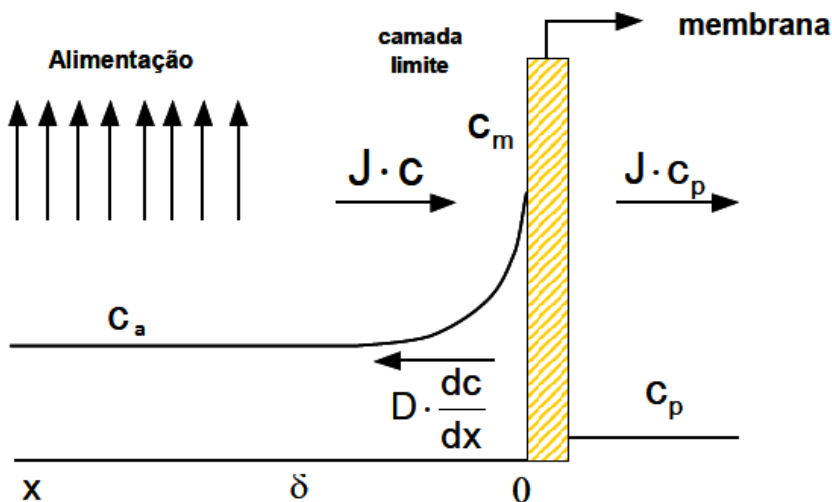
frequentes devido à morfologia), as condições hidrodinâmicas, e as características da solução de alimentação, como o pH e a força iônica. Os dois últimos podem influenciar na solubilidade dos componentes da alimentação alterando as interações entre a solução e a membrana (JIM et al., 1992; NOBLE, 1999).

O acúmulo de soluto na superfície da membrana é denominado polarização por concentração. Quando uma força motriz atua sobre a solução de alimentação, o soluto é (em parte) retido pela membrana enquanto que o solvente permeia através dela. Os solutos retidos na superfície da membrana se acumulam, sua concentração aumenta gradualmente criando um gradiente de concentração que irá gerar um fluxo difusivo de solutos da superfície da membrana em direção à alimentação. Alguns dos efeitos negativos da polarização por concentração são a redução do fluxo de permeado e a possibilidade de desencadear incrustação irreversível na membrana (MULDER, 1996). Quanto maior a camada polarizada, menor será o fluxo. Nos processos de UF e MF, esse fenômeno é mais acentuado devido aos altos fluxos de solvente (MULDER, 2000; ZEMAN; ZIDNEY, 1996).

A formação da camada gel polarizada ocorre quando a concentração de solutos na superfície da membrana excede seu limite de solubilidade no solvente, levando à precipitação de macromoléculas e conseqüentemente a uma resistência adicional ao fluxo de permeado (BHATTACHARJEE; DATTA, 2003; SULAIMAN, 2001). A velocidade de formação da camada gel varia de acordo com as condições hidrodinâmicas do processo, pressões elevadas, conduzem à formação de camadas gel espessas, que podem se consolidar ao longo do tempo, resultando em incrustação, irreversível (*fouling*) (BAKER, 2004).

Os tipos de incrustação que podem ocorrer são classificados em: depósitos inorgânicos (*scaling*), adsorção de moléculas orgânicas, deposição de partículas (coloidal) e crescimento microbiano (*biofouling*) (BAKER, 2004). A incrustação é um problema de longa data que tem um forte impacto sobre a eficiência dos processos de separação com membranas. Quando esta ocorre a permeabilidade decresce, e quando o processo é controlado para manter a vazão de permeado constante, a pressão transmembrana é aumentada, podendo haver também perda na qualidade do permeado (JIANG et al., 2015). A Figura 3 exemplifica os fenômenos de redução da permeabilidade.

Figura 3: Representação esquemática da polarização por concentração e incrustação na superfície da membrana. Sendo: C_a a concentração da solução na alimentação; C_m a concentração da solução na superfície da membrana; C_p concentração do permeado; $J \cdot c$ o fluxo de soluto para a superfície da membrana; $J \cdot C_p$ o fluxo de permeado; $D \cdot \frac{dc}{dx}$ a contradifusão de solutos para a alimentação (Adaptado de Mulder, 2000).



2.1.3 Resistências ao fluxo de permeado

O estudo dos fenômenos limitantes do fluxo de permeado é de grande importância uma vez que este é um fator limitante da utilização dos processos de separação com membranas. O fluxo de permeado pode ser relacionado com o coeficiente de permeabilidade da membrana (A), multiplicado pela pressão transmembrana (P_T) e o inverso da viscosidade do fluido (μ) (CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{AP_T}{\mu} \quad (1)$$

Considerando a água como a alimentação e o coeficiente “A” como o inverso da resistência da membrana (R_M), tem-se a Equação (2).

$$J_W = \frac{P_T}{\mu_w R_M} \quad (2)$$

onde: R_M é a resistência da membrana, J_W é o fluxo obtido com água e μ_w é a viscosidade da água.

Quando a alimentação é uma solução multicomponente, resistências adicionais surgem devido aos fenômenos de polarização por concentração, camaga gel e *fouling*, discutidos anteriormente. Assim a resistência da membrana passa a representar apenas uma parcela da resistência total. A Equação (2) pode ser aproximada por uma resistência efetiva total (R_T) que considera o somatório de todos os efeitos resistivos (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

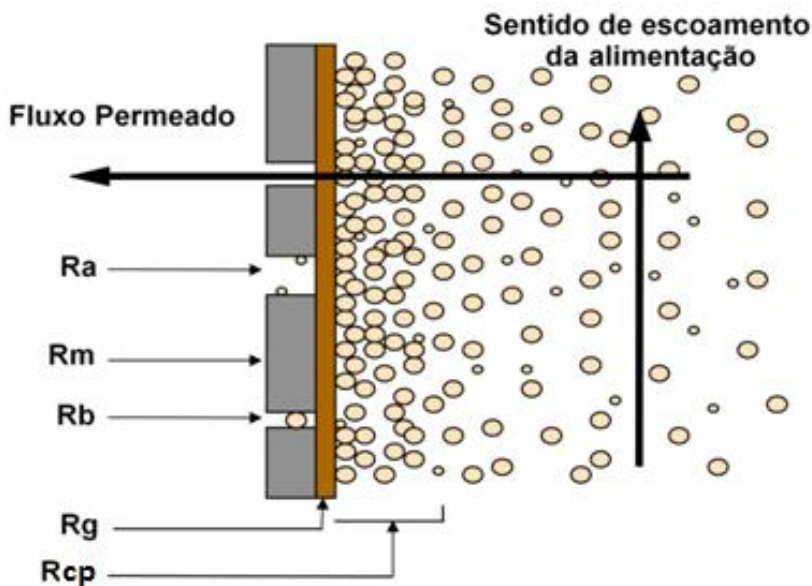
$$J = \frac{P_T}{\mu(R_M + R_F + R_{CP})} \quad (3)$$

onde: R_F é a resistência devido ao *fouling*; R_{CP} é a resistência devido a polarização por concentração e μ é a viscosidade da alimentação.

Denominando a soma das resistências como uma única resistência total R_T tem-se a Equação (4).

$$J = \frac{P_T}{\mu.R_T} \quad (4)$$

Figura 4: Tipos de resistências para o transporte de massa através da membrana em processos de pressão dirigida. Sendo: R_a a resistência da adsorção; R_M a resistência da membrana; R_b resistência do bloqueio dos poros; R_g a resistência da camada gel; R_{CP} resistência da camada polarizada (Adaptado de Mulder, 2000).



2.2 Estratégias para redução da incrustação nas membranas

As técnicas para minimizar a polarização por concentração e as incrustações envolvem a adoção de medidas como a otimização dos processos operacionais. Por exemplo, velocidades tangenciais altas favorecem a redução da camada de polarização, já temperaturas mais elevadas facilitam a transferência de massa e a difusão na membrana, pois diminui a viscosidade da solução. Modificações na superfície da membrana também são propostas, com o desenvolvimento de membranas *anti-fouling*, modificação nas propriedades hidrofílicas ou cargas superficiais para reduzir as interações membrana/soluto, além da otimização dos processos de limpeza, uso da retrolavagem, e de agentes químicos como álcalis e ácidos (NOBLE, 1999). Em laboratório, a

polarização por concentração é controlada pelo aumento da turbulência na alimentação do fluido. No entanto, em sistemas industriais, esta abordagem tem limitações práticas. Em ultrafiltração e eletrodialise, por exemplo, bombas de recirculação de líquidos correspondem à maior parte do custo de capital da planta e consomem de 20 a 40% da potência utilizada para a separação (BAKER, 2004).

A redução das incrustações pode começar pelo desenvolvimento de um método de pré-tratamento adequado para solução de alimentação, diminuindo assim esforços e tempo gasto na limpeza das membranas. Pré-tratamentos simples como ajuste de pH são significativos na redução de incrustações de proteínas. No ponto isoelétrico, substâncias como as proteínas são fortemente hidrofílicas e sua adsorção nas membranas podem aumentar, devido às interações hidrofóbicas. O uso de campos magnéticos no pré-tratamento da solução de alimentação também tem sido proposto como uma estratégia de reduzir o *fouling* nas membranas (AL-QAHTANI, 1996; BAKER; JUDD; PARSONS, 1997; GRYTA, 2011; MULDER, 1996; VEDAVYASAN, 2001; ZIN, 2014).

2.3 Campo magnético aplicado em processos

Todos os organismos vivos são essencialmente construídos a partir de compostos orgânicos diamagnéticos, mas algumas moléculas paramagnéticas, por exemplo, oxigênio (O₂) e outras microestruturas ferromagnéticas como a hemoglobina e a catalase classificadas respectivamente como metaloproteína e metaloenzima por apresentarem íons metálicos em sua estrutura, também estão presentes (HABASH, 2008).

O efeito do campo magnético está intimamente associado à existência de carga elétrica em movimento: uma carga que se desloca é capaz de produzir um campo magnético, e uma carga que se mova na região de um campo magnético terá seu deslocamento afetado por ele (SOARES, 2013). A grande maioria dos aminoácidos que constituem uma proteína interage através de forças de longo alcance, essencialmente de natureza eletrostática. Os campos elétricos gerados por proteínas estendem-se a uma distância de 10-15 Å, dependendo de condições de temperatura, solvente e carga elétrica da proteína (SOARES; FERREIRA, 2004).

Quando um material é colocado em um campo magnético intenso esse campo tende a alinhar os momentos de dipolo magnético (sejam permanentes ou induzidos) no interior do material e o material estará magnetizado. O dipolo magnético guarda uma estreita analogia com o

dipolo elétrico. Quando se submete uma substância qualquer a um campo magnético, cada elétron que se move nos átomos ou moléculas da substância fica sujeito a uma força adicional. A perturbação no movimento de cada elétron é equivalente a uma velocidade adicional e, portanto, a uma mudança no seu momento de dipolo magnético orbital (TIPLER; MOSCA, 2009).

Descreve-se um material magnetizado pela sua magnetização M , que é definida como o momento de dipolo magnético resultante por unidade de volume do material (TIPLER; MOSCA, 2009).

A magnetização M pode ser expressa como:

$$M = \chi \cdot H \quad (5)$$

sendo:

H é um campo magnético aplicado [A/m]; M é a magnetização de uma partícula depois da exposição a H [A/m]; χ é a suscetibilidade magnética do material.

A suscetibilidade magnética é uma medida da força exercida pelo campo magnético sobre a unidade de massa do corpo. É uma característica intrínseca do material e está relacionada ao número de elétrons desemparelhados por unidade de massa. Existem outras formas de definir a suscetibilidade magnética, também chamada de suscetibilidade volumétrica. A primeira é o quociente da suscetibilidade pela densidade do material (χ/ρ) que é chamada suscetibilidade de massa (χ_m). A segunda suscetibilidade atômica ou molar (χ_A ou χ_M), é dada pelo produto da suscetibilidade de massa pelo peso atômico ou molecular ($\chi_m \cdot A$) do material. Se a susceptibilidade magnética é quase zero, o material responde muito pouco ao campo magnético externo. Para materiais paramagnéticos, a suscetibilidade magnética (χ) é um número positivo e pequeno que depende da temperatura. Para materiais diamagnéticos ela é uma constante pequena e negativa, independente da temperatura, já materiais ferromagnéticos têm valores muito grandes e positivos de χ . (FARIA; LIMA, 2005; TIPLER; MOSCA, 2009; ZAIDI et al., 2013). A Tabela 1 lista a suscetibilidade magnética de vários materiais paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos.

Tabela 1: Suscetibilidade magnética de vários materiais a 20°C.

Material	χ
Alumínio	$2,3 \times 10^{-5}$
Cobre	$-0,98 \times 10^{-5}$
Ouro	$-3,6 \times 10^{-5}$
Magnésio	$1,2 \times 10^{-5}$
Sódio	$-0,24 \times 10^{-5}$
Tungstênio	$6,8 \times 10^{-9}$
Água	$-0,91 \times 10^{-5}$
Hidrogênio (1 atm)	$-9,9 \times 10^{-9}$
Dióxido de carbono (1 atm)	$-2,3 \times 10^{-9}$
Nitrogênio (1 atm)	$-5,0 \times 10^{-9}$
Oxigênio (1 atm)	2090×10^{-9}
Níquel	-600
Ferro puro	~200.000

Fonte: TIPLER e MOSCA, 2009.

Com base nos progressos no tratamento magnético da água e devido à necessidade de resolver o problema do *fouling* nas membranas, alguns pesquisadores introduziram um campo magnético durante os procesos de separação com membranas como uma estratégia para prevenir e eliminar a formação de incrustações na sua superfície. O pré-tratamento magnético da água tem chamado atenção devido às vantagens como baixo custo, operação simples e por não causar danos ao meio ambiente (LI et al., 2007). O primeiro dispositivo comercial para o pré-tratamento magnético da água foi patenteado na Bélgica em 1945. Na Rússia, poderosos eletroímãs têm sido utilizados no tratamento da água desde 1960, nos EUA o uso de dispositivos de tratamento magnético de água cresce desde 1975 (KOBÉ, 2002).

Szceś et al. (2011) verificaram que o campo magnético interfere na estrutura de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio. Toledo, Ramalho e Magriotis (2008) compararam os resultados experimentais da medição de viscosidade e da tensão superficial da água antes e após tratamento com campo magnético e concluíram que o campo promove o enfraquecimento dos aglomerados das pontes de hidrogênio, formando

conjuntos menores e com maior força de ligação, como resultado tiveram o aumento da tensão superficial e da viscosidade.

Segundo Kobe (2002), muitos estudos sobre o tratamento magnético da água relatam que seu efeito depende muito da natureza e das características da solução como, por exemplo, o pH do meio e a presença de impurezas (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , e alguns metais mais leves, como Mg^{2+} e Si^{4+}). Quando a quantidade de impureza é baixa a intensidade de força do campo magnético necessária é elevada.

A água dura, com elevada concentração de íons minerais gera depósitos aderentes de calcita e aragonita nas paredes internas de equipamentos industriais ou domésticos e causa entupimento dos tubos, essas incrustações surgem devido à cristalização dos minerais. O aumento dos custos de energia e manutenção, bem como paradas de produção, são alguns dos prejuízos econômicos resultantes das incrustações (KETRANE et al., 2009). Em seu estudo Madsen (2007) concluiu que o tratamento magnético da água dura inibe a formação de cristais e que esta água adquire uma "memória" magnética quando submetida à indução. As hipóteses levantadas por Madsen (2007) para explicar a interferência do campo magnético na cristalização é que esses sais seriam diamagnéticos ou muito fracamente paramagnéticos e que o ânion deve ser uma base suficientemente forte, para que o efeito do campo magnético seja efetivo. As pesquisas realizadas até o presente momento indicam que o tamanho do cristal formado é menor, e que um maior número de cristais é formado quando a solução é tratada com o campo magnético.

No estudo de Long et al. (2005) a solução de alimentação contendo íons Ca^{2+} e HCO_3^- foi submetida ao campo magnético e permeada através de membranas de nanofiltração em escoamento *dead-end*. Os resultados indicaram que quando a solução de alimentação foi pré-tratada magneticamente, um fluxo médio mais elevado foi obtido, a cristalização na membrana de NF ocorreu antes do tempo e foi acelerada. Já nas experiências de Baker, Judd e Parsons (1997), o pré-tratamento magnético de soluções saturadas de carbonato de cálcio não teve êxito para evitar a formação de incrustações na membrana de OI.

Vedavyasan (2001) relata que a incrustação da membrana de osmose inversa (OI) é consideravelmente reduzida e o rendimento global da planta de OI é melhorado quando a água é induzida com o campo magnético. Os resultados mostraram grandes economias em energia (18 %), redução dos custos por inatividade processo em 30 % e dos custos de limpeza em 33 %.

Vardanega et al. (2013) avaliaram os efeitos do campo magnético na permeação da albumina de soro bovino (BSA) através de uma membrana de UF de 60 kDa. Os testes foram realizados na presença de um campo magnético com intensidade de 0,41 T, colocados durante a filtração. O resultado obtido foi um aumento na recuperação do fluxo de permeado inicial da água chegando a 100 % de recuperação para os ensaio com membranas novas na presença do campo em pH 3,0 e no efeito de memória magnética em pH 4,6. Zin (2014) avaliou a aplicação do campo magnético no processo de ultrafiltração (UF) de soluções protéicas, como alternativa para melhorar o desempenho e a recuperação da permeabilidade após a UF. Os ensaios de permeação foram realizados com soluções modelos constituídas de albumina do soro bovino (BSA), leite e soro do leite, na ausência e presença dos sais cloreto em diferentes pH's (4,0; 6,5 e 8,0). O efeito da “memória magnética” das soluções foi estudado pela circulação da solução através de um campo magnético com intensidade de 0,7 T durante duas horas. Os melhores resultados de recuperação de permeabilidade foram da memória magnética da solução de BSA nos pH 4,0 e 6,5 chegando a 81,01 % e 94,04 % de recuperação respectivamente.

Embora os estudos dos efeitos do pré-tratamento magnético das soluções de alimentação sobre a redução da incrustação de membranas sejam bastante abordados, o foco tem sido maior em sistemas de concentração de sais, por nanofiltração e osmose inversa. Os mecanismos pelos quais o campo magnético exerce suas influências positivas no controle de *fouling* ainda é controverso. Enquanto alguns autores relatam a redução da incrustação, outros encontram apenas pequenas influências do campo magnético, esses estudos são limitados principalmente pela falta de métodos analíticos quantitativos adequados (LI et al., 2007; LONG et. al., 2005). Até o presente momento, não existem relatos na literatura sobre os mecanismos que levam à melhoria do desempenho da UF de proteínas causada pela ação de campos magnéticos.

2.4 Forças atrativas intermoleculares e as propriedades de soluções de BSA

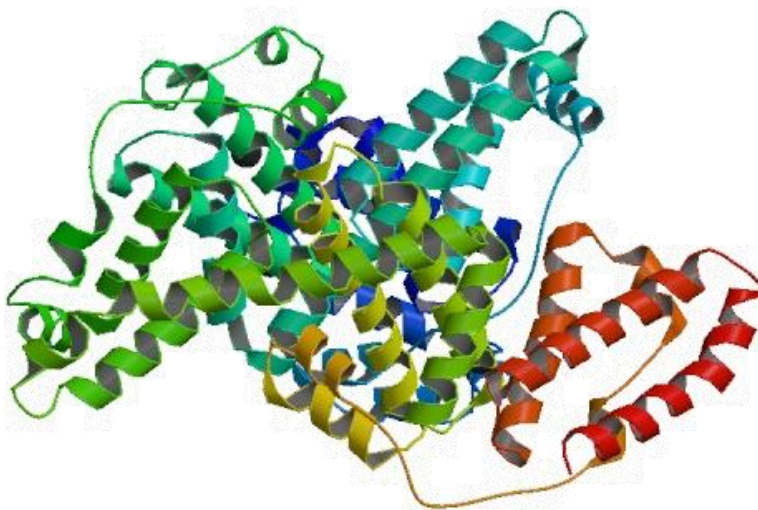
2.4.1 Albumina de soro bovino (BSA)

As proteínas são biomoléculas relativamente grandes e têm uma tendência a acumular-se na interface entre as soluções e superfície sólida. Se a adsorção de proteínas é desejável ou não, o conhecimento

desse fenômeno é necessário a fim de controlar a interação entre as proteínas e as interfaces (KOPAC; BOZGEYIK; YENER, 2008).

Albumina de soro bovino (BSA) é uma proteína formada por uma única cadeia de polipeptídeo que consiste em cerca de 583 resíduos de aminoácidos na forma segregada contendo 34 cisteínas que formam 17 pontes dissulfídicas. A estrutura terciária da BSA é globular e organizada em três domínios homólogos. A estrutura secundária é predominantemente em α -hélice (68%) e sem folhas β . Os domínios são denominados por I, II e III a contar do terminal amina, e cada um divide-se ainda em subdomínios A e B. (JORDÃO, 2007; KOPAC; BOZGEYIK; YENER, 2008). A Figura 5 é uma representação esquemática de uma molécula de BSA.

Figura 5: Estrutura molecular da BSA (Adaptado de Majorek et al., 2012).



A BSA tem uma grande capacidade de adaptação conformacional, apresenta diferente isômero conformacional em diferentes valores de pH. Em pH neutro o isômero é denominado normal, forma "N"; " B " para a forma básica ocorrendo acima de pH 8,0; " F " para uma rápida migração produzida de forma abrupta no pH inferior a 4,0; " E " para a forma expandida com pH inferior a 3,5. Na transição N-F, a forma de F é caracterizada por um aumento significativo na viscosidade intrínseca, menor solubilidade, e uma perda

significativa no teor helicoidal. A valores de pH inferior a 4,0, ocorre a transição F-E, por meio da microscopia eletrônica observa-se uma molécula como uma série de bolas e cordas. Em pH 9,0, albumina sofre outra mudança conformacional, N-B. (BABCOCK; BRANCALEON, 2013; GAO et al., 2007).

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

2.4.2 Viscosidade

Viscosidade e tensão superficial são propriedades que estão correlacionadas com as forças intermoleculares. A viscosidade é uma propriedade interna de um fluido que oferece resistência ao escoamento quando uma taxa de deformação é aplicada. A viscosidade de um líquido depende da magnitude das forças intermoleculares. Se um líquido é submetido a altas temperaturas as forças coesivas do líquido diminuem, resultando na diminuição da viscosidade. A temperatura não é a única variável que tem influência na viscosidade, estudos sugerem que o campo magnético também interfere nesta propriedade, pois seria capaz de alterar a força das interações intermoleculares (TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008).

2.4.3. Tensão superficial

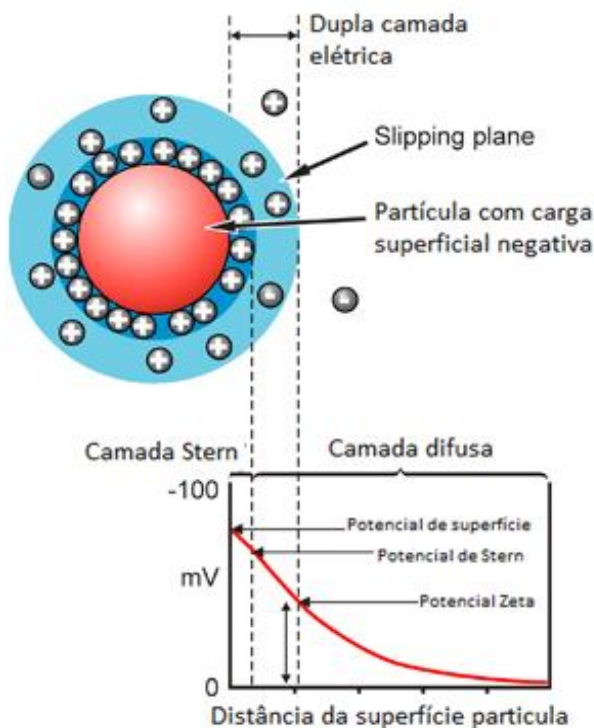
A região fronteira entre duas fases com composição distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas (quando as forças de interação não dependem da direção). Um exemplo comum onde isso acontece é na interface água/ar, resultando no aparecimento do fenômeno de tensão superficial da água. Uma molécula de água no interior de um béquer contendo o líquido interage com as moléculas vizinhas de forma homogênea, dentro de uma região esférica centrada nessa molécula, sendo que as forças de interação não dependem da direção (forças isotrópicas). Entretanto, a situação de uma molécula situada na superfície do líquido e em contato com o ar é diferente. Na semi-esfera situada abaixo da superfície, a molécula interage com outras moléculas de água e na outra o contato se estabelece com as moléculas

das espécies que formam o ar e é desta anisotropia de forças que surge o fenômeno da tensão superficial e as demais características da interface (TICIANELLI; GONZALES, 2005). Como a tensão superficial é uma propriedade que está correlacionada com as forças intermoleculares, se espera que o campo magnético possa interferir nessa propriedade, pois como citado anteriormente, o efeito magnético está intimamente associado à existência de carga elétrica em movimento. Em alguns estudos de indução magnética da água ultrapura com baixo teor de sais dissolvidos foi observada a diminuição da tensão superficial, já outros autores observaram o aumento da tensão superficial após tratamento magnético da água (CAI et al., 2009; TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008).

2.4.4 Potencial zeta

A dupla camada elétrica é resultante da anisotropia de forças que ocorre quando duas fases com composições distintas são colocadas em contato (TICIANELLI; GONZALES, 2005). Quando um material sólido é colocado em contato com uma solução aquosa uma distribuição de carga na interface água-sólido é gerada, a dupla camada elétrica consiste numa camada estacionária de água na superfície sólida e uma camada difusa, que é dominada por íons com uma carga oposta a carga de superfície sólida. O comportamento da carga na interface sólido-líquido e a definição do potencial zeta são explicados utilizando o modelo de dupla camada elétrica (DCE) ilustrado na Figura 6 (LUXBACHER, 2014). A suscetibilidade magnética de um material é uma característica intrínseca do material e está relacionada ao número de elétrons desemparelhados por unidade de massa, logo assim como na viscosidade e tensão superficial espera-se que o campo magnético possa interferir no potencial zeta da solução de BSA.

Figura 6: Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido (Adaptado de Espectroscopia, 2015)



Uma partícula carregada em suspensão num líquido irá atrair os íons de cargas opostas deste líquido para sua superfície. Na Figura 6, uma partícula com carga negativa atrai os cátions do líquido. As cargas positivas do líquido que estão perto da superfície da partícula interagem fortemente, e essa região é chamada de camada Stern. Já as cargas que estão mais afastadas apresentam interações mais fracas com a superfície, formando a camada difusa. Dentro da camada difusa, há um limite teórico no qual os íons e as partículas formam um sistema estável. Quando uma partícula se move (por exemplo, devido à gravidade), os íons dentro da camada se movem, porém qualquer íon que esteja além

da camada difusa não irá se mover com a partícula. Essa fronteira é chamada de superfície de cisalhamento hidrodinâmico ou *slipping plane* (plano de deslizamento). O potencial que existe até essa fronteira (*slipping plane*) é conhecido como potencial zeta (MALVERN, 2012).

O potencial zeta é uma propriedade física que é obtida de partículas em suspensão, macromoléculas ou superfície de material. Uma importante consequência da existência de cargas elétricas na superfície de partículas são os efeitos eletrocinéticos quando um campo elétrico é aplicado. Um desses efeitos é denominado eletroforese e se baseia no movimento de uma partícula carregada em relação ao líquido que está suspenso sob a influência de um campo elétrico aplicado. Quando um campo elétrico é aplicado através de um eletrólito, as partículas suspensas no eletrólito serão atraídas para o eletrodo com carga oposta. Forças viscosas agem na partícula e tendem a se opor a esse movimento. Quando o equilíbrio entre essas duas forças opostas é alcançado, as partículas se movem a uma velocidade constante. A velocidade das partículas depende de vários fatores, como força do campo elétrico ou do gradiente de voltagem, a constante dielétrica média, viscosidade média e potencial zeta (MALVERN, 2012).

A velocidade de uma partícula sob um campo elétrico é denominada como mobilidade eletroforética. Com esse conhecimento é possível obter o potencial zeta da partícula pela aplicação da equação de Henry.

A equação de Henry é:

$$U_e = \frac{2\varepsilon_z f(K_a)}{3\eta} \quad (6)$$

Onde:

z: potencial zeta.

U_e : mobilidade eletroforética.

ε : constante dielétrica.

η : viscosidade

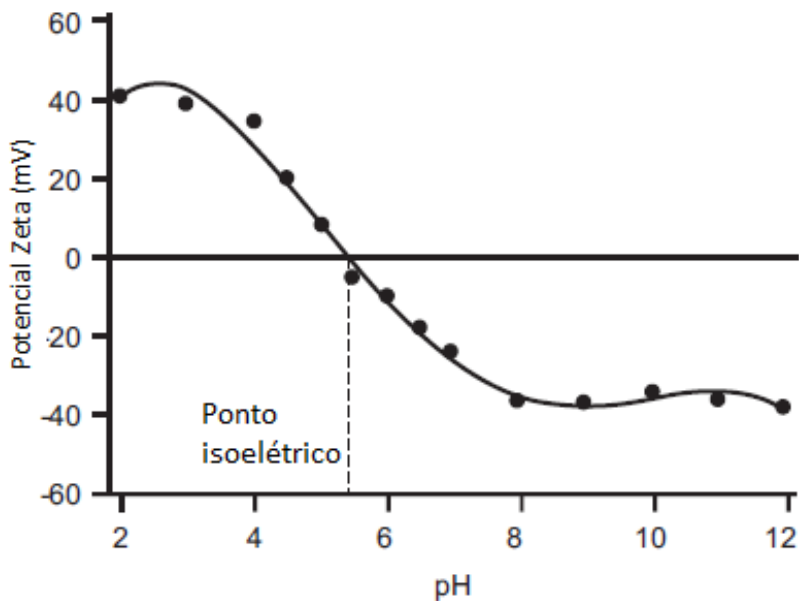
$f(K_a)$: função de Henry.

Para pequenas partículas com baixos valores de constante dielétrica (exemplo: meios não aquosos), $f(K_a)$ é igual a 1,0. No caso de meios aquosos com moderadas concentrações eletrolíticas $f(K_a)$ é igual a 1,5 (MALVERN, 2012).

A medida do potencial zeta é utilizada para determinar a magnitude das interações entre as partículas do sistema, o potencial zeta de uma amostra irá determinar se as partículas em suspensão no líquido tenderão ou não a flocular. As partículas de um sistema coloidal podem se unir formando agregados que poderão sedimentar por ação da gravidade. Este processo chama-se floculação e pode ser reversível ou irreversível. Quando os agregados se tornam maiores o processo é chamado de coagulação e é irreversível. Se as partículas em suspensão apresentam um alto valor de potencial zeta seja ele positivo ou negativo elas tenderão a se repelir, assim não haverá tendência para flocular. No entanto se as partículas têm baixos valores de potencial zeta não haverá força que previna a agregação das partículas, logo elas tendem a flocular. Partículas cujo potencial zeta é maior que +30 mV ou mais negativo que -30 mV são consideradas estáveis (LUXBACHER, 2014; MALVERN, 2012).

O principal fator que afeta o potencial zeta é o pH. Se uma partícula está em suspensão e com um potencial zeta negativo, se mais álcali for adicionado nessa suspensão as partículas tendem a adquirir mais cargas negativas. Por outro lado, se for adicionado ácido a essa suspensão, as partículas irão adquirir cargas positivas até a neutralização, adquirindo cargas positivas caso mais ácido seja adicionado. Logo a curva de potencial zeta versus pH será positiva para valores de pH mais baixos e negativa para valores de pH elevados (MALVERN, 2012).

Figura 7: Curva de variação do potencial zeta com o pH (Adaptado de Malvern, 2012).



Além de interferir no potencial zeta, o pH afeta a estrutura das proteínas e o seu enovelamento depende de muitas variáveis tais como a temperatura, pressão e pH.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Membranas

As membranas utilizadas nas permeações foram adquiridas da Microdyn-Nadir. A membrana comercial escolhida possui configuração plana, massa molecular de corte de 50 kDa, sintetizada a partir de polietersulfona hidrofílica, material que confere resistência a altas temperaturas e variações de pH. Segundo o fabricante estas membranas podem operar em temperaturas de até 95 °C e pH variando de 0 a 14.

3.1.2 Aparato experimental

A unidade de UF opera em escoamento tangencial (“cross flow filtration”) e com reciclo total que consiste em recircular as correntes de permeado e retido para o tanque de alimentação como pode ser observado na Figura 7, para manter a concentração da alimentação constante. O aparato é composto por um tanque de alimentação com capacidade de 500 mL, uma bomba de deslocamento positivo (Micropump), e um módulo feito de aço inoxidável com dimensões de 120x90x10 mm e área filtrante útil de 0,0029 m². Nos ensaios com campo magnético foram posicionados dois ímãs permanentes (detalhes no item 4.1.3) que geram um campo magnético de 0,7 T. A solução de albumina de soro bovino (BSA) era bombeada do tanque de alimentação para o módulo onde sofre indução magnética. O sistema também é composto por um manômetro (Fiedler) com capacidade de 0 a 4 bar, uma válvula tipo agulha (Swagelok, Nupro Company, SS4BK) e um rotâmetro (Baster Controles) capaz de medir vazão de alimentação de 0,06 a 0,6 L/min. A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no estudo. A imagem da unidade experimental é apresentada na Figura 9.

Figura 8: Diagrama esquemático da unidade experimental de ultrafiltração (Adaptado de ZIN, 2014).

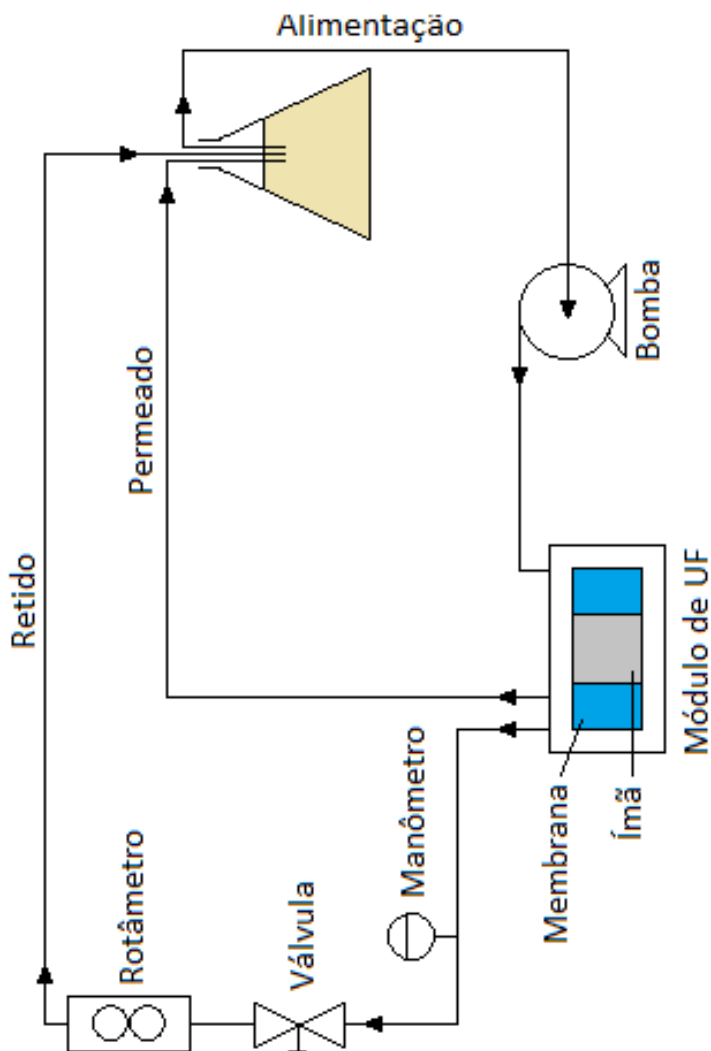
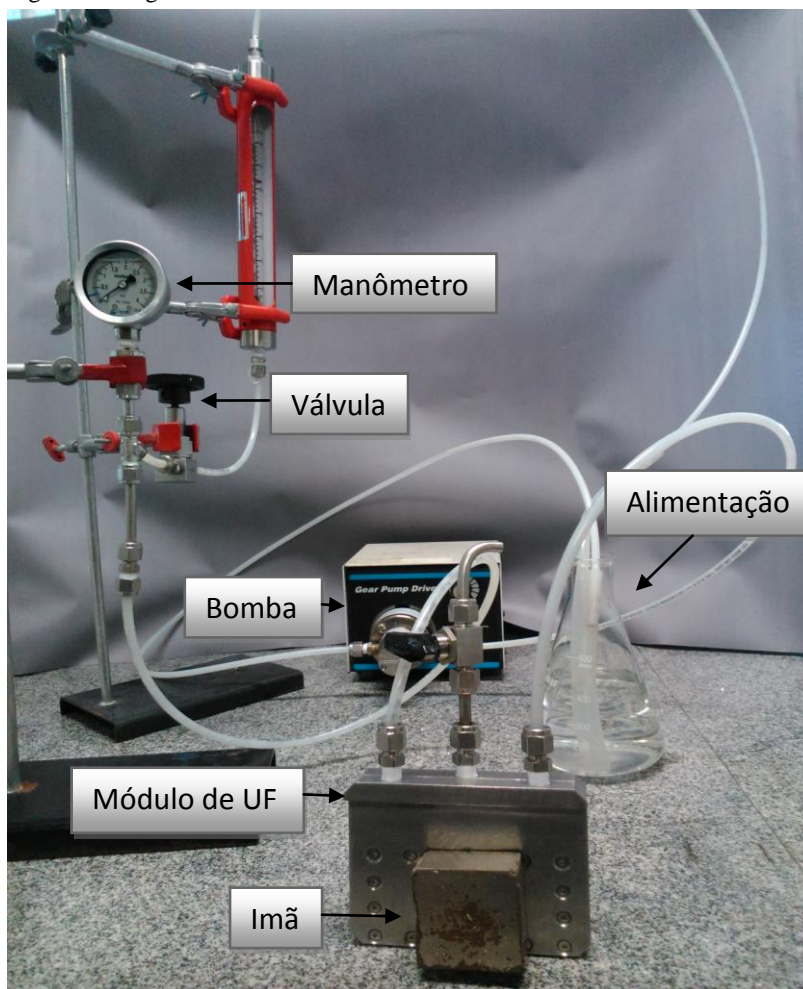


Figura 9: Imagem da unidade de bancada de UF.



3.1.3 Campo magnético

Para gerar um campo magnético com intensidade de 0,7 T se utilizou dois ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) de dimensões de 50x50x25 mm. Os ímãs foram colocados perpendicularmente ao módulo de UF, como se pode observar na Figura 10. A Figura 11 apresenta a imagem da vista lateral do módulo de UF tangencial na presença dos ímãs.

Figura 10: Vista lateral do módulo de UF (espessura 10 mm) na presença dos ímãs.

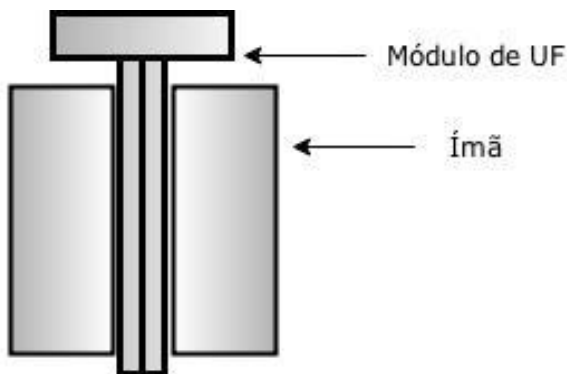
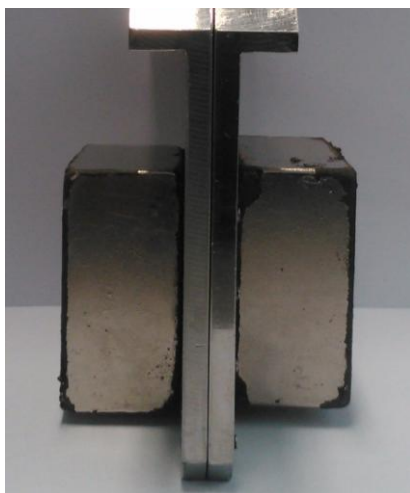


Figura 11: Imagem da vista lateral do módulo de ultrafiltração tangencial na presença dos ímãs.



3.1.4 Solução proteica e reagentes

As soluções de alimentação utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir de albumina do soro bovino (BSA) adquirida da Sigma-Aldrich (A2153), que possui pureza superior a 96 % e massa molecular média de 66 kDa. No preparo da solução proteica se utilizou

água destilada e microfiltrada em membrana com tamanho médio de poros de 0,45 μm (Aprolab). Para ajustar o pH da solução proteica se utilizou o ácido fosfórico (H_3PO_4), trabalhou-se com solução em pH 6,5. Em todos os ensaios a concentração da solução de BSA foi estabelecida em 2,5 g/L.

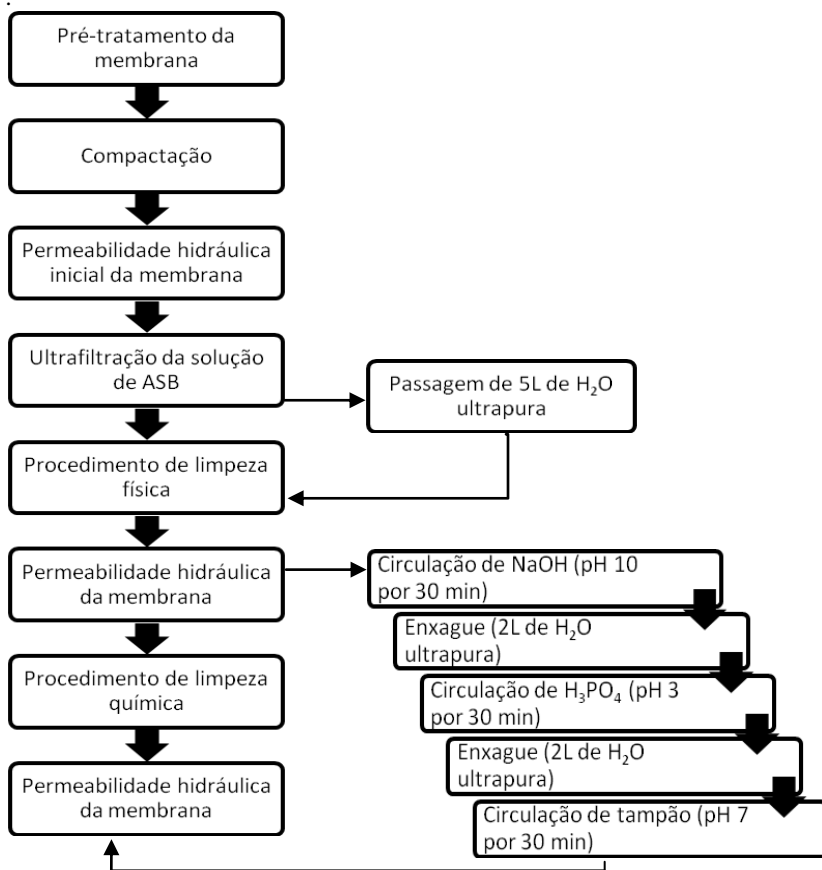
No procedimento de limpeza química foram utilizadas soluções preparadas a partir de ácido fosfórico (H_3PO_4) hidróxido de sódio (NaOH) e uma solução tampão de fosfato de sódio pH 7.0 e concentração 0,01 mol/L, todos adquiridos da Vetec.

3.2 Métodos

3.2.1 Procedimento experimental

Os ensaios de permeação foram realizados em duplicata em um ambiente climatizado em temperatura média de $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. As permeações utilizando amostras de soluções proteicas que não sofreram indução magnética foram denominadas ensaios controle. Nas permeações em que as amostras foram submetidas à indução magnética, a variável analisada foi o tempo de indução. A partir desses ensaios foi possível avaliar o efeito do campo magnético na recuperação da permeabilidade da membrana. A Figura 12 apresenta o procedimento adotado para os ensaios controle.

Figura 12: Fluxograma dos ensaios controle realizados



Antes de iniciar o processo de UF, as membranas foram submetidas a um pré- tratamento que facilita o molhamento completo dos poros. Este pré-tratamento consistiu na imersão das membranas em álcool etílico 99 % durante 30 minutos, posteriormente houve o enxague com 1 litro de água destilada para remoção do álcool etílico. Em seguida, foi realizado o procedimento de compactação utilizando água ultrapura em uma pressão manométrica de 2 bar e vazão de 0,3 L/min durante 120 minutos.

Após a compactação, foi determinada a permeabilidade hidráulica inicial das membranas, esta foi obtida do coeficiente angular resultante do ajuste linear dos valores de fluxo de permeado versus pressão. Os fluxos de permeado foram medidos a cada dez minutos até obtenção de valores constantes.

Determinada a permeabilidade inicial da membrana, iniciou-se a etapa de ultrafiltração da solução de BSA, este procedimento buscou simular a incrustação da membrana. Nessa etapa operou-se durante 120 minutos com pressão manométrica fixa igual a 2 bar e vazão de alimentação de 0,3 L/min. Para os cálculos da porcentagem de retenção da membrana, foram retiradas alíquotas do permeado a cada 15 minutos, e estas foram analisadas quanto ao teor de proteína total por meio do método de Bradford (BRADFORD, 1976).

A limpeza física teve como objetivo remover a camada polarizada, e consistia na passagem de 5 L de água ultrapura com pressão de 0,3 bar e vazão de 0,6 L/min. Após esse procedimento houve uma nova compactação da membrana e se determinou novamente a sua permeabilidade hidráulica para avaliar o quanto se havia recuperado da permeabilidade inicial.

A limpeza química foi realizada com a passagem das seguintes soluções: hidróxido de sódio pH 10, ácido fosfórico pH 3 e tampão fosfato pH 7 0,01 mol/L. Cada solução foi circulada no sistema por 30 minutos, e fez-se um enxague com 2 litros de água ultrapura antes de cada troca de solução de limpeza. Terminada a limpeza química foram repetidas as etapas de compactação e permeabilidade hidráulica, conforme descrito anteriormente.

Os ensaios com a presença do campo magnético foram realizados de maneira semelhante aos ensaios controle, sendo que a solução de BSA circulou no sistema por 120 minutos sem a presença da membrana e com o ímã acoplado no módulo de UF, gerando um campo magnético de 0,7 T. Após esta etapa, seguiu-se o procedimento do ensaio padrão. Diferentes tempos de indução magnética foram analisados, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Ensaios de ultrafiltração realizados.

Ensaio	Intensidade do campo magnético (Tesla)	Tempo de indução magnética (h)
Controle pH 6,5 [2,5 g/L]	Sem campo	0
Indução magnética solução BSA pH 6,5 [2,5 g/L]	0,7	0,5; 2; 12; 24

3.3 Parâmetros para análise de eficiência e desempenho do processo

3.3.1 Fluxo do permeado

O fluxo permeado (J) corresponde à vazão do permeado por unidade de área. Para os cálculos do fluxo de permeado se utilizou a vazão volumétrica, em alguns ensaios além vazão volumétrica mediu-se também a vazão mássica para validar a precisão das medidas de fluxo. Durante os ensaios amostras do permeado e retido foram coletadas numa proveta a cada 10 minutos. O fluxo de permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$) foi calculado de acordo com a Equação 7.

$$J = \frac{V_p}{t.A_m} \quad (7)$$

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

3.3.2 Coeficiente de retenção

O coeficiente de retenção (R) representa a capacidade da membrana de reter moléculas, ele é dado em porcentagem. O coeficiente de retenção foi calculado por meio da Equação 8.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{P}{A}\right).100 \quad (8)$$

Sendo: P a concentração de proteína no permeado e A a concentração de proteína na alimentação.

3.3.3 Recuperação da permeabilidade

Os cálculos da recuperação da permeabilidade após as limpezas física e química foram realizados para se avaliar a capacidade de recuperação da permeabilidade inicial da membrana. O cálculo da recuperação da permeabilidade após a limpeza física (Rec_f) foi feito a partir da Equação 9.

$$Rec_f(\%) = \frac{Per_f}{Per_i} \quad (9)$$

Sendo: Per_f a permeabilidade após o procedimento de limpeza física, dividida pela permeabilidade de água ultrapura da membrana nova Per_i .

O cálculo da recuperação da permeabilidade após a limpeza química (Rec_q) foi feito a partir da Equação 10.

$$Rec_q(\%) = \frac{Per_q}{Per_i} \quad (10)$$

Sendo: Per_q a permeabilidade após o procedimento de limpeza química, dividida pela permeabilidade de água ultrapura da membrana nova Per_i .

3.3.4 Cálculo das resistências em série

O cálculo da resistência total R_T , foi realizado a partir da Equação (11).

$$J_f = \frac{P_T}{\mu P \cdot R_T} \rightarrow R_T = \frac{P_T}{\mu P (J_f)} \quad (11)$$

Sendo: (P_T) a pressão transmembrana utilizada no experimento, (J_f) o fluxo final e (μ_P) a viscosidade da alimentação.

O cálculo da resistência da membrana (R_M) foi realizado conforme a equação (12), utilizando o valor da viscosidade da água (μ_w) e o valor de fluxo de água (J_w) que foi medido no início do experimento, com a membrana limpa.

$$J_w = \frac{P_T}{\mu_w(R_M)} \rightarrow R_M = \frac{P_T}{\mu_w(J_w)} \quad (12)$$

A resistência devido ao *fouling* (R_F) foi determinada pela Equação (13), utilizando o fluxo de água permeada pela membrana (J_{wf}) após a ultrafiltração do BSA e posterior limpeza física que retira da camada polarizada por meio de enxágue, restando assim apenas o *fouling*.

$$J_{wf} = \frac{P_T}{\mu_w(R_M + R_F)} \rightarrow R_F = \frac{P_T}{\mu_w(J_{wf})} - R_M \quad (13)$$

A R_T é a soma das resistências R_M , R_F e R_{CP} , assim a resistência causada pela polarização por concentração (R_{CP}) foi obtida pela Equação (14) por diferença.

$$R_T = R_M + R_F + R_{CP} \rightarrow R_{CP} = R_T - R_M - R_F \quad (14)$$

3.4 Determinações analíticas

3.4.1 Determinação da concentração de proteína

As amostras de permeado e retido, recolhidas durante a ultrafiltração da solução de BSA, foram analisadas pelo método de Bradford que consiste na reação de uma alíquota da amostra com o reagente de Bradford e posterior leitura em espectrofotômetro de UV/VIS FEMTO (modelo 800 XI) a 595 nm (BRADFORD, 1976). O objetivo da análise foi determinar o coeficiente de retenção das

membranas para os diferentes ensaios. As concentrações de proteína nas correntes de retido e permeado foram obtidas por uma curva de calibração elaborada com albumina de soro bovino. Todas as análises foram realizadas em duplicata. As leituras no espectrofotômetro foram realizadas no Laboratório de Extração Supercrítica e Termodinâmica (LATESC) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - UFSC.

3.4.2 Determinação do pH

O objetivo desta análise foi avaliar se o campo magnético interfere nas ligações de hidrogênio entre as moléculas, ou na movimentação de íons de hidrogênio. As análises de pH foram realizadas em um pHmetro (Quimis) a 25 °C, o equipamento foi calibrado com soluções de pH padrão 4,0 e 7,0. Todas as medidas foram em duplicata, os resultados foram analisados pelo teste de Tukey (5% de significância) por meio do *software* STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

3.4.3 Determinação da condutividade

Todas as medidas de condutividade elétrica foram realizadas à temperatura de 25 °C utilizando-se um condutivímetro AZ Instrument modelo 86505. As leituras foram realizadas em duplicata e os resultados foram analisados pelo teste de Tukey (5% de significância) por meio do *software* STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

3.4.4 Determinação do potencial zeta

A medida do potencial zeta é utilizada para determinar a magnitude da repulsão ou atração eletrostática ou das cargas entre partículas, sendo um indicativo do potencial de estabilidade de sistemas coloidais. O potencial zeta das amostras dos ensaios controle e após a indução magnética, foi medido utilizando-se uma célula capilar com dois eletrodos em um instrumento de dispersão de luz dinâmica (DLS) (Zetasizer Nano-S, Malvern Instruments, Reino Unido). As análises foram realizadas em duplicata e os resultados foram avaliados pelo teste de Tukey (5% de significância) por meio do *software* STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

3.4.5 Determinação da tensão superficial

A tensão superficial das soluções de BSA, antes e depois da indução magnética, foi mensurada em goniômetro (Ramé-Hart, modelo 250, USA) pelo método da gota pendente. Por esse método, uma gota da amostra fica pendurada na seringa do equipamento, a partir das imagens geradas da gota é calculada a tensão superficial. O objetivo desta análise foi verificar possíveis mudanças nas forças de coesão na camada superficial da solução de BSA submetidas ao campo magnético. Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - UFSC. Todas as medidas foram realizadas em duplicata, os dados foram analisados pelo teste de Tukey (5 % de significância) por meio do *software* STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

3.5 Análise reológica

A viscosidade é um dos parâmetros reológicos que mede a resistência do fluido ao escoamento quando uma taxa de deformação é aplicada. As medidas reológicas das amostras de solução de BSA foram realizadas no reômetro rotacional Thermo Haake DC 10 (modelo VT 550, Thermo Haake, Karlsruhe, Alemanha), com cilindros concêntricos (NV ST 807-0713 CE e NV 807-0702). As análises foram feitas em duplicata a uma temperatura de 25 °C. Utilizou-se a taxa de deformação variando de 0 a 1800 s⁻¹ (curva ascendente) e de 1800 a 0 s⁻¹ (curva descendente), sendo o tempo total de medida de 6 minutos. O comportamento de escoamento foi descrito pelo modelo de Newton (Equação 15)

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (15)$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento [N.m⁻² = Pa]

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação [s⁻¹]

μ = viscosidade absoluta [Pa.s]

Esta análise foi realizada no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - UFSC. Os dados foram analisados pelo teste de Tukey (5 % de significância) por meio do *software* STATISTICA 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, EUA).

3.6 Caracterização das membranas

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL JSM-6390LV localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME, da Universidade Federal de Santa Catarina. O aparelho é um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio e opera em modo baixo vácuo, resolução a alta tensão 3 nm e baixa tensão 4 nm, tensão de aceleração 0,5 a 30 kV e magnificação de 25 a 300.000 vezes. Para esta análise, as membranas foram recobertas com material condutivo (ouro) para possibilitar a visualização da sua superfície e assim verificar a camada incrustada na superfície da membrana.

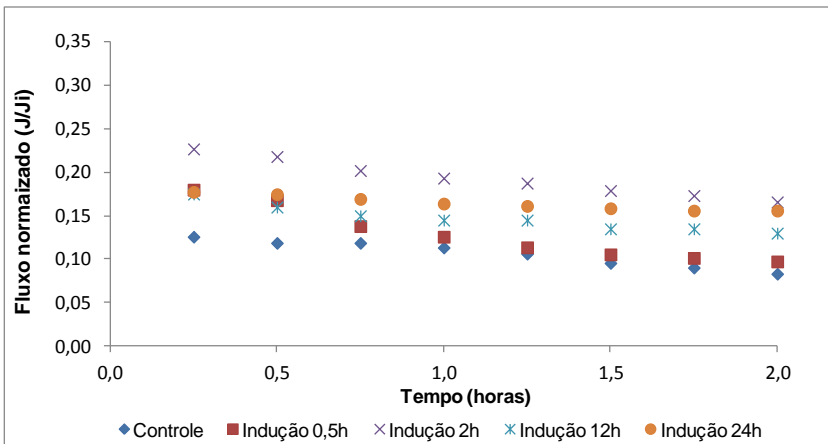
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência do campo magnético no fluxo de permeado das soluções de BSA

Para se ter um valor comparativo do efeito da diminuição de fluxo de permeado devido ao *fouling*, utilizou-se a normalização dos fluxos (J/J_i) que é obtida da razão entre o fluxo das soluções de BSA e o fluxo de permeado inicial de água ultrapura de cada experimento, sendo que os cálculos foram realizados para os ensaios controle e ensaios de indução magnética ambos em pH 6,5.

Os resultados da média dos fluxos normalizados do permeado para o ensaio controle e para os diferentes tempos de indução magnética trabalhada estão representados na Figura 13.

Figura 13: Média do fluxo de permeado das soluções de BSA no pH 6,5 (2,5g/L) em relação ao fluxo inicial de água ultrapura (J/J_i) na ausência do campo magnético (Controle) e na indução magnética ("memória magnética") durante a ultrafiltração.



Na Figura 13 observou-se um comportamento usual do fluxo de permeado durante a UF da solução de BSA, nos instantes iniciais o fluxo foi maior, porém decresceu rapidamente com o tempo devido aos efeitos da incrustação (*fouling*) e se estabilizou ao final da filtração. Nos

processos de separação por membranas, normalmente ocorre um declínio do fluxo de permeado com o tempo. Esse declínio geralmente é resultado de alguns fenômenos decorrentes do processo, tais como a formação da camada de polarização, da camada gel polarizada e efeito *fouling* (CHERYAN, 1998).

Comparando-se o teste controle com os ensaios de indução magnética, maiores valores de fluxo de permeado foram alcançados quando a solução foi submetida ao campo magnético antes da filtração e o aumento do fluxo de permeado observado na Figura 13 foi calculado. Para os cálculos foi utilizada a média do fluxo normalizado final de cada ensaio de UF em relação à média do fluxo normalizado dos ensaios controle.

Tabela 3: Acréscimo do fluxo de permeado final das soluções de BSA induzidas magneticamente em relação ao fluxo final do ensaio controle.

Ensaio	Intensidade do campo (T)	Tempo de indução (horas)	Fluxo normalizado (J/Ji)	Acréscimo do fluxo normalizado (%)
Controle	-	-	0,083	-
Indução magnética	0,7	0,5	0,097	17
		2	0,166	100
		12	0,130	57
		24	0,156	88

A partir da Figura 13 e da Tabela 3, nota-se o efeito positivo do campo magnético no fluxo de permeado. Os aumentos do fluxo de permeado nos ensaios de indução magnética variaram de 17 % a 100 % em relação ao valor do fluxo normalizado do ensaio controle. Nos tempos longos de indução magnética, 12 e 24 horas, os resultados de fluxo normalizado do permeado foram semelhantes ou inferiores aos da

indução de 2 horas. Esses resultados parecem indicar que o tempo de indução de 2 horas é suficiente para que ocorra a reorganização das moléculas de proteína.

Em estudos preliminares realizados pelo grupo de pesquisa (LABSEM), Iriberry (2014) avaliou a UF da solução de BSA (2,5 g/L) em pH 6,5 utilizando campos magnéticos de diferentes intensidades, 0,7 T e 1,4 T. No tempo de indução magnética de 2 horas, o resultado foi o aumento do fluxo normalizado de permeado em 30 % (campo de 0,7 T) e 42 % (campo de 1,4 T) vezes em relação ao ensaio controle. Zin (2014) obteve efeitos positivos nos fluxos de permeado da solução de BSA induzidas no campo magnético de 0,7 T antes da UF (efeito da "memória magnética"). Os aumentos do fluxo de permeado das soluções induzidas, em relação ao fluxo sem a presença de campo magnético, foram de 57 % para pH 6,5; 83 % para pH 4,0 e 71 % para pH 8,0, todos após os 120 min de processo, quando o fluxo estava praticamente estabilizado, resultados semelhantes ao obtido neste trabalho. Vardanega et al. (2013), que também trabalharam na mesma linha de pesquisa da UF de BSA e utilização de campo magnético como um meio redutor de incrustação, obteve aumento de fluxo com aplicação do campo magnético (0,4 T) de apenas 6,1 % e 1,3 % para os pH 3,0 e 5,0. Para os valores de pH de 4,6 e 7,0 o fluxo diminuiu 6,6 e 9,7%, respectivamente. Os baixos fluxos obtidos por Vardanega et al. (2013) foram consequência do pH da solução. Em pH próximo do ponto isoelétrico (4,6 – 5,0) as moléculas de proteína não apresentam carga líquida positiva ou negativa, logo a repulsão eletrostática entre a proteína e a superfície da membrana se torna fraca, assim a proteína se acumula facilmente na superfície da membrana, formando uma camada densa e compacta o que aumenta a resistência ao fluxo de permeado (LIM; MOHAMMAD, 2010).

Carlesso (2013) avaliou a influência do campo magnético na incrustação de membranas de ultrafiltração utilizadas no tratamento de um efluente têxtil sintético e observou que o pré-tratamento magnético da solução de carboximetilcelulose (CMC) contendo sulfato de sódio (Na_2SO_4) não influenciou o fluxo de permeado, tendo afetado apenas a recuperação da permeabilidade inicial.

Aumentos no fluxo de permeado também foram obtidos no pré-tratamento magnético de soluções salinas. Li et al. (2007) estudaram a incrustação de cloreto de cálcio em membranas de NF e observaram que o uso do campo magnético melhorou o fluxo de permeado das soluções de cloreto de cálcio em 6 a 10 %.

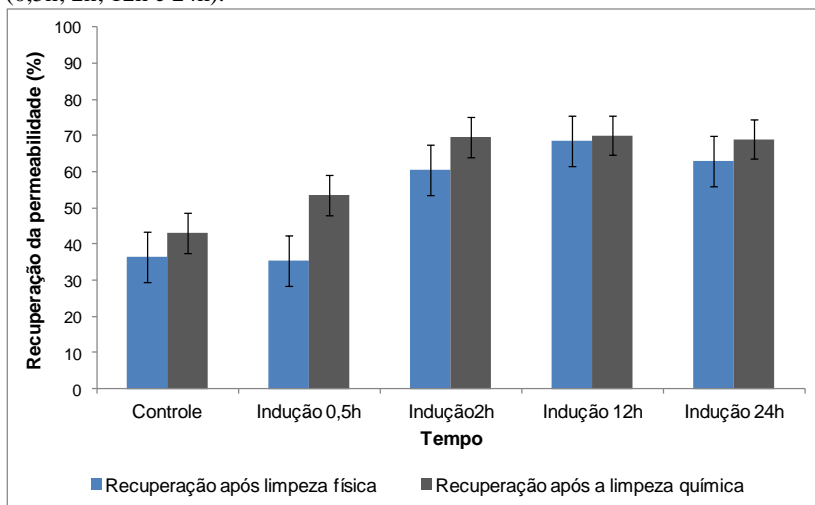
4.2 Recuperação do fluxo de permeado da membrana após a ultrafiltração da albumina de soro bovino

Para se avaliar a influência do campo magnético na recuperação do fluxo de permeado da membrana após a ultrafiltração do BSA se utilizou as equações descritas no item 4.3. O mesmo procedimento foi adotado para o cálculo da recuperação do fluxo de permeado das membranas após a UF de BSA nos ensaios controle.

A recuperação da permeabilidade foi calculada a partir da medida do fluxo de permeado, realizada após os procedimentos de limpeza física e química da membrana. Após a UF da solução de BSA, realizou-se a limpeza física seguida da medida da permeabilidade. Posteriormente realizou-se a limpeza química e, após, uma nova medida de permeabilidade. Este valor de permeabilidade após as limpezas foi comparado com o valor da permeabilidade inicial da membrana para se obter a recuperação da permeabilidade. A limpeza física é um processo mais brando que visa remover solutos fracamente aderidos à superfície da membrana (polarização por concentração), já a limpeza química realizada por meio de soluções ácida, alcalina e tampão, conforme descrito no item 4.2.1, é capaz de remover os solutos fortemente aderidos à membrana (*fouling*).

A Figura 14 mostra o gráfico de recuperação de permeabilidade para os ensaios controle e ensaios de diferentes tempos de exposição do BSA ao campo magnético. É visível o aumento da recuperação da permeabilidade que o campo magnético proporciona ao processo, tanto para o procedimento de limpeza física quanto para o procedimento de limpeza química.

Figura 14: Média da recuperação da permeabilidade da membrana na UF de BSA (2,5 g/L), em pH 6,5, após a limpeza física e química, na ausência do campo (controle) e na presença do campo nos diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 12h e 24h).



Após os procedimentos de limpeza, observa-se que ocorre uma maior porcentagem de recuperação na limpeza física, uma vez que a porcentagem referente a limpeza química diz respeito ao total da recuperação menos a porcentagem da recuperação da limpeza física, pois ambas são comparadas a permeabilidade inicial de membrana. Após a limpeza química a melhor recuperação da permeabilidade obtida foi de 69,5% no tempo de indução de 2h para o ensaio controle a recuperação foi de 43%. Estes resultados sugerem que o *fouling* pode ter ocorrido preferencialmente por bloqueio interno dos poros, ou seja, incrustação irreversível, por isso o fluxo não retorna perto de 100 %.

A análise estatística das recuperações das permeabilidades foi realizada pelo teste de Tukey (5 % de significância). Os dados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Efeito da intensidade do campo magnético na recuperação da permeabilidade da membrana após a ultrafiltração da solução controle de BSA e das soluções de BSA induzidas magneticamente por diferentes tempos.

	Ensaio	Recuperação após a limpeza física	Recuperação após a limpeza química
Indução magnética (horas)	Controle	36 ^{ab} ± 12	43 ^b ± 7
	0,5	36 ^{ab} ± 2	54 ^a ± 2
	2	60 ^{ac} ± 10	70 ^a ± 4
	12	68 ^c ± 5	70 ^a ± 6
	24	63 ^{ac} ± 8	69 ^a ± 4

* Na coluna médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey (p < 0,05).

Quanto à recuperação da permeabilidade após a limpeza química é possível observar que as diferenças significativas em relação ao ensaio controle ocorreram para os tempos de indução magnética de 0,5 horas, 2, 12 e 24 horas. Estes quatro ensaios não diferiram entre si (p < 0,05).

Iriberry (2014) em seu estudo concluiu que a presença do campo magnético na UF da solução de BSA [2,5 g/L] em pH 6,5 levou ao aumento da recuperação da permeabilidade. Os melhores resultados de recuperação foram obtidos para o tempo de indução de 2 horas e campo de 0,7 T (42 % após limpeza física e de 63 % após limpeza química). A recuperação da permeabilidade nos ensaios controle (ausência de campo) foi de 28 % após a limpeza física e 38 % depois da limpeza química.

Zin (2014) observou em seu estudo de UF da solução de BSA com e sem a adição dos sais e em diferentes pH's, que a aplicação do campo magnético favoreceu o aumento da recuperação da permeabilidade após os procedimentos de limpeza física e química. Os melhores resultados foram obtidos para pH 6,5 e indução da solução antes de se iniciar o processo de UF ("memória magnética"). As

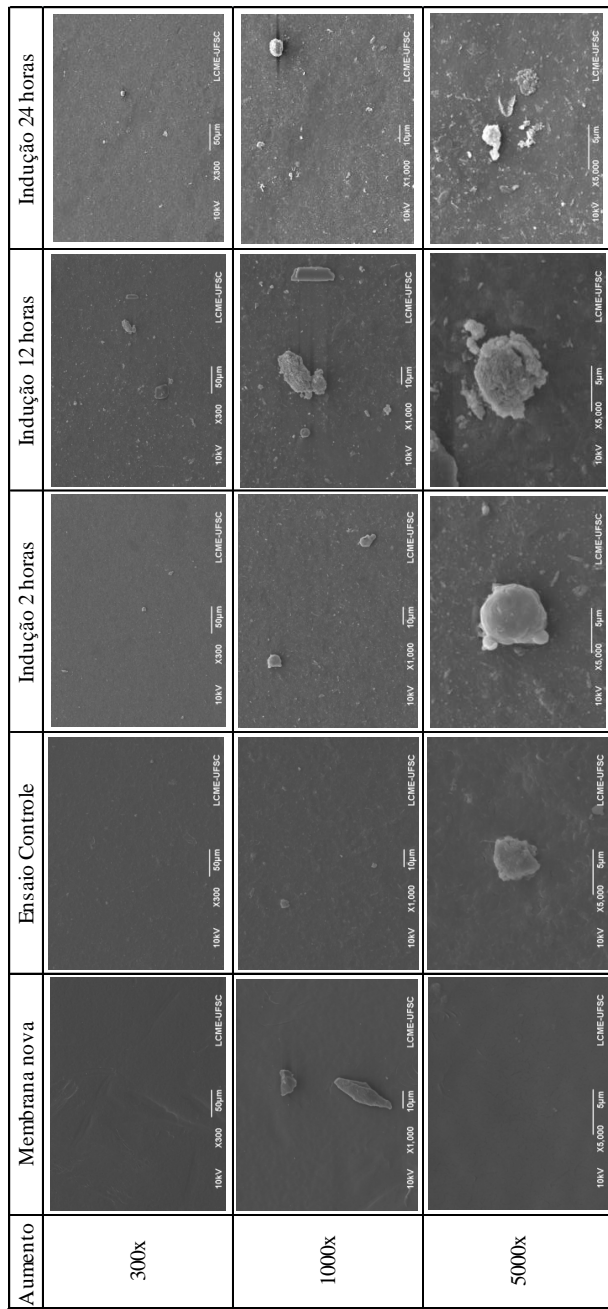
melhoras na recuperação da permeabilidade das membranas foram de 25 % (controle) para 55 % (memória magnética 2 horas) após a limpeza física e de 35 % (controle) para 94 % (memória magnética) após a limpeza química para as análises em pH 6,5.

Vardanega et al. (2013) estudaram a UF de BSA sem adição de sais e com a presença de um campo magnético de 0,41 T e observou a melhora nos fluxos de permeado ao se induzir a solução magneticamente, tanto para membranas novas quanto para as usadas. Os autores concluíram que o efeito de "memória magnética" se mostrou mais eficiente do que a aplicação do campo magnético durante a UF, resultado este semelhante ao obtido por Zin (2014). Possivelmente, isto ocorre devido ao maior tempo que a solução fica exposta ao campo antes de se iniciar o processo de UF.

Carlesso (2013) trabalhou com aplicação de campo magnético na UF de carboximetilcelulose com membranas novas e reutilizadas. Nos ensaios de UF com membranas novas o pré-tratamento magnético (campo de 0,41 T) da carboximetilcelulose (CMC), proporcionou um aumento na recuperação da permeabilidade das membranas após o procedimento de limpeza física, o mesmo comportamento não foi observado em relação à limpeza química. Nos ensaios realizados com membranas reutilizadas, não foi verificado a influência do campo magnético no aumento da recuperação da permeabilidade da membrana, uma vez que já havia sido verificado o fenômeno de incrustação, o qual não pôde ser removido mesmo após o procedimento de limpeza química.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não foram observadas diferenças dos depósitos de proteínas na superfície das membranas utilizadas na ultrafiltração das amostras dos ensaios de indução magnética em comparação com o ensaio controle (sem o campo magnético).

Figura 15: MEV da membrana UF050 membrana nova e após as UF da solução de BSA (controle) e induções (2h, 12h e 24h).



Comportamentos de agregação e cristalização de soluções salinas expostas ao campo magnético foram relatados por outros autores. Long et al. (2005) estudaram o pré-tratamento magnético de soluções contendo Ca^{2+} e HCO^- no desempenho da nanofiltração, em seu estudo mais cristais foram encontrados na superfície da membrana quando a solução foi induzida magneticamente, neste caso os cristais formados eram mais homogêneos, tinham uma aparência diferente em relação aos cristais do ensaio controle.

Gryta (2011) avaliou a influência do tratamento magnético da água na formação de precipitados de CaCO_3 em processos de destilação por membranas. Foi observado que mesmo com o campo magnético aplicado à solução a formação de cristais de CaCO_3 na superfície das membranas continuou. Porém, o campo foi capaz de influenciar a morfologia do precipitado, formando uma camada mais porosa, feita de cristais maiores, o que resultou em uma diminuição mais lenta da eficiência do processo, comparada aos resultados sem a exposição ao campo magnético. Para Barrett e Parsons (1998), o campo magnético tenderia a reduzir a velocidade de nucleação para acelerar o crescimento de cristais.

4.3 Determinação das resistências ao fluxo de massa

As resistências em série foram calculadas através das equações descritas no item 4.3.4. A resistência da membrana (R_M) foi determinada considerando-se o fluxo de água (J_W) obtido com a membrana limpa. A viscosidade da água utilizada para os cálculos foi de $1,003 \times 10^{-3}$ Pa.s. A Figura 16 apresenta os valores obtidos para a resistência total (R_T), resistência da membrana (R_M), resistência devida ao *fouling* (R_F) e resistência causada pela polarização por concentração (R_{CP}), os dados estão apresentados em porcentagem. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para tais resistências, bem como a porcentagem de cada resistência em relação à resistência total.

Figura 16: Porcentagem da influência da RCP, RM e RF ao fluxo de massa durante a UF da solução de BSA pré-tratada magneticamente e do controle.

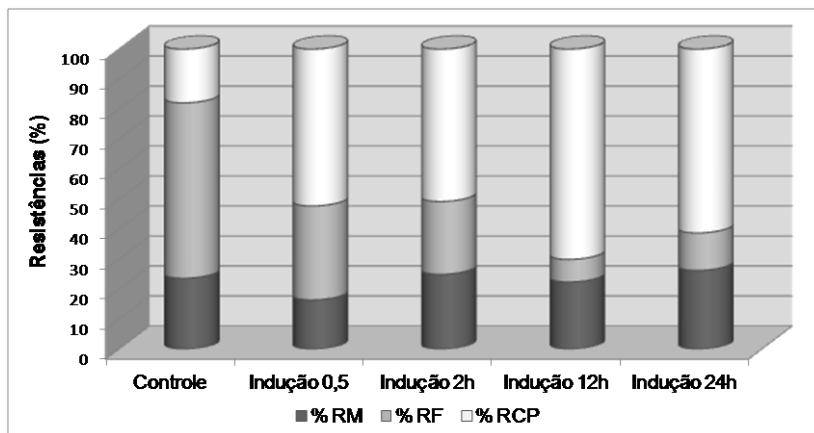


Tabela 5: Valores de resistências ao fluxo de permeado e porcentagem da resistência da membrana (R_M), resistência do *fouling* (R_F) e resistência da polarização da concentração e camada gel (R_{CP}) em relação à resistência total (R_T), obtidas através do modelo de resistência em série.

Ensaio	$R_T \times 10^{12}$ (m^{-1})	$R_M \times 10^{12}$ (m^{-1})	$R_F \times 10^{12}$ (m^{-1})	$R_{CP} \times 10^{12}$ (m^{-1})	% R_M	% R_F	% R_{CP}
Controle	6,2	1,5	3,6	1,1	23,6	58,4	17,9
Indução 0,5	11,2	1,8	3,5	5,9	16,4	31,3	52,3
Indução 2h	7,7	1,9	1,9	3,9	24,9	24,3	50,8
Indução 12h	14,1	3,16	1,1	9,9	22,4	7,5	70,1
Indução 24h	7,1	1,9	0,9	4,3	26,3	12,5	61,3

Na Figura 16 nota-se uma influência do campo sobre as resistências (R_{CP} , e R_F). Na Tabela 5 observa-se que a resistência da membrana (R_M) foi semelhante para todos os ensaios tanto o controle quanto os de indução magnética.

No ensaio controle observou-se que a maior parte da resistência ao fluxo é causada pelo *fouling* (58,4 %), seguido da resistência da membrana, 23,6 %, e da resistência devido polarização de concentração que é responsável por 17,1 % da resistência total.

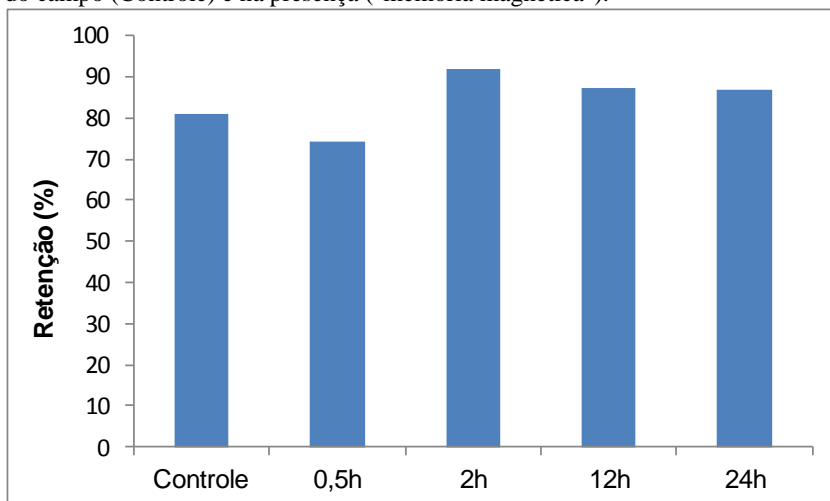
Já nos ensaios em que a solução de BSA foi pré-tratada magneticamente antes da UF, foi observada uma redução significativa da resistência pelo *fouling* (R_F) quando comparado ao ensaio controle. O *fouling* ocorre quando há deposição e acúmulo de componentes da alimentação na superfície e/ou dentro dos poros da membrana de forma irreversível (por adsorção ou bloqueio físico dos poros). Este fenômeno está relacionado às características da membrana e interações soluto-soluto e soluto-membrana (CHERYAN, 1998). No tempo de indução de 2 horas a R_F correspondeu a apenas 24,27% da resistência total, para 12 horas e 24 horas de indução magnética os valores de R_F foram de 7,53% e 12,48% respectivamente, a partir desses dados nota-se que o campo magnético afetou as interações soluto-soluto e/ou as interações soluto-membrana.

Para os ensaios onde houve a redução da R_F foi observado um aumento da R_{CP} . A diminuição da R_F e consequente aumento da R_{CP} naquelas membranas nas quais a solução de BSA foi induzida magneticamente proporcionaram melhoras de recuperação da permeabilidade da membrana. Como se trata de um fenômeno reversível, a polarização por concentração pode ser reduzida significativamente com as limpezas física, já o *fouling*, causado pelo bloqueio dos poros é irreversível.

4.4 Coeficiente de retenção da albumina do soro bovino (BSA)

O coeficiente de retenção (R) que corresponde à capacidade da membrana de reter moléculas foi determinado a partir da equação descrita no item 4.3.2. Avaliou-se a retenção das soluções de BSA na membrana de UF com massa molar de corte de 50 kDa. A Figura 17 apresenta os resultados do percentual de retenção de todos os ensaios realizados.

Figura 17: Retenção da albumina do soro bovino pH 6,5 [2,5 g/L] na ausência do campo (Controle) e na presença ("memória magnética").



Nota-se na Figura 17 que a indução magnética não influenciou na retenção da proteína pela membrana, os valores obtidos para porcentagem de retenção foram similares para todos os ensaios com pico de 92 % para o ensaio de indução magnética de 2 h e o mínimo de 74 % no ensaio de indução magnética de 0,5 h.

Pinelo et al. (2012) estudaram o controle de rejeição de proteína durante a filtração por membrana hidrofóbica confeccionada com fluoreto de polivinilidene (PVDF). A solução de BSA foi testada em pH 7,4; após 20 minutos de processo foi verificado a concentração de BSA nas pressões de 1 e 2 bar. A concentração inicial de BSA era de 1 g/L, para o experimento a 1 bar foi encontrado uma concentração de 0,06 g/L no permeado, já na pressão de 2 bar encontrou-se 0,16 g/L, conferindo uma retenção de 93,6 % na pressão de 1 bar e 81,0 % em 2 bar de pressão, resultados próximos aos encontrados neste estudo.

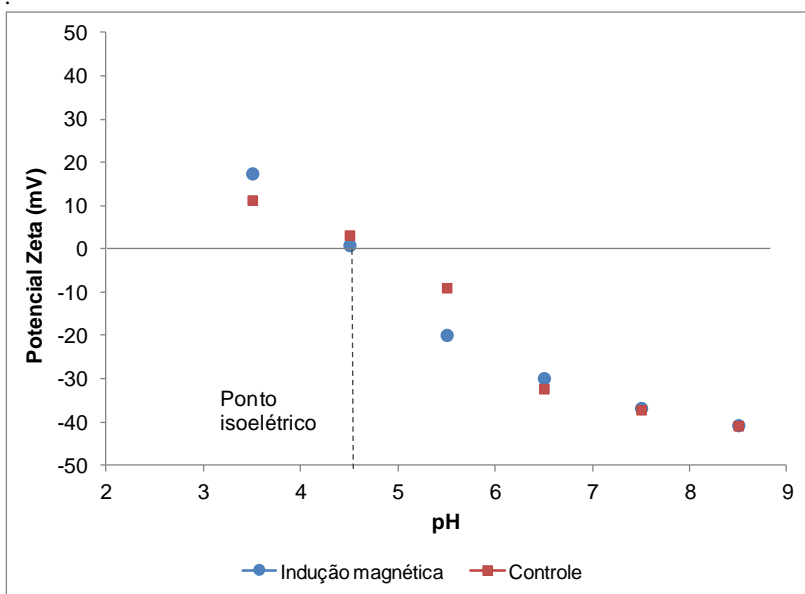
4.5 Determinação do potencial zeta

A carga da proteína tem um papel importante no desempenho dos processos de separação. A medida do potencial zeta foi realizada para avaliar possíveis mudanças na magnitude da repulsão ou atração

eletrostática das cargas da solução de BSA resultantes da aplicação do campo magnético de 0,7 T.

Além das medidas de potencial zeta das soluções de BSA para os diferentes ensaios citados anteriormente, a curva de variação do potencial zeta com o pH também foi determinada para a solução de BSA pré-tratada magneticamente por 2 horas. O objetivo foi estudar se o comportamento típico do potencial zeta versus pH das proteínas seria alterado com a indução magnética. Estes resultados são apresentados na Figura 18.

Figura 18: Curva de variação do potencial zeta com o pH para solução de BSA [2,5 g/L] para solução sem e com tratamento de indução magnética por 2 h, seguido de repouso por 24 h



O principal fator que afeta o potencial zeta é o pH. A curva de potencial zeta versus pH é positiva para valores de pH mais baixos e negativa para valores de pH elevados (MALVERN, 2012). A curva de potencial zeta das amostras induzidas magneticamente só pôde ser determinada 24 h depois da indução. Nota-se na Figura 18, que o campo magnético não é permanente uma vez que as curvas entre o ensaio

controle e ensaio de indução magnética foram semelhantes. Os resultados também sugerem que o potencial zeta muda com o tempo de repouso da solução, pois mesmo para o ensaio controle, foi observada diferença do potencial zeta da amostra analisada imediatamente após o preparo e 24 horas após o preparo.

Na Tabela 6 encontram-se os resultados de tempo de indução magnética variando de 0,5 h a 6 horas de indução. As amostras foram analisadas imediatamente após a indução. Em estudos preliminares verificou-se que em tempos de indução maiores que 12 horas não havia diferença significativa de resultados. Por isso nas determinações físico químicas optou-se por trabalhar com tempos de indução menores.

Tabela 6: Efeito da intensidade do campo magnético usado no potencial zeta da solução de BSA induzida magnéticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h).

Ensaio		Potencial Zeta (mV)
	Controle	-17,45 ^a ± 0,49
	0,5	-27,50 ^{ab} ± 4,05
Indução magnética (horas)	2	-29,10 ^b ± 3,55
	4	-30,35 ^b ± 2,90
	6	-30,30 ^b ± 2,83

* Na coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey (p < 0,05).

** Potencial zeta medido imediatamente após a indução magnética.

A partir da Tabela 6 é possível observar que o campo magnético alterou significativamente o potencial zeta da solução proteica. No tempo de indução de 0,5 h não houve diferença significativa em relação ao ensaio controle. Os tempos de indução entre 2 h e 6 h foram diferentes em relação ao controle, porém não apresentaram diferença significativa entre si.

Este comportamento do potencial zeta com o tempo de indução magnética mostra que a estabilidade das proteínas é afetada pela presença do campo. As soluções de BSA induzidas por uma hora ou mais apresentaram um maior valor de potencial zeta, logo, as soluções

pré-tratadas magneticamente são mais estáveis, ou seja, há uma maior repulsão eletrostática entre as proteínas da solução o que dificulta a agregação destas. Esta estabilidade pode ser a responsável pela formação de uma camada polarizada menos espessa sobre a superfície da membrana, ou menor formação de camada gel, o que explicaria os melhores resultados de fluxo de permeado e de recuperação obtidos neste trabalho.

O potencial zeta da membrana utilizada na UF da solução induzida magneticamente por 2 horas foi medido, assim como o potencial zeta da membrana nova. O objetivo foi avaliar se ocorreu alguma mudança nas cargas da superfície da membrana.

Figura 19: Medida do potencial Zeta da membrana UF050 controle, (membrana nova que não foi utilizada na permeação das soluções de BSA).

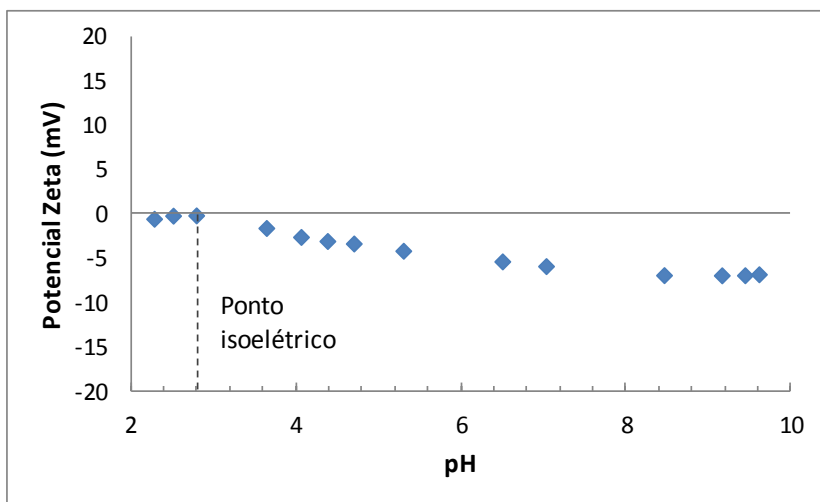
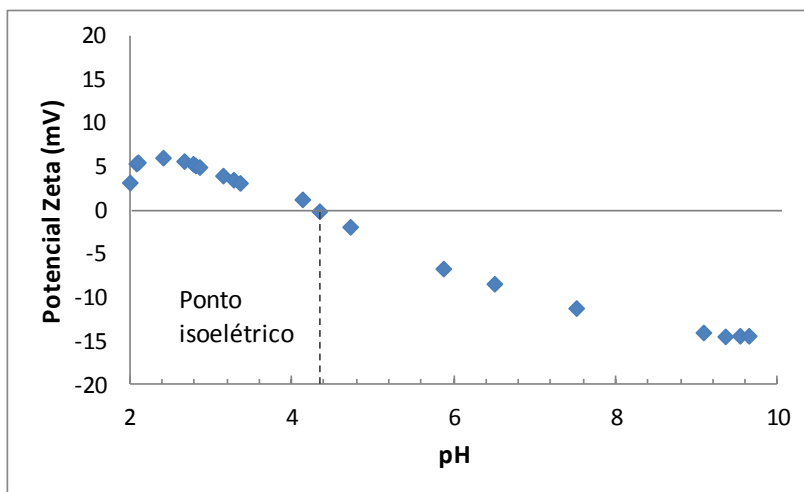


Figura 20: Análise do potencial zeta da membrana polimérica UF050 submetida à permeação de uma solução de BSA induzida magneticamente por 2 horas.



O ponto isoeletrico da membrana mudou após a ultrafiltração da solução de BSA induzida magneticamente, o valor obtido foi no pH próximo a 4,33. Na membrana nova que não passou pelo processo de ultrafiltração, o valor do pI foi no pH próximo a 2,28. Além disso, na Figura 19 e Figura 20, nota-se que as cargas da membrana usada na UF de BSA são mais negativas que da membrana nova para pH's básicos.

Segundo Baker (2004), a carga na superfície da membrana é importante no controle dos fenômenos que reduzem o fluxo de permeado. Muitos materiais coloidais têm uma ligeira carga negativa caracterizada pela presença de grupos carboxílico, sulfônico ou outros grupos de ácido. Se a superfície da membrana também tem uma ligeira carga negativa, a formação da camada gel na membrana é reduzida, o que ajuda a manter um elevado fluxo e inibir incrustações de membrana. O efeito de uma pequena carga positiva sobre a membrana é o oposto.

A quantidade de proteínas adsorvidas em superfícies sólidas é afetada por vários fatores tais como as propriedades das proteínas e a superfície do substrato sólido, e as condições ambientais. Com respeito às propriedades de proteínas, a carga, o tamanho, a estabilidade da estrutura, composição de aminoácidos, e conformação estérica podem afetar a quantidade adsorvida. A estabilidade da estrutura da proteína é

de particular importância. Para proteínas com uma elevada estabilidade interna, tais como α -quimotripsina e lisozima, as suas quantidades adsorvidas sobre superfícies hidrofílicas são normalmente muito pequenas, a menos que exista uma atração eletrostática. Por outro lado, proteínas com baixa estabilidade interna, tais como albumina de soro bovino (BSA), imunoglobulina (IgG), a-lactoalbumina, e β -caseína, em geral, tendem a adsorver sobre todas as superfícies, independentemente de interações eletrostáticas, devido a um ganho na entropia conformacional resultante da adsorção. Assim, as proteínas de baixa estabilidade adsorvem até mesmo sobre uma superfície de repulsão eletrostática (NAKANISHI; SAKIYAMA; IMAMURA, 2001).

Valiño et al., (2014) em seu trabalho investigou as principais propriedades de superfície, tais como potencial zeta, ponto isoelétrico e tamanho de partícula de duas proteínas o BSA e a lactoferrina (LF). O potencial zeta dessas duas proteínas foi medido em diferentes condições operacionais relevantes no processo de separação. Para solução de BSA foi observado que a diminuição da concentração de proteína resultou no aumento do potencial zeta da solução. Em concentrações baixas a mobilidade eletroforética da solução é maior, portanto se espera um potencial zeta maior. No caso da LF, a diminuição da concentração de proteína não conduziu a alterações significativas no comportamento potencial zeta. A influência da força iônica em ambas as proteínas foi avaliada pela adição de KCl em diferentes concentrações. Neste parâmetro o efeito da concentração do KCl sobre o potencial zeta foi mais significativa para a LF, o potencial zeta diminuiu com o aumento da concentração do KCl.

Vários autores têm encontrado em diferentes linhas de pesquisa resultados semelhantes da variação do potencial zeta da solução com a aplicação do campo magnético. De acordo com Parsons et.al. (1997) o campo magnético seria capaz de perturbar a dupla camada iônica em torno das partículas de carbonato de cálcio e o seu potencial zeta. Madsen (2004) concluiu que o campo acelera a cristalização de sais fracamente solúveis diamagnéticos de ácidos fracos, tais como carbonatos e fosfatos. Ele sugeriu que o campo magnético é capaz de alterar a orientação do spin de prótons e de perturbar os fenômenos de desidratação, impedindo a transferência do próton a uma molécula de água.

4.6 Determinação do pH

O pH identifica ou mostra o estado eletrostático das proteínas. Quando o pH é igual ao ponto isoeletrico (pI) de uma proteína os números de cargas positivas e negativas se equilibram, resultando em uma molécula neutra. Em condições de baixo pH (pH abaixo do pI) as proteínas são carregadas positivamente ao passo que em condições de pH elevado, (pH acima do pI) as proteínas são carregadas negativamente. Repulsões eletrostáticas proteína-proteína são minimizadas no ponto isoeletrico permitindo densidades de compactação mais elevadas sobre a superfície (RABE; VERDES; SEEGER, 2011). Na Tabela 7 são apresentados os dados do comportamento do pH com a indução magnética.

Tabela 7: Efeito da intensidade do campo magnético usado no pH da solução de BSA induzida magneticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h) comparado ao ensaio controle (sem indução magnética).

Ensaio	pH
Controle	6,53 ^a ± 0,04
0,5	6,56 ^a ± 0,03
Indução magnética (horas)	2
	6,51 ^a ± 0,04
	4
	6,60 ^a ± 0,02
	6
	6,61 ^a ± 0,02

* Na coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Como observado na Tabela 7, o valor do pH da solução de BSA não se alterou após a indução magnética. Nos últimos estudos do grupo, chegou-se à conclusão que os melhores resultados de recuperação da permeabilidade ocorreram em pH's acima do ponto isoeletrico, no qual as proteínas estão carregadas negativamente. Zin (2014) obteve as melhores recuperações de permeabilidade na solução de BSA no pH 6,5 alcançando 94,0 % de recuperação. O pH da solução determina a carga total das moléculas de BSA. A repulsão eletrostática, resultante das cargas dos grupos funcionais do BSA, influencia a conformação da molécula, especialmente quando se tem uma baixa força iônica. Por exemplo, em pH baixo, as moléculas de BSA têm uma tendência para se

agregar, devido à dimerização, já em pH's muito baixos (pH=2), apesar das moléculas de BSA se desnaturarem, elas ainda se comportam como polímeros e têm a capacidade de adsorver em superfícies (ANG e ELIMELECH, 2007).

Segundo Rabe, Verdes e Seeger (2011), a densidade de empacotamento de proteínas em superfícies depende das forças de repulsão eletrostática entre a superfície e proteínas adsorvidas. Se a proteína suporta uma carga relativamente alta ($\text{pH} \neq \text{pI}$ e condições de baixa força iônica), elas se agrupam em uma camada solta enquanto que as proteínas com carga líquida neutra ($\text{pH} = \text{pI}$ ou condições de alta força iônica) formam uma camada mais densa.

Em superfícies hidrofílicas, a adsorção máxima de proteínas ocorre, frequentemente, em valores de pH muito próximo do ponto isoelétrico (pI). Isto ocorre devido ao mais denso empacotamento das unidades nas interfaces proteína, como um resultado de uma redução das interações eletrostáticas repulsivas intermoleculares em fase de solução. Além dos efeitos diretos de pH e força iônica nas propriedades interfaciais de ligação da proteína, a sua influência sobre a solução de proteína estabilidade conformacional deve ser considerada, uma vez que estudos sugerem uma correlação direta entre a estabilidade da solução e propriedades de ligação interfacial (KAMERZELL et al., 2011).

Em superfícies hidrofílicas, forças eletrostáticas atrativas de interação entre os grupos carregados de proteína e a superfície de contato, são as forças dominantes de adsorção. Tais interações tendem a reduzir as barreiras energéticas para formar núcleos de tamanho crítico, aumentando a taxa de degradação dependente de nucleação (por exemplo, agregação). Em superfícies hidrofóbicas, proteínas, sofrem rearranjos estruturais lentos (isto é, parciais ou desdobramento completos) a fim de maximizar as suas interações hidrofóbicas com a superfície (KAMERZELL et al., 2011).

Ang e Elimelech (2007) em seu estudo avaliou o efeito da incrustação proteínas em membranas de osmose inversa (OI), a BSA foi selecionado para representar as incrustações orgânicas de águas residuais, as variáveis estudadas na solução de alimentação força iônica, pH e concentração de cálcio. Vários perfis de fluxo da solução de alimentação em diferentes pH's (3,5; 4,7; 5,8 e 10) e a uma força iônica de 10 mM foram estudados. A diminuição do fluxo foi mais elevada para a solução de alimentação de pH 4,7, no qual as moléculas de BSA têm carga neutra e têm baixa repulsão eletrostática entre si, ou seja, neste pH ocorre a adsorção máxima em membranas e outros tipos de

superfícies ocorre no ponto isoelétrico de moléculas de BSA. No pH diferente do ponto isoelétrico (pH 4,7), a repulsão entre as moléculas da proteína não favorece a deposição de moléculas sobre a membrana. O declínio do fluxo da solução de pH 5,8 se mostrou um pouco mais significativo do que em pH 3,5 e 10, logo a repulsão eletrostática em pH 5,8 seria menor que nos pH 3,5 e 10, além disso também tem sido observado que em pH's longe do ponto isoelétrico a camada de proteína depositada sobre a superfície da membrana é mais porosa do que a camada depositada formado no ponto isoelétrico (ANG e ELIMELECH, 2007). As fotomicrografias obtidas neste trabalho confirmam este tipo de comportamento na agregação das moléculas de proteína.

4.7 Determinação da condutividade

Os efeitos de tratamentos magnéticos de água sobre os parâmetros físicos, tais como condutividade e pH, tem sido relatados não só nos trabalhos científicos, mas também em aplicações industriais (GRYTA, 2011; KOBE, 2002). A Tabela 8 apresenta os resultados da condutividade (μS) dos ensaios controle e após indução magnética.

Tabela 8: Efeito do tempo de exposição do campo magnético usado sobre a condutividade elétrica da solução de BSA induzida magnéticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h) comparado ao ensaio controle (sem indução magnética).

Ensaio	Condutividade (μS)	
Controle	41,18 ^a ± 2,79	
Indução magnética (horas)	0,5	43,38 ^a ± 1,24
	2	43,18 ^a ± 1,80
	4	43,20 ^a ± 1,84
	6	43,13 ^a ± 1,66

* Na coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

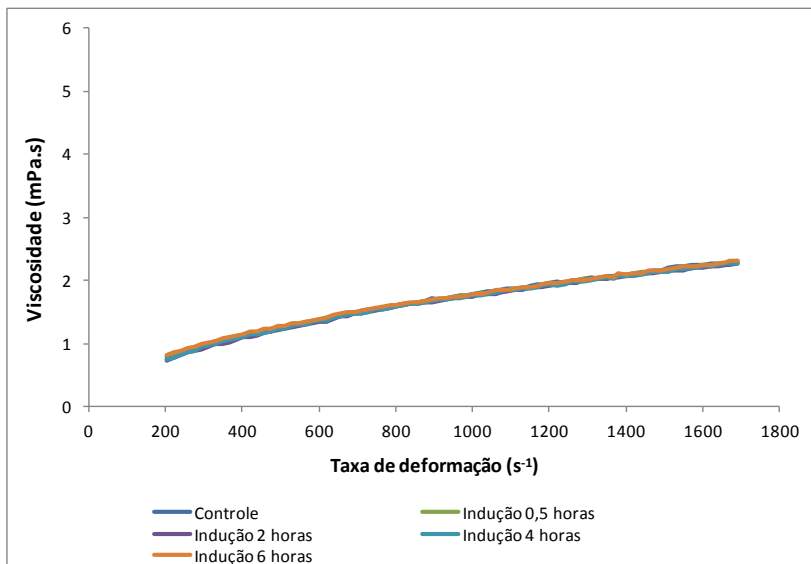
Da Tabela 8, verifica-se que o campo magnético de 0,7 T não provocou alterações na condutividade das soluções induzidas magneticamente. Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre o controle e as amostras induzidas em diferentes tempos. Esse resultado difere do relatado por alguns autores, que observaram mudança na condutividade de água pura após exposição a um campo magnético. SZCZEŚ et al. (2011) expuseram água bidestilada e deionizada a um campo magnético fraco gerado a partir de um ímã permanente (0,27 T), durante diferentes tempos e condições de escoamento. Verificou-se que o campo magnético diminuiu a condutividade da água. O efeito pode ser interpretado com base em ligações de hidrogênio mais fortes e da perturbação da interface gás/ líquido. Al-Qahtani (1996) pré-tratou soluções de água do mar através de um dispositivo magnético permanente de intensidade igual a 0,7 T por 5 horas e observou o aumento da condutividade e pH da solução. Colic e Morse (1999) sugeriram que o campo magnético perturba a interface gás/líquido ar/água, resultando em alterações de propriedades físicas como condutividade e tensão superficial.

4.8 Determinação da viscosidade

A viscosidade de um líquido depende da magnitude das forças intermoleculares e estudos têm sugerido que o campo magnético também interfere nesta propriedade, pois seria capaz de alterar a magnitude das interações intermoleculares (TOLEDO; RAMALHO; MAGRIOTIS, 2008).

As medidas da viscosidade foram realizadas na temperatura de 25°C. A Figura 21 apresenta os resultados de viscosidade (mPa.s) versus taxa de deformação (s^{-1}) dos ensaios controle e após indução magnética. Na apresentação dos dados foram representadas apenas as curvas descendentes e as viscosidades obtidas a taxas de cisalhamento entre $200 s^{-1}$ e $1700 s^{-1}$.

Figura 21: Relação da viscosidade aparente versus taxa de deformação na temperatura de 25°C, para os ensaios controle e ensaios após indução magnética.



Verificou-se que a viscosidade apresentou um comportamento de um fluido newtoniano para todas as amostras analisadas. Segundo Sharma, Mulvaney, Rizvi (2000), líquidos simples (como a água), soluções de baixa massa molecular, dispersões diluídas e soluções poliméricas diluídas apresentam um comportamento newtoniano.

As leituras da viscosidade foram realizadas em duplicata e a Tabela 9 apresenta a análise estatística dos dados.

Tabela 9: Efeito do tempo de indução do campo magnético usado sobre a viscosidade da solução de BSA induzida magneticamente em diferentes tempos de exposição (0,5h; 2h; 4h e 6h) comparado ao ensaio controle (sem indução magnética).

Ensaio		Viscosidade (mPa)
	Controle	1,71 ^a ±0,01
	0,5	1,69 ^a ±0,03
Indução magnética (horas)	2	1,70 ^a ±0,02
	4	1,70 ^a ±0,01
	6	1,71 ^a ±0,02

* Na coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Observa-se que também não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a viscosidade da solução de BSA no ensaio controle das soluções de BSA induzidas magneticamente. O tempo de indução magnética também não afetou a viscosidade da solução proteica e como observado na tabela não houve diferença significativa da viscosidade para os diferentes tempos de indução magnética.

Neste estudo não foram observadas alterações na viscosidade da solução de BSA decorrentes da aplicação do campo magnético, porém, vários autores estudaram o efeito do campo magnético na viscosidade da água e relataram alterações nas propriedades físico químicas da água quando esta é induzida magneticamente.

Kobe (2002) e Madsen (2007) relatam que o campo magnético interfere na estrutura de cadeias ligadas por pontes de hidrogênio, modificando propriedades como viscosidade e tensão superficial. Kobe (2002) utilizou soluções de bicarbonato de cálcio $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e aplicou um campo magnético com intensidade variando entre 0,4 e 1,5 mT, a solução foi recirculada durante 8 h. Já Madsen (2007) trabalhou com diferentes soluções aquosas de eletrólitos fracamente solúveis e com um campo magnético de 0,3 T. O efeito do campo foi observado apenas para os carbonatos e fosfatos com íons diamagnéticos.

Toledo, Ramalho e Magriotis (2008) compararam os resultados experimentais da medição de viscosidade e da tensão superficial da água antes e após tratamento com campo magnético. A água ficou exposta por três horas no polo norte de um ímã circular que tinha um campo

variando sua intensidade da extremidade para o centro em 45-65 mT. Os autores concluíram que o campo promove o enfraquecimento dos aglomerados das pontes de hidrogênio, formando conjuntos menores e com maior força de ligação, como resultado relataram o aumento da tensão superficial e da viscosidade.

Cai et al. (2009) estudaram o impacto que o tratamento magnético sobre as propriedades físico químicas (tensão superficial e viscosidade) de água. Os autores utilizaram água ultrapura (resistividade de $18,2\text{M}\Omega$, 25°C) e intensidade de campo de 0,5 T. Após 13 minutos de exposição ao campo houve um acréscimo de 10 % da viscosidade em relação ao controle. Segundo Cai et al. (2009), o campo magnético provocaria a formação ou uma nova orientação de ligações de hidrogênio e a reestruturação do aglomerado de água com base na mudança da energia intermolecular da água.

Pang e Deng (2008) analisaram a espectrofotometria de adsorção de infravermelhos e o espectro Raman da água magnetizada e descobriram que o campo magnético causa mudanças apenas na distribuição e polarização das moléculas, mas não na constituição química da água. Isto foi deduzido a partir de um aumento de alguns dos picos de força, deslocamento nas suas frequências, bem como a aparência de alguns picos adicionais. Estes efeitos foram relacionados com o tempo de magnetização, intensidade do campo magnético aplicado e a temperatura da água, mas nenhuma relação linear entre elas foi encontrada (SZCZEŚ et al., 2011).

4.9 Determinação da tensão superficial

A tensão superficial é uma propriedade que está correlacionada com as forças intermoleculares. A região fronteira entre duas fases com composição distintas é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas (quando as forças de interação não dependem da direção). Um exemplo comum onde isso acontece é na interface água/ar, resultando no aparecimento do fenômeno de tensão superficial da água. (TICIANELLI; GONZALES, 2005). Os valores de tensão superficial obtidos para os diferentes ensaios são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Efeito do tempo de indução do campo magnético usado na propriedade da tensão superficial da solução de BSA.

Ensaio		Tensão Superficial (mN/m)
Indução magnética (horas)	Controle	58,82 ^a ± 0,30
	0,5	58,82 ^a ± 0,06
	2	58,82 ^a ± 0,34
	4	58,82 ^a ± 0,76
	6	58,82 ^a ± 1,27

* Na coluna, médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey (p < 0,05).

A tensão superficial foi outra propriedade física da solução de BSA que não apresentou diferença significativa entre o controle e as amostras tratadas magneticamente. Esses resultados contrariam os encontrados na literatura, para indução magnética da água alguns autores descrevem a alteração da tensão superficial. Por exemplo, Cai et al. (2009) ao avaliarem a influência do campo magnético nas propriedades físico químicas da água ultrapura, observaram que a viscosidade aumentou após 13 minutos de exposição magnética enquanto que a tensão superficial diminuiu em 9 % após esse mesmo tempo de indução. Já Toledo, Ramalho e Magriotis (2008) compararam os resultados da medição experimental da tensão superficial da água após tratamento com campo magnético e observaram que a indução magnética promoveu o aumento da tensão superficial, o aumento destas propriedades físico-químicas teria ocorrido devido ao aumento das interações moleculares, estes autores afirmam que o campo magnético promove o enfraquecimento dos aglomerados das pontes de hidrogênio, formando conjuntos menores e com maior força de ligação.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o processo de UF de soluções de BSA, e o efeito da aplicação de um campo magnético na solução de alimentação como estratégia para redução de incrustação causada pelos solutos na superfície da mesma.

A indução magnética da solução de BSA antes da ultrafiltração levou à maiores fluxos de permeados pela membrana. O tempo de indução magnética foi também uma variável que afetou o comportamento do fluxo, sendo que na indução de 2 horas ocorreu o maior aumento do fluxo de permeado enquanto que para tempos superiores os resultados não apresentaram aumentos significativos.

Quanto à recuperação da permeabilidade da membrana, calculada a partir da medida do fluxo de permeado, realizada após os procedimentos de limpeza física e química, foi importante o aumento da recuperação da permeabilidade proporcionado pelo campo magnético, tanto para o procedimento de limpeza física quanto para o procedimento de limpeza química. No que se refere à recuperação da permeabilidade, comparando-se os tempos de indução de 0,5, 2, 12 e 24 horas verificou-se não haver diferença significativa entre eles, mas foram diferentes estatisticamente ($p < 0,5$) do ensaio controle.

Para todos os tempos de indução magnética da solução (0,5 à 24 horas) houve uma redução significativa da resistência pelo *fouling* (R_F), conseqüentemente, um aumento da resistência a polarização (R_{CP}), quando comparado ao ensaio controle. A partir destes dados de desempenho da ultrafiltração, se conclui que o campo magnético afetou as interações entre soluto-soluto e/ou as interações soluto-membrana.

No coeficiente de retenção das proteínas em solução, pela membrana, a aplicação do campo magnético no processo não interferiu na porcentagem de retenção das mesmas, os valores obtidos para porcentagem de retenção foram similares para os ensaios de indução magnética e ensaios controle.

As análises físico-químicas escolhidas tinham em comum a dependência do estado eletrostático e da magnitude das forças intermoleculares, uma vez que estudos anteriores sugerem que o campo magnético interfere nessa propriedade, pela alteração das forças intermoleculares. Assim, a solução de BSA foi submetida a diferentes tempos de indução magnética no campo de intensidade 0,7 T, mas não foram observadas alterações das propriedades de pH, condutividade, viscosidade e tensão superficial.

O potencial zeta da solução de BSA foi a única propriedade físico-química avaliada que sofreu alteração com a aplicação do campo magnético, tendo sido observadas mudanças na magnitude da repulsão eletrostática e estabilidade do BSA, resultantes da aplicação do campo magnético de 0,7 T. As soluções de BSA induzidas por uma hora ou mais apresentaram uma maior repulsão eletrostática, logo as soluções pré-tratadas magneticamente foram mais estáveis.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não foram observadas diferenças dos depósitos de proteínas na superfície das membranas utilizadas na ultrafiltração das amostras dos ensaios de indução magnética em comparação com o ensaio controle (sem o campo magnético).

A quantidade de proteínas adsorvidas em superfícies sólidas é afetada por vários fatores com respeito às propriedades de proteínas, a carga, o tamanho, a estabilidade da estrutura, composição de aminoácidos e conformação estérica. Neste estudo, os mecanismos pelos quais o campo magnético exerce suas influências positivas no controle de *fouling* ainda podem ser considerados controversos.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar a influência de diferentes concentrações de BSA e de diferentes vazões de alimentação na magnetização da solução proteica;
- Determinar a susceptibilidade magnética da solução de BSA;
- Avaliar a duração do efeito da indução magnética.

REFERENCIAS

- AL-QAHTANI, H. Effect of magnetic treatment on Gulf seawater. **Desalination**, v. 107, n. 1, p. 75–81, set. 1996.
- ANG, W.; ELIMELECH, M. Protein (BSA) *fouling* of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation. **Journal of Membrane Science**, v. 296, n. 1-2, p. 83–92, 15 jun. 2007.
- ATRA, R. et al. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 3, p. 325–332, abr. 2005.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. John Wiley & Sons Ltd, 2004. 545 p.
- BAKER, J. S.; JUDD, S. J.; PARSONS, S. A. Antiscale magnetic pretreatment of reverse osmosis feedwater. **Desalination**, v. 110, n. 1-2, p. 151–165, ago. 1997.
- BABCOCK, J. J.; BRANCALEON, L. Bovine serum albumin oligomers in the E- and B-forms at low protein concentration and ionic strength. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 53, p. 42–53, 2013.
- BARRETT, R. A.; PARSONS, S. A. The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 609–612, 1 mar. 1998.
- BHATTACHARJEE, C.; DATTA, S. Analysis of polarized layer resistance during ultrafiltration of PEG-6000: an approach based on filtration theory. **Separation and Purification Technology**, v. 33, n. 2, p. 115–126, out. 2003.
- 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. 248-254. 1976.

CAI, R. et al. The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds. **Journal of Molecular Structure**, v. 938, n. 1-3, p. 15–19, dez. 2009.

CASSANO, A. et al. Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. **Journal of Food Engineering**, v. 57, n. 2, p. 153–163, abr. 2003.

CARLESSO, F. **Influência de campo magnético na incrustação de membranas de ultrafiltração utilizadas no tratamento de um efluente têxtil sintético**. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M. The influence of natural organic matter and cations on fouled nanofiltration membrane effective molecular weight cut-off. **Journal of Membrane Science**, v. 327, n. 1-2, p. 155–163, fev. 2009.

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

CONIDI, C.; CASSANO, A.; DRIOLI, E. A membrane-based study for the recovery of polyphenols from bergamot juice. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 182–190, jun. 2011.

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

CUARTAS-URIBE, B. et al. A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration. **Desalination**, v. 241, n. 1-3, p. 244–255, maio 2009.

ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA. Disponível em: <
<http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/eel/eel.html>> Acesso em: 31 de janeiro 2015.

EREN, E. et al. Preparation, characterization and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrane using PBI as hydrophilic modifier. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 1–8, fev. 2015.

FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005. 198 p.

GAO, D. et al. Investigation on the pH-dependent binding of Eosin Y and bovine serum albumin by spectral methods. **Journal of Luminescence**, v. 127, p. 515–522, 2007.

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.

HABASH, R. W. Y. **Bioeffects and therapeutic applications of electromagnetic energy**. Taylor & Francis Group, 2008. 400p.

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

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

JIANG, W. et al. An innovative backwash cleaning technique for NF membrane in groundwater desalination: *Fouling* reversibility and cleaning without chemical detergent. **Desalination**, v. 359, p. 26–36, mar. 2015.

JIM, K. J. et al.]*Fouling* mechanisms of membranes during protein ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 68, n. 1-2, p. 79–91, abr. 1992.

JORDÃO, C.E.K.M.A.C. **Estudo do equilíbrio de fases em sistemas aquosos contendo albumina de soro bovino e polietileno glicol**. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. Elsevier Advanced Technology, 2003. 318p.

KAMERZELL, T. J. et al. Protein – excipient interactions : Mechanisms and biophysical characterization applied to protein formulation development. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 13, p. 1118–1159, 2011.

KETRANE, R. et al. Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1397–1404, dez. 2009.

KOBE, S. et al. Nucleation and crystallization of CaCO₃ in applied magnetic fields. **Crystal Engineering**, v. 5, n. 3-4, p. 243–253, set. 2002.

KOOPS, G. H. MEMBRANE PROCESSES: **Preparation and Characterization of Micro- and Ultrafiltration Membranes**. Encyclopedia of Desalination and Water Resources (DESWARE), v. 3, 2010.

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

LONG, F. et al. Membrane flux and CaCO₃ crystallization in the unstirred dead-end nanofiltration of magnetic solution. **Desalination**, v. 186, n. 1-3, p. 243–254, dez. 2005.

LI, J. et al. Quantitative study of the effect of electromagnetic field on scale deposition on nanofiltration membranes via UTDR. **Water research**, v. 41, n. 20, p. 4595–610, dez. 2007.

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

LUXBACHER, T. **The zeta guide**: principles of the streaming potential technique. 1. ed. Anton Paar GmGH, 2014. 123p.

MADSEN, H. E. L. Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water. **Journal of Crystal Growth**, v. 267, n. 1-2, p. 251–255, jun. 2004.

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

MAJOREK, K. A. et al. Structural and immunologic characterization of bovine, horse, and rabbit serum albumins. **Molecular immunology**, v. 52, n. 3-4, p. 174–82, out. 2012.

MALVERN. **Zetasizer Nano Series User Manual**. Malvern Instruments Ltd. Set. 2012. 270p. Disponível em: <<http://www.malvern.com/en/support/resource-center/user-manuals/MAN0485EN.aspx>>. Acesso em: 08 jan. 2015.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. ed. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p.

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

NAKANISHI, K.; SAKIYAMA, T.; IMAMURA, K. On the adsorption of proteins on solid surfaces, a common but very complicated phenomenon. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 91, n. 3, p. 233–244, jan. 2001.

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

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE A. M. **Handbook of membrane separations : chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications**. Taylor & Francis Group, 2009. 1210 p.

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.

PARSONS et.al. Magnetically augmented water treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 75, n. 2, p. 98–104. 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.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em:

<http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=206&id=57&option=com_content&task=view#inicio> Acesso em: 22 janeiro 2015.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology.** Noyes Publications, 1988. 619 p.

RABE, M.; VERDES, D.; SEEGER, S. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. **Advances in colloid and interface science**, v. 162, n. 1-2, p. 87–106, 17 fev. 2011.

ROBINSON, C. W. et al. Pulsed-electric-field crossflow ultrafiltration of bovine serum albumin. **Journal of Membrane Science**, v. 80, p. 209–220, 1993.

ROMERO-DONDIZ, E. M. et al. Removal of vegetable tannins to recover water in the leather industry by ultrafiltration polymeric membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 727–735, jan. 2015.

SOARES, M. C. P. **Introdução à magnetoquímica e aos metais de transição.** UNICAMP, 2013. 22p.

SOARES, T. A.; FERREIRA, R. Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann ao cálculo de propriedades dependentes do pH em proteínas. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 640–647, 2004.

SULAIMAN, M. Prediction of dynamic permeate flux during cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol using concentration polarization-gel layer model. **Journal of Membrane Science**, v. 189, n. 2, p. 151–165, 15 ago. 2001.

SZCZEŚ, A. et al. Effects of static magnetic field on water at kinetic condition. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 1, p. 124–127, jan. 2011.

TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2. ed. Edusp: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. 220p.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros: eletricidade e magnetismo, óptica**. v.2. LTC, 2009. 499 p.

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, out. 2008.

VALIÑO, V. et al. Accurate determination of key surface properties that determine the efficient separation of bovine milk BSA and LF proteins. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 145–157, out. 2014.

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. Pontential use of magnetic fields — a perspective. **Desalination**, v. 134, n. 1-3, p. 105–108, abr. 2001.

ZAIDI, N. S. et al. Magnetic Field Application and its Potential in Water and Wastewater Treatment Systems. **Separation & Purification Reviews**, v. 43, n. 3, p. 206–240, 14 ago. 2013.

ZEMAN, L.J.; ZYDNEY, A.L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications**. New York: Copyright, 1996. 618 p.

ZIN, G. **Efeito de campo magnético no desempenho da ultrafiltração de soluções proteicas utilizando membrana polimérica**. 2014. 70 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.