

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM ENGENHARIA
QUÍMICA – NÍVEL MESTRADO

**CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
FUNCIONALIZADAS COM Ni-ZnO/CASCA DE OVO PARA USO EM
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS**

Luma de Oliveira

Toledo – PR
2022

LUMA DE OLIVEIRA

**CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
FUNCIONALIZADAS COM Ni-ZnO/CASCA DE OVO PARA USO EM
PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS**

Dissertação de mestrado submetida à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte integrante dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes.

Coorientadora: Prof.^a Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari.

Coorientadora: Prof.^a Dra. Veronice Slusarski Santana.

Toledo- PR

2022

Página destinada a declaração de publicação

LUMA DE OLIVEIRA

Confecção e caracterização de membranas funcionalizadas com Ni-ZnO/casca de ovo para uso em processos de separação de proteínas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Monitoramento e Controle Ambiental, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Aparecido Nivaldo Módenes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Maria Carolina Sérgi Gomes (Jun 3, 2022 10:29 ADT)

Maria Carolina Sérgi Gomes

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)



Douglas Cardoso Dragunski

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)

Toledo, 3 de junho de 2022

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por me conceder força, saúde, sabedoria, calma e discernimento para a realização de mais uma conquista. Além disso agradeço a ele por ter colocado tantas pessoas maravilhosas em meu caminho que me ajudaram a superar todos os obstáculos.

Aos meus pais, Alice e Vilmar por me apoiarem em todos os momentos da minha vida e por me derem a oportunidade de realizar meu sonho. Agradeço a eles também pela educação fornecida e o constante incentivo e amor proporcionado. Sem eles nada disso seria possível.

Ao restante da minha família, meus amigos, colegas e meu namorado por estarem ao meu lado e me incentivarem na minha formação. Todos que de um modo geral estiveram comigo e me auxiliaram nessa fase da minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes pela aceitação do meu projeto e pelos ensinamentos concedidos desde o início do mestrado. Gratifico também a minha coorientadora Prof. Dra. Leila Denise Fiorentin Ferrari pelo suporte e contribuição com ideias, além disso pelas correções dos trabalhos ao longo desse período, e a Prof. Dra. Veronice Slusarski Santana que auxiliou e contribuiu com o projeto.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná - campus Toledo e todos os professores e servidores pela oportunidade de um ensino de qualidade e a estrutura proporcionada para a realização dos experimentos laboratoriais. Agradeço também a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
2	OBJETIVOS.....	24
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM).....	25
3.1.1	Classificação morfológica das membranas	27
3.1.2	Classificação das membranas quanto ao tamanho de poro ..	29
3.1.3	Materiais utilizados na fabricação das membranas	31
3.1.3.1	Polissulfona.....	32
3.1.4	Métodos de fabricação das membranas.....	33
3.1.5	Transporte de soluto por meio das membranas.....	35
3.2	FENÔMENOS QUE LIMITAM O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	37
3.3	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A MELHORIA DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS	40
3.3.1	Limpeza das membranas	40
3.3.2	Funcionalização das membranas.....	41
3.3.3	Funcionalização da membrana com compósito	48
3.4	SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS	55
3.4.1	Albumina do ovo.....	57
3.4.2	Colágeno tipo II.....	58
3.4.3	Colágeno hidrolisado	60
3.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
4	MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1	MATERIAIS.....	65
4.2	PREPARAÇÃO DA CASCA DE OVO (COG)	65

4.3	SINTESE DO COMPÓSITO NI-ZNO/COG	65
4.4	PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS.....	66
4.4.1	Membrana sem funcionalização.....	66
4.4.2	Membranas preparadas com diferentes tipos de funcionalização e variação no teor de compósito	67
4.5	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PROTEICAS	69
4.6	TESTES PRELIMINARES	69
4.6.1	Compactação e determinação do fluxo permeado	70
4.6.2	Filtração e rejeição de soluções de proteínas	71
4.6.3	Limpeza e recuperação do fluxo das membranas poliméricas	71
4.6.4	Fouling.....	72
4.7	MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS COM DIFERENTES TEORES DE NI-ZNO/COG	72
4.7.1	Caracterizações dos materiais, do compósito e das membranas funcionalizadas	72
4.7.1.1	Termogravimetria (TG).....	73
4.7.1.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	73
4.7.1.3	Difração de raios X (DRX).....	74
4.7.1.4	Propriedades Mecânicas.....	74
4.7.1.5	Ângulo de contato	74
4.7.1.6	Absorção de Água (AA).....	74
4.7.1.7	Porosidade	75
4.7.1.8	Ponto de carga zero (pH_{pcz})	75
4.7.1.9	Capacidade adsortiva dos materiais, do compósito e das membranas.....	75
4.7.1.10	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	76

4.7.1.11	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.7.2	Ensaio de permeação das membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG	77
4.7.2.1	Compactação das membranas funcionalizadas.....	77
4.7.2.2	Filtração e rejeição de colágeno tipo II.....	77
4.7.2.3	Limpeza e recuperação do fluxo	77
4.7.2.4	Estudo do desenvolvimento do fouling das membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG.....	78
4.7.2.5	Avaliação da influência da concentração de colágeno tipo II nos parâmetros de filtração (fluxo permeado, rejeição, recuperação de fluxo e fouling)	78
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1	TESTES PRELIMINARES	79
5.1.1	Compactação com água destilada.....	79
5.1.2	Permeação e rejeição de soluções aquosas de proteínas.....	80
5.1.3	Limpeza e fouling das membranas funcionalizadas	82
5.2	DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS COM DIFERENTES TEORES DE NI-ZNO/COG.....	84
5.2.1	Caracterização dos materiais, compósito e membranas	84
5.2.1.1	Análises Termogravimétricas (TGA)	84
5.2.1.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	89
5.2.1.3	Difração de raios X (DRX).....	92
5.2.1.4	Propriedades Mecânicas.....	94
5.2.1.5	Avaliação da hidrofiliicidade das membranas	97
5.2.1.6	Ponto de carga nula (pH _{Pcz})	99
5.2.1.7	Capacidade adsortiva dos materiais, compósito e membranas	101
5.2.1.8	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	103

5.2.1.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	107
5.2.2	Ensaio de permeação das membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG	109
5.2.2.1	Compactação das membranas funcionalizadas.....	109
5.2.2.2	Filtração e Rejeição de colágeno tipo II	112
5.2.3	Estudo do desenvolvimento do fouling após aplicação do Método B e Método C de limpeza	115
5.2.3.1	Avaliação da influência da concentração de colágeno tipo II nos parâmetros de filtração (fluxo permeado, rejeição, recuperação de fluxo e fouling)	119
6	CONCLUSÕES.....	123
7	TRABALHOS FUTUROS	125
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de funcionamento do processo de separação por membranas.	26
Figura 2 - Classificação das membranas quanto à origem, morfologia e estrutura.	28
Figura 3 - Estrutura química da polissulfona aromática.....	32
Figura 4 - Esquema de Inversão de Fase realizado após a homogeneização da solução ou dispersão polimérica.	34
Figura 5 - Representação esquemática do escoamento (A) <i>dead-end</i> e (B) <i>cross-flow</i>	35
Figura 6 – Comportamento do fluxo permeado e desenvolvimento da torta durante a filtração do tipo (A) <i>dead-end</i> e (B) <i>cross-flow</i>	36
Figura 7 – Comparação entre o desenvolvimento da polarização de concentração e <i>fouling</i> durante a cinética do fluxo permeado com solvente puro e contaminante.....	38
Figura 8 - Técnicas de funcionalização externa das membranas poliméricas porosas	42
Figura 9 - Classificação das membranas compósitas de acordo com a inserção dos materiais/nanomateriais (1) na solução ou dissolução da matriz polimérica; (2) sobre um filme fino polimérico (duplo espalhamento) inserido sobre a superfície da membrana; (3) na solução ou dissolução da matriz polimérica seguida do duplo espalhamento do filme fino polimérico; (4) na superfície da membrana.	48
Figura 10 - Representação das estruturas cristalinas do ZnO.....	49
Figura 11 - Estrutura tridimensional da albumina do ovo, com ênfase para os três resíduos de triptofano.....	57
Figura 12 - Cadeia dos polipeptídeos Glicina, Prolina e Hidroxiprolina para o processo de formação, organização e estrutura de colágeno.	59
Figura 13 - Obtenção do colágeno hidrolisado a partir da desnaturação e hidrólise do colágeno.	61
Figura 14 - Representação esquemática da síntese do compósito.	66
Figura 15 - Metodologia de fabricação da membrana polimérica.	67
Figura 16 - Módulo experimental de filtração do tipo <i>dead-end</i>	70

Figura 17- Compactação das membranas funcionalizadas na pressão de 0,025 bar A) ME _p e B) MI _p	79
Figura 18 - Comparação entre o fluxo inicial (Jw ₀) e o fluxo após a limpeza da membrana (Jw ₁) do colágeno tipo II para a) ME _p e b) MI _p	83
Figura 19 - Termogramas determinados na faixa entre 30 a 900°C para (a) Ni-ZnO, (b) COG e (c) compósito Ni-ZnO/COG.....	85
Figura 20 - Termogramas determinados na faixa entre 30 – 650 °C para as membranas funcionalizadas.....	88
Figura 21 - DSC dos materiais COG e Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG.	90
Figura 22 - DSC dos materiais COG e Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG.	91
Figura 23 - Difractogramas dos materiais COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG.	92
Figura 24 - Difractogramas obtidos para as membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%.	94
Figura 25 – Gráfico tensão-deformação das membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%).....	95
Figura 26 - pH _{pcz} dos materiais COG, Ni-ZnO e compósito Ni-ZnO/COG.	99
Figura 27 - pH _{pcz} das membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%.	100
Figura 28 - Capacidade de adsorção do colágeno tipo II para a COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG.	102
Figura 29 - Capacidade de adsorção do colágeno tipo II nas membranas funcionalizadas ou não com compósito (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%).	103
Figura 30 - Espectros de Infravermelho referentes ao COG; Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG.	104
Figura 31 - Espectros de Infravermelho referentes as membranas (A) M 0%; (B) ME 1% e ME 2,5%; (C) MI 1% e MI 2,5%.	106
Figura 32 - Fotomicrografias de MEV referente aos materiais e o compósito na ampliação de 10 Kx (5 µm): (A) COG; (B) Ni-ZnO; (C) Ni-ZnO/COG.....	107
Figura 33 - Fotomicrografias de MEV referente às membranas funcionalizadas e controle: (A) Estrutura da membrana vista pela fotomicrografia transversal 500x (100 µm); (B) M 0% 17kx (5 µm); (C) ME 1% 500x (100 µm); (D) ME 2,5% 1kx (50 µm); (E) MI 1% 500x (100 µm).....	108

Figura 34 - Compactação das membranas funcionalizadas: (A) M 0%; (B) ME1%; (C) ME 2,5%; (D) MI 1% e (E) MI 2,5%.	110
Figura 35 - Fluxo permeado (J_p) com colágeno tipo II na pressão hidrostática de 0,025 bar.	113
Figura 36 - Rejeição da proteína colágeno tipo II ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) para as membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG e controle na pressão hidrostática de 0,025 bar.	114
Figura 37 - Fotomicrografias de MEV referente às membranas funcionalizadas e controle depois da limpeza pelo Método B: (A) ME 1% 3Kx ($20 \mu\text{m}$) (subcamada); (B) ME 2,5% 2Kx ($20 \mu\text{m}$) (transversal); (C) MI 1% 1Kx ($10 \mu\text{m}$) (transversal); (D) MI 2,5% 2Kx ($20 \mu\text{m}$) (transversal); (E) M 0% 5Kx ($10 \mu\text{m}$) (subcamada).	117
Figura 38 - Fluxo do colágeno tipo II nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g L^{-1} para a membrana ME 2,5%.	120
Figura 39 - Rejeição do colágeno tipo II nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g L^{-1} para a membrana ME 2,5%.	121
Figura 40 - Fluxo da membrana ME 2,5% após a limpeza pelo Método C....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características gerais das membranas que utilizam a pressão como força motriz.....	29
Tabela 2 - Estudos recentes de funcionalização de membranas poliméricas porosas.	45
Tabela 3 – Testes Preliminares: composição (m/m) polimérica das membranas funcionalizadas na superfície e dispersão polimérica, mantendo teor de compósito constante.	68
Tabela 4 – Composição (m/m) das membranas poliméricas funcionalizadas com diferentes teores de compósito Ni-ZnO/COG e controle.	68
Tabela 5 – Descrição das proteínas utilizadas na filtração com as membranas funcionalizadas e controle.	69
Tabela 6 - Dados de fluxo estabilizado e rejeição de proteína pelas membranas MEp e MIp.	81
Tabela 7 – Perda de massa dos materiais durante o aumento de temperatura.	85
Tabela 8 - Perda de massa das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito de acordo com o aumento de temperatura.	88
Tabela 9 - Propriedades Mecânicas das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósitos.....	95
Tabela 10 - Parâmetros de molhabilidade da superfície das membranas poliméricas funcionalizadas e controle.....	97
Tabela 11 – Desenvolvimento do <i>fouling</i> e recuperação do fluxo nas membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle, utilizando o Método B para limpeza.	116
Tabela 12 - Fouling e recuperação do fluxo das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%) na quais foi aplicado o método de limpeza C.	118
Tabela 13 - Fouling e recuperação do fluxo da membrana ME 2,5% após passagem do colágeno tipo II e limpeza pelo Método C.	122

NOMENCLATURA

A	Área da membrana
AA	Absorção de água
CaO	Óxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
COG	Casca de ovo de galinha
DMF	N, N Dimetilformamida
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
ε	Porosidade
%F	<i>Fouling</i> da membrana
%FRR	Recuperação do fluxo da membrana
J _p	Fluxo de passagem de proteínas (kg h ⁻¹ m ⁻²).
JW ₀	Fluxo permeado inicial de água destilada (kg h ⁻¹ m ⁻²)
JW ₁	Fluxo permeado constante sujo, após filtração da proteína e limpeza da membrana (kg h ⁻¹ m ⁻²).
JW _n	Fluxo após a passagem de proteína e limpeza da membrana (kg h ⁻¹ m ⁻²).
KCl	Cloreto de Potássio
M	Materiais
MM	Massa Molar
ME 1%	Membrana funcionalizada na superfície com 1% de compósito
ME 2,5%	Membrana funcionalizada na superfície com 2,5% de compósito
ME _p	Membrana funcionalizada na superfície para os testes preliminares
MF	Microfiltração
MI _p	Membrana funcionalizada na dispersão polimérica para os testes preliminares
MI 1%	Membrana funcionalizada na dispersão polimérica com 1% de compósito
MI 2,5%	Membrana funcionalizada na dispersão polimérica com 2,5% de compósito

M 0%	Membrana sem adição de compósito
NaOH	Hidróxido de sódio
NF	Nanofiltração
Ni	Níquel
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de níquel hexahidratado
Ni-ZnO	Óxido de zinco dopado com níquel
Ni-ZnO/COG	Compósito constituído de níquel, óxido de zinco e casca de ovo de galinha
NM	Nanomateriais
OR	Osmose reversa
Ph	Pressão Hidráulica
pH_{pcz}	Ponto de carga zero
PSM	Processo de separação por membranas
PSU	Polissulfona
q	Capacidade de adsorção
%R	Coeficiente de rejeição
TG	Termogravimetria
UF	Ultrafiltração
δ	Espessura
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de zinco hexahidratado
ZnO	Óxido de zinco

CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS COM Ni-ZnO/CASCA DE OVO PARA USO EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS

AUTOR: LUMA DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

COORIENTADORAS: PROF.^a DRA. LEILA DENISE FIORENTIN FERRARI.
PROF.^a DRA. VERONICE SLUSARSKI SANTANA.

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903- 000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 03/06/2022, p.133

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a fabricação e caracterização de membranas poliméricas funcionalizadas com compósito sintetizado a partir da combinação entre Ni, ZnO e casca de ovo de galinha (COG) *in natura* para uso em processos de separação. Para tanto, membranas poliméricas de polissulfona foram preparadas pelo método de inversão de fases e funcionalizadas na superfície (ME) e na dispersão polimérica (MI) com 1% do compósito Ni-ZnO/COG, nos testes preliminares, e com 1% e 2,5% de Ni-ZnO/COG nos testes com membranas contendo diferentes teores de compósito. Nos testes preliminares, foi realizada a compactação e a filtração das proteínas albumina do ovo, colágeno hidrolisado e colágeno tipo II, enquanto nos testes empregando as membranas com diferentes teores de compósito, realizou-se a compactação e a filtração do colágeno tipo II. Três métodos de limpeza foram desenvolvidos (Método A, B, C) e utilizados em diferentes condições operacionais. Além dos testes de filtração, as membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito (M0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%), a COG, o Ni-ZnO e o Ni-ZnO/COG foram caracterizados por análises térmicas, mecânicas, superficiais, morfológicas e estruturais. Para a membrana que apresentou os melhores resultados, foi realizado o estudo da influência da concentração de colágeno tipo II (0,1; 0,5 e 1,0 g L⁻¹) e fouling. Os resultados mostraram que o compósito Ni-ZnO/COG apresentou elevada estabilidade térmica até 250 °C, sendo

identificada a presença de CaCO_3 e ZnO em sua estrutura. As membranas funcionalizadas apresentaram maior porosidade, absorção de água e hidrofiliabilidade, e valores altos de fluxo permeado (aproximadamente $3700 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), em comparação à membrana sem a inserção do compósito (M 0%). A rejeição média obtida pelas membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito foi de aproximadamente 55%. A limpeza das membranas com os Métodos A e B demonstraram-se ineficientes para todas as membranas fabricadas ($F_{\text{irrev}} > 59\%$ e $F_{\text{r}} > 80\%$). O Método C mostrou-se eficiente com valores de *fouling* irreversível menores que 15% e recuperação do fluxo maior que 85%. Dentre as membranas com diferentes teores de compósito, a ME 2,5% foi a que apresentou os melhores resultados, sendo nela avaliada a influência da concentração de colágeno tipo II (0,1; 0,5 e 1,0 g L^{-1}). Observou-se que o fluxo permeado foi inversamente proporcional à concentração de colágeno tipo II, enquanto a rejeição da membrana foi diretamente proporcional a essa concentração. Além disso, verificou-se que a membrana ME 2,5% pode ser reutilizada por 3 ciclos (Método C), pois mantém elevado valor de recuperação de fluxo ($>83\%$) com *fouling* irreversível baixo ($<17\%$). Portanto, os resultados obtidos nesse estudo mostram que com a inserção da casca de ovo, um resíduo industrial, foi possível obter um compósito com características favoráveis de funcionalização, melhorando assim o conceito de sustentabilidade do processo. Além disto, as membranas funcionalizadas com Ni-ZnO/COG mostraram-se promissoras para a aplicação em processos de separação de proteínas.

Palavras-chave: Processo de Separação por Membranas, Compósitos, Resíduo Sólido, Sustentabilidade, Proteínas, *Fouling*.

**CONFECTION AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANES
FUNCTIONALIZED WITH Ni-ZnO/EGG SHELL FOR USE IN PROTEIN
SEPARATION PROCESSES**

AUTHOR: LUMA DE OLIVEIRA

ADVISOR: PROF. DR. APARECIDO NIVALDO MÓDENES

CO-ADVISORS: PROF.^a DRA. LEILA DENISE FIORENTIN FERRARI.
PROF.^a DRA. VERONICE SLUSARSKI SANTANA.

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903- 000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 03/06/2022, p.133

ABSTRACT

The objective of this work was the fabrication and characterization of functionalized polymeric membranes with composite synthesized from the combination of Ni-ZnO and chicken eggshell (COG) for use in separation processes. Therefore, polymeric polysulfone membranes were prepared by the phase inversion method and functionalized on the surface (ME) and in the polymeric dispersion (MI) with 1% of the Ni-ZnO/COG composite in the preliminary tests and with 1% and 2.5 % Ni-ZnO/COG in tests with membranes with different concentrations of composite. In the preliminary tests, the compaction and filtration of the proteins egg albumin, hydrolyzed collagen and type II collagen were carried out, while in the tests using membranes with different concentrations of composite, the compaction and filtration of type II collagen were carried out. Three cleaning methods were developed (Method A, B, C) and used under different operating conditions. In addition to the filtration tests, the functionalized membranes with different concentrations of composite (M0%, ME 1%, ME 2.5%, MI 1% and MI 2.5%), COG, Ni-ZnO and Ni- ZnO/COG were characterized by thermal, mechanical, surface, morphological and structural analyses. For the membrane that presented the best results, the study of the influence of type II collagen concentration (0,1; 0,5 e 1,0 g L⁻¹) and fouling was carried out. The results showed that the Ni-ZnO/COG composite showed high thermal stability up to 250 °C, with the presence of CaCO₃ and ZnO in its structure being identified. The functionalized membranes showed higher porosity, water absorption and hydrophilicity, and high values of permeate flux

(approximately 3700 Kg m⁻² h⁻¹), compared to the membrane without the composite insert (M 0%). The average rejection obtained by the functionalized membranes with different concentrations of composite was approximately 55%. Membrane cleaning with Methods A and B proved to be inefficient for all manufactured membranes (F_{irrev} > 59% and F_t > 80%). Method C proved to be efficient with irreversible fouling values lower than 15% and flow recovery higher than 85%. Among the membranes with different levels of composite, the ME 2.5% was the one that presented the best results, being evaluated in it the influence of the type II collagen concentration (0.1; 0.5 and 1.0 g L⁻¹). It was observed that the permeate flux was inversely proportional to the type II collagen concentration, while membrane rejection was directly proportional to this concentration. Furthermore, it was found that the ME 2.5% membrane can be reused for 3 cycles (Method C), as it maintains a high flow recovery value (>83%) with low irreversible fouling (<17%). Therefore, the results obtained in this study show that with the insertion of eggshell, an industrial waste, it was possible to obtain a composite with favorable functionalization characteristics, thus improving the concept of sustainability of the process. In addition, membranes functionalized with Ni-ZnO/COG showed to be promising for application in protein separation processes.

Keywords: Membrane Separation Process, Composites, Solid Residue, Sustainability, Proteins, Fouling.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento e desenvolvimento, no Brasil e no mundo, das indústrias alimentícias, biotecnológicas e farmacêutica, tem levado à crescente necessidade de utilização de processos de separações eficientes, principalmente para biomoléculas e proteínas que possuem aplicações bioquímicas, bioorgânicas e biomédicas (GHOSH; CUI, 2000; JANSON, 2011; KE et al., 2013; LEVITSKY et al., 2016; MODI; BELLARE, 2019; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009; VAN REIS; ZYDNEY, 2007). Várias técnicas são usadas para a separação de proteínas, incluindo precipitação, filtração, centrifugação, cristalização e cromatografia de afinidade focada na resolução e purificação por eletroforese (CASEY et al., 2011; KE et al., 2013; MAHMOUDI et al., 2011; RASMUSSEN et al., 2010). Porém, algumas técnicas de separação possuem limitações, como é o caso da cromatografia ou eletroforese, que em alguns casos, apresentam dificuldade na diluição de produto de soluções altamente viscosas, aumento de escala e o custo da instrumentação (BHADOURIA et al., 2014).

Neste sentido, a tecnologia de separação por membranas tornou-se comercialmente atrativa por suas características técnicas e econômicas, pois envolve processos que demandam pouca energia durante a separação/concentração/purificação de substâncias, apresentam grande especificidade na separação e capacidade de reutilização por vários ciclos, além de não promover a geração de poluentes secundários (HABERT et al., 2006; JHAVERI; MURTHY, 2016; PADAKI et al., 2015; SAMSAMI et al., 2020; WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011). Devido a essas características, o Processo de Separação por Membranas (PSM) se enquadra nos conceitos dos processos produtivos sustentáveis, definidos como *Green Technology*. Neste tipo de tecnologia, é imprescindível a utilização de alternativas ecologicamente corretas durante a transformação da matéria-prima em produto, com controle da poluição gerada sem causar danos ao meio ambiente (DRIOLI; STANKIEWICZ; MACEDONIO, 2011; GOKULAKRISHNAN et al., 2021; GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; HABERT et al., 2006; JHAVERI; MURTHY, 2016; PADAKI

et al., 2015; SAMSAMI et al., 2020; SHINDHAL et al., 2021; TETTEH et al., 2021; WAN NGAH; TEONG; HANAFIAH, 2011)

No entanto, quanto ao quesito capacidade de reutilização, a incrustação da membrana é uma barreira importante que precisa ser superada para o uso extensivo do processo de separação por membrana. A incrustação se forma a partir do acúmulo de macromoléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas, o qual pode ocorrer tanto na superfície como nos poros da membrana, causando a redução da seletividade e do fluxo permeado, e conseqüentemente a diminuição do tempo de vida útil da membrana (ALRESHEEDI; BARBEAU; BASU, 2019; BAI et al., 2019; KANAGARAJ et al., 2016; LI et al., 2008; MODI; BELLARE, 2020; MULDER, 1996; SAFARPOUR et al., 2017). As características físicas e químicas dos componentes individualmente, as interações entre eles, o tipo de membrana e nível de fluxo do permeado determinam a natureza e a extensão das incrustações. Desta forma, as características superficiais da membrana, tais como elevada hidrofiliçidade e baixa rugosidade, podem contribuir para a redução da deposição de agentes incrustantes (DAMAR HUNER; GULEC, 2017; FIORENTIN-FERRARI et al., 2021; KRISHNAMOORTHY; SAGADEVAN, 2015; MULDER, 1996; RAHIMPOUR; MADAENI, 2007; YUNOS et al., 2014).

As características superficiais da membrana podem ser alteradas durante seu processo de fabricação pela funcionalização com materiais e nanomateriais que apresentam características específicas desejáveis à membrana. A incorporação de materiais ou nanomateriais orgânicos ou inorgânicos pode ser feita na solução polimérica ou diretamente sobre a superfície da membrana durante sua fabricação. Em função das características físicas e químicas do material ou nanomaterial incorporado, as membranas funcionalizadas podem apresentar características adsorptivas, fotocatalíticas, catalíticas, antioxidante e antimicrobiana (AMUSA; AHMAD; ADEWOLE, 2020; DEĞERMENCI et al., 2019; JANI; ARCOS-PAREJA; NI, 2020). Ainda, a modificação estrutural por meio da funcionalização permite a obtenção de membranas com propriedade anti-incrustante (AMUSA; AHMAD; ADEWOLE, 2020; DEĞERMENCI et al., 2019; JANI; ARCOS-PAREJA; NI, 2020; JHAVERI; MURTHY, 2016; NADY et al., 2011; SALEEM; ZAIDI, 2020; SERBANESCU; VOICU; THAKUR, 2020; YALCINKAYA et al., 2020; ZHANG et al., 2018).

Desta forma, o óxido de zinco (ZnO) tem recebido grande destaque por ser um material versátil, abundante na natureza, de baixo custo e ecologicamente correto. Além disso, o ZnO possui ótimas propriedades físico-químicas, ópticas, magnéticas, semicondutoras, piezoelétricas e antibacterianas (SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015; VASEEM; AHMAD; YOON-BONG, 2010). A dopagem do ZnO com um metal de transição, como por exemplo o níquel, possibilita o aumento ou a diminuição da transferência de elétrons e, como consequência, altera a afinidade com os elétrons das moléculas, aumentando a atividade e principalmente a seletividade dos semicondutores (SCHMAL, 2011).

Vale ainda ressaltar que seguindo o princípio da *Green Technology*, a funcionalização das membranas com compósitos fabricados a partir de resíduos agrícolas, lignocelulósicos, da construção civil, produção de madeira, resíduos de cascas de frutas e descarte em geral é uma alternativa promissora e sustentável para a minimização da poluição do meio ambiente (AMUSA; AHMAD; ADEWOLE, 2020; KADLA et al., 2002; LORA; GLASSER, 2002; YANG et al., 2020). Desta forma, além de agregar valor a um resíduo inutilizado industrialmente, ainda pode-se auxiliar nos problemas referentes à deposição incorreta destes materiais.

Os resíduos agrícolas, entre eles a casca do ovo, são alguns dos contaminantes emergentes gerados pelas indústrias alimentícias, e que apresentam elevado custo de disposição (LACA; LACA; DÍAZ, 2017). Desta forma, buscar uma estratégia mais eficiente de utilização dos resíduos de casca de ovo e poder aplicá-los em outros processos, como na síntese de materiais, é de grande valor. Além disto, o elevado percentual de carbonato de cálcio presente na casca de ovo vem impulsionando o surgimento de inúmeras possibilidades de reutilizá-los, como por exemplo na área de catálise, fotocatálise, produção de biodiesel, substituição do calcário na produção de cimento, adsorvente para remoção de corantes em soluções aquosas, incorporação no solo para fins agrícolas e aplicações médicas no geral (BALÁŽ et al., 2021; SOUSA et al., 2017; WAHEED et al., 2020; ZHANG et al., 2019). Assim, poder sintetizar um material utilizando um resíduo agrícola e associá-lo à fabricação de membranas poliméricas, as quais podem ser utilizadas para

separar/concentrar/purificar substâncias, engloba todos os conceitos referentes à sustentabilidade nos processos industriais.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Fabricação e caracterização de membranas poliméricas funcionalizadas com um compósito sintetizado a partir de óxido de zinco dopado com níquel e resíduo da casca do ovo, visando a aplicação em processos de separação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Esse estudo teve como objetivos específicos:

- sintetizar e caracterizar o compósito (Ni-ZnO/COG) constituído de óxido de zinco (ZnO), níquel (Ni) e casca de ovo de galinha (COG);
- fabricar membranas de polissulfona funcionalizadas com o compósito Ni-ZnO/COG na dispersão polimérica (MI) ou na superfície (ME), pela técnica de inversão de fases em banho de não solvente;
- caracterizar as membranas fabricadas quanto às suas propriedades de superfície, morfológicas e de fluxo permeado;
- avaliar o desempenho das membranas fabricadas na rejeição das proteínas albumina do ovo, colágeno hidrolisado e colágeno tipo II;
- desenvolver um método de limpeza adequado para as membranas funcionalizadas;
- avaliar as propriedades *antifouling* das membranas;
- avaliar a influência da concentração de proteína.

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS (PSM)

O processo de separação por membranas é conhecido desde 1748 quando Abbe Nolet observou que a água se difundia através de uma membrana semipermeável a partir de uma solução diluída para uma mais concentrada. No entanto, entre os séculos XVIII e XIX, as membranas não tinham uso industrial e comercial e eram utilizadas exclusivamente para aplicações laboratoriais. As membranas naturais eram feitas de intestino e estômago de animais ou bexigas de porcos, gado ou peixes (BAKER, 2004; BÖDDEKER, 1995; FIELD et al., 2017; LONSDALE, 1982).

Um grande avanço no processo de separação por membranas ocorreu no início da década de 1960, quando Loeb e Sourirajan realizaram o recozimento de membranas de acetato comercial e obtiveram membranas de osmose reversa anisotrópicas com tamanho de poros menores e fluxo dez vezes maior do que o das membranas até então existentes. Neste período, iniciou-se a utilização das membranas de osmose reversa para dessalinização de água (CHERYAN, 1998; PADAKI et al., 2015; TAMIME, 2013). Então, na década de 1970, a utilização deste tipo de membrana aconteceu na indústria química aliada a outros tipos de processos clássicos de separação, tais como filtração, absorção, troca iônica e demais processos (HABERT et al., 2006). Depois da descoberta de Loeb e Sourirajan, muitas outras foram acontecendo nos anos seguintes, como por exemplo a fabricação de membranas utilizando materiais cerâmicos e poliméricos, a qual é realizada até hoje (CRESPO; BODDEKER, 1994; KANG HU AND JAMES M. DICKSON, 2015; TAMIME, 2013).

A tecnologia de membrana está se tornando cada vez mais importante e pode ser encontrada em todas as áreas industriais, como alimentos e bebidas, metalurgia, papel e celulose, têxtil, farmacêutica, automotiva, biotecnológica e indústria química, bem como no tratamento de águas para abastecimentos domésticos e industriais (CRESPO; BODDEKER, 1994; DAMAR HUNER; GULEC, 2017; FAJAR; HANADA; GOTO, 2021; GANJALI et al., 2021; GOKULAKRISHNAN et al., 2021; HOMEM et al., 2019; KANG HU AND JAMES

M. DICKSON, 2015; MODI; BELLARE, 2020; MORELOS-GOMEZ et al., 2021; MULDER, 1996; OMIDVAR et al., 2015; SHAKAK et al., 2019; TAMIME, 2013; WANG et al., 2020; ZAKERITABAR; JAHANSHAHI; PEYRAVI, 2018).

A filtração por membrana pode ser definida como a separação de dois ou mais componentes por meio de uma barreira semipermeável com a utilização de uma força motriz (Figura 1). Essa separação ocorre com base na exclusão de soluto a partir da diferença de tamanho das partículas e dos poros das membranas, na qual o permeado é o que passa através da membrana e o que fica retido sobre a membrana é denominado por retentado (CHERYAN, 1998; FIELD et al., 2017; YALCINKAYA et al., 2020). O processo de separação por membranas é comercialmente atrativo por suas características técnicas e econômicas, sendo baseado principalmente nos princípios de peneiramento e eletrostática (PADAKI et al., 2015). As membranas são consideradas uma tecnologia mais eficiente do que os métodos convencionais de separação por gravidade, precipitação química, adsorção e troca iônica (CUI; MURALIDHARA, 2010; FIELD et al., 2017; GOKULAKRISHNAN et al., 2021). A Figura 1 ilustra o funcionamento da membrana.

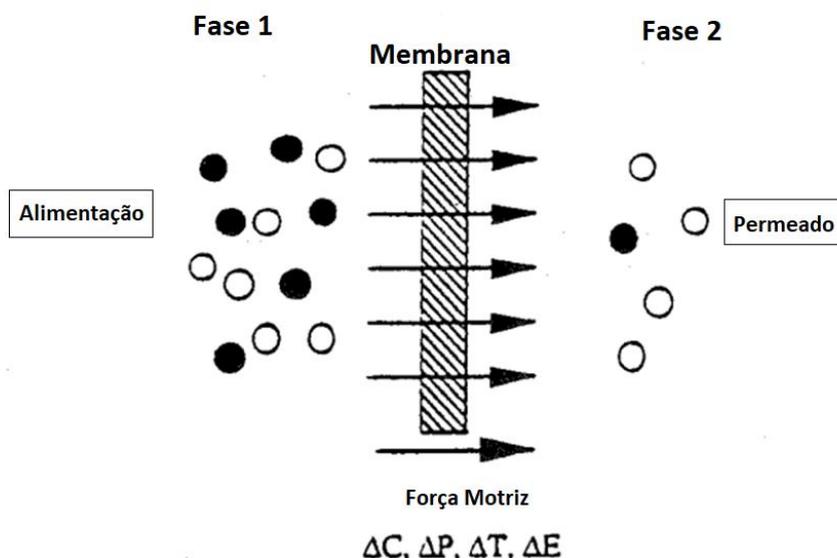


Figura 1 - Esquema de funcionamento do processo de separação por membranas.

Fonte: Adaptado de Mulder, (1996).

Os métodos convencionais de separação que são consolidados em inúmeros processos industriais possuem características desfavoráveis,

principalmente em relação à utilização de grandes espaços físicos, necessidade de compostos tóxicos e geração de poluentes secundários que necessitam de tratamento adequado (CUI; MURALIDHARA, 2010; FIELD et al., 2017; GOKULAKRISHNAN et al., 2021; LOFRANO et al., 2016; PADAKI et al., 2015). O método de precipitação química, por exemplo, requer a utilização de uma grande quantidade de produtos químicos para o ajuste do pH para que ocorra a precipitação do incrustante, enquanto a separação por gravidade necessita de uma vasta área física e tempo considerável para separar o agente incrustante. A adsorção se apresenta como alternativa mais viável dentre as técnicas convencionais e consolidadas, devido à elevada capacidade de remoção dos mais variados tipos de solutos/poluentes. Entretanto, a adsorção tem como desvantagem e desafio conseguir realizar a reutilização do adsorvente por vários ciclos (GOKULAKRISHNAN et al., 2021; LOFRANO et al., 2016; PADAKI et al., 2015). Desta forma, quando se avaliam as características do processo de separação por membranas e se compara com os métodos consolidados e convencionais utilizados até o momento, verifica-se que as membranas podem ser utilizadas na separação, concentração e/ou purificação dos mais variados tipos de substâncias e indústrias.

3.1.1 Classificação morfológica das membranas

As membranas podem ser classificadas quanto à sua origem, morfologia, estrutura, método de fabricação e material utilizado (FIELD et al., 2017). A primeira classificação se refere à natureza ou origem, que pode ser biológica ou sintética na forma sólida ou líquida, conforme Figura 2 (MULDER, 1996). As membranas sintéticas poliméricas densas e porosas podem ser classificadas em simétricas e assimétricas em função da morfologia de distribuição dos poros (BAKER, 2004; MULDER, 1996; STRATHMANN, 2004). De acordo com a distribuição e tamanho dos poros, as membranas densas e porosas podem ser isotrópicas simétricas quando os poros apresentam tamanho semelhante, e anisotrópicas assimétrica quando a estrutura for não uniforme com poros distribuídos em diferentes tamanhos na membrana (CUI; MURALIDHARA, 2010; TAMIME, 2013).

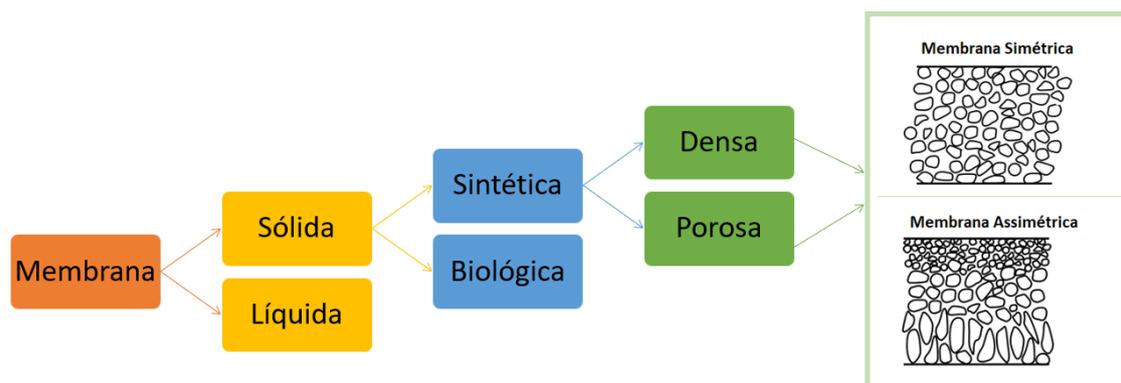


Figura 2 - Classificação das membranas quanto à origem, morfologia e estrutura.
Fonte: Adaptado de BAKER, (2004); FIELD et al., (2017)

Na morfologia densa, não há presença de poros e o soluto se move por difusão através da membrana. A separação dos solutos de uma solução é determinada pela difusividade e solubilidade no material da membrana, podendo assim realizar a separação de partículas com tamanhos semelhantes (BAKER, 2004). A morfologia micro, ultra e nano porosa tem como função rejeitar todos os solutos com tamanho maior que o tamanho dos poros da membrana. Assim, solutos ou partículas com tamanho de poros semelhante ao da membrana podem provocar o bloqueamento dos poros, causando o entupimento e diminuição do desempenho do processo de filtração (CHERYAN, 1998; TAMIME, 2013).

As membranas assimétricas possuem estrutura que consiste em uma camada superior de polímero muito fina (0,1 a 1 μ m) suportada por uma subcamada altamente porosa de 100 a 200 μ m que atua apenas como suporte. Desta forma, o tamanho de poros e a natureza do material da camada superior são os responsáveis pelas características de separação da membrana, enquanto o fluxo de massa é determinado pela espessura da membrana (FIELD et al., 2017; MULDER, 1996; STRATHMANN, 2004). Desse modo, as membranas assimétricas possuem fluxos elevados quando comparados com as simétricas e apresentam menores incrustações, pois a maior rejeição de soluto acontece na superfície da membrana, fazendo com que a estrutura interna dos poros apresente baixo entupimento (CHERYAN, 1998; STRATHMANN, 1981).

3.1.2 Classificação das membranas quanto ao tamanho de poro

Os processos de separação com membranas (PSM) em que a força motriz utilizada é a diferença de pressão através da membrana, têm sido empregados para diversos fins, como por exemplo, a concentração, fracionamento e a purificação de soluções diluídas. Para isso, membranas de diferentes tamanhos e distribuição de poros são utilizadas em função da natureza e do tipo de soluto, e se este possui ou não partículas em suspensão (HABERT et al., 2006). Desta forma, a propriedade de transporte de soluto através das membranas sólidas pode ser realizada a partir da aplicação de gradiente de concentração, pressão, temperatura ou potencial elétrico (MULDER, 1996; RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009; STRATHMANN, 1981).

Desta forma, quanto menor o tamanho de poros, maior a resistência hidrodinâmica e maior a força motriz necessária para que não ocorra redução do fluxo permeado. Assim, as membranas, cuja pressão é a força motriz para o transporte, são classificadas em Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR). A Tabela 1 mostra as principais características dessas membranas (CHERYAN, 1998; MULDER, 1996; TAMIME, 2013; ULBRICHT, 2006).

Tabela 1 - Características gerais das membranas que utilizam a pressão como força motriz.

Membrana	Pressão	Tamanho de Poros	Retentado
Microfiltração (MF)	0,1 a 2 bar	Macroporos diâmetro > 50nm	Bactérias, vírus, patógenos e partículas suspensas
Ultrafiltração (UF)	1 a 5 bar	Mesoporos diâmetro de 2-50 nm	Macromoléculas
Nanofiltração (NF)	5 a 20 bar	Microporos diâmetro < 2 nm	Açúcares e íons divalentes
Osmose Reversa (OR)	10 a 100 bar	Sem poros 0,1 a 1 nm	Íons monovalentes

Fonte: Autoria Própria

As membranas de microfiltração normalmente são aplicadas nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e bebidas, e de semicondutores para a remoção de bactérias, vírus, patógenos, além de filtração de partículas suspensas, proteínas e separação de emulsões. As membranas de microfiltração utilizam o princípio de separação física para rejeitar partículas com tamanhos entre 0,1 e 10 μm . Em comparação aos outros tipos, a membrana de microfiltração apresenta poros mais abertos e conseqüentemente pressão de operação mais baixa que as demais classificações (BAKER, 2004; FIELD et al., 2017; GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; KANG HU AND JAMES M. DICKSON, 2015; SHETHJI; RITCHIE, 2015). A separação de solutos na membrana de ultrafiltração ocorre por diferença de tamanho de poros. Esta membrana apresenta alto rendimento de produto, facilidade relativa de aumento de escala, facilidade de limpeza e higienização de equipamentos, sendo aplicada principalmente na área biotecnológica e de alimentos, onde são largamente utilizadas para purificar, concentrar e fracionar solutos como coloides, microrganismos, proteínas e lipídios (HO; SIRKAR, 1992; KANG HU AND JAMES M. DICKSON, 2015; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009; YALCINKAYA et al., 2020).

A membrana de nanofiltração possui tamanho de poros entre 0,001 e 0,01 μm , sendo responsável pela separação de partículas com peso molecular de corte entre 200 a 1000 Dalton. Tanto as membranas de nanofiltração como as de osmose reversa necessitam de elevada pressão durante a filtração e apresentam elevada taxa de rejeição de solutos, apesar da membrana de nanofiltração apresentar baixa rejeição aos íons monovalentes como cloretos. Devido à alta taxa de rejeição de íons divalentes e açúcares, as membranas de nanofiltração têm inúmeras aplicações, sendo as principais no ramo de purificação de água potável, tratamento de esgoto, farmacêutico, biotecnológico e engenharia de alimentos. Já as membranas de osmose reversa possuem tamanho de poros entre 0,0001 à 0,001 μm e podem ser aplicadas na concentração de um fluxo de alimentação, devido à rejeição de moléculas de água, ou então produzir água muito pura no permeado, já que possui uma rejeição de solutos acima de 99%. Membranas de ultrafiltração são consideradas porosas, enquanto as de osmose reversa são consideradas densas (BRITZ; ROBINSON, 2008; CHARCOSSET, 2012; FIELD et al., 2017; HO; SIRKAR,

1992; JYE; ISMAIL, 2017; MOHAMMAD et al., 2015; PAUL; JONS, 2016; SELATILE et al., 2018; YALCINKAYA et al., 2020).

3.1.3 Materiais utilizados na fabricação das membranas

As propriedades dos materiais utilizados na fabricação das membranas são de extrema importância, isso porque o desempenho do processo de membranas depende em grande parte de propriedades relacionadas à estabilidade e vida útil da membrana, como por exemplo: compatibilidade com o solvente, faixa de pH aceitável, estabilidade térmica e resistência mecânica. (TAMIME, 2013).

Em termos de materiais constituintes, as membranas podem ser classificadas em membranas orgânicas (poliméricas) e inorgânicas. As membranas orgânicas são feitas principalmente de materiais orgânicos, ou seja, polímeros e macromoléculas (MULDER, 1996) como a polissulfona, polivinilideno fluoreto, polietersulfona, poliacrilonitrila, álcool polivinílico, cloreto de polivinila, polietileno, polipropileno, poliamida, quitosana, acetato de celulose e celulose (GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; HO; SIRKAR, 1992; JHAVERI; MURTHY, 2016; KANG HU AND JAMES M. DICKSON, 2015). Na confecção de membranas inorgânicas, costuma-se utilizar cerâmica, zeólitas, carbono, vidro ou metal para a sua fabricação (FIELD et al., 2017; KUJAWSKI et al., 2016; LI et al., 2008).

Quando comparada com as membranas poliméricas, as membranas inorgânicas possuem maior resistência mecânica, estabilidade térmica e química, podendo então operar em condições extremas. Além disso, as membranas cerâmicas possuem maior facilidade de limpeza e maior tempo de vida útil, podendo ser usadas industrialmente por mais de 8 anos, enquanto as membranas poliméricas precisam ser substituídas a cada 2 anos (BET-MOUSHOUL et al., 2016; KUJAWSKI et al., 2016; LI et al., 2020a; TAMIME, 2013). Contudo, as membranas inorgânicas não apresentam bom desempenho durante os processos de microfiltração e ultrafiltração, além de serem muito frágeis e poderem ser facilmente danificadas por queda ou vibração indevida. Além disso, a maior desvantagem das membranas inorgânicas é o custo de investimento inicial elevado. (CUI; MURALIDHARA, 2010; HUBADILLAH et al., 2018). Já as membranas poliméricas são amplamente utilizadas nos processos

industriais, devido ao seu baixo custo, facilidade de fabricação e estão disponíveis em uma ampla variedade de tamanhos de poros (CUI; MURALIDHARA, 2010; FIELD et al., 2017). Porém a grande limitação na utilização e comercialização das membranas poliméricas ocorre em função do desenvolvimento do *fouling* (JHAVERI; MURTHY, 2016; MENG et al., 2018; ZHANG et al., 2016).

3.1.3.1 Polissulfona

A polissulfona é um termoplástico amorfo, duro, rígido e altamente resistente, cuja cadeia principal é composta de unidades de repetição básica contendo grupamentos sulfona, arila e éter (NOGUEIRA, 2012). Esse polímero pode ser encontrado na forma alifática ou aromática, sendo a polissulfona aromática a mais adequada para a fabricação de membranas, devido à sua estrutura molecular ser caracterizada pelo grupo diaril-sulfona. A Figura 3 apresenta a estrutura da polissulfona aromática.

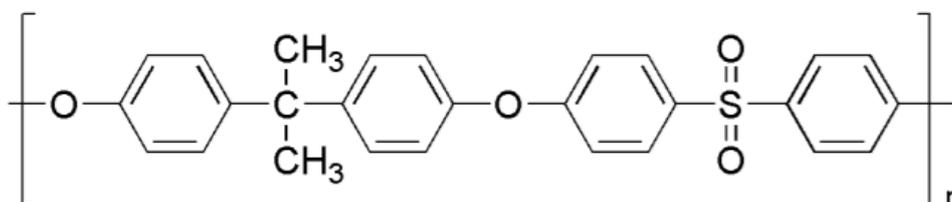


Figura 3 - Estrutura química da polissulfona aromática.

Fonte: SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2008.

O grupo grupo diaril-sulfona tende a atrair elétrons para o anel aromático e oxigênio para o grupo sulfona e com essa ressonância determina ligações químicas muito fortes, fixando especialmente grupos em uma configuração plana e determinando excelentes propriedades à membrana, como por exemplo alta Temperatura de Transição Vítreia (Tg), boa resistência mecânica, alta dureza (o que implica em uma maior resistência à deformação plástica localizada), excelente biocompatibilidade, boas resistências oxidativas e térmicas, podendo ser usadas por longos tempos em temperaturas na faixa de 150°C e 174°C. Além disso, a polissulfona é muito utilizada por suas boas propriedades de formação de filmes, possuindo rápida transformação em membranas de microfiltração e de ultrafiltração, oferecendo um alto controle sobre o tamanho dos poros e sobre a

distribuição de tamanho dos poros, também possuem estabilidade em uma ampla faixa de pH que vai de 2 a 13, excelente resistência hidrolítica e cáustica, e boa resistência a moderadas concentrações de cloro e a hidrólises ácidas (ANADÃO, 2006; COTTER, 1995; DUMAIS et al., 1986; MISTRY, 1996; NOGUEIRA, 2012; ROBESON; FARNHAM; MCGRATH, 1978; SANTOS, 2011; SOLVAY ADVANCED POLYMERS, 2008).

Apesar das vantagens, as polisulfonas apresentam algumas desvantagens, como a sua natureza altamente hidrofóbica, o que se torna uma limitação considerável em algumas aplicações em membranas que necessitam de um caráter hidrofílico (REDDY et al., 2005; SANTOS, 2011). Nesse sentido, algumas melhorias na estrutura da polissulfona podem ser realizadas por meio da modificação do polímero com procedimentos de tratamento químico de superfície nas membranas, ou dopagem da solução polimérica das membranas com inúmeros aditivos, como por exemplo, outros polímeros hidrofílicos para reduzir o *fouling* e conferir à membrana as propriedades desejadas (EISEN; SEMIAT; VAINROT, 2007).

3.1.4 Métodos de fabricação das membranas

Um fator que influencia na morfologia e estrutura da membrana, seja ela polimérica ou cerâmica, é a técnica de fabricação utilizada. Para membranas poliméricas simétricas, os métodos mais utilizados são *sintering*, *stretching* e *track-etching*, enquanto as membranas assimétricas são produzidas principalmente pelo método de inversão de fase a partir de um único polímero ou pela blenda de materiais poliméricos (FIELD et al., 2017; JHAVERI; MURTHY, 2016; STRATHMANN, 1981).

O método de inversão de fase consiste basicamente em dissolver um polímero em um solvente adequado e transformar a solução polimérica em estado líquido para o estado sólido, formando assim a membrana (JYE; ISMAIL, 2017; MOHANTY; PURKAIT, 2012). Para tal transformação, após a dissolução do polímero, a solução polimérica dissolvida é espalhada sobre um suporte inerte na forma de um fino filme líquido e a inversão de fase do filme líquido pode ser induzida pelo contato com um não solvente ou vapor, contato térmico ou evaporação do solvente (JHAVERI; MURTHY, 2016; MEI; XIAO; HU, 2010). Durante a inversão de fase, a maior concentração de polímero forma a superfície

da membrana com poros menores, enquanto os poros na subcamada da membrana são constituídos de menor concentração polimérica (MEI; XIAO; HU, 2010; MULDER, 1996; SCOTT, 1995; STRATHMANN, 2004). Devido à simplicidade do método e custo de fabricação, a separação de fase induzida por não solvente, também conhecida como inversão de fase via precipitação por imersão (Figura 4), é o método de preparação mais utilizado e relatado na literatura para a fabricação de membranas assimétricas (BENKHAYA et al., 2020; JHAVERI; MURTHY, 2016; JYE; ISMAIL, 2017; KUMAR et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

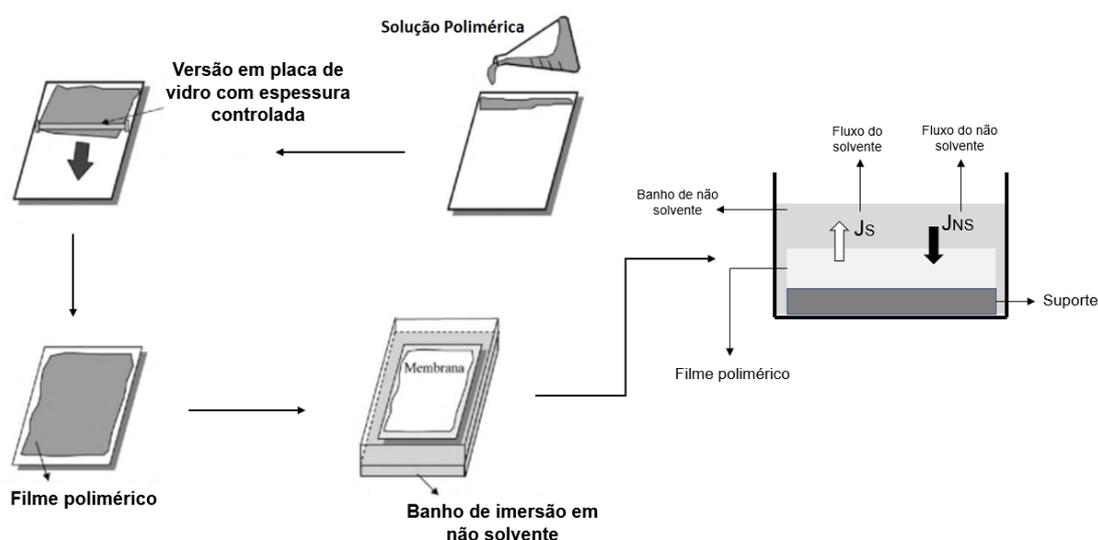


Figura 4 - Esquema de Inversão de Fase realizado após a homogeneização da solução ou dispersão polimérica.

Fonte: Adaptado Habert et al., (2006)

Deste modo, muitas pesquisas foram realizadas até o momento para investigar os fatores que influenciam as morfologias finais da membrana e o desempenho das membranas sintetizadas via inversão de fase, especialmente para membranas aplicadas em microfiltração e ultrafiltração. Dentre os parâmetros analisados que influenciam na morfologia e desempenho das membranas estão a composição da solução de fundição (como a concentração de polímero, o tipo de solvente, a proporção de co-solvente/solvente e o conteúdo de não solvente), o tipo de material de suporte (vidro, polímero, metal e não tecido), a espessura do filme de polímero fundido, a velocidade de fundição, temperatura de fundição, fluxo de ar controlado, o tempo e temperatura

da evaporação antes da imersão, umidade relativa durante a fundição e durante o tempo de evaporação aplicado, a composição e temperatura do banho de coagulação e o pós-tratamento (HOLDA; VANKELECOM, 2015).

Portanto, com a finalidade de melhorar o desempenho da membrana em relação ao fluxo permeado e seletividade, vários parâmetros devem ser controlados, entre eles a concentração polimérica, umidade do ambiente, tempo de evaporação do solvente antes da imersão, temperatura e composição do banho de imersão (SCOTT, 1995). Estes parâmetros influenciam na estrutura morfológica e estrutural das membranas, e o processo de confecção das membranas deve ser realizado de forma que as membranas sejam fabricadas com características adequadas ao tipo de processo (separação, purificação ou concentração) que elas serão submetidas industrialmente.

3.1.5 Transporte de soluto por meio das membranas

Os processos de separação por membrana acionados por pressão podem ser operados em dois modos diferentes: escoamento frontal (*dead-end*) e escoamento tangencial (*cross-flow*) ilustrados na Figura 5.

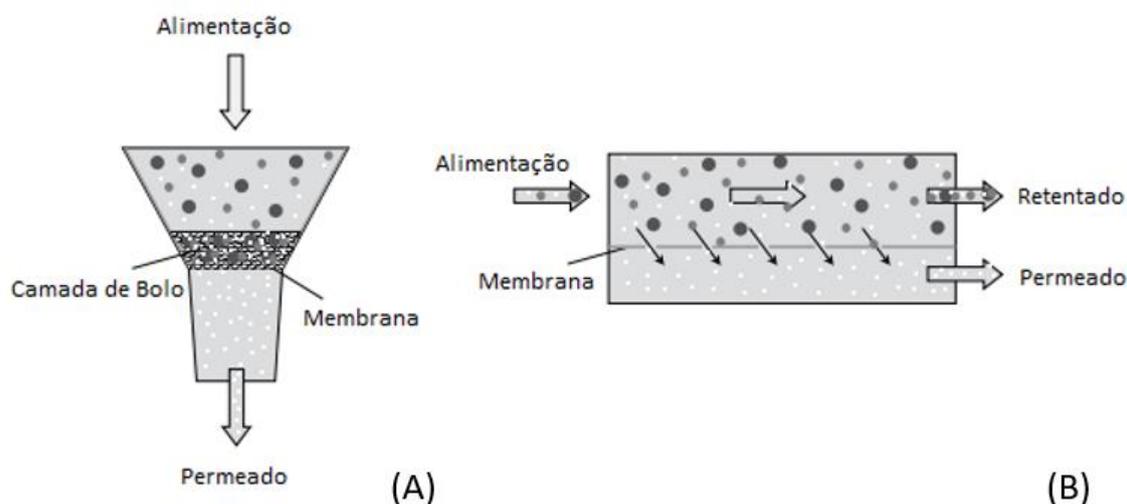


Figura 5 - Representação esquemática do escoamento (A) *dead-end* e (B) *cross-flow*

Fonte: Adaptado de FIELD et al., (2017).

Na filtração *dead-end*, todo o fluxo de alimentação entra no módulo de membrana e flui verticalmente em direção à superfície da membrana, ou seja, de modo perpendicular ao filtro e apenas um fluxo sai do módulo de membrana

(Permeado). Na filtração *cross-flow*, a alimentação flui tangencialmente à superfície da membrana e há duas correntes deixando o módulo da membrana, a do fluxo de retentado (solução enriquecida com solutos ou rejeitos) e a do fluxo de permeado (solução purificada) (BALDASSO, 2011; FIELD et al., 2017; OBERHERR, 2019; RIPPERGER; ALTMANN, 2002; TAMIME, 2013).

A filtração *dead-end* é geralmente aplicada em processos de microfiltração onde a alimentação do processo é relativamente limpa, por exemplo em processos de clarificação e esterilização (CUI; MURALIDHARA, 2010). As aplicações desse modo de filtração são limitadas, devido ao fato de que as partículas rejeitadas na filtração gerarem um acúmulo na superfície da membrana, formando uma camada de depósito, geralmente chamada de camada de torta. Com o passar do tempo, a espessura da camada de torta aumenta, levando à diminuição do fluxo do permeado e entupimento da membrana (Figura 6) (FIELD et al., 2017; NOBLE; STERN, 1995). Desse modo, faz-se necessária realizar a limpeza da membrana em intervalos de tempo menores quando comparadas às membranas com filtração do tipo *cross-flow*, que são consideradas autolimpantes, já que a corrente de alimentação flui de maneira paralela à membrana em vez de perpendicular a ela. Por isso, solutos e partículas são continuamente varridos para fora da superfície da membrana pelo fluxo de retenção, mantendo assim o fluxo permeado em um nível mais alto durante a filtração (Figura 6) (RIPPERGER; ALTMANN, 2002; TAMIME, 2013).

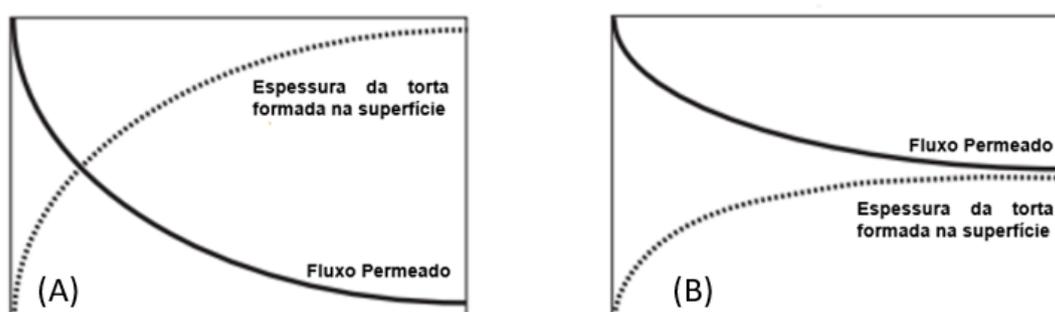


Figura 6 – Comportamento do fluxo permeado e desenvolvimento da torta durante a filtração do tipo (A) *dead-end* e (B) *cross-flow*.

Fonte: Adaptado de TAMIME, 2013.

A diminuição no fluxo permeado (Figura 6) ocorre devido à modificação no diâmetro dos poros ou então pela mudança nas características físico-químicas dos materiais que constituem a membrana, ressaltando que nos

processos de separação por membranas não ocorre reação química ou alteração biológica dos elementos durante o processo de filtração (FAPPI, 2015; HABERT, et. al., 2006; OBERHERR, 2019).

3.2 FENÔMENOS QUE LIMITAM O PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

O principal problema do uso de membranas em processos industriais é o declínio do fluxo permeado ao longo do tempo de filtração. Diversos podem ser os fatores ligados a esta queda de desempenho do processo, dentre os quais destacam-se: polarização por concentração, camada gel e incrustação (*fouling*). Esses fenômenos geram uma resistência adicional ao transporte através da membrana e estão fortemente ligados ao tipo de membrana e à solução de alimentação (MULDER, 1996).

A incrustação pode ser definida como o acúmulo de partículas, colóides, sais e macromoléculas como proteínas e polissacarídeos na superfície da membrana, dentro e/ou nas paredes dos poros. A deposição de macromoléculas na superfície da membrana se inicia nos primeiros minutos de filtração e com o passar do tempo ocasiona uma resistência adicional à transferência de massa, provocando o fenômeno conhecido por polarização por concentração (BAKER, 2004; MULDER, 1996). A principal consequência da polarização de concentração é a queda no fluxo permeado. Principalmente em membranas porosas, é comum observar a continuação da queda do fluxo permeado durante a filtração com diminuição da rejeição de soluto. Neste momento, tem-se o desenvolvimento de outro fenômeno conhecido como *fouling* que é responsável pela diminuição do tempo de vida útil das membranas, aumentando os custos operacionais do processo de separação por membranas (BASILE; CASSANO; RASTOGI, 2015; GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; HUANG et al., 2021a; JHAVERI; MURTHY, 2016; YALCINKAYA et al., 2020). A Figura 7 ilustra o efeito do *fouling* e da polarização por concentração no fluxo do permeado em relação ao tempo.

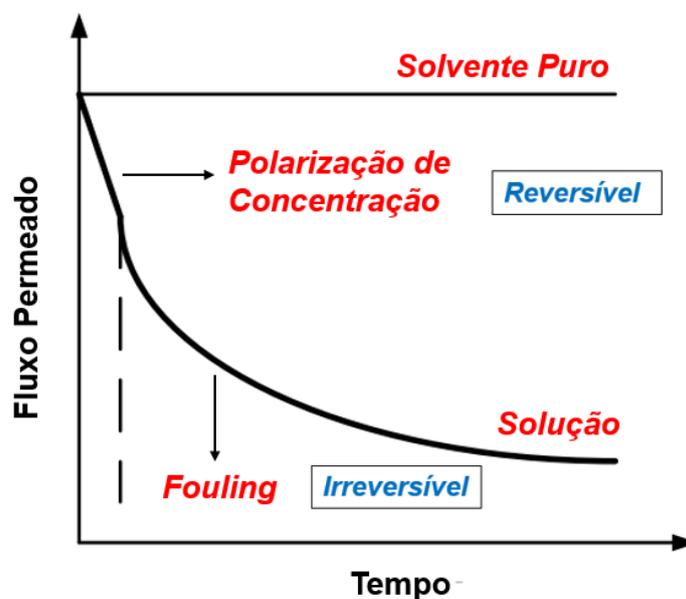


Figura 7 – Comparação entre o desenvolvimento da polarização de concentração e *fouling* durante a cinética do fluxo permeado com solvente puro e contaminante.

Fonte: Adaptado de Habert et al., (2006).

A polarização de concentração é função das condições hidrodinâmicas de escoamento do fluido de alimentação, e normalmente independe das propriedades físicas da membrana. A formação da zona de polarização não pode ser evitada, mas seu efeito na redução do fluxo pode ser minimizado pelo aumento da velocidade de escoamento (MARSHALL; DAUFIN, 1995). No entanto, o fenômeno da polarização de concentração é considerado reversível, ou seja, após a operação de limpeza da membrana, o fluxo obtido para o solvente puro é recuperado (FIORENTIN-FERRARI et al., 2021; HABERT et al., 2006; SHI et al., 2014; VATANPOUR et al., 2012). O *fouling* da membrana pode ser considerado reversível quando ocorre o acúmulo de matérias depositadas na membrana durante a fase de polarização da concentração (formação da camada de torta), a qual, inicialmente, causa um aumento na concentração dos solutos na superfície da membrana e pode ser removidos no processo de limpeza, enquanto que o *fouling* da membrana pode ser considerado irreversível quando os poros da membrana ficam obstruídos pelos solutos (normalmente solúveis) sobre a superfície e interior dos poros (FIORENTIN-FERRARI et al., 2021; MARSHALL; DAUFIN, 1995; SHI et al., 2014; SUBASI; CICEK, 2017; VATANPOUR et al., 2012; ZULARISAM; ISMAIL; SALIM, 2006). De acordo com

Cheryan, (1998), o tipo e a extensão da incrustação dependem da natureza química da membrana, dos solutos e das interações soluto membrana.

De uma maneira geral, os fatores que mais influenciam na incrustação são a velocidade do fluxo, composição da alimentação, concentração dos constituintes principais, pressão transmembrana, temperatura do processo, pH de alimentação, forma e tamanho do incrustante, além das propriedades da membrana como hidrofiliicidade/hidrofobicidade, rugosidade, tamanho e tipo de poros (GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; SUBASI; CICEK, 2017). O tipo de filtração (Figuras 5 e 6) utilizado também influencia no desenvolvimento do *fouling*. Na filtração do tipo *cross-flow*, o escoamento paralelo à superfície da membrana limita o acúmulo de material retido, retardando o desenvolvimento da polarização de concentração e *fouling* (MULDER, 1996).

O desenvolvimento do *fouling* ocorre a partir do entupimento por substâncias orgânicas (polissacarídeos, proteínas, lipídios, amino açúcares, ácidos húmicos e fúlvicos), inorgânicas (solutos inorgânicos como hidróxidos de metal), coloidais (colóides orgânicos e inorgânicos) e microbiológicas (biofilme de micro-organismos como bactérias, vírus e fungos) (GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; HAKIZIMANA et al., 2016; JIANG; LI; LADEWIG, 2017; SUBASI; CICEK, 2017; WEINRICH; LECHEVALLIER; HAAS, 2016; ZHANG et al., 2016; ZHAO et al., 2015).

Em níveis industriais, o desenvolvimento do *fouling*, seja reversível ou irreversível, diminui a produtividade do processo devido à perda de seletividade da membrana e, conseqüentemente, aumentam-se os custos operacionais em razão da formação de depósitos de difícil remoção, de danos permanentes causados à membrana e da necessidade de limpezas frequentes.

Desta maneira, inúmeras pesquisas são realizadas com o intuito de minimização do *fouling*, não só visando o aumento do fluxo de permeado, mas também a diminuição dos custos operacionais e o aumento da vida útil da membrana (BAGCI et al., 2019; BAI et al., 2019; DAMAR HUNER; GULEC, 2017; MODI; BELLARE, 2020; MORELOS-GOMEZ et al., 2021; SUN et al., 2020).

3.3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A MELHORIA DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS

Embora os efeitos da incrustação nos processos de separação por membranas não possam ser totalmente eliminados, o emprego de algumas estratégias/técnicas físicas e químicas pode minimizá-los. Nesse contexto, a abordagem mais utilizada é a otimização dos parâmetros de operação. Neste caso, ao se projetar um sistema de separação por membranas deve-se levar em consideração a necessidade de um pré-tratamento da solução, a configuração do módulo e as condições do sistema, tais como velocidade de escoamento, pressão, pH, temperatura e ciclos de limpeza. Todos esses parâmetros devem ser ajustados de modo a reduzir os efeitos da incrustação sobre o fluxo permeado a seletividade (BAKER, 2004; HABERT; et al., 2006 MULDER, 1996).

3.3.1 Limpeza das membranas

A limpeza da membrana pode ser feita de forma física ou química, sendo capaz de remover principalmente as incrustações reversíveis. A retrolavagem, o uso de promotores de turbulência, ultrassom, campo magnético e campo elétrico também são estratégias aplicadas para melhorar o procedimento de limpeza (MULDER, 1996). Mesmo aplicando essas estratégias, por se tratar do fenômeno de incrustação, ou seja, interação soluto/membrana, se faz necessário realizar ciclos de limpeza para aumentar a vida útil da membrana.

A limpeza física consiste na circulação de água no sistema para retirada de sujidades superfícies e da camada polarizada. Já a limpeza química é a principal técnica de operação para reduzir o *fouling* e envolve diferentes agentes químicos, separadamente ou em conjunto. Destaca-se que a escolha do método de limpeza e dos agentes químicos utilizados depende principalmente da configuração do módulo, resistência química da membrana e tipo de soluto (MULDER, 1996). Por esse motivo, para a realização da limpeza química, é de suma importância que a membrana possua características favoráveis ao processo de limpeza, como por exemplo, resistência mecânica e química, tolerância ao cloro e a diferentes faixas de pH (CHANG et al., 2017; GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021; JHAVERI; MURTHY, 2016; MULDER, 1996; TAMIME, 2013; THOMBRE et al., 2020).

A ineficiência do processo de limpeza causa a queda no desempenho da membrana, diminuindo o tempo de vida útil e levando a uma condição limite em que a membrana precisa ser descartada. Assim, a escolha do material e da técnica utilizados na fabricação da membrana juntamente com o conhecimento do tipo e mecanismo de incrustação, bem como a otimização de vários ciclos de limpeza com aumento de vida útil são tópicos importantes a serem ainda estudados e desenvolvidos para melhoria do desempenho do processo de separação por membrana.

3.3.2 Funcionalização das membranas

A funcionalização estrutural da membrana é uma alternativa promissora que vem sendo amplamente estudada, visando a redução do *fouling* por meio da redução na interação soluto/membrana, que por sua vez leva a uma menor adsorção deste soluto na superfície da membrana, o que gera melhoria no desempenho do fluxo permeado (CHERYAN, 1998; CHENG et al., 2012; CUI; MURALIDHARA, 2010; WANG; LIU; LI, 2011). Além disso, essa funcionalização é responsável por tornar as membranas mais sustentáveis e consequentemente uma alternativa ambientalmente correta.

A funcionalização estrutural pode ser feita a partir da incorporação de compostos/aditivos orgânicos ou inorgânicos, que podem atribuir, dependendo do tipo de material funcional empregado, características antimicrobianas, antioxidantes, adsortivas ou catalíticas à membrana, além de melhorar as propriedades *antifouling* e aumentar o tempo de vida útil das membranas (BERA et al., 2018; JHAVERI; MURTHY, 2016; MODI; BELLARE, 2020; PADAKI et al., 2015). Assim, a funcionalização estrutural permite que sejam produzidas membranas com morfologias cada vez mais adequadas às demandas específicas de cada processo industrial, seja ele de separação, purificação e/ou concentração. Essa funcionalização com materiais sustentáveis ainda acrescenta ao processo de separação por membranas mais características associadas aos conceitos da *Green Technology*.

Dentre as inúmeras técnicas de funcionalização de membranas porosas poliméricas fabricadas por inversão de fase, pode-se fazer a modificação morfológica a partir da inserção de aditivos orgânicos ou inorgânicos na solução polimérica, denominada por funcionalização interna, (SUBASI; CICEK, 2017;

SUSANTO; ULBRICHT, 2009) ou diretamente sobre o filme líquido na forma de revestimento superficial da membrana, denominada por funcionalização externa (LI et al., 2018; NADY et al., 2011; PADAKI et al., 2015; SUBASI; CICEK, 2017; YALCINKAYA et al., 2020). Ainda, pode-se fazer modificações das macromoléculas durante a síntese do polímero que será utilizado na fabricação das membranas (FISCHER et al., 2018; JHAVERI; MURTHY, 2016; SAFARPOUR et al., 2017; SUBASI; CICEK, 2017; ULBRICHT, 2006). Assim, métodos físicos e/ou químicos podem ser utilizados para que seja possível realizar a modificação superficial da membrana (Figura 8).

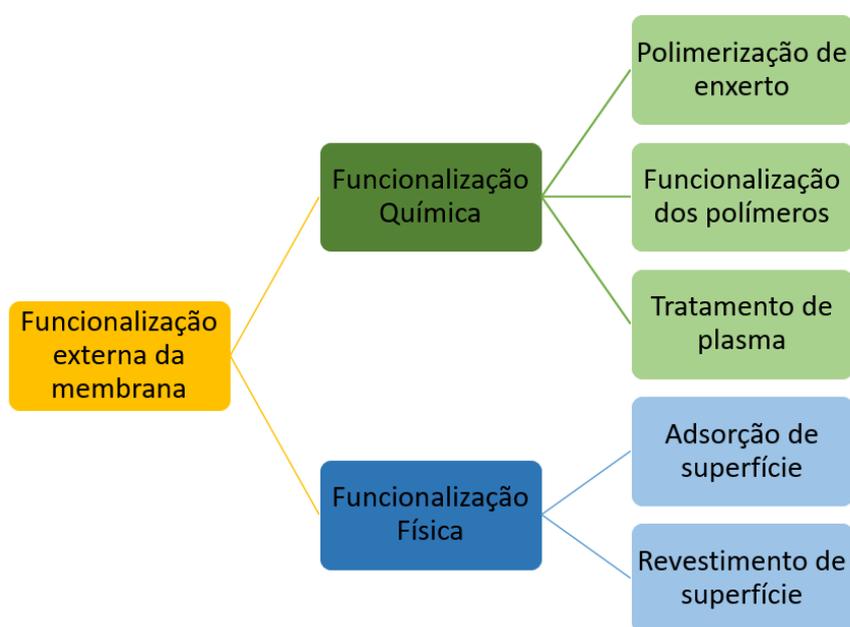


Figura 8 - Técnicas de funcionalização externa das membranas poliméricas porosas

Fonte: Autoria Própria

Na funcionalização física, o aditivo inserido se liga à superfície da membrana por meio de ligações de van der Waals, interação eletrostática ou ligação de hidrogênio que tem uma interação mais fraca que as demais e a longo prazo pode não ser estável. Desta forma, a membrana é revestida por uma camada funcional superficial muito fina que lhe fornece características *antifouling*, mantendo elevada performance. A funcionalização física de superfície é o método mais utilizado para modificações em membranas. Além disso, a técnica de revestimento de superfície pode ser aplicada para a fabricação de membranas camada por camada ou membrana dupla/em

sanduíche. No entanto, a desvantagem desse método está na fraca interação entre a camada revestida e a membrana, o que pode possibilitar que essa camada sofra alterações e seja removida durante a limpeza química/física e até mesmo durante o processo de operação (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017; EL-GHAFFAR; TIEAMA, 2017; MILLER et al., 2017; SUN et al., 2016; SUZAIMI et al., 2020; ZHAO; YU, 2014). Já na técnica de adsorção de superfície, a membrana é modificada pela inserção de compostos como surfactantes e polieletrólitos carregados em sua superfície, capazes de torná-la hidrofílica e conseqüentemente melhorar a capacidade *antifouling* (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017; HAILEMARIAM et al., 2020; REZAKAZEMI et al., 2018; ZHOU et al., 2009). No revestimento superficial por blenda, costuma-se fazer a mistura de materiais orgânicos e/ou inorgânicos a fim de transferir à membrana as principais características individuais de cada material, tais como hidrofiliçidade, resistência térmica, física e química (BENKHAYA et al., 2020; SOLEIMANY; SAEID; GALLUCCI, 2017).

Já na funcionalização química, o aditivo se fixa à superfície da membrana por ligações covalentes que apresentam melhor estabilidade química e estrutural. A funcionalização com polímeros, o tratamento de plasma e a polimerização de enxerto são exemplos de técnicas de funcionalização química (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017; LI; YAN; WANG, 2016; PADAKI et al., 2015; REZAKAZEMI et al., 2018; SUBASI; CICEK, 2017). O tratamento de plasma tem sido amplamente utilizado para a modificação da superfície de membranas poliméricas, devido ao tempo de reação rápida, alta versatilidade e ser um processo sem geração de resíduos secundários. Nesse método, as espécies de plasma interagem com a superfície do polímero, causando um estado eletronicamente excitado nos átomos com formação de radicais livres e ligações insaturadas. Assim sendo, as reações com as moléculas de água e oxigênio na superfície do polímero são facilitadas e conseqüentemente a superfície da membrana passa a ter características hidrofílicas e maior resistência ao *fouling* (EL-GHAFFAR; TIEAMA, 2017; MILLER et al., 2017; REIS et al., 2015; SUBASI; CICEK, 2017; WANG et al., 2018a). A polimerização de enxerto é o método químico mais utilizado para realizar a modificação da superfície, a qual ocorre por meio da ligação covalente entre a superfície da membrana e um polímero com uma característica desejada. Esse método é

atraente, devido à sua simplicidade e a não necessidade de etapa extra de modificação química dos polímeros durante a fabricação das membranas (CHATURVEDI et al., 2001; HOEK et al., 2011; PADAKI et al., 2015; SUBASI; CICEK, 2017; SUSANTO; ULBRICHT, 2009), o que possibilita sua utilização com uma ampla gama de monômeros que podem ser polimerizados e enxertados na membrana porosa de maneira simples, dando a ela diversas propriedades físico-químicas de superfície (ASADOLLAHI; BASTANI; MUSAVI, 2017; BHATTACHARYA; MISRA, 2004; EL-GHAFFAR; TIEAMA, 2017; REZAKAZEMI et al., 2018; ZHOU et al., 2009).

Nos últimos anos, inúmeros são os trabalhos científicos publicados que estão aplicando as técnicas de funcionalização em membranas poliméricas, fabricadas com os mais diversos tipos e blendas de polímeros e biopolímeros. A funcionalização com diferentes materiais, faz com que as membranas poliméricas melhorem as propriedades físicas e estruturais, bem como o fluxo permeado e seletividade a fim de ampliar a sua aplicação em sistemas industriais. A Tabela 2 traz um resumo dos principais artigos publicados entre 2017 e 2020 empregando membrana poliméricas funcionalizadas.

Tabela 2 - Estudos recentes de funcionalização de membranas poliméricas porosas.

Polímero	Funcionalização	Propriedade	Aplicação	Permeabilidade*	Capacidade <i>antifouling</i> *	Referência
Polietersulfona e Alumina	Poli (estireno sulfonato) e poli (cloridrato de alilamina)	Alta rejeição de líquidos iônicos	Recuperação de líquidos iônicos	Permeabilidade de 2,5 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹ para a membrana de polietersulfona e 4,8 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹ para a membrana de alumina. Redução da permeabilidade de acordo com o aumento de camadas de polímero.	Aumento na rejeição dos açúcares Celobiose, Glicose, Xilose, Frutose, acetato de 1-etil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio de acordo com o aumento de camadas de polímero para ambas as membranas.	Avram et al 2017
Polietersulfona	Tratamento de plasma a jato de argônio à pressão atmosférica	<i>Antifouling</i>	Concentração de proteínas de soro de leite	Diminuição de 86% na permeabilidade hidráulica da membrana funcionalizada.	Aumento da hidrofiliçidade da membrana e diminuição da rugosidade superficial resultando em uma membrana com melhor característica <i>antifouling</i> . Aumento na taxa de recuperação de fluxo de 70% e alta capacidade de rejeição da proteína.	Huner and Gulec 2017
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	Dióxido de titânio (TiO ₂) e óxido de zinco (ZnO)	<i>Antifouling</i> e Fotocatalítica	Tratamento de águas residuais	Aumento de 33,5% da permeabilidade para a membrana com TiO ₂ /ZnO 3:1	Aumento de 73% na capacidade <i>antifouling</i> para a membrana com TiO ₂ /ZnO 1:3 e sob luz visível	Li et al 2017
Polissulfona modificada com filme fino de poliamida	Clinoptilolita natural	<i>Antifouling</i>	Dessalinização	Aumento de 33% no fluxo de água	Aumento de 88% na capacidade <i>antifouling</i>	Safarpour et al 2017
Polietersulfona modificada com filme fino de poliamida	Cloreto de acila e óxido de grafeno	<i>Antifouling</i> e alta rejeição de íons	Dessalinização	Aumento do fluxo de 11,6 para 22,6 L m ⁻² h ⁻¹	Rejeição de Na ₂ SO ₄ aumentou de 95,0% para 97,1%	Wen et al 2017
Polietersulfona	Nanocristais e nanofibras de celulose	<i>Antifouling</i>	Tratamento de águas residuais	Maior fluxo de água para as membranas com nanocristais de celulose, seguido das membranas com nanofibras de celulose.	Redução na incrustação e maior rejeição para a albumina de soro bovino e ácido húmico	Bai et al 2019
Polissulfona	Poliamida ativada com plasma de	<i>Antifouling</i>	Concentração de suco de frutas	Aumento da hidrofiliçidade da membrana e permeabilidade hidráulica (3 vezes maior)	Diminuição de 30% no tempo de concentração do suco por meio de destilação osmótica para as	Bagci et al 2019

	nitrogênio de baixa pressão				membranas funcionalizadas. Concentração do suco de 17,6 °Brix e 18,8 °Brix, atingindo até 60,9 °Brix e 60,4 °Brix em 430 e 340 min, respectivamente.	
Poliamida	Dióxido de titânio (TiO ₂)	<i>Antifouling</i> e Fotocatalítica	Tratamento de águas residuais	Aumento da permeabilidade de 6,15 para 7,28 L h ⁻¹ m ⁻² bar ⁻¹	Melhora das propriedades <i>antifouling</i> devido ao aumento da hidrofiliicidade e promoção de atividade fotocatalítica.	Bergamasco et al 2019
Polissulfona	Polivinilpirrolidona e nanopartículas de SiO ₂	<i>Antifouling</i> e alta rejeição a amoxicilina	Remoção de antibióticos de meio aquoso	Aumento do fluxo de 6,6 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹ para 42,28 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹ com a membrana funcionalizada com 3% de SiO ₂ .	Aumento do desempenho de separação da amoxicilina de 66,52% para 89,81% na membrana com 4% (wt%) de SiO ₂ . Melhora na hidrofiliicidade e na capacidade <i>antifouling</i> da membrana. A razão de redução de fluxo relativa reduziu em 34,14% para a membrana modificada.	Shakak et al 2019
Polietersulfona	Poliétilenimina e óxido de grafeno	<i>Antifouling</i>	Tratamento de águas residuais	Redução da permeabilidade à água, ficando em 99,4 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹ para o melhor resultado de rejeição	Rejeição do corante Blue Corazol de 97,8% e taxa de recuperação de fluxo maior que 80%	Homem et al 2019
Polietersulfona	Nanoflocos de estrutura zeolítica de imidazólio e óxido de grafeno carboxilado	<i>Antifouling</i>	Remoção de compostos farmacêuticos (amoxicilina)	Aumento da hidrofiliicidade da membrana e aumento da permeabilidade à água (203,5 L m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹) na membrana com 0,25% (wt%) de cGO e 0,25% (wt%) de ZIF-L.	Melhora das propriedades <i>antifouling</i> e taxa de recuperação de fluxo de 95,1%. Rejeição da amoxicilina de 98,9% nas águas produzidas em laboratório	Modi e Bellare 2020
Polietersulfona	Práticas de TiO ₂ @Ni	<i>Antifouling</i>	Permeação da proteína albumina do soro bovino (BSA)	Aumento de 5 vezes no fluxo	Rejeição de albumina se soro bovino de 95,85% e taxa de recuperação de fluxo acima de 75%	Sun et al 2020

Polietersulfona	Nanotubos de titanato modificados com cobre	<i>Antifouling</i> e antimicrobiana	Permeação da proteína albumina do soro bovino (BSA)	Maior fluxo na membrana com 15% (wt%) de polietersulfona e maior teor de cobre	Melhora na capacidade <i>antifouling</i> e maior rejeição de albumina de soro bovino para a membrana com menor fluxo	Szymański et al 2020
Polietersulfona modificada com filme fino de poliamida	Nanofolhas de nitreto de boro funcionalizadas	<i>Antifouling</i> e alta rejeição de íons	Dessalinização	Aumento de 25% no fluxo de água	96,4% de rejeição do sal NaCl e 96% de recuperação do fluxo	Wang et al 2020
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	líquido iônico trioctil (dodecil) cloreto de fosfônio (P88812Cl)	Alta recuperação de metais do grupo da platina	Separação de metais	A membrana densa isotrópica obteve menores valores de fluxo inicial e cinética de transporte mais lenta que a membrana porosa anisotrópica	Recuperação do Pt e Pd superior a 90% para ambas as membranas e excelente propriedade de resistência química durante exposição de 10 dias a produtos químicos agressivos.	Fajar et al 2021
Polietersulfona	Pontos quânticos de sulfeto de zinco (ZnS) tampados com 2-mercaptoetanol	<i>Antifouling</i> e alta rejeição de corante	Rejeição de corante	Aumento da hidroflicidade da membrana e do fluxo com água ($249,1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) para 1% de aditivo adicionado	Melhora na capacidade <i>antifouling</i> e aumento na taxa de recuperação de fluxo de 52,6% para 87,9% com adição do aditivo. Aumento na rejeição do corante vermelho reativo 195 de 91,3% para 96,1%.	Ganjali et al 2021
Polissulfona e politetrafluoroetileno	Óxido de Grafeno	<i>Antifouling</i>	Remoção de lactose e concentração de gorduras e proteínas	Melhora na capacidade <i>antifouling</i> e na hidroflicidade das membranas. Recuperação de fluxo de 89% para a membrana de polissulfona e de 43% para o politetrafluoroetileno	Maior concentração de lactose no permeado para as membranas funcionalizadas.	Gomez et al 2021

* em comparação à membrana sem aditivo.

3.3.3 Funcionalização da membrana com compósito

A funcionalização das membranas poliméricas com compósitos e nanocompósitos vem sendo estudada com o intuito de aumentar a resistência à incrustação das membranas (YIN; DENG, 2015). Assim sendo, a utilização de materiais/compósito/nanomateriais (M/C/NM) é uma alternativa promissora no processo de separação por membrana. Os materiais/nanomateriais possuem como principais características a elevada superfície específica que favorece a adsorção, a química de superfície única e as propriedades fotocatalíticas, antimicrobianas, elétricas e ópticas que podem ser desejáveis nas membranas em função do seu uso (BERGAMASCO et al., 2019; JANI; ARCOS-PAREJA; NI, 2020; LI et al., 2017; MORELOS-GOMEZ et al., 2021; SHAKAK et al., 2019; SUN et al., 2020; SZYMANSKI et al., 2020).

A classificação do tipo de funcionalização nas membranas ocorre em função da localização do material/compósito/nanomaterial na membrana. Assim conforme demonstrado na Figura 9, de uma maneira geral, os M/C/NM podem ser inseridos: (1) na solução ou dissolução da matriz polimérica; (2) sobre um filme fino polimérico (duplo espalhamento) inserido sobre a superfície da membrana; (3) na solução ou dissolução da matriz polimérica seguida do duplo espalhamento do filme fino polimérico; (4) na superfície da membrana (JHAVERI; MURTHY, 2016; YIN; DENG, 2015). A Figura 9 ilustra a classificação das membranas compósitas de acordo com a inserção dos materiais/nanomateriais.

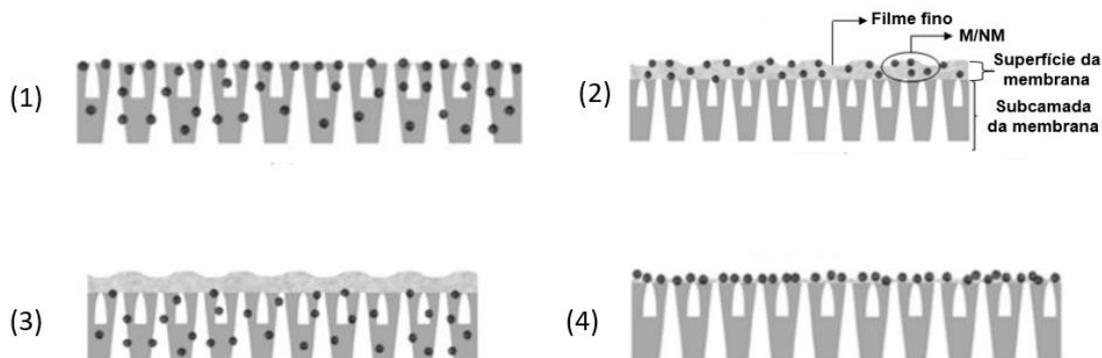


Figura 9 - Classificação das membranas compósitas de acordo com a inserção dos materiais/nanomateriais (1) na solução ou dissolução da matriz polimérica; (2) sobre um filme fino polimérico (duplo espalhamento) inserido sobre a superfície da membrana; (3) na solução ou dissolução da matriz polimérica seguida do duplo espalhamento do filme fino polimérico; (4) na superfície da membrana.

Fonte: Adaptado de Yin; Deng, (2015)

Vários agentes modificadores são estudados para a funcionalização das membranas e melhoria das propriedades *antifouling*, como por exemplo as partículas metálicas de prata (Ag) e cobre (Cu), óxidos de metal (Fe_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO), além de várias formas de nanopreenchimento de carbono, zeólitas, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e MnO_2 (JHAVERI; MURTHY, 2016; SZYMANSKI et al., 2020).

Dentre os óxidos, o óxido de zinco (ZnO) tem recebido grande destaque no setor industrial e tecnológico por ser um material versátil, com ótimas propriedades físico-químicas como por exemplo, alta estabilidade química, grande faixa de absorção de radiação, fotoestabilidade, propriedades ópticas, magnéticas, semicondutoras, piezoelétricas e antibacterianas (VASEEM; AHMAD; YOON-BONG, 2010; SALAHUDDIN; EL-KEMERY; IBRAHIM, 2015). Além disso, o ZnO é um material abundante na natureza, de baixo custo, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e biodegradabilidade, tornando-o um material ecologicamente correto e que não agride o meio ambiente (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; MORKOÇ; OZGUR, 2009; SUN; YANG, 2012).

O ZnO é um metal semicondutor (grupo II-IV) com ionicidade situada entre os semicondutores covalentes e iônicos, sendo caracterizado como um pó fino, amorfo com coloração branca e caráter anfótero (MAYRINCK et al., 2014; NASCIMENTO, 2018; ÖZGÜR et al., 2005). A estrutura cristalina do ZnO pode ser do tipo sal-gema, blenda ou wurtzita, como mostrado na Figura 10.

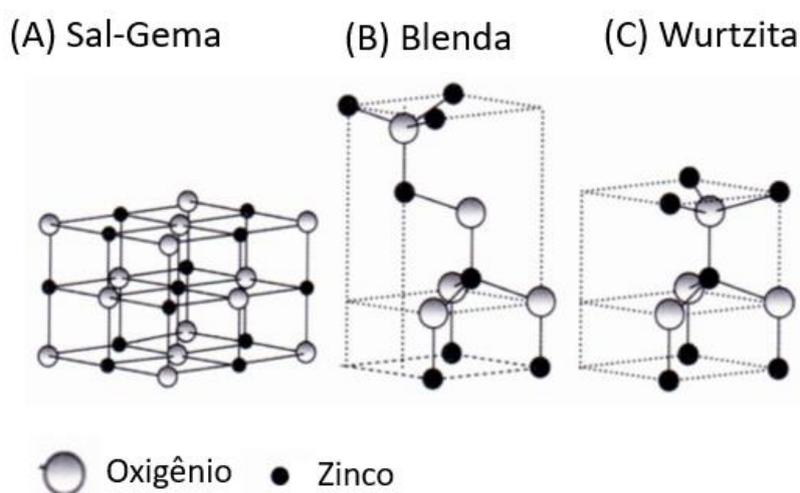


Figura 10 - Representação das estruturas cristalinas do ZnO
Fonte: Adaptado de Morkoç; Ozgur, (2009)

Em condição ambiente, a fase wurtzita é a mais estável, já a fase blenda pode ser estabilizada pelo crescimento em substratos cúbicos e a sal-gema pode ser obtida a altas pressões da ordem de 5 GPa (DUZYNSKA et al., 2012; MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; MORKOÇ; OZGUR, 2009; ÖZGÜR et al., 2005).

As propriedades elétricas, físicas e químicas do ZnO são grandemente influenciadas pelo método de preparação, a energia de band gap (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) por exemplo, pode apresentar valores distintos, que podem variar de 2,8 eV (MALATO et al., 2009) a 3,37 eV (COSTA et al., 2020; SHIN et al., 2010). Além disso, as partículas de ZnO podem apresentar diferentes tamanhos e formas, tornando-o adequado para uma ampla gama de aplicações (ÖZGÜR et al., 2005; YIN; DENG, 2015). Segundo Ozgur et al., (2005), a variedade morfológica do ZnO pode ser atribuída ao controle e adaptação dos parâmetros de síntese, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida.

Embora a morfologia de materiais de ZnO possam ser controladas através da variação dos parâmetros de reação e os efeitos correspondentes na atividade fotocatalítica, a banda de absorção comparativamente estreita na região UV limita a eficiência fotocatalítica para atender aos requisitos para aplicações práticas, já que a luz visível é responsável por 45% da energia da radiação solar, enquanto a luz ultravioleta menos de 10% (HUANG et al., 2001; LI; HANEDA, 2003; NAIR et al., 2011; YIN; DENG, 2015). A energia de *band gap* (distância entre a banda de valência e a banda de condução) do ZnO pode ser alterada a partir da dopagem com íons metálicos, que também é um método para inibir a recombinação de elétrons e lacunas fotoinduzidas e para promover a atividade fotocatalítica numa faixa maior do espectro eletromagnético (YIN; DENG, 2015). Além disso, a dopagem do material possibilita o aumento ou a diminuição da transferência de elétrons e, como consequência, altera a afinidade com os elétrons das moléculas, aumentando a atividade e, principalmente, a seletividade dos semicondutores (SCHMAL, 2011).

Na literatura, vários trabalhos investigaram a dopagem do ZnO com íons de metais de transição, tais como cobalto (Co^{2+}) (BOUBEKRI et al., 2009) ferro (Fe^{2+}) (ALVES, 2010), níquel (Ni^{2+}) (ELILARASSI; CHANDRASEKARAN, 2010), crômio (Cr^{3+}) (LIU et al., 2010) e cobre (Cu^{2+}) (MUKHTAR; MUNISA; SALEH, 2012).

Em suma, dentre os dopantes de ZnO descritos pela literatura, o Cu e o Ni se destacam por proporcionar, dentre os estudos analisados, a maior redução do *band gap*. Em partículas de ZnO dopadas com Ni, foram observadas mudanças na energia de *band gap* para valores de 3,05; 3,01; 2,97; 2,83; 2,37; 1,4 eV (bandas largas ou mais de um pico), dependendo da rota e quantidade de dopante aplicada (ABDELWAHAB et al., 2016; ELILARASSI; CHANDRASEKARAN, 2010; GURUVAMMAL; SELVARAJ; SUNDAR, 2016; RAJA; RAMESH; GEETHA, 2014; SHINDE et al., 2014; VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014; VIJAYAPRASATH et al., 2016).

O elemento Ni pode ser encontrado nos estados de oxidação de (-1) a (+4), mas sua química é dominada pelo Ni (II) (LEE, 2000). Devido às propriedades físicas e químicas únicas, o níquel metálico e seus compostos são amplamente utilizados na indústria moderna, empregados na preparação de várias ligas, tanto ferrosas como não ferrosas. O níquel melhora a resistência mecânica e química dos catalisadores (DENKHAUS; SALNIKOW, 2002; LEE, 2000). Além disso, o níquel (Ni) exibe boa hidrofiliabilidade, capacidade fotocatalítica, excelentes propriedades magnéticas e é amplamente utilizado para fornecer força externa esperada em compósitos de matriz de resina magnética (LIU et al., 2020; PETERS et al., 2016; QIU et al., 2015).

Liu et al., (2014) realizaram a síntese de nanopartículas de ZnO dopado com diferentes concentrações de Ni²⁺ (1, 2, 3, 5 e 8%) pelo método sol-gel. Os autores verificaram que na temperatura de 500 °C a maior concentração de Ni²⁺ que pode ser utilizada sem que haja a formação de uma segunda fase, identificada como sendo NiO, foi de 2%.

Em membranas poliméricas de filtração, o óxido de zinco (ZnO) em escala nanométrica vem sendo estudado, devido à sua elevada área superficial, a qual pode facilmente absorver grupos hidroxila (-OH) e, portanto, essa característica o transforma em um material altamente hidrofílico capaz de modificar a superfície da membrana (HONG; HE, 2012; SHEN et al., 2012). Além disso, a natureza antibacteriana e fotocatalítica do ZnO pode favorecer o desempenho anti-incrustação e estender a vida útil das membranas (BALTA et al., 2012). No entanto, poucos estudos abrangem a incorporação do óxido de zinco em tamanhos maiores que a escala nano em membranas poliméricas, assim sendo o estudo de suas características e inserção em membranas se torna de grande importância. Liu et al., (2020) fabricaram membranas compostas magnéticas e fotocatalíticas de PVDF com a incorporação de partículas magnéticas de Ni-ZnO com o intuito de aumentar o

desempenho da membrana à incrustação. Como resultado, os autores obtiveram uma membrana com um alto fluxo de água ($730,21 \text{ L m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$) e um maior desempenho *antifouling*, com recuperação de fluxo de 100, 100, 83 e 83% para filtração de ácido húmico (HA), alginato de sódio (SA), albumina de soro bovino (BSA) e soluções de fermento, respectivamente. Assim sendo, o desempenho *antifouling* melhorado da membrana de PVDF funcionalizada com partículas de Ni-ZnO pode ser explicado pela interação e adesão de vários agentes incrustantes com o material e a alta atividade fotocatalítica da membrana modificada.

Além disso, a fim de melhorar a sustentabilidade do material compósito fabricado, a utilização de resíduos agrícolas, da construção civil, resíduos de cascas de frutas e descartes em geral vem se tornando uma alternativa promissora e ambientalmente correta (AMUSA; AHMAD; ADEWOLE, 2020; KADLA et al., 2002; LORA; GLASSER, 2002; YANG et al., 2020).

Dentre estes diferentes tipos de resíduos, os resíduos agrícolas, em especial a casca de ovos, são alguns dos problemas mais emergentes nas indústrias alimentícias, principalmente devido ao seu custo de disposição (LACA; LACA; DÍAZ, 2017). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental, os resíduos de casca de ovo foram classificados como o 15º maior problema de poluição da indústria (WAHEED et al., 2020). Embora as cascas de ovos não sejam consideradas um resíduo perigoso, seu descarte inadequado em aterro ou lixões sem qualquer pré-tratamento pode gerar consideráveis preocupações, devido à grande quantidade de ovos produzidos (CORRÊA et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2009; SOUZA et al., 2017). Isto porque pode acarretar sérios problemas econômicos e ambientais, devido ao odor da biodegradação da membrana da casca, o qual pode atrair ratos e vermes, gerando um risco à saúde pública, além de causar a contaminação dos recursos hídricos e do meio-ambiente (AJALA, et al., 2018; ESPINOSA, et al., 2015; FREIRE E HOLANDA, 2006; VIEIRA et al., 2017).

Nos últimos 30 anos, a produção de ovos cresceu mais de 150%, chegando a um total de 935, 8 bilhões de ovos no mundo em 2020 (FAO, 2020; STATISTA, 2020). De acordo com o Departamento de Economia Rural (DERAL, 2021), e os dados estatísticos do site da EMBRAPA, (2021) e do IBGE, (2021), a produção de ovos, no Brasil em 2020, aumentou cerca de 9,12% em relação a 2019, chegando a 53,533 bilhões de ovos produzidos, ficando em quinto lugar entre os principais produtores de

ovos, atrás somente da China, Estados Unidos, Índia e México (STATISTA, 2020; WAHEED et al, 2020).

A casca do ovo compõe cerca de 9–12% do peso total do ovo *in natura*, ou seja, o resíduo gerado corresponde a cerca de 9 milhões de toneladas por ano em todo mundo, sendo aproximadamente 500 mil toneladas no Brasil (RAY; BARMAN; ROY, 2017; STATISTA, 2020; WAHEED et al., 2020). A casca de ovo é um composto biocerâmico mineral composta por 98% de matéria seca e 2% de água. Microscopicamente, a casca do ovo é composta por uma rede de fibras de proteína, que por sua vez estão associadas a cristais de cálcio, carbonato de magnésio e fosfato de cálcio junto com outras substâncias orgânicas como água (POLAT; SAYAN, 2020; RAY; BARMAN; ROY, 2017; TAKIGUCHI et al., 2006; WAHEED et al., 2019). A utilização de cascas de ovo em vários produtos, variando de commodities alimentares a produtos de aplicações industriais, depende principalmente de seu componente principal, isto é, carbonato de cálcio (aproximadamente 94%) (AJALA et al., 2018).

A estrutura da casca do ovo é composta por uma camada interna e uma camada superior. A camada interna, também chamada de camada mamilar (aprox. 100 μm), cresce na membrana externa do ovo e cria uma base na qual a camada esponjosa, parte mais espessa da casca do ovo (aprox. 200 μm), se constitui. A camada superior ou camada vertical compacta (aprox. 5-8 μm) é coberta pela cutícula orgânica (fina película) que é formada por uma camada proteica que serve como agente impermeabilizante e como uma barreira antibacteriana e antifúngica (CAMARATTA et al., 2013; CORDEIRO; HINCKE, 2016; LUNA, 2018; NEVES, 2005).

Desta forma, visando o desenvolvimento sustentável, é de suma importância agregar valor a um resíduo e resolver os problemas referentes à disposição incorreta destes. Para isso, a meta deve ser reciclar, reutilizar e canalizar o produto residual e direcionar nossos esforços para a fabricação de produtos de alto valor agregado.

Deste modo, a composição das cascas de ovos vem impulsionando inúmeras pesquisas com aplicações variadas para o resíduo da casca de ovo. Porém, esse resíduo ainda não ganhou atenção suficiente para convertê-lo em novos compostos e materiais, mesmo contendo inúmeros componentes químicos úteis para inúmeros setores (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013).

Existem muitos artigos de revisão dedicados aos resíduos de casca de ovo, mostrando seu amplo potencial de aplicação na ciência dos materiais (GIRELLI; ASTOLF; SCUTO, 2020; HAMADA et al., 2020; HART, 2020; KING'ORI, 2011;

KONWAR; CHETIA; SARMA, 2019; MARWAHA et al., 2018; PINTO; DE SOUZA, 2019; WAHEED et al., 2019, 2020). O uso de resíduos de casca de ovo como suplemento alimentar (WAHEED et al., 2019), para síntese orgânica (DA SILVEIRA PINTO E DE SOUZA, 2019), catálise (LACA; LACA; DÍAZ, 2017; TAN; ABDULLAH; NOLASCO-HIPOLITO, 2015), e a adsorção (CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011; GURU; DASH, 2014; HE et al., 2016) já foi revisada no passado, enquanto que, algumas tecnologias que aplicam casca de ovo são patenteadas (BALASSA; LAKE; GROVE, 1971; CORDEIRO; HINCKE, 2011; HUANG et al., 2021; KENNY et al., 2021).

Assim sendo, o elevado percentual de carbonato de cálcio presente na casca de ovo vem impulsionando o surgimento de inúmeras possibilidades de reutilizá-la, como por exemplo o campo mais estudado com relação ao uso potencial de resíduos de casca de ovo é a catálise. Após o tratamento adequado, os resíduos da casca de ovo pode ser usado para transformar óleos residuais em biodiesel e, além disso, o efeito catalítico do material à base de casca de ovo em síntese orgânica também é muito benéfico (BALÁŽ et al., 2021). Como outras aplicações dos resíduos da casca do ovo, tem-se: na substituição do calcário na produção de cimento, como adsorvente para remoção de corantes em soluções aquosas, incorporação no solo para fins agrícolas, aplicações médicas para o desenvolvimento de medicamentos, partículas para entrega de drogas, matriz orgânica/nanocompósitos minerais como potenciais suportes de tecido, suplementos alimentares e para o tratamento de doenças articulares, na medicina reparadora e na produção de enxertos vasculares (BALÁŽ et al., 2021; SOUZA et al., 2017).

A casca de ovo é um excelente biossorvente devido às propriedades do carbonato de cálcio (CaCO_3), proteínas e microestrutura porosa. O CaCO_3 é constituído de grupos funcionais como C=O, C-O, C-H, entre outros. Possui uma forte capacidade de ligar e capturar íons metálicos devido à estrutura porosa da casca do ovo que fornece um canal de transferência rápida, que pode adsorver e transferir mais facilmente os reagentes na catálise. Este resíduo tem atraído interesse crescente devido às suas excelentes propriedades de sorção para íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , etc.) e corantes. Além disso, os materiais à base de casca de ovo são mais ambientalmente benignos e acessíveis (ZHANG et al., 2019).

Desta maneira, a utilização da casca de ovo, resíduos da avicultura visando a obtenção de CaCO_3 vem sendo caracterizado como uma alternativa em potencial na

funcionalização das membranas poliméricas dando a elas características catalíticas, adsorptivas e *antifouling* além de ser uma destinação mais ecologicamente correta de tais coprodutos (DEĞERMENCI et al., 2019; MENG; DENG, 2017; NASROLLAHZADEH; SAJADI; HATAMIFARD, 2016; SENTHIL et al., 2019; YANG et al., 2020; ZHANG et al., 2019).

3.4 SEPARAÇÃO DE PROTEÍNAS

Atualmente, no Brasil e no mundo, é imprescindível a necessidade da separação eficiente de biomoléculas, principalmente proteínas, as quais são extremamente valiosas nas indústrias de alimentos, biotecnologia e farmacêutica (GHOSH; CUI, 2000; JANSON, 2011; KE et al., 2013; LEVITSKY et al., 2016; MODI; BELLARE, 2019; PABBY; RIZVI; SASTRE, 2009; VAN REIS; ZYDNEY, 2007). As proteínas são as moléculas orgânicas mais abundantes nas células, constituindo 50% ou mais de seu peso seco, sendo encontradas em todas as partes das células, uma vez que são fundamentais sob todos os aspectos da estrutura e função celular. Existem muitos tipos de proteínas, sendo cada uma destinada a uma função biológica (CESAR, 2005).

Desta forma, o processo de separação e purificação de bioprodutos, chamado também de *dowstream processing* é um segmento muito importante na indústria biotecnológica, representando 80 a 90% do custo de produção. Portanto, o desenvolvimento de um processo eficiente e de baixo custo é de extrema importância (BELTER et al., 1988). Assim sendo, muitas técnicas têm sido utilizadas para recuperação e purificação de proteínas e enzimas de origem animal, vegetal ou microbiana. Técnicas mais antigas como a precipitação, extração com solventes e filtração geralmente tem alto poder de concentração e baixa purificação e técnicas mais modernas como a cromatografia de afinidade, troca iônica ou gel-filtração, eletroforese, extração em duas fases aquosas e extração com micela reversa recuperam e purificam as proteínas, muitas vezes até a homogeneidade (CASEY et al., 2011; CESAR, 2005; KE et al., 2013; MAHMOUDI et al., 2011; RASMUSSEN et al., 2010). No entanto, as técnicas citadas possuem algumas limitações, como por exemplo, a cromatografia ou eletroforese necessita da diluição do produto, possui dificuldade com soluções altamente viscosas e portanto causa o aumento de escala no processo e também no custo da instrumentação (BHADOURIA et al., 2014).

Assim sendo, a utilização dos processos de separação por membranas para a recuperação e purificação de proteínas apresenta-se como uma alternativa comercialmente atrativa por suas características técnicas e econômicas.

Muitos trabalhos utilizam o processo de separação por membranas para separar, concentrar e purificar proteínas. Singh et al., (2021) fabricaram membranas de ultrafiltração com o polímero polissulfona modificadas com nanotubos de carbono à base de cinzas volantes (CNTs) para a separação de proteínas. Os resultados obtidos pelos autores demonstraram um aumento na hidrofiliabilidade da membrana e, portanto, uma melhoria na capacidade anti-incrustante com taxa de recuperação de fluxo de 91,99% e na rejeição da proteína albumina de soro bovino de 84,11%. Também com o intuito de separação de proteínas, Fan et al., (2022) fabricaram membranas de PVDF-g-PMAA modificadas com nanobastões de MnO₂ através da reação redox hidrotérmica de solução aquosa de KMnO₄ com diferentes concentrações. Os autores observaram um aumento na hidrofiliabilidade e na capacidade anti-incrustante das membranas modificadas quando comparadas à membrana padrão. Esses mesmos autores também verificaram uma separação eficaz de BSA e da proteína lisozima, o que forneceu uma aplicação potencial no campo da biologia, alimentos e outros campos industriais para o requisito de separação e purificação.

As águas residuais das indústrias alimentícias de produção de amido contêm proteínas de batata de alta concentração que têm grande potencial nas áreas de alimentos e cuidados com a saúde, ou seja, um resíduo de alto valor agregado. Assim sendo Li et al., (2020b) propuseram um sistema integrado de membrana de fibra oca, ultrafiltração e nanofiltração com o intuito de recuperar e purificar a proteína de batata da água residual do amido de batata. Os testes de rejeição demonstraram que 85,62% de proteínas de batata com alto peso molecular na água residual de amido de batata podem ser retidas pela membrana de ultrafiltração e 92,1% foram rejeitadas pela membrana de nanofiltração, sendo assim a proteína foi purificada. Os mesmos autores, também observaram que ambas as membranas analisadas sofreram incrustação e que após lavagem física e limpeza química, o fluxo de água das membranas de ultrafiltração e nanofiltração pode ser efetivamente recuperado com taxas de 93,5 e 84,7%, respectivamente. Assim sendo, os autores concluíram que o processo integrado de membrana de separação de fibra oca, ultrafiltração e

nanofiltração provou ser uma técnica promissora de recuperação de proteína de batata de alta pureza a partir de água residual de amido de batata.

3.4.1 Albumina do ovo

A albumina de ovo é a proteína predominante na clara de ovo (54%), sendo classificada como uma fosfoglicoproteína por possuir carboidratos e fosfatos ligados ao polipeptídeo. A albumina do ovo existe sob três formas, as quais diferem entre si de acordo com o número de grupos fosfatos ligados à sua cadeia polipeptídica, sendo classificadas como A1 (dois grupos fosfatos), A2 (um grupo fosfato) ou A3 (sem grupos fosfatos) (ALLEONI, 2006; BHATTACHARYA; MUKHOPADHYAY, 2012). Possui arranjo tridimensional formado por nove α -hélices, três β -folhas e é constituída por 385 resíduos de aminoácidos, que lhes confere um peso molecular de 45 KDa, dentre eles estão os resíduos aromáticos (Trp, Tyr e Phe) responsáveis pela fluorescência intrínseca da proteína (LYRA, 2017). A Figura 11 apresenta a estrutura da ovoalbumina com ênfase nos resíduos de triptofano.

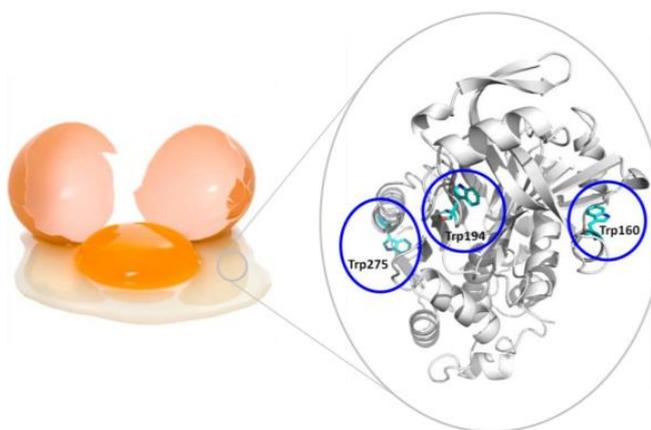


Figura 11 - Estrutura tridimensional da albumina do ovo, com ênfase para os três resíduos de triptofano.

Fonte: Dantas et al., (2017)

Em sua estrutura, a albumina de ovo possui uma glicina acetilada no terminal N e uma prolina no terminal carboxílico. Contém uma única cadeia lateral de carboidrato formada de D-manose (2%) e N-acetilglicosamina (1,2%) (FENNEMA,1993; SGARBIERI, 1996). Além de uma ponte dissulfeto e quatro grupos sulfidrilas livres, que só reagem após a desnaturação da proteína, o que indica que, na forma nativa, os grupos sulfidrilas estão protegidos em regiões hidrofóbicas da proteína. Assim sendo, cerca de 50% dos aminoácidos da albumina são hidrofóbicos

(FENNEMA,1993; SGARBIERI, 1996). A albumina em solução é facilmente desnaturada por exposição de sua superfície (por exemplo agitação) e é relativamente estável ao tratamento térmico (FENNEMA, 2000; SGARBIERI, 1996; STADELMAN; COTTERILL, 1995).

Devido às suas excelentes propriedades funcionais, como emulsificação, gelificação e formação de espumas (MINE, 2007), a albumina de ovo tem uma grande relevância industrial e é bastante utilizada no processamento de diversos tipos de alimentos. Além disso, há mais de 60 anos a ovoalbumina, devido ao custo-benefício do ovo de galinha, vem sendo utilizada na produção de vacinas, como por exemplo nas vacinas contra o vírus influenza, febre amarela e tríplice viral (sarampo, caxumba e rubéola) (CAUBET; WANG, 2011; CHUNG, 2014; ULMER; VALLEY; RAPPUOLI, 2006).

3.4.2 Colágeno tipo II

O colágeno é a proteína estrutural mais importante no corpo animal, compreendendo aproximadamente 30% da proteína total. Foram identificados pelo menos 29 tipos diferentes de colágenos, que variam em sua sequência e composição de aminoácidos e podem ser encontrados em tecidos conjuntivos ao longo do corpo, tais como ossos, tendões, cartilagem, veias, pele, dentes, bem como nos músculos. Com base em sua localização e funções no corpo, os colágenos podem ser categorizados em três grupos: estriado (fibroso), não fibroso (formador de rede), microfibrilar (filamentoso) e associado às fibrilas (DAMORADAN et al., 2010; DEMAN, 1999; GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011; LIU et al., 2012). A principal função do colágeno é contribuir com a integridade estrutural da matriz extracelular ou ajudar a fixar células na matriz. O colágeno apresenta propriedades mecânicas singulares, e é quimicamente inerte (AKRAM; ZHANG, 2020; SILVA; PENNA, 2012).

O colágeno é composto por cadeias peptídicas dos aminoácidos glicina, prolina, lisina, hidroxilisina, hidroxiprolina e alanina. Essas cadeias são organizadas de forma paralela a um eixo, formando as fibras de colágeno, que proporcionam resistência e elasticidade à formação estrutural presente. Essa estrutura proteica justifica as propriedades físicas e biológicas dos colágenos: rigidez, solidez e estabilidade (ADRIAENSSENS, 2015; CAMPBELL, 2000; DAMODARAN et al, 2010; LINDEN et al, 2000; SILVA; PENNA, 2012). Sendo assim, aminoácidos como a glicina

e a prolina são essenciais para a estabilidade e a regeneração das cartilagens (WALRAND et al., 2008).

Nas células, os colágenos são sintetizados como procolágenos que são formados por três cadeias diferentes de polipeptídeos (Figura 12) com sequência de aminoácidos que podem variar entre uma unidade tripeptídica, glicina-X-prolina ou glicina-X-hidroxirolina, onde o X pode ser qualquer um dos 20 aminoácidos-padrão. Essas cadeias se entrelaçam em formato helicoidal formando uma molécula linear com 280 nm de comprimento, 1,4 a 1,5 mm de largura e massa molecular de 300.000-360.000 Da que são estabilizadas por pontes de hidrogênio e por ligações intermoleculares (DEMAN, 1999; SILVA; PENNA, 2012).

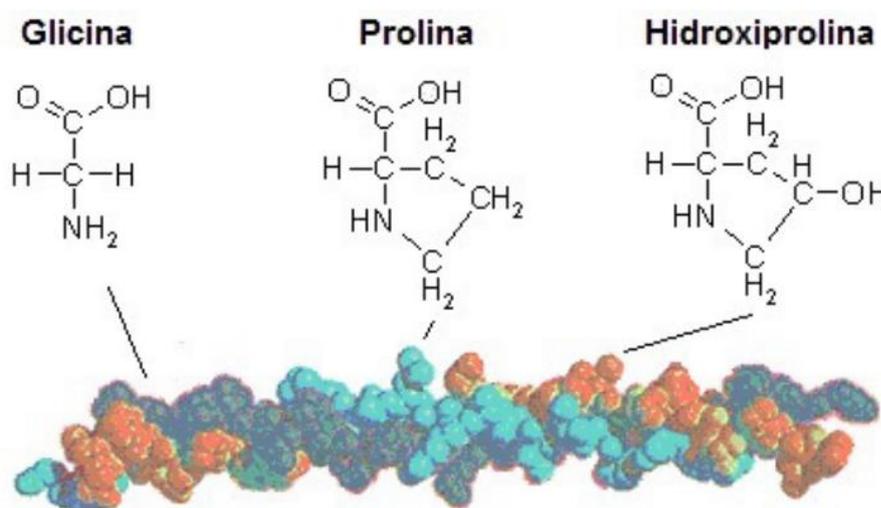


Figura 12 - Cadeia dos polipeptídeos Glicina, Prolina e Hidroxiprolina para o processo de formação, organização e estrutura de colágeno.

Fonte: Adaptado de Silva; Penna, (2012)

O colágeno tipo II é o principal componente da matriz extracelular da cartilagem articular e constitui 90-95% do conteúdo total de proteína na cartilagem. Este tipo de colágeno é formado por meio da ligação entre a formação de fibras de colágeno e alguma ligação de proteoglicanos, principalmente distribuídos na cartilagem, vítreo, núcleo, córnea embrionária, membrana nervosa retinal e outros tecidos (GELSE; POSCHL; AIGNER, 2003; JEEVITHAN et al., 2015; ZHU et al., 2020). Além disso, o colágeno do tipo II possui diversas aplicações nas indústrias alimentícia, cosmética, biomédica e farmacêutica (SILVA et al., 2014; ZHU et al., 2020).

Recentemente, a demanda por colágeno tipo II está aumentando gradativamente, e muitas pesquisas têm se concentrado na utilização do colágeno para tratamento de doenças autoimunes (CHEN et al., 2012; JEEVITHAN et al., 2015;

POOLE, 2005). Como um dos principais componentes da matriz da cartilagem, o colágeno tipo II pode promover a diferenciação dos condrócitos e melhorar a saúde óssea, especialmente para a artrite reumatóide (BAKILAN et al., 2016; CHEN et al., 2012; GARCIA et al., 1999; JEEVITHAN et al., 2015; ZHAO et al., 2011; ZHU et al., 2020). Além disso, as mutações nos genes do colágeno tipo II em humanos está associada a um conjunto diversificado de fenótipos que afetam o desenvolvimento da cartilagem e do osso, incluindo muitas condrodisplasias (CHEN et al., 2012).

A obtenção do colágeno tipo II é geralmente pelo isolamento das cartilagens de animais terrestres, como suínos e bovinos. No Brasil, a maior parte do colágeno é proveniente dos subprodutos da indústria de carne, em função da elevada produção brasileira de carne para exportação (SILVA; PENNA, 2012; ZHU et al., 2020). No entanto, estudos mostram que o colágeno obtido em meios aquáticos exhibe propriedades significativas, como baixa antigenicidade, hipoalergênico, baixa desnaturação térmica e boa biocompatibilidade, etc. (SUBHAN et al., 2017; ZHU et al., 2020).

3.4.3 Colágeno hidrolisado

O colágeno hidrolisado possui propriedades muito diferentes daquelas do colágeno nativo, ou seja, após a desnaturação (40°C), as cadeias são separadas e a estrutura da hélice tripla do colágeno nativo muda para uma forma de espiral aleatória devido à dissociação das ligações de hidrogênio quando o colágeno sofre hidrólise. A hidrólise do colágeno (Figura 13) pode ocorrer a partir da ação de enzimas proteolíticas (alcalase, papaína, pepsina e outras) ou pelo uso de produtos químicos em meio ácido (CHI et al., 2014; HONG et al., 2017; LIN et al., 2010; ONUH et al., 2014) (ácido acético, ácido clorídrico e ácido fosfórico) ou alcalino (LEÓN-LÓPEZ et al., 2019; ONUH et al., 2014). No entanto, esses dois tipos de extração são fortemente corrosivos e produzem uma alta concentração de sal no produto final após a neutralização (HONG et al., 2019). Deste modo, métodos alternativos de extração estão sendo pesquisados, e consistem em tratamento térmico (ELAVARASAN et al., 2016) ou aplicação de alta temperatura e pressão à proteína (JO et al., 2015; POWELL; BOWRA; COOPER, 2017). A Figura 13 ilustra a obtenção do colágeno hidrolisado.

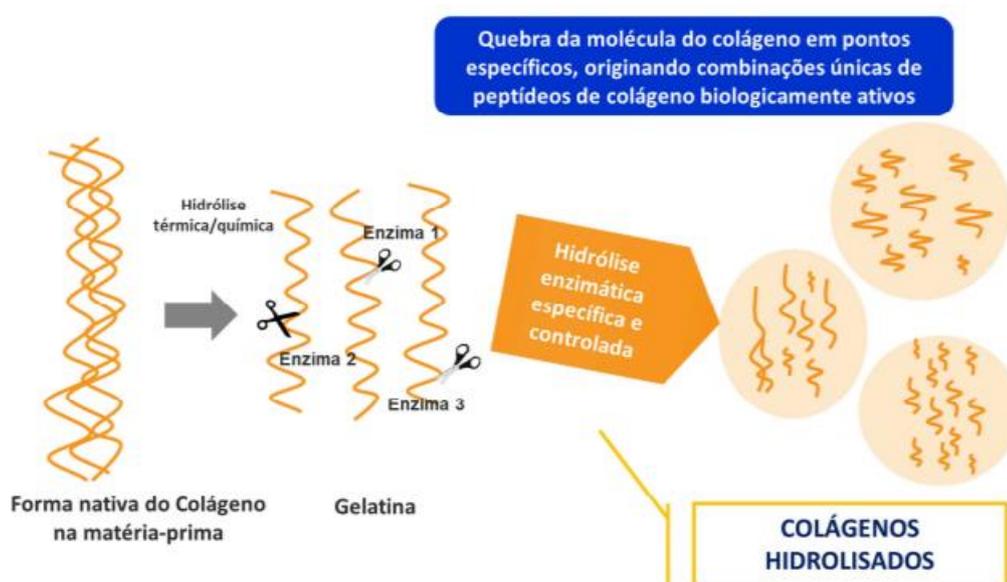


Figura 13 - Obtenção do colágeno hidrolisado a partir da desnaturação e hidrólise do colágeno.

Fonte: Zague, (2015).

O peso molecular dos peptídeos de colágeno obtidos a partir da hidrólise é muito baixo (3-6 KDa) (CHEUNG; LI-CHAN, 2017; HONG et al., 2017; KETNAWA et al., 2017; THUANTHONG et al., 2017). A hidrólise enzimática afeta não apenas o tamanho dos peptídeos, mas também as propriedades físico-químicas e biológicas (LI et al., 2013; ZHANG et al., 2017). Desta forma, a solubilidade, atividade funcional (antioxidante, antimicrobiana) e maior biodisponibilidade da proteína estão relacionadas ao tipo e grau de hidrólise, bem como ao tipo de enzima usada no processo (BARZIDEH et al., 2014; BILEK; BAYRAM, 2015; MASUDA et al., 2007; OFFENGENDEN; CHAKRABARTI; WU, 2018). Essas propriedades estão relacionadas principalmente com o peso molecular, que faz com que o colágeno hidrolisado atue como um doador de elétrons para produzir produtos mais estáveis que reagem com os radicais livres (WANG et al., 2018b, 2018c).

A viscosidade e o ponto isoelétrico são propriedades que mudam do colágeno nativo para o colágeno hidrolisado. No colágeno nativo, a viscosidade apresenta valores mais altos, devido à repulsão eletrostática mais forte entre as cadeias moleculares, enquanto que no colágeno hidrolisado, devido ao baixo peso molecular dos segmentos de pequena cadeia, a viscosidade é muito baixa (PAN; CHEN; SUNG, 2018). Em razão do colágeno nativo ser uma macromolécula anfotérica, seu ponto isoelétrico possui valor entre 7 e 8, no entanto com o processo de hidrólise, esse valor

sofre uma diminuição ficando entre 3,7 e 5,7. Novamente, essa mudança dependerá das sequências de aminoácidos e da distribuição dos resíduos de aminoácidos de acordo com o tipo ou tempo de hidrólise (ABDOLLAHI et al., 2018; CHEN et al., 2016; KEZWON et al., 2015; ZHANG et al., 2006).

O colágeno hidrolisado apresenta muitas vantagens sob o colágeno nativo para aplicação em diferentes indústrias, como por exemplo, maior carga terapêutica, custo-benefício e não requer procedimento de extração em várias etapas, são altamente digeríveis e são facilmente absorvidos e distribuídos no corpo humano (RAMADASS et al., 2014; SIBILLA et al., 2015). Além disso, apresenta menor viscosidade em solução aquosa, odor neutro, incolor, transparência, emulsificação e estabilização, formação de espuma, formação de filme, molhabilidade, solubilidade, dispersibilidade, compressibilidade do pó, substância carreadora e baixa alergenicidade (DENIS et al., 2008; ZHANG et al., 2006).

Dentre as diversas aplicações nas quais o colágeno hidrolisado pode ser utilizado, estão: suplementos alimentares funcionais, pois apresentam atividade antioxidante e antimicrobiana (GÓMEZ-GUILLÉN et al., 2011; NAJAFIAN; BABJI, 2012; SANTANA et al., 2011), medicamentos usados para gerenciar e melhorar a saúde (PEI et al., 2010) e na ciência alimentar para minimizar ou prevenir danos nas células e tecidos durante o armazenamento em freezer, e portanto, é uma opção para uso em alimentos que requerem armazenamento em baixa temperatura (WANG et al., 2018b).

3.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de separação por membranas é uma alternativa promissora para a concentração/purificação/separação de proteínas que são extremamente valiosas para o setor da bioquímica, bioorgânica e biomédica. Além disso, o processo de separação e purificação de bioprodutos é um segmento muito importante na indústria biotecnológica, representando 80 a 90% do custo de produção. Portanto, o desenvolvimento de um processo eficiente e de baixo custo é de extrema importância. Assim sendo, a tecnologia de separação por membranas se enquadra nos conceitos dos processos produtivos sustentáveis pois a tecnologia demanda pouca energia, apresenta capacidade de reutilização por vários ciclos e não promove a geração de poluentes secundários.

No entanto, a formação do *fouling* na superfície ou nos poros da membrana causa a redução da seletividade e do fluxo permeado, e, conseqüentemente, a diminuição do tempo de vida útil da membrana. Por isso, é de suma importância buscar alternativas que diminuam o *fouling* e melhore a eficiência do processo. Assim sendo, a funcionalização de membranas com compósitos vem sendo estudada como uma possibilidade para aumentar a capacidade anti-incrustante. Para isso, a utilização de resíduos sólidos, na fabricação do compósito é de grande valia, pois além de agregar valor ao resíduo, torna-se uma alternativa promissora e sustentável com minimização da poluição do meio ambiente.

A vista disso, verifica-se que é imprescindível melhorar a capacidade anti-incrustante da membrana e tornar o processo mais sustentável. Para isso, o presente estudo visa a síntese de um compósito utilizando o resíduo sólido da casca de ovo de galinha *in natura* com óxido de zinco e níquel, a fim de utilizá-lo para a funcionalização da membrana tanto na dispersão polimérica quanto na superfície, visando obter resultados satisfatórios de *fouling* e rejeição de proteínas de diferentes tamanhos moleculares.

Verificou-se durante a revisão bibliográfica que muitos autores já utilizam a casca do ovo de galinha para o desenvolvimento de materiais, objetivando resolver o problema de descarte e agregar valor a esse resíduo sólido. Porém, poucos são os trabalhos que estudam a utilização desse resíduo na fabricação de membranas poliméricas funcionalizadas. Ainda, os trabalhos encontrados que utilizam a casca de ovo, removem a membrana interna da casca, pois esta é rica em matéria orgânica. Ressalta-se que o compósito sintetizado neste trabalho, utiliza a casca de ovo de forma *in natura*, sem descartar nenhuma parte. Outra lacuna do conhecimento científico, e que será abordada neste trabalho, é a comparação do tipo de funcionalização realizada, a qual é realizada na dispersão polimérica e na superfície do filme líquido. Na literatura, as publicações encontradas referem-se à apenas um tipo de funcionalização e não realizam a comparação com outros métodos. Para finalizar, outro diferencial deste trabalho é a possibilidade de empregar as membranas funcionalizadas na separação de proteínas, principalmente do colágeno hidrolisado e o colágeno tipo II que possuem alto valor agregado e são de grande valia principalmente na área farmacêutica. Assim, o desenvolvimento desse trabalho é de suma importância para a área da Engenharia, pois alia a síntese de um material utilizando um resíduo agroindustrial a um processo de separação utilizando

membranas, visando a aplicação no fracionamento de proteínas consumidas comercialmente.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Na preparação do compósito foram utilizados nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ambos da marca Dinâmica, hidróxido de sódio P.A. da marca synth e cascas de ovos de galinha (COG) comercial.

Na fabricação das membranas foi utilizado como polímero a polissulfona (PSU) de 77 a 83 kDa – UDEL P-3500 LCD MB7 da Solvay® e o solvente N, N Dimetilformamida (DMF) da NEON para solubilização. Um suporte de poliéster-polipropileno foi utilizado para espalhamento do filme líquido.

Soluções proteicas de albumina do ovo (45 KDa), colágeno hidrolisado (25 KDa) e colágeno tipo II (300 KDa) foram obtidas em centros comerciais farmacêuticos e utilizadas como solução de alimentação nos ensaios de filtração.

4.2 PREPARAÇÃO DA CASCA DE OVO (COG)

As cascas de ovos de galinha (COG) *in natura* foram inicialmente lavadas com água destilada à temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) para a remoção de impurezas e matéria orgânica aderida à casca. Em seguida, as COG foram secas em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 5 h, trituradas em liquidificador doméstico e em moinho até obtenção de um pó fino. O pó de COG foi submetido à classificação granulométrica através de peneiras da série Tyler na faixa entre 140 e 250 mesh.

4.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO NI-ZNO/COG

O compósito Ni-ZnO/COG foi sintetizado a partir do método soloquímico adaptado de Gusatti et al., (2015) e Costa et al., (2020). Foi preparada uma solução precursora de 250 mL de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, à qual adicionou-se nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a fim de se obter 0,1% (% mássica) de níquel em relação à 99,9% de óxido de zinco (SOLUÇÃO A). Em 250 mL de solução de NaOH (1 mol L^{-1}), adicionou-se a casca de ovo de galinha

(COG) (tamanho <250nm) em quantidade para se ter a proporção mássica de 1:1 em relação ao Ni-ZnO (COG:Ni+ZnO) (DISPERSÃO B).

A SOLUÇÃO A foi gotejada na DISPERSÃO B durante 1h sob agitação e aquecimento ($70\pm 3^\circ\text{C}$) em uma manta aquecedora, e em seguida, o meio de síntese foi mantido sob as mesmas condições de temperatura e agitação por mais 2 h. Após este período, o meio de síntese foi deixado em repouso por 30 min para a decantação do compósito, retirou-se o sobrenadante e realizou-se a lavagem do compósito com 500 mL de água destilada. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes até se obter o pH do sobrenadante neutro. Então, o compósito foi seco em estufa convectiva a 70°C por 20 h. A Figura 14 apresenta um esquema da síntese do compósito.

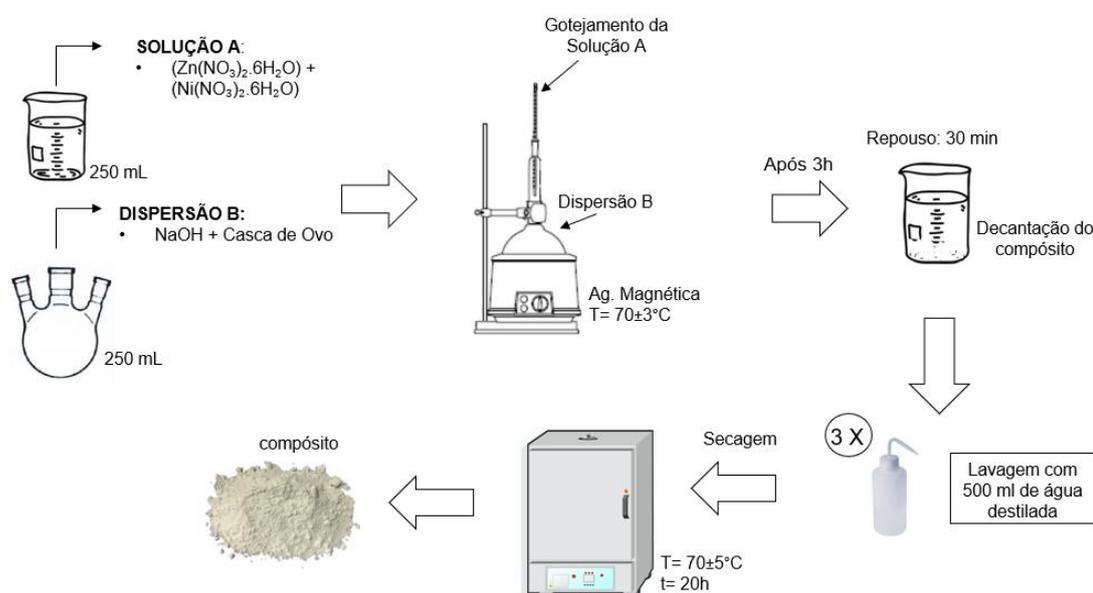


Figura 14 - Representação esquemática da síntese do compósito.

Fonte: Autoria Própria (2022)

4.4 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

4.4.1 Membrana sem funcionalização

A metodologia de fabricação das membranas utilizada foi modificada de Szymanski et al., (2020) e está apresentada na Figura 15. Uma solução polimérica composta de 15% (m/m) de polissulfona (PSU) e 50 mL de N, N Dimetilformamida (DMF) foi colocada em erlenmeyer vedado com gaze e mantida sob agitação magnética de 100 rpm a 70°C durante 2h. Posteriormente, a solução polimérica foi vertida sobre o suporte de poliéster-prolipileno fixado em uma placa de vidro com

fios de nylon de espessura 50 mm nas laterais, delimitando a espessura do filme líquido polimérico. O espalhamento da solução foi realizado com bastão de vidro até formar um filme líquido polimérico uniforme.

Para formar a membrana sólida, utilizou-se a técnica de inversão de fases, induzida por meio da coagulação em banho de não-solvente, neste caso, água destilada. Deste modo, o filme polimérico foi imerso em um banho composto de água destilada à 10°C durante 4 h até ocorrer a transferência de massa devido à difusão do solvente (DMF) para o banho de não-solvente e do não-solvente para a dispersão. A membrana polimérica foi seca em estufa a 70 °C por 12h.

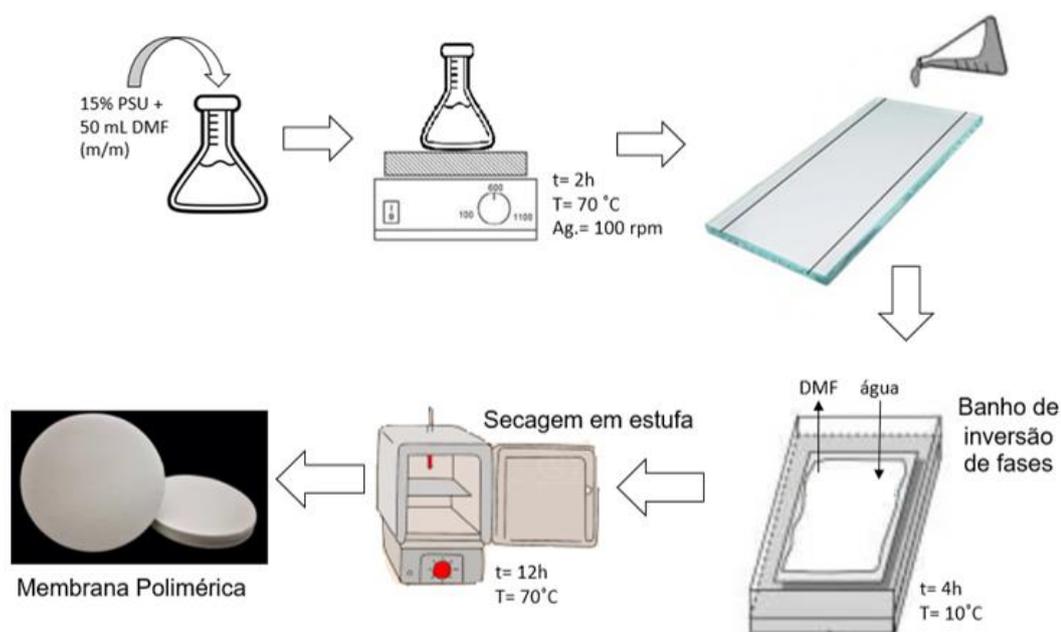


Figura 15 - Metodologia de fabricação da membrana polimérica.

Fonte: Autoria Própria (2022)

4.4.2 Membranas preparadas com diferentes tipos de funcionalização e variação no teor de compósito

Com o intuito de avaliar o tipo de funcionalização, inicialmente (Testes Preliminares) foram fabricadas membranas poliméricas modificadas na superfície (ME_P) e dispersão polimérica (MI_P), mantendo o teor de compósito Ni-ZnO/COG constante.

Nas membranas funcionalizadas na superfície (ME_P), após a solução polimérica ser homogeneizada e espalhada sobre o suporte, utilizou-se uma peneira

(140 mesh - série Tyler) para o espalhamento do compósito Ni-ZnO/COG, de forma homogênea, na superfície do filme líquido polimérico. Em seguida, o filme contendo o Ni-ZnO/COG na superfície foi submetido à inversão de fases. Enquanto nas membranas funcionalizadas na dispersão polimérica (MI_P), o compósito Ni-ZnO/COG foi adicionado diretamente na dispersão polimérica já dissolvida e permaneceu sob agitação por mais 30 min. Em seguida, a solução foi espalhada e submetida à inversão de fases. A composição das membranas funcionalizadas com mesmo teor de compósito está demonstrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Testes Preliminares: composição (m/m) polimérica das membranas funcionalizadas na superfície e dispersão polimérica, mantendo teor de compósito constante.

Membrana	PSU (%)	Ni-ZnO/COG (%)	DMF (%)	Tipo de Funcionalização
ME _P	15	1	84	Superfície
MI _P	15	1	84	Dispersão Polimérica

A partir dos resultados obtidos com os Testes Preliminares, e com o intuito de agora avaliar a influência da variação do teor de compósito no tipo de funcionalização, optou-se por fabricar novas membranas funcionalizadas na superfície e dispersão polimérica com diferentes teores de compósito. A composição polimérica das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósitos está apresentada na Tabela 4

Tabela 4 – Composição (m/m) das membranas poliméricas funcionalizadas com diferentes teores de compósito Ni-ZnO/COG e controle.

Membrana	PSU (%)	Ni-ZnO/COG (%)	DMF (%)	Tipo de funcionalização
M 0%	15	-	85	-
ME 1%	15	1	84	Superfície
ME 2,5%	15	2,5	82,5	Superfície
MI 1%	15	1	84	Dispersão Polimérica
MI 2,5%	15	2,5	82,5	Dispersão Polimérica

4.5 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PROTEICAS

As soluções proteicas de albumina de ovo, colágeno hidrolisado e colágeno tipo II foram preparadas em meio aquoso e utilizadas imediatamente após o preparo a fim de evitar degradação. Na Tabela 5 estão apresentadas as características das proteínas e quais membranas foram utilizadas nos testes com filtração de proteínas.

Tabela 5 – Descrição das proteínas utilizadas na filtração com as membranas funcionalizadas e controle.

	Membranas	Proteína*	Massa Molar (g mol⁻¹)	Conc. (g L⁻¹)
TESTES PRELIMINARES	ME _p e MI _p	Colágeno Hidrolisado	25.000	0,1
		Albumina do ovo	45.000	0,1
		Colágeno tipo II	300.000	0,1
		MEMBRANAS COM DIFERENTES TEORES DE COMPÓSITO	M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%	Colágeno tipo II

* comprimento de máxima absorção de UV-Vis de 280 nm para todas as proteínas

4.6 TESTES PRELIMINARES

Os ensaios de filtração com água destilada e solução proteica empregando as membranas fabricadas nos Testes Preliminares (ME_p e MI_p) foram realizados utilizando o módulo experimental (Figura 16) de escala laboratorial com fluxo perpendicular à superfície da membrana (*dead-end*). O módulo é feito de aço inoxidável, com volume de 500 mL, e possui internamente uma placa metálica perfurada que serve como base para a membrana. Após a membrana (área de 0,0025 m²) ser inserida no módulo e o volume de fluido inserido na célula, faz-se o ajuste de pressão que pode ser gravitacional ou a partir de um cilindro de nitrogênio (pressão manométrica). A célula de filtração suporta pressões até 6 bar. Os fluxos realizados sob pressão gravitacional foram medidos com as pressões exercidas pela altura da

coluna de água. Desta forma, a pressão hidrostática foi calculada por meio da Equação (1)

$$P_h = \rho \cdot g \cdot h \quad \text{Equação 1}$$

em que: P_h é a pressão hidrostática dada em bar; ρ é a massa específica do fluido dada em kg m^{-3} e h é a altura da coluna de fluido dada em metros.

Amostras de permeado foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e realizada a pesagem das amostras em balança semi-analítica. O fluxo permeado foi determinado conforme Equação (2)

$$J = \frac{m_p}{A \times \Delta t} \quad \text{Equação 2}$$

em que: J é o fluxo de permeado ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$), m_p é a massa do permeado [kg], A é a área da membrana [m^2] e Δt é o intervalo de tempo de coleta do permeado [h].

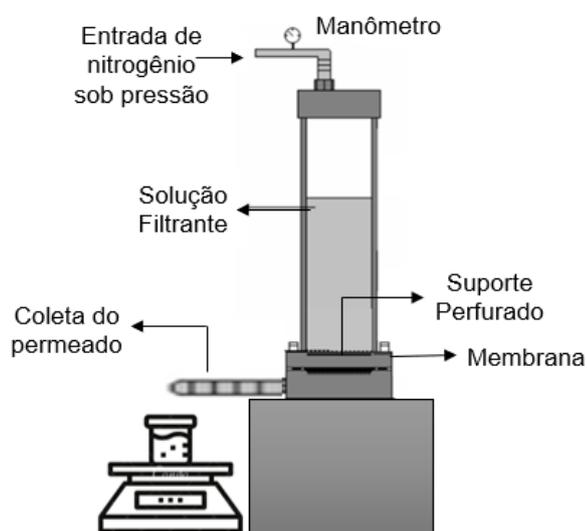


Figura 16 - Módulo experimental de filtração do tipo *dead-end*.
Fonte: Adaptado de Fiorentin (2009)

4.6.1 Compactação e determinação do fluxo permeado

As membranas funcionalizadas fabricadas nos Testes Preliminares (ME_p e MI_p) foram compactadas com água destilada na pressão hidrostática de 0,025 bar e à temperatura ambiente de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por um tempo total de 18 horas não sequenciais (4 dias de compactação). Em todos os testes foi determinado o fluxo permeado conforme

Equação (2). Ressalta-se que quando as membranas não estavam sendo utilizadas, estas eram armazenadas em recipientes com água destilada a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$).

Após o tempo de compactação de 18 horas obteve-se o fluxo estabilizado, considerado como fluxo limpo (J_{w0}) das membranas e calculado conforme Equação (2). O valor de J_{w0} é a referência utilizada para verificar o restabelecimento do fluxo permeado após a limpeza das membranas.

4.6.2 Filtração e rejeição de soluções de proteínas

Os ensaios de fluxo de operação e rejeição de proteínas foram realizados por meio da passagem de soluções de proteínas durante 2 h nas membranas avaliadas. A pressão utilizada para a passagem das proteínas nas membranas durante os Testes Preliminares foi de 1 bar.

O fluxo permeado com proteína, denominado por J_p , foi calculado conforme Equação (2). A rejeição de proteínas, foi determinada com amostras coletadas em intervalos de tempo (cinética) e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 280 nm. O coeficiente de rejeição (R%) foi calculado conforme Equação (3)

$$R(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

em que: C_f é a concentração da solução na alimentação e C_p é a concentração no permeado obtida por leitura das amostras no espectrofotômetro UV-Vis.

4.6.3 Limpeza e recuperação do fluxo das membranas poliméricas

A limpeza das membranas ME_p e MI_p empregando o método A foi realizada no módulo de filtração (Figura 16), por meio da passagem de água destilada no lado inverso da membrana (retrolavagem) por 30 minutos na pressão manométrica de 1 bar. Salienta-se que durante a retrolavagem não ocorreu medição do fluxo permeado.

Após a limpeza, as membranas foram colocadas na sua posição original dentro da célula de filtração e iniciou-se a etapa de verificação do restabelecimento do fluxo permeado com água destilada. Nos testes preliminares, foi permeada água destilada através das membranas até a estabilização do fluxo. Por fim, o fluxo permeado foi

determinado, denominado por J_{wn} , conforme Equação (2). O valor estabilizado do J_{wn} foi comparado ao valor obtido do J_{w0} . O teste de restabelecimento foi realizado nas mesmas condições operacionais que o J_{w0} .

A partir dos dados obtidos de J_{wn} calculou-se a recuperação do fluxo da membrana (%FRR) por meio da Equação (4)

$$FRR (\%) = \frac{J_{wn}}{J_{w0}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

em que: J_{wn} é o fluxo com água destilada após a passagem de proteína e limpeza das membranas ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$) e J_{w0} é o fluxo inicial da membrana com água destilada ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

4.6.4 Fouling

O *fouling* total (% F_t) das membranas poliméricas foi estimado pela soma do *fouling* reversível (% F_{rev}) e irreversível (% F_{irrev}), de acordo com as Equações (5), (6) e (7)

$$F_t (\%) = F_{irrev} (\%) + F_{rev} (\%) \quad \text{Equação 5}$$

$$F_{irrev} (\%) = \frac{J_{w0} - J_{wn}}{J_{w0}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

$$F_{rev} (\%) = \frac{J_{wn} - J_p}{J_{w0}} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

em que: J_{w0} é o é o fluxo inicial da membrana com água destilada ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$), J_p é fluxo com a passagem de proteína e J_{wn} é o fluxo com água destilada após a passagem de proteína e limpeza das membranas ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

4.7 MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS COM DIFERENTES TEORES DE NI-ZNO/COG

4.7.1 Caracterizações dos materiais, do compósito e das membranas funcionalizadas

As membranas poliméricas funcionalizadas e o compósito foram submetidos a caracterizações térmicas, superficiais, físico-químicas, estruturais e morfológicas.

Essas análises foram realizadas na Central Analítica Multiusuário (CAM) da UNIOSTE - Campus de Toledo.

O compósito sintetizado Ni-ZnO/COG, os materiais Ni-ZnO e COG foram caracterizados por análises de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X (DRX), ponto de carga nula (pH_{pcz}), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), adsorção proteica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito (Tabela 4) foram caracterizadas em relação a parâmetros de filtração com água destilada, rejeição de solução aquosa de proteína e *fouling*. Além dos parâmetros de filtração citados, as membranas também foram caracterizadas por análise de TGA, DSC, DRX, propriedades mecânicas, ângulo de contato (CA), absorção de água (AA), porosidade (ϵ), pH_{pcz} , adsorção proteica, FTIR e MEV.

4.7.1.1 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas nos materiais COG e Ni-ZnO, no compósito Ni-ZnO/COG e nas membranas por meio do equipamento termogravimétrico PerkinElmer, modelo STA 6000, utilizando 8 ± 1 mg de amostra em cadinho de cerâmica aberto. A faixa de temperatura utilizada foi de 30 a 900 °C para os materiais e compósito e de 30 a 650 °C para as membranas funcionalizadas. A razão de aquecimento foi de 10 °C min^{-1} em atmosfera inerte (N_2) com vazão de 30 mL min^{-1} .

A quantidade de CaCO_3 na casca de ovo de galinha foi determinada pela perda de CO_2 a partir da curva de TG da casca de ovo in natura pela Equação (8)

$$\% \text{CaCO}_3 = \%m_{\text{CO}_2} \frac{MM_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CO}_2}} \quad \text{Equação 8}$$

em que: $\%m_{\text{CO}_2}$ é a perda de massa referente a liberação de CO_2 (%), MM_{CaCO_3} é a massa molar do CaCO_3 (g mol^{-1}) e MM_{CO_2} é a massa molar do CO_2 (g mol^{-1}).

4.7.1.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As curvas de DSC do COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG foram obtidas no equipamento da Shimadzu, modelo DSC 60. A análise desenvolveu-se em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} , $5 \pm 0,2$ mg da amostra foi colocada em

cadinho de alumínio (tampa fechada) e então submetida à temperatura de 30 até 900 °C para os materiais e compósito e de 30 a 650 °C para as membranas funcionalizada, ambas com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.7.1.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do COG, Ni-ZnO, Ni-ZnO/COG e das membranas funcionalizadas foram obtidos em um difratômetro Bruker D2 Phaser. Para a análise foi utilizada uma fonte de radiação de emissão de cobre (Cu-K α , 1,5418 Å, 40 kV e 30 mA) para um intervalo em 2 θ variando de 5° a 80° com uma taxa de 0,02°/s.

4.7.1.4 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração (RT), porcentagem de alongação na ruptura (ELO) e módulo de Young das membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5% foram determinados utilizando-se a máquina de ensaio universal portátil Biopdi com célula de carga de 10 kgf. A separação inicial das garras e a velocidade do probe foram de 50 mm e 15 mm min⁻¹, respectivamente. A análise foi realizada em triplicata.

4.7.1.5 Ângulo de contato

O ângulo de contato das membranas poliméricas preparadas foi determinado a partir do método da gota séssil, em que uma gota de 5 μ L de água destilada foi gotejada com uma seringa manual sobre a superfície da membrana (1 cm²). Com o auxílio de uma câmera digital (CAM-Micro - Tanteq 630) acoplada a um microscópio eletrônico, foram feitas imagens durante 1 min com intervalo de 1 s. O ângulo de contato ao final de 1 min foi determinado no software ImageJ. Este procedimento foi realizado em 5 regiões aleatórias de cada membrana polimérica.

4.7.1.6 Absorção de Água (AA)

A absorção de água das membranas poliméricas funcionalizadas e controle (sem inserção do compósito) foi determinada a partir da metodologia adaptada de Eren et al., (2015). Inicialmente, amostras de 3 cm² das membranas poliméricas foram recortadas, secas em estufa 50 \pm 5°C por 24 h e pesadas em balança analítica, para determinação da massa seca. Em seguida, essas amostras foram colocadas em erlenmeyer juntamente com 15 mL de água, mantendo-se em contato por 24 \pm 2°C. As

membranas úmidas foram retiradas do erlenmeyer, sendo o excesso de água eliminado com papel toalha. absorção de água (AA) pela diferença de massa seca e úmida, conforme Equação (9)

$$AA(\%) = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

em que: m_u é massa úmida da membrana polimérica (g) e m_s é massa seca da membrana polimérica (g).

4.7.1.7 Porosidade

A porosidade das membranas poliméricas foi obtida a partir da medição da espessura das membranas secas com um paquímetro analógico e da diferença de massa seca e úmida (teste de AA). Desta forma, pôde-se calcular o percentual de porosidade (ϵ) de cada membrana polimérica, conforme a Equação (10)

$$\epsilon(\%) = \frac{m_u - m_s}{\rho \delta A} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

em que: ρ é densidade da água ($T=25^\circ\text{C}$) (g cm^{-3}); δ é a espessura da membrana (cm) e A é a área da membrana (cm^2).

4.7.1.8 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A metodologia utilizada para a obtenção do pH_{pcz} das membranas poliméricas, do COG, do Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG foi adaptada de Coelho et al., (2014). Inicialmente, preparou-se uma solução de KCl 1 mol L^{-1} , na qual foi coletada 25 mL dessa solução e ajustou-se o pH inicial de 2 à 10 com soluções de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, pesou-se 0,025 g de material (COG, Ni-ZnO, Ni-ZnO/COG, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5% e M 0%) e adicionou-se na solução com pH ajustado. As soluções foram mantidas em contato com o material por 24 h sob agitação de 100 rpm e temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ em mesa agitadora orbital do tipo shaker. Por fim, mediu-se o pH final de cada solução e verificou-se a variação ocorrida e com isso pode-se plotar um gráfico da variação do pH (ΔpH) versus pH inicial e definir o ponto de carga zero quando a variação do pH for igual a zero.

4.7.1.9 Capacidade adsortiva dos materiais, do compósito e das membranas

Para a determinação da capacidade de adsorção proteica das membranas poliméricas, dos materiais e do compósito, pesou-se $0,025 \pm 0,001 \text{ g}$ das membranas,

dos materiais e do compósito previamente secos em estufa à $50\pm 5^\circ\text{C}$ por 2 h. Em seguida, as amostras a serem analisadas foram adicionadas em erlenmeyer contendo 25 mL de solução aquosa de colágeno tipo II ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e levadas para agitação por 3 h a 100 rpm e $25\pm 2^\circ\text{C}$. A leitura de absorvância das amostras inicial e final foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis da marca PerkinElmer no comprimento de onda de máxima absorção (280 nm) a fim de se determinar a variação da concentração proteica. Desta forma, a massa de proteína adsorvida em relação à massa seca da membrana, dos materiais e do compósito (q) foram calculadas com base na Equação (11)

$$q = \frac{(C_i - C)V}{m_s} \quad \text{Equação 11}$$

em que: C_i (g L^{-1}) e C (g L^{-1}) são as concentrações de Colágeno tipo II no início e ao longo do tempo, respectivamente, V (L) é o volume da solução e m_s (g) é a massa da membrana seca.

4.7.1.10 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho das amostras dos materiais, compósito e das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho modelo Spectrum 100 (Perkin Elmer). Um total de 16 varreduras foram realizadas na resolução de 4 cm^{-1} e as medições registradas no modo ATR na faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} para as membranas funcionalizadas e controle, e com pastilha de KBr (0,1%) na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} para a COG, o Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG. Salienta-se que a diferença de comprimento de onda entre compósitos e membranas, ocorreu devido à impossibilidade de se utilizar pastilha de KBr para as membranas.

4.7.1.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens microscópicas foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura MEV (TESTAN, modelo VEGA 3). Para a leitura, as amostras foram fixadas em fita de carbono e acondicionadas em *stubs* de alumínio e recobertas com 10 nm de ouro. As micrografias foram registradas na superfície, subcamada e secção transversal das membranas antes e após a passagem de colágeno tipo II.

4.7.2 Ensaios de permeação das membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG

4.7.2.1 Compactação das membranas funcionalizadas

A compactação das membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) foi realizada em módulo experimental (Figura 16) conforme metodologia descrita no item 4.6.1. Todas as membranas fabricadas foram compactadas com água destilada durante 18 h não sequenciais, sendo as funcionalizadas (ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%) em 5 dias, e a membrana controle (M 0%) em 2 dias.

4.7.2.2 Filtração e rejeição de colágeno tipo II

Os ensaios de fluxo e rejeição do colágeno tipo II foram realizados no módulo experimental (Figura 16) com a passagem da proteína através das membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) por 2 h na pressão hidrostática de 0,025 bar, conforme metodologia apresentada no Item 4.6.2.

4.7.2.3 Limpeza e recuperação do fluxo

A limpeza das membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) foi realizada no módulo de filtração (Figura 16) empregando os Métodos B e C. No Método B, realizou-se a passagem de água destilada por retrolavagem durante 15 min na pressão manométrica de 0,5 bar. Já no Método C, primeiramente deixou-se a membrana polimérica em contato com água na temperatura de 50°C durante 1 h e após, realizou-se a retrolavagem com água a 50°C por 15 min na pressão manométrica de 0,5 bar.

Após a limpeza, as membranas foram colocadas na sua posição original dentro da célula de filtração e iniciou-se a etapa de verificação do restabelecimento do fluxo permeado (J_{w_n}) com água destilada durante 3 h. A metodologia utilizada para reestabelecimento do fluxo foi conforme descrita no Item 4.6.3.

4.7.2.4 Estudo do desenvolvimento do fouling das membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG

O fouling das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) foi calculado conforme metodologia descrita no item 4.6.4 após a limpeza (Método B e C) e reestabelecimento do fluxo das membranas.

4.7.2.5 Avaliação da influência da concentração de colágeno tipo II nos parâmetros de filtração (fluxo permeado, rejeição, recuperação de fluxo e fouling)

A influência da concentração de colágeno tipo II na permeação e rejeição de proteína foi investigada na membrana que apresentou o melhor desempenho quanto ao fluxo permeado, rejeição, recuperação de fluxo e *fouling*. Assim sendo, foram realizados testes de permeação do colágeno tipo II nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g L⁻¹, sendo o fluxo e a rejeição determinados pelas Equações 2 e 3, respectivamente. Após a passagem de colágeno tipo II foi realizada a limpeza da membrana aplicando-se o método C descrito no Item 4.7.1.11 e realizado o cálculo de recuperação de fluxo e fouling utilizando as Equações 4, 5, 6 e 7 conforme descrito nos Itens 4.6.3 e 4.6.4, respectivamente.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 TESTES PRELIMINARES

5.1.1 Compactação com água destilada

As membranas funcionalizadas com 1% de Ni-ZnO/COG (ME_p e MI_p) foram inicialmente submetidas à compactação com água destilada até estabilização do fluxo permeado. A Figura 17 apresenta o comportamento do fluxo permeado nos 4 dias de filtração.

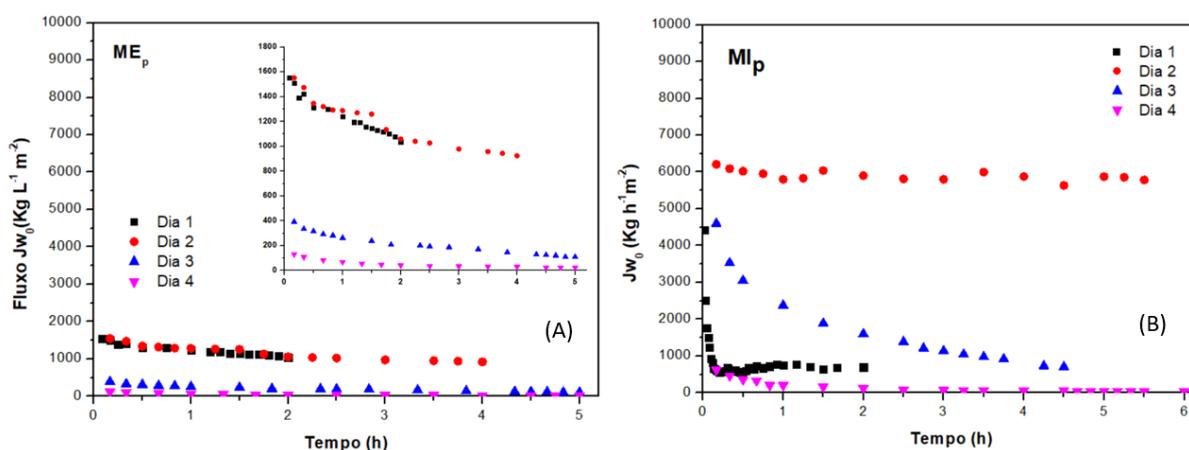


Figura 17- Compactação das membranas funcionalizadas na pressão de 0,025 bar
A) ME_p e B) MI_p .

Fonte: Autoria Própria (2022).

Observa-se que nos dias 1 e 2, o fluxo das membranas (ME_p e MI_p) (Figura 17A e 17B) apresentaram elevada oscilação, com pouca ou nenhuma taxa de compactação. Entretanto no Dia 3, após aproximadamente 11 h de filtração, começou a observar comportamento característico de estabilização da morfologia da membrana, com decaimento do fluxo e taxa de compactação de 84 e 62% para ME_p e MI_p , respectivamente. Assim, o fluxo permeado estabilizado após um total de 18 h de filtração, realizadas em 4 dias, foi de 42 $kg\ h^{-1}\ m^{-2}$ para MI_p e 24 $kg\ h^{-1}\ m^{-2}$ para ME_p , atingindo praticamente a compactação completa (98% para ME_p e 99% para MI_p). Assim sendo, o fluxo limpo estabilizado J_{w0} para a membrana funcionalizada na dispersão polimérica (MI_p) foi o dobro do apresentado pela membrana funcionalizada na superfície (ME_p). Este comportamento pode estar relacionado a uma maior

abertura dos poros internos da membrana MI_p ocasionada pela adição do compósito na solução polimérica com possível formação de macrovazios na subcamada.

O tempo necessário para compactação das membranas é um parâmetro que varia muito. Goetz et al., (2016) realizaram a compactação de membranas modificadas com nanocristais de quitina e acetato de celulose eletrofiado e necessitaram de 5 min de compactação a 0,5 bar. Zhou et al., (2016) fabricaram membranas de acetato de celulose modificadas com nanocristais de celulose e obtiveram estabilização do fluxo com apenas 30 min de passagem de água destilada. Singh et al., (2021) realizaram a compactação de membranas assimétricas de ultrafiltração modificadas com nanotubos de carbono à base de cinzas volantes e foi necessário 2 h a 2,4 bar. Entretanto, Fiorentin-Ferrari et al., (2021) fabricaram membranas de polissulfona e polietersulfona sem funcionalização em concentrações próximas às utilizadas neste trabalho, e necessitaram de apenas 1,2 h de compactação com água destilada.

Deste modo, o fluxo de água pura é considerado um fator chave de especificação para membranas, e como observado, o tempo de compactação citado por alguns autores, demonstram um tempo máximo de 2 horas para estabilização. Assim sendo, verifica-se nesse estudo que a inserção do material compósito Ni-ZnO/COG causou a desestabilização na estrutura da membrana, precisando de cerca de 18 h para a estabilização do fluxo.

5.1.2 Permeação e rejeição de soluções aquosas de proteínas

A fim de avaliar o fluxo e a rejeição das membranas funcionalizadas (MI_p e ME_p), realizou-se a filtração das soluções de albumina de ovo, colágeno hidrolisado e colágeno do tipo II ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), cujos resultados estão apresentados na Tabela 6. Observa-se que, para ambas as membranas fabricadas (MI_p e ME_p), houve um aumento do fluxo permeado com albumina do ovo, colágeno hidrolisado e colágeno tipo II em relação ao valor estabilizado apresentado com água destilada (J_{w0}). Isso ocorreu devido à diferença de pressão aplicada para os testes dos fluxos de passagem das proteínas (1 bar), já que na pressão de 0,025 bar as proteínas não permeavam, enquanto o J_{w0} foi obtido com 0,025 bar.

Tabela 6 - Dados de fluxo estabilizado e rejeição de proteína pelas membranas ME_p e MI_p.

Membrana	proteína	Massa Molar (g mol ⁻¹)	J _{w0} * (Kg h ⁻¹ m ⁻²)	J _p ** (Kg h ⁻¹ m ⁻²)	Rejeição (%)
ME _p	Colágeno Hidrolisado	25.000		48	10
	Albumina do ovo	45.000	24	42	21
	Colágeno tipo II	300.000		58	78
MI _p	Colágeno Hidrolisado	25.000		51	24
	Albumina do ovo	45.000	42	60	12
	Colágeno tipo II	300.000		85	69

* pressão de 0,25 bar, ** pressão de 1 bar.

Em relação ao fluxo permeado J_p, o colágeno tipo II obteve os maiores valores de fluxo estabilizado em ambas as membranas analisadas (Tabela 6). Este resultado pode indicar um menor desenvolvimento de *fouling* para esta proteína em relação às demais proteínas permeadas durante a filtração. Este comportamento pode estar associado ao tamanho molecular do colágeno tipo II que apresenta maior tamanho (300.000 g mol⁻¹) do que o colágeno hidrolisado e a albumina. Com tamanho de partícula maior, pode-se sugerir que não ocorreu o entupimento interno dos poros da subcamada da membrana, mas somente a deposição superficial das moléculas, o que não causaria uma redução considerável no fluxo, com predomínio de formação de *fouling* reversível (FIORENTIN-FERRARI et al., 2021).

Porém, para o colágeno hidrolisado (25.000 g mol⁻¹) e albumina do ovo (45.000 g mol⁻¹) de tamanho molecular menor, as partículas podem ter sido depositadas na parte interna da subcamada e na superfície da membrana, ocasionando a diminuição do fluxo permeado. Esta hipótese é confirmada quando se avalia o percentual de redução do fluxo com as proteínas, em que a albumina e colágeno hidrolisado apresentaram os maiores valores de declínio de fluxo. Neste caso, tem-se as condições ideais de desenvolvimento do *fouling* reversível e irreversível ocasionando a redução do fluxo (FIORENTIN-FERRARI et al., 2021; MULDER, 1996).

Em relação à rejeição das proteínas (Tabela 6), o tamanho molecular possui grande influência, tendo maior porcentagem de rejeição a proteína de maior tamanho molecular, colágeno tipo II ($300.000 \text{ g mol}^{-1}$), para ambas as membranas funcionalizadas. No entanto, comparando o tipo de funcionalização (ME_p e MI_p) verifica-se uma inversão entre as rejeições das moléculas de colágeno hidrolisado (linear) e albumina do ovo (globular). Este comportamento está relacionado ao tipo de deposição de compósito e à modificação estrutural ocasionada principalmente na subcamada por esta funcionalização, como por exemplo, formação de macrovazios que facilitariam a permeação principalmente de proteínas globulares, como é o caso da albumina de ovo.

De uma maneira geral, as membranas funcionalizadas ME_p e MI_p foram adequadas para a separação de proteínas com tamanho molecular acima de $300.000 \text{ g mol}^{-1}$. Assim, conclui-se que o tamanho dos poros das membranas funcionalizadas fabricadas se encontram na faixa de microfiltração ($0,1$ a $10 \text{ }\mu\text{m}$), podendo ser utilizadas para algumas aplicações de ultrafiltração quando uma baixa pressão for aplicada (TAMIME, 2013). Conseqüentemente ambas as membranas fabricadas podem ser aplicadas na remoção de bactérias, vírus, patógenos, filtração de partículas suspensas, proteínas (maiores que $300000 \text{ g mol}^{-1}$) e separação de emulsões (BAKER, 2004; FIELD et al., 2017; KANG HU AND JAMES M. DICKSON, 2015; MULDER, 1996).

5.1.3 Limpeza e fouling das membranas funcionalizadas

Os resultados obtidos para o método A de limpeza utilizado entre as filtrações das proteínas albumina do ovo, colágeno hidrolisado e do colágeno tipo II demonstram que o fluxo permeado após limpeza retornou próximo ao valor inicial J_{w0} . Assim sendo, os valores obtidos de recuperação de fluxo (J_{w1}) após a passagem das proteínas albumina do ovo, colágeno hidrolisado e colágeno tipo II foram altos para ambas as membranas fabricadas. No caso da passagem das proteínas colágeno hidrolisado e albumina do ovo, devido à maior porcentagem de fouling irreversível, após a limpeza os fluxos voltaram próximos ao valor de referência (J_{w0}), enquanto que para o colágeno tipo II os fluxos foram maiores que os obtidos de fluxo limpo (J_{w0}) para ambas as membranas (Figura 18). Com isso, pode-se concluir que este aumento de fluxo após a limpeza está relacionado com as condições de pressão (1 bar) e tempo (30 min) durante a retrolavagem.

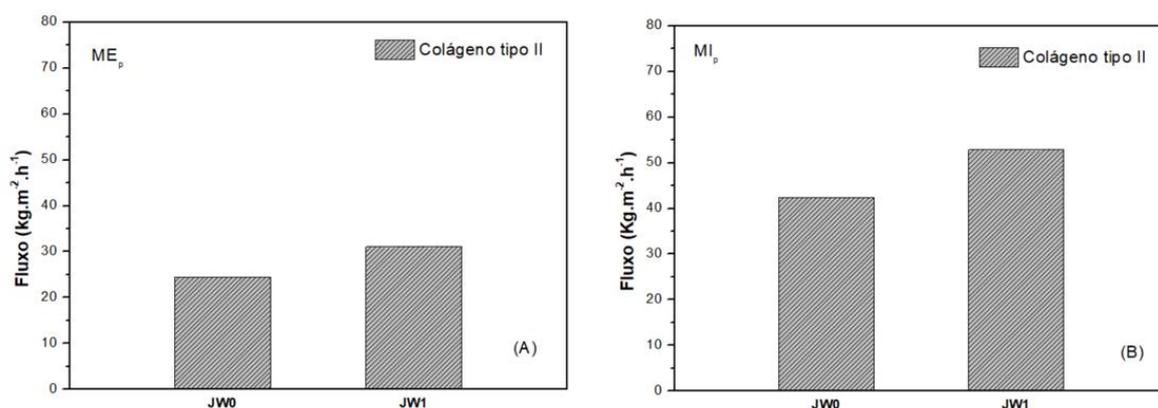


Figura 18 - Comparação entre o fluxo inicial (Jw0) e o fluxo após a limpeza da membrana (Jw1) do colágeno tipo II para a) ME_p e b) MI_p.

Fonte: Autoria Própria (2022).

Desta forma, a limpeza da membrana em uma pressão alta (1 bar) e durante um tempo elevado (30 min) pode ter acarretado modificações da estrutura interna da membrana funcionalizada, forçando uma maior abertura nos poros e a formação de macrovazios que consequentemente foram responsáveis pelo aumento do fluxo permeado. Salienta-se que essa característica não é desejável, pois deseja-se que a membrana mantenha uma estabilidade mecânica considerável durante os ensaios e limpeza. Além disso, a realização da retrolavagem à pressão e tempo elevados também pode ter causado o arraste de parte do compósito Ni-ZnO/COG adicionado tanto na superfície como na parte interna, ocasionando assim o aumento de fluxo.

Hwang; Wey; Chen, (2014) analisaram as características operacionais de filtração e retrolavagem de diferentes membranas poliméricas funcionalizadas com carvão ativado. Os autores variaram a pressão e o tempo de retrolavagem das membranas e como resultado encontraram valores ótimos de retrolavagem em 393,6 kPa e 10 min, respectivamente, com taxa de recuperação de fluxo das membranas compósitas de 87,5%. Assim, pressões mais baixas e tempos menores de filtração devem ser utilizados a fim de evitar modificação estrutural e principalmente desprendimento do compósito Ni-ZnO/COG. Sendo assim, chega-se à conclusão de que para as próximas membranas confeccionadas neste estudo com diferentes teores de compósito serão submetidas a condições de limpeza com pressão de 0,5 bar durante 15 min.

Os resultados obtidos na recuperação de fluxo (Jw₁) demonstraram que o *fouling* ocorrido nas membranas ME_p e MI_p durante as filtrações das proteínas de variados tamanhos e formas moleculares pode ter ocorrido predominantemente de

forma reversível (GUL; HRUZA; YALCINKAYA, 2021). Fiorentin-Ferrari et al., (2021) mostraram que, em membranas não funcionalizadas, fabricadas por inversão de fases e com os polímeros PSU e PES, e em condições próximas às utilizadas neste trabalho, o *fouling* ocorreu também predominantemente de forma reversível. Desta forma, pode-se induzir que a adição do compósito Ni-ZnO/COG nas membranas funcionalizadas ME_P e MI_P não promoveu modificação desta condição.

A partir dos Testes Preliminares realizados com as membranas funcionalizadas na dispersão polimérica e superfície, com 1% de compósito (ME_P e MI_P), não foi possível concluir qual o tipo de funcionalização que apresentou melhor desempenho na filtração do colágeno hidrolisado, albumina do ovo e colágeno tipo II. No entanto, como as membranas ME_P e MI_P tiveram maior rejeição para a proteína que apresentou maior massa molar, o colágeno tipo II, acredita-se que as membranas fabricadas possuem diâmetro de poro predominantemente na faixa de microfiltração. Desta forma, o colágeno tipo II será utilizado no preparo das soluções a serem filtradas nas membranas que serão preparadas com diferentes teores de compósito (0, 1 e 2,5%), funcionalizado tanto na dispersão polimérica como na superfície do filme polimérico.

Em relação ao Método A de limpeza, foi possível verificar que as condições adotadas (P=1 bar e t=30 min) foram elevadas e causaram a modificação das cadeias internas da membrana proporcionando um $Jw_1 > Jw_0$. Deste modo, para os testes com as membranas fabricadas com diferentes teores de compósito, a pressão utilizada para a limpeza será diminuída para 0,5 bar com tempo máximo de 15 min.

5.2 DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS FUNCIONALIZADAS COM DIFERENTES TEORES DE NI-ZNO/COG

5.2.1 Caracterização dos materiais, compósito e membranas

5.2.1.1 Análises Termogravimétricas (TGA)

A análise termogravimétrica avaliou a estabilidade térmica do compósito sintetizado (Ni-ZnO/COG), do Ni-ZnO e casca do ovo (COG). As curvas TG e sua derivada (DTG) estão representadas na Figura 19, enquanto os valores de perda de massa em função da faixa de temperatura são apresentados na Tabela 7.

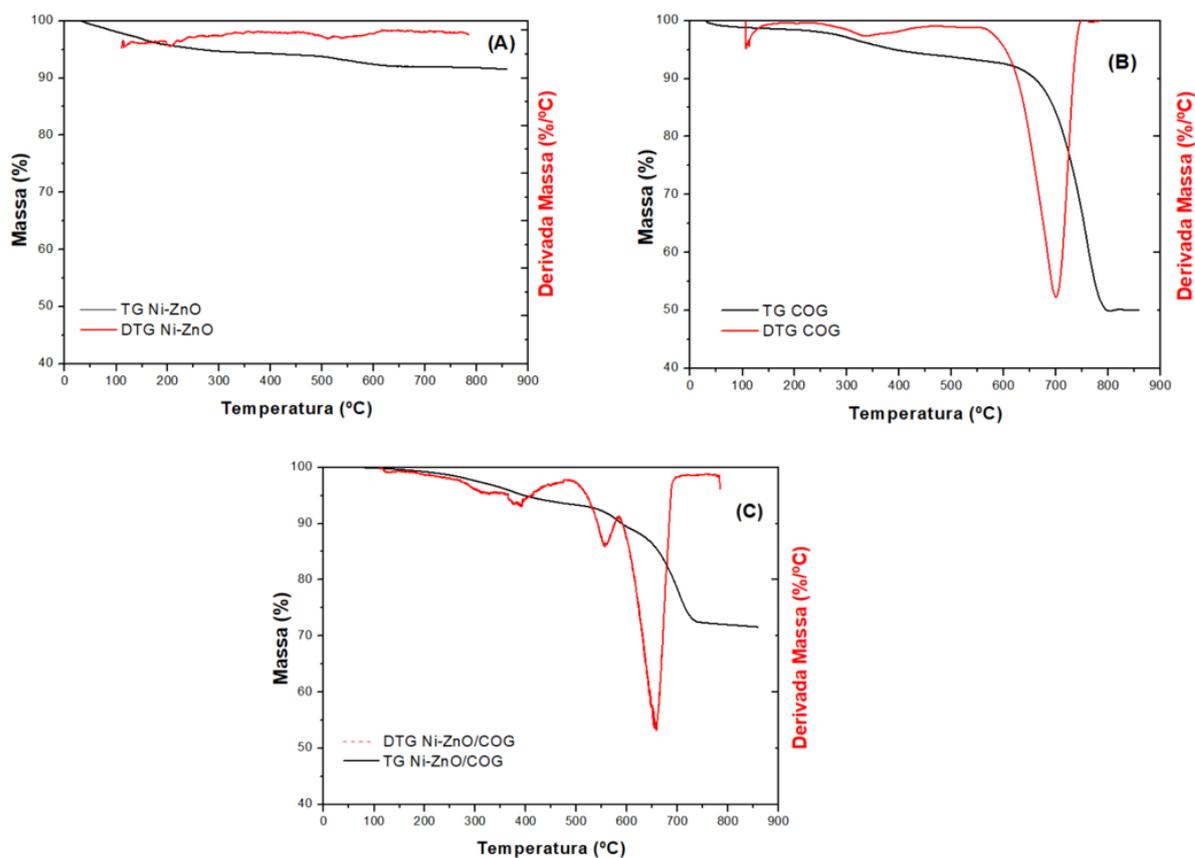


Figura 19 - Termogramas determinados na faixa entre 30 a 900°C para (a) Ni-ZnO, (b) COG e (c) composto Ni-ZnO/COG.
Fonte: Autoria Própria (2022)

Tabela 7 – Perda de massa dos materiais durante o aumento de temperatura.

Material	Período de temperatura			Perda de massa em cada evento térmico		
	T _I (°C)	T _{II} (°C)	T _{III} (°C)	I (%)	II (%)	III (%)
Ni-ZnO	100-400	500-600	-	6	2,5	-
COG	70-230	250-600	700-800	3	5	43
Ni-ZnO/COG	300-500	550-650	650-750	3	5	18

Com base na análise da curva termogravimétrica do Ni-ZnO, Figura 19A, observou-se que não houve perda de massa considerável, apenas 8,5%, distribuídos em 2 estágios de decomposição térmica. Cerca de 6% de perda de massa na temperatura entre 100 °C - 400 °C, referente à evaporação de água adsorvida na superfície do Ni-ZnO e decomposição de algum resíduo de síntese remanescente, e uma segunda decomposição de 2,5% na faixa de temperatura entre 500 °C – 600 °C referente à cristalização do Ni-ZnO. Esse resultado indica a formação de partículas com estabilidade térmica e se assemelham ao resultado observado por Chen et al., (2008). Sousa, (2011) verificou que a análise termogravimétrica para ZnO comercial mostrou uma alta estabilidade até a temperatura de 600 °C, o que também pode ser verificado no presente estudo, visto que não foram percebidas perdas de massa consideráveis até a temperatura analisada. A elevada estabilidade térmica do material Ni-ZnO está associada à temperatura de decomposição do óxido de zinco, cerca de 2248 °C. A porcentagem de níquel utilizada para a dopagem do óxido de zinco (ZnO) é muito baixa (cerca de 0,1%). Deste modo, por se tratar de materiais inorgânicos, e o ZnO estar em maior quantidade e possuir uma alta temperatura de decomposição, pode-se afirmar que o níquel não teve influência considerável nessa análise. Oliveira, (2016) também observou com as análises de TG que o ZnO puro não possui eventos térmicos na faixa entre 0 a 900 °C, configurando-se como um indicativo de que o material não possui resíduos orgânicos provenientes da síntese. Assim sendo, com a análise termogravimétrica do Ni-ZnO conclui-se que, até a temperatura analisada, este material se manteve estável.

Em relação ao COG, Figura 19B, é possível verificar 3 eventos de decomposição térmica de massa. O primeiro período de evento endotérmico aconteceu na temperatura entre 70 – 230 °C, e ocorreu devido à perda de umidade presente na amostra (cerca de 3%). No intervalo de temperatura entre 250 – 600 °C, verificou-se outro evento exotérmico com perda de massa de 5%, ocorrido devido à decomposição de materiais orgânicos, evidenciado pela película orgânica presente na estrutura interna da casca do ovo (CORREIA, et.al. 2015; LUNA, 2018; RODRIGUES; ÁVILA, 2017). Por fim, o maior evento térmico de perda de massa (43%) da amostra de COG ocorreu na faixa de 700 – 800 °C, em função da decomposição do CaCO₃, liberando CO₂ e gerando o óxido de cálcio (CaO) (FREIRE et al., 2006; GUEDES, 2014; LUNA, 2018; PEREIRA et al., 2009; RODRIGUES; ÁVILA, 2017). Os resultados obtidos neste trabalho, se assemelham aos apresentados por Cordeiro, (2019) que

obteve a maior perda de massa de 44% entre 552-768 °C e Luna, (2018) com 42,4 % na faixa de temperatura entre 697-996°C. Ambos os autores atribuíram o maior evento térmico obtido à degradação do carbonato de cálcio presente na casca de ovo. Assim, a partir dos resultados obtidos da decomposição de CaCO_3 em CO_2 apresentada na curva de TG da casca de ovo de galinha in natura verificou-se que 97% da amostra é constituída de CaCO_3 . Resultados semelhantes foram obtidos por Correia et al., (2014) e Castro, (2017).

Para o compósito Ni-ZnO/COG (Figura 19C), a análise termogravimétrica se mostrou uma junção dos dois primeiros materiais analisados (Ni-ZnO e COG), porém, com aumento considerável na estabilidade do compósito sintetizado. Pode-se observar três eventos térmicos na faixa de 300 °C - 500 °C, 550 °C - 650 °C e 650 °C - 750 °C com perdas de massa de aproximadamente 3, 5 e 18%, respectivamente. Esses eventos, conforme analisados anteriormente, ocorrem devido à perda de evaporação da água, decomposição de algum resíduo de síntese, cristalização do Ni-ZnO e por fim devido à conversão de CaCO_3 em CO_2 e CaO. Observou-se também um deslocamento na temperatura de degradação, que ocorreu devido à sinergia entre o Ni-ZnO e o COG durante a preparação do compósito, tornando-o mais estável termicamente, o que conseqüentemente resultou em uma menor perda de massa na conversão de CaCO_3 em CO_2 (43% para 18%). Ainda, nenhuma decomposição foi observada entre as temperaturas de 750°C e 900 °C.

Assim, a partir dos termogramas avaliados (Figura 19), verifica-se que o compósito Ni-ZnO/COG pode ser adicionado nas membranas, as quais poderão operar em condições de filtração de até 250 °C sem sofrer decomposição térmica do compósito sintetizado à base de Ni-ZnO e COG. Desta forma, o compósito não restringe a aplicabilidade das membranas em processos que utilizem elevadas temperaturas.

As membranas funcionalizadas (ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%) e a membrana controle (M 0%) também foram analisadas por termogravimetria. As curvas TG e sua derivada (DTG) estão representadas na Figura 20, enquanto os valores de perda de massa em função da faixa de temperatura são apresentados na Tabela 8.

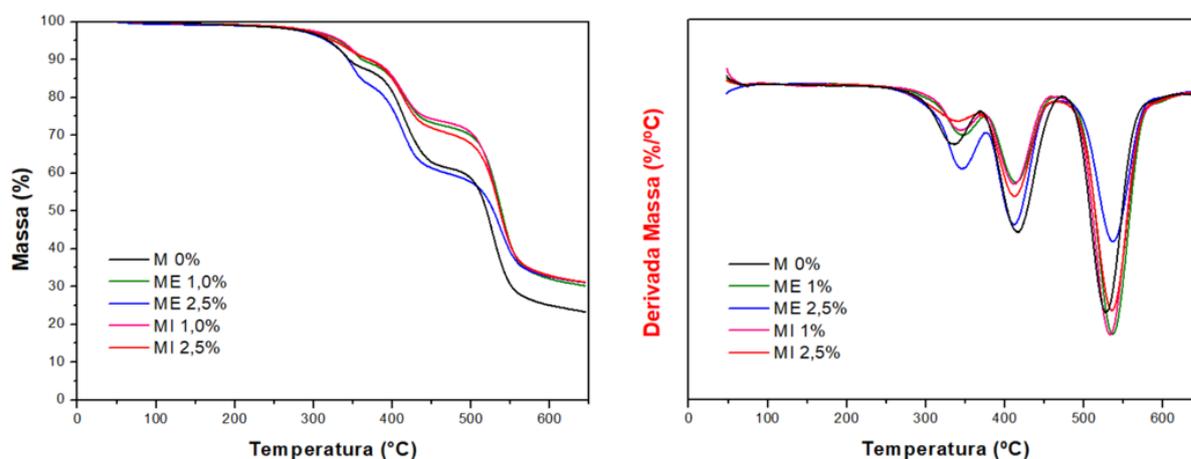


Figura 20 - Termogramas determinados na faixa entre 30 – 650 °C para as membranas funcionalizadas.

Fonte: Autoria Própria (2022)

Tabela 8 - Perda de massa das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito de acordo com o aumento de temperatura.

Membranas	Período de temperatura			Perda de massa em cada evento térmico		
	T _I (°C)	T _{II} (°C)	T _{III} (°C)	I (%)	II (%)	III (%)
M 0%	250-375	375-475	475-620	13	24	39
ME 1%	270-380	380-460	460-620	10	16,5	42
ME 2,5%	250-375	375-475	475-620	16	22	27
MI 1%	275-375	375-470	470-620	10	17	42
MI 2,5%	250-365	365-460	460-620	9	19	38

Na Figura 20 é possível observar que as membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%) possuem três eventos térmicos de decomposição e que até a temperatura de 250 °C, elas permanecem estáveis, sem perdas consideráveis, indicando que as características químicas e físicas do polímero puro foram mantidas após o processo de inversão de fases. O primeiro evento térmico

ocorre na temperatura de aproximadamente 250-380 °C e está relacionado à perda de água das membranas e do compósito, da decomposição de materiais orgânicos presentes na estrutura interna da casca do ovo e de resíduos de síntese do Ni-ZnO. Nota-se que a ME 2,5% apresentou os maiores valores de degradação térmica nesse estágio, cerca de 16% em massa, enquanto que a membrana controle cerca de 12%. Já as membranas ME 1%, MI 1% e MI 2,5% apresentaram-se mais estável nesse estágio com perdas de massa de 10, 10 e 9%, respectivamente.

Na temperatura de 365-620 °C, ocorreram 2 eventos térmicos que são responsáveis pela maior perda de massa obtida pelas membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%, cerca de 60; 58,5; 48; 59 e 57%, respectivamente. Essa perda de massa é atribuída à degradação da cadeia polimérica e da parte aromática do polímero (KRISHNAMOORTHY; SAGADEVAN, 2015; LI; HUANG, 1999; OURADI; NGUYEN; BENABOURA, 2014; SONG et al., 2016). Segundo Ouradi et al., (2014), a degradação da polissulfona ocorre na temperatura de 530 °C, isso porque a polissulfona possui alta estabilidade química devido sua configuração aromática.

No entanto, em geral, as curvas termogravimétricas apresentadas para as membranas (Figura 20) apresentaram comportamento de decomposição térmica semelhante, demonstrando que a presença do compósito Ni-ZnO/COG não afetou expressivamente o comportamento térmico das membranas ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5% quando se comparado com a controle M 0%. Além disso, as membranas funcionalizadas foram mais estáveis termicamente até a temperatura analisada, tendo uma perda de massa total de aproximadamente 70%, enquanto que a M 0%, de 80%.

Até a temperatura analisada não foi possível observar a degradação térmica do composto CaCO_3 presente em grande quantidade no compósito, a qual ocorre na temperatura de 650-750 °C, assim como a perda de massa associada à carbonização do material e à evaporação dos produtos voláteis restantes para os polímeros (MOMENI; PAKIZEH, 2013; YANG et al., 2016).

5.2.1.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Os materiais Ni-ZnO e COG, o compósito Ni-ZnO/COG e as membranas foram caracterizados em relação ao DSC. Os resultados das análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) correspondente ao COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG estão ilustradas na Figura 21.

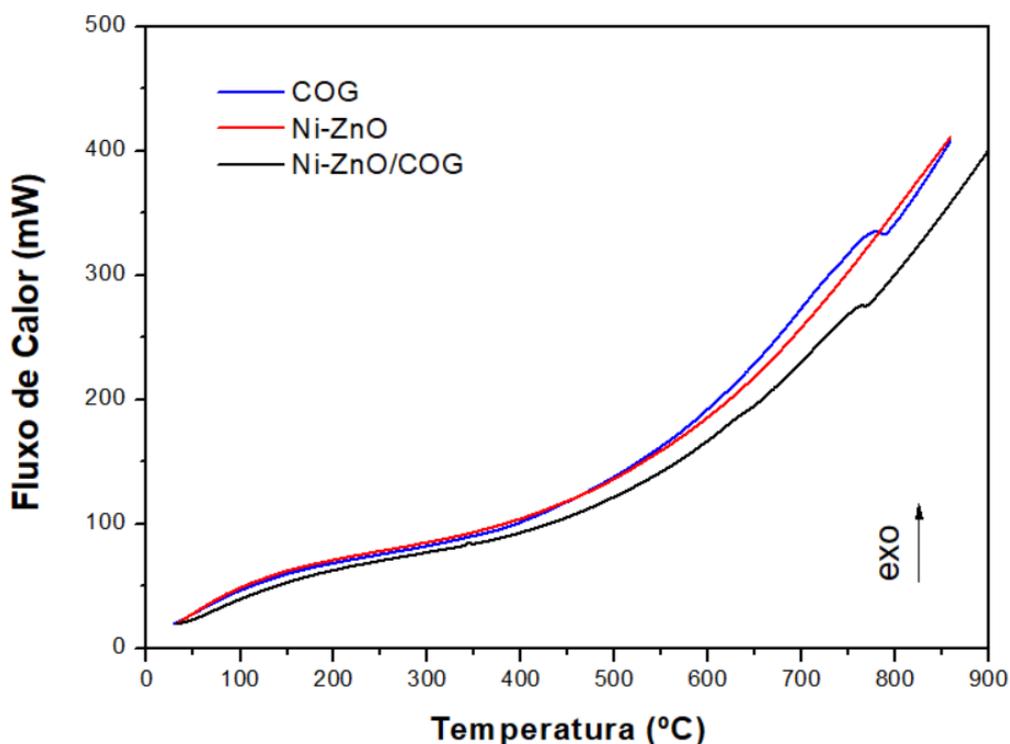


Figura 21 - DSC dos materiais COG e Ni-ZnO e do composto Ni-ZnO/COG.

Fonte: Autoria Própria (2022)

No termograma obtido por DSC (Figura 21), foram observadas duas transições endotérmicas para a amostra de COG e para o composto Ni-ZnO/COG na região de 300 °C – 600 °C e 800 °C, respectivamente. O pico endotérmico localizado na região de 800°C está associado à decomposição do CaCO_3 e formação do CaO , corroborando com os dados apresentado pela TGA (Figura 19). Essa transição endotérmica também pode ser observada no composto Ni-ZnO/COG, indicando a presença de CaCO_3 na amostra.

A transição endotérmica ocorrida na região de 300 °C a 600 °C pode ser verificada na COG, no Ni-ZnO e no composto Ni-ZnO/COG, conforme representado na Figura 21. Para o material Ni-ZnO, essas transições ocorrem devido à evaporação de água e a resíduos de síntese presentes na amostra, porém como visto anteriormente na análise de TG, esses valores de decomposição são muito baixos (< 9%). Para a COG, essa transição ocorre por causa da perda de água e decomposição da película orgânica contidos na casca do ovo.

Apenas uma transição endotérmica foi observada na amostra do Ni-ZnO, pois como visto anteriormente nas análises de TG e DTG, a temperatura de degradação do ZnO é muito alta, não sofrendo degradação na temperatura analisada.

Assim sendo, verifica-se que os compósitos analisados não apresentaram nenhuma transição de fusão (T_m). Isto pode ser explicado pelo fato de que houve a conversão do CaCO_3 em CaO e não a fundição quando submetido ao aquecimento acima de determinada temperatura. Já o ZnO não sofreu alteração, além da evaporação de água e dos resíduos de síntese presentes na amostra.

A análise de DSC também foi realizada nas membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%). Os resultados estão ilustrados na Figura 22.

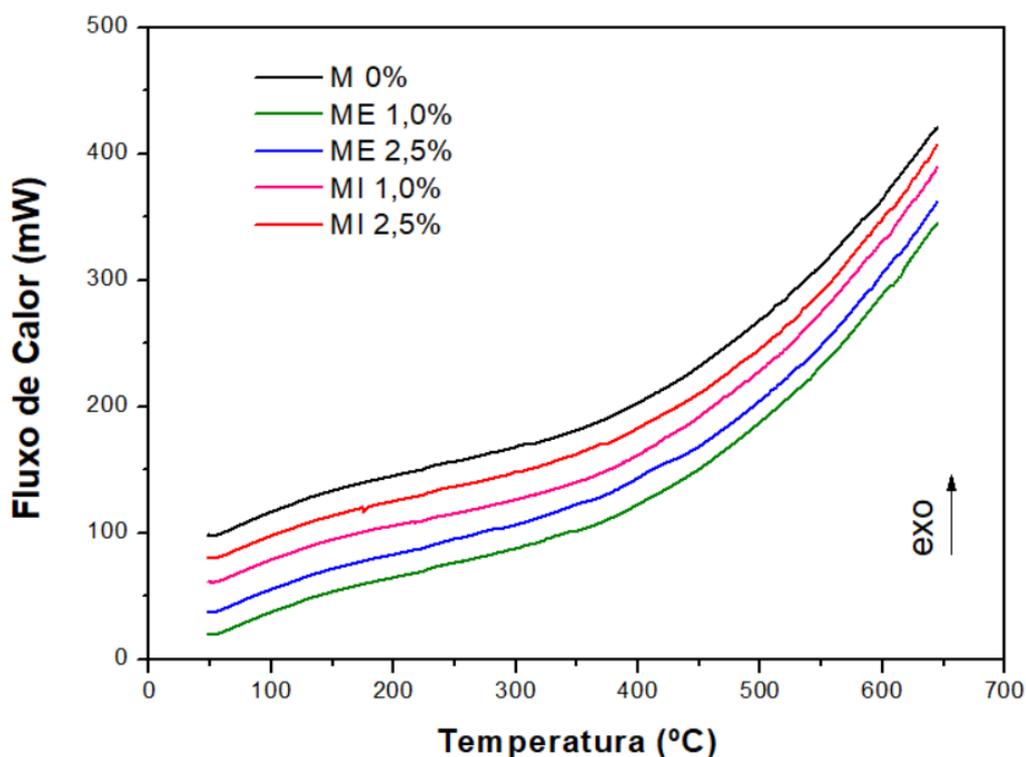


Figura 22 - DSC dos materiais COG e Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG.
Fonte: Autoria Própria (2022)

Observa-se na Figura 22, que até a temperatura analisada, ocorreu apenas uma transição endotérmica na região de 250 °C – 550 °C que também pode ser verificada no DSC dos materiais e do compósito. Essa transição ocorre principalmente devido à evaporação de água, podendo ser também resíduos de síntese presentes na amostra de Ni-ZnO e decomposição da película orgânica contidos na casca do ovo.

Os resultados da análise de DSC das membranas fabricadas foram pouco conclusivos, possivelmente devido à sensibilidade do aparelho em que foi realizada a análise. Além disso, estes resultados não estão condizentes com as análises de TG que mostraram três eventos térmicos para ambas as membranas fabricadas.

5.2.1.3 Difração de raios X (DRX)

A estrutura dos materiais COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG foi avaliada por DRX e os difratogramas obtidos podem ser visualizados na Figura 23.

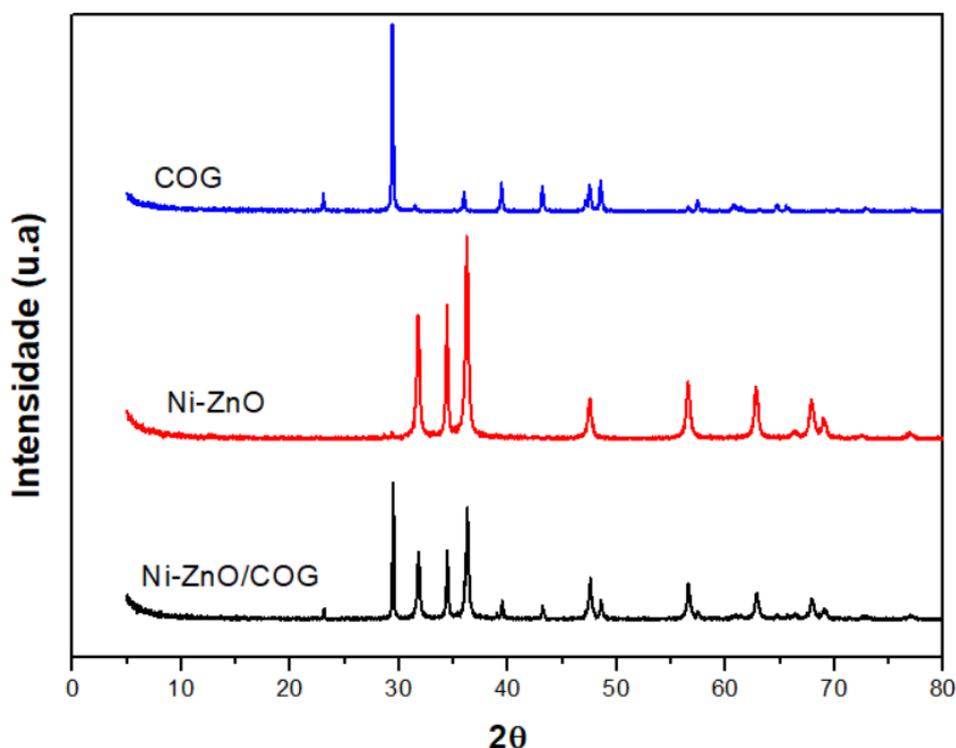


Figura 23 - Difratogramas dos materiais COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG.
Fonte: Autoria Própria (2022)

Os resultados da análise de difração de raios X da casca de ovo (COG), Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG mostraram picos e fase cristalina bem definida. Para o COG, verifica-se que o material é composto essencialmente do mineral CaCO_3 devido à equivalência dos picos da ficha padrão da calcita (ICDD - PDF nº 00 – 005 - 0586) conforme literatura consultada (CHOUDHARY et al., 2015, LEITE et al., 2015). Este resultado está em conformidade com a composição química da casca do ovo, que apresenta cerca de 95% em peso de carbonato de cálcio (CaCO_3) com pico significativo em torno de 30° (2θ) (ERGÜLER, 2015; LEITE et al. 2015; LUNA, 2018).

A partir do difratograma do Ni-ZnO (Figura 23), observa-se picos em 2θ iguais a 32° , 35° , 36° , 48° , 57° , 63° , 67° , 69° , 73° , e 77° que correspondem aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (202), (004) e (202), respectivamente. Esses resultados correspondem aos picos de difração referentes ao ZnO com estrutura hexagonal (wurtzita), de acordo com os dados da ficha ICSD 36-1451, conforme consultado na literatura (COSTA et al., 2020). Estes picos estreitos e

bem definidos são característicos de material bem ordenado, cristalino, sem grandes defeitos estruturais e com elevada pureza, evidenciando que o método de síntese usado, sem a necessidade de calcinação, foi eficiente para formar ZnO (COSTA et al., 2020; GUSATTI et al., 2011). Devido à pequena quantidade de níquel adicionada, não foram identificados picos referentes a este elemento, conforme já sugerido na análise de TGA (Figura 19).

Por fim, é possível observar, nos resultados de DRX, que o compósito Ni-ZnO/COG apresentou os picos característicos da COG e do Ni-ZnO, indicando a presença de CaCO_3 e ZnO no compósito na sua forma cristalina.

A técnica de Difractometria de raios X também foi empregada nas membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%) com o intuito de avaliar a estrutura das membranas funcionalizadas com o compósito Ni-ZnO/COG (Figura 24). Os resultados obtidos demonstram que as membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) não apresentaram padrão cristalino, caracterizando-se assim como um material amorfo, não sendo observado picos estreitos de difração, diferentemente dos difratogramas obtidos para o Ni-ZnO/COG em que é evidente um padrão cristalino. Desta forma, ao se incorporar o compósito cristalino na matriz da membrana polimérica amorfa, a fase amorfa se sobressaiu. Esse resultado demonstra uma boa intercalação do material compósito na matriz polimérica da polissulfona.

Para a membrana sem adição de compósito M 0%, verifica-se um pico largo proeminente na região de 30° , outro sobreposto em torno de 42° e um 17° menos evidente, os quais são provenientes da estrutura da membrana de polissulfona. Enquanto que, para as membranas funcionalizadas (ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%), além dos picos verificados para a membrana M 0% pode-se observar picos em 36° , 39° , $47,5^\circ$, 57° , $63,5^\circ$, 68° e 76° em maior intensidade para as membranas funcionalizadas com maior teor de Ni-ZnO/COG.

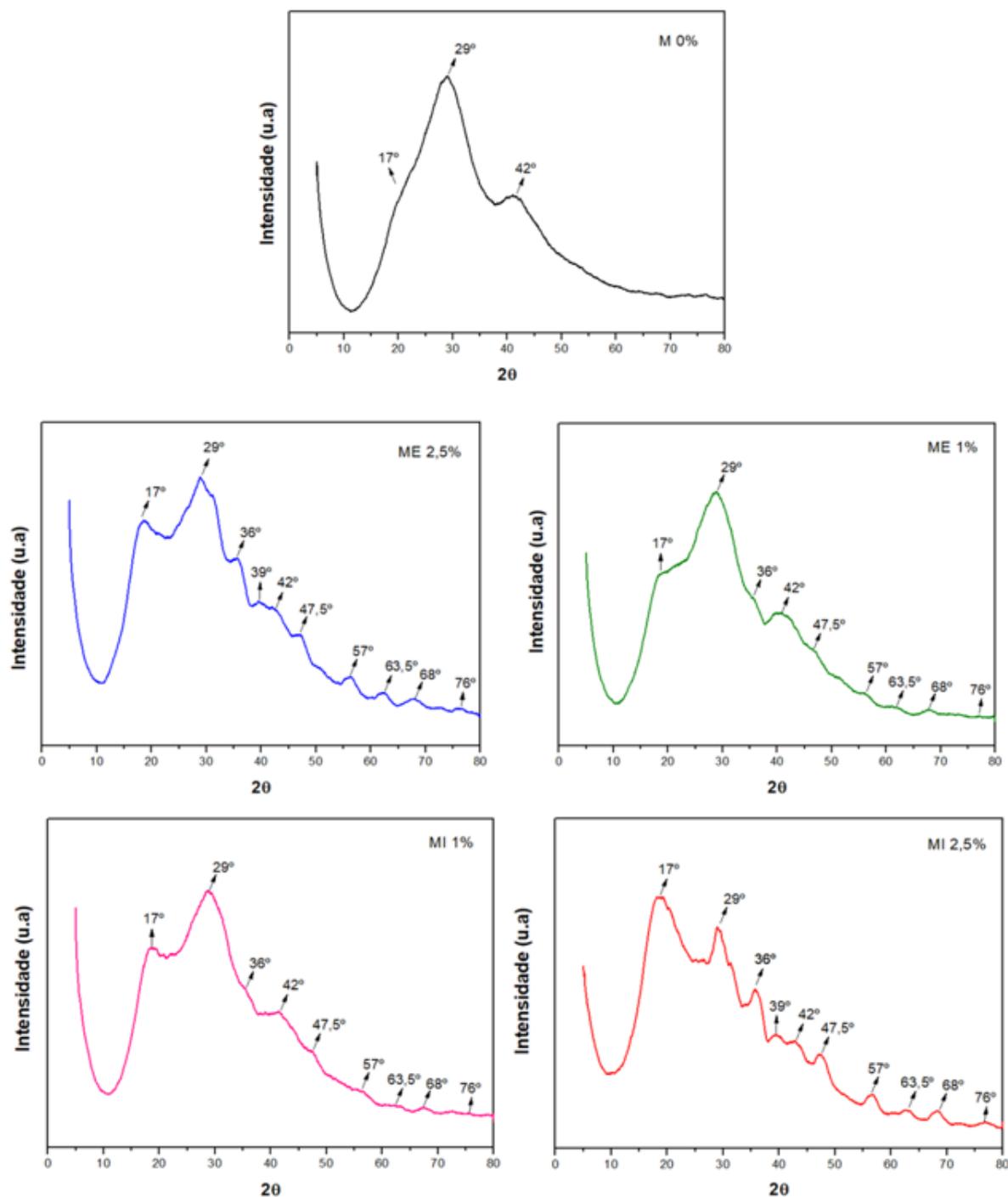


Figura 24 - Difractogramas obtidos para as membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%.

Fonte: Autoria própria (2022)

5.2.1.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de Tensão, Elongação e módulo de elasticidade das membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5% foram medidas e os resultados obtidos estão dispostos na Figura 25 e Tabela 9.

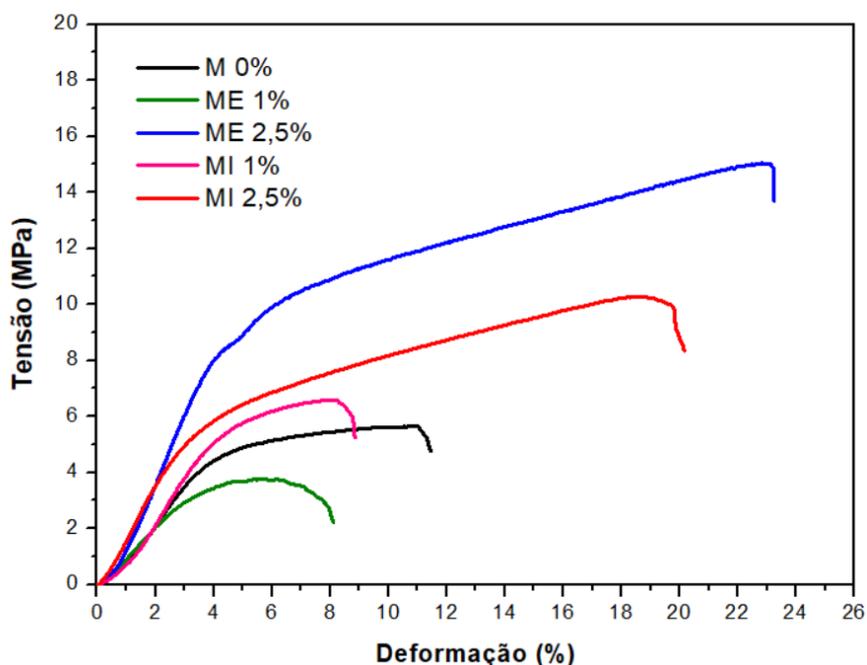


Figura 25 – Gráfico tensão-deformação das membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%).

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 9 - Propriedades Mecânicas das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósitos.

Membrana	Tensão Máxima (MPa)	Elongação Máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
M 0%	4,60 ± 0,98	11,30 ± 3,15	1,39 ± 0,08
ME 1%	4,54 ± 0,41	9,96 ± 3,26	1,22 ± 0,04
ME 2,5%	14,90 ± 0,77	23,38 ± 0,39	2,47 ± 0,17
MI 1%	6,74 ± 0,76	8,36 ± 2,14	1,78 ± 0,36
MI 2,5%	9,13 ± 0,69	19,4 ± 1,90	1,90 ± 0,19

Por meio do gráfico de tensão x deformação apresentado na Figura 25, é possível observar que as membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) apresentaram comportamento característico de material dúctil, mole e fraco, ou seja, baixo valor de módulo de elasticidade, tensão no ponto de escoamento, resistência à tração e um moderado valor de alongamento na ruptura.

As propriedades mecânicas dos materiais estão altamente ligadas com fatores extrínsecos como o tempo e a temperatura, e fatores intrínsecos como a composição química, estrutura (tipo de ligações), cristalinidade e a massa molar (CHONG, 2006; ERBETTA, 2015; LEGUENZA, 2003; MANO, 2011; MANRICH, 2005; TOMELIN,

2012). Desta forma, em relação às propriedades das membranas (TG, DSC e DRX) verificou-se que até a temperatura de 250°C todas as membranas fabricadas não apresentaram eventos térmicos. Além disso, na análise de DSC não foi observado nenhuma temperatura de transição vítrea e de fusão cristalina, demonstrando uma boa estabilidade térmica das membranas fabricadas. Assim, conclui-se que os baixos valores obtidos de propriedades mecânicas (Tabela 9) não estão relacionados à temperatura T_g e T_m .

No que se refere à composição química, estrutura e massa molar das membranas, também não foi observado nenhum indício de que essas propriedades estão causando os baixos valores de propriedades mecânicas observados, já que a estrutura da polissulfona é formada por grupamentos sulfona, arila e éter, ligações fortes que dão ao polímero características de dureza e rigidez, altamente resistente e com alta massa molar (entre 77.000 g mol⁻¹ e 83.000 g mol⁻¹). No entanto, ao se observar a cristalinidade das membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%, verificada na análise de DRX, nota-se um comportamento amorfo das cadeias, que é caracterizado por fracas interações físicas quando comparados a polímeros cristalinos. Essas interações são responsáveis pela facilidade ou dificuldade de movimentação das ligações existentes entre as cadeias macromoleculares e podem ser responsáveis pela baixa resistência na ruptura das membranas funcionalizadas (Tabela 9) (CALLISTER, JR.; RETHWISCH, 2008; CANEVAROLO JR., 2013).

Em relação ao compósito Ni-ZnO/COG, os resultados obtidos para Tensão Máxima, Elongação Máxima e Módulo de Young (Tabela 9) demonstraram que a adição de 2,5% de Ni-ZnO/COG em ambos os tipos de funcionalização (dispersão polimérica/superfície) contribuíram para o aumento das propriedades mecânicas analisadas, sendo esse aumento mais significativo na membrana funcionalizada na superfície. Resultados similares foram observados por Yang et al., (2007) que funcionalizaram membranas de Polissulfona com diferentes teores de TiO₂ (0, 1, 2, 3 e 5 %) e ao analisarem a tensão na ruptura, verificaram que a resistência mecânica da membrana aumentou com o aumento da concentração de enchimento, especialmente com 2% (m/m). Assim, pode-se atribuir esses resultados ao fato de que a adição de uma maior quantidade de compósito gera uma camada de pele mais espessa, e, portanto, ocorre a supressão dos macrovazios (análise de MEV – secção 5.2.1.9) e o aumento na interação entre carga inorgânica e o polímero, resultando no aumento da resistência mecânica da membrana. Vale ressaltar que a adição de 2,5%

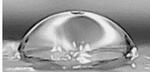
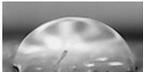
de compósito na membrana funcionalizada possivelmente ocorreu de forma homogênea, não gerando pontos de convergência de tensões no sistema das membranas sob a ação de forças externas, e conseqüentemente essas membranas tiveram uma boa estabilidade mecânica ao serem comparadas com a membrana controle (M 0%).

No entanto, os resultados obtidos para a funcionalização das membranas com 1% de Ni-ZnO/COG não diferem dos resultados referentes à membrana sem adição de compósito (M 0%). Portanto, conclui-se que a quantidade de compósito adicionado (0 – 1%) não foi suficiente para elevar os valores de propriedades mecânicas como os das membranas funcionalizadas com 2,5% (ME 2,5% e MI 2,5%). Dessa forma, com base nos resultados obtidos de propriedades mecânicas, a membrana funcionalizada na superfície com 2,5% de Ni-ZnO/COG apresentou os melhores valores de tensão na ruptura, alongação e módulo de Young dentre as membranas analisadas.

5.2.1.5 Avaliação da hidrofiliicidade das membranas

A hidrofiliicidade das membranas funcionalizadas e controle foi avaliada a partir das análises de absorção de água, porosidade e ângulo de contato, cujos resultados estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros de molhabilidade da superfície das membranas poliméricas funcionalizadas e controle.

Membrana	AA (%)	ϵ (%)	δ (mm)	Ângulo de Contato (°)	Tempo de Contato	
					1 s	60 s
M 0%	51±0,1	23±0,1	0,33±0,01	59±1		
ME 1%	80±0,1	41±0,1	0,30±0,01	70±1		
ME 2,5%	98±0,1	49±0,1	0,31±0,01	57±1		
MI 1%	78±0,1	35±0,1	0,35±0,01	79±1		

MI 2,5% 95±0,1 44±0,1 0,39±0,01 56±1



Os resultados obtidos para os parâmetros de hidrofiliicidade das membranas funcionalizadas (Tabela 10) demonstraram que o tipo de funcionalização (na dispersão polimérica ou na superfície) não influenciou nos resultados de absorção de água, porosidade e ângulo de contato.

Em relação às análises de absorção de água e porosidade, verifica-se que as membranas funcionalizadas (ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) tiveram valores consideravelmente mais altos que os obtidos pela membrana sem adição de compósito (M 0%). Além disso, o aumento no teor de Ni-ZnO/COG de 1% para 2,5% gerou um aumento de aproximadamente 18% de absorção de água e de 10% na porosidade, independentemente do tipo de funcionalização. Esses resultados evidenciam que o aumento do teor de compósito nas membranas fabricadas favoreceu a formação de poros e porosidade, conforme também observado por Saranya; Beril e Mohan, (2017). Diante disso, espera-se que membranas com maior densidade de poros e maior porosidade superficial apresentem maior valor de fluxo permeado (RAHIMPOUR; MADAENI, 2007). Zuo; Bonyadi; Chung, (2016) estudaram membranas comerciais de polietileno e obtiveram resultados de porosidade entre 56,5 e 66,1%, enquanto Li et al., (2003) obtiveram membrana com porosidade de 66,3%. Os referidos autores destacaram a importância da porosidade nas membranas poliméricas, tendo em vista que quanto mais elevada for, maior o fluxo de água e consequentemente menor incrustação nas membranas.

De acordo com os resultados obtidos para a análise de ângulo de contato, todas as membranas fabricadas com o polímero polissulfona (hidrofóbico) se tornaram hidrofílicas (ângulo de contato < 90°) a partir do processo de inversão de fases. Esse resultado corrobora com Fiorentin-Ferrari et al., (2021) que após o processo de inversão de fases para obtenção de membranas não modificadas de polissulfona e polietersulfona tiveram sua hidrofiliicidade aumentada. Assim sendo, verifica-se (Tabela 10) que para as membranas funcionalizadas (ME e MI), o aumento de teor de compósito foi inversamente proporcional ao ângulo de contato, pois quanto maior o teor, mais hidrofílica a membrana. No entanto, as membranas funcionalizadas com maior teor de compósito, independentemente do tipo de funcionalização, tiveram o mesmo valor de ângulo de contato que a membrana não funcionalizada,

aproximadamente 58° para M 0%, MI 2,5% e ME 2,5 %. Este resultado demonstra que, para a análise de ângulo de contato, a hidrofobicidade das membranas fabricadas não foi influenciada pela funcionalização, mas foi dominada pela inversão de fase.

Por fim, em relação à espessura, nota-se que para as membranas funcionalizadas na superfície e a controle não houve variação na espessura (aproximadamente 0,31 mm). Porém, a espessura foi somente influenciada nas membranas funcionalizadas na dispersão polimérica, em virtude do aumento de teor de compósito, sendo que a MI 2,5 % apresentou a maior espessura 0,39 mm.

De uma maneira geral, os resultados obtidos para avaliação da hidrofobicidade das membranas demonstraram que o tipo de funcionalização não influenciou nos parâmetros de molhabilidade da superfície (absorção de água, porosidade e ângulo de contato) e que as membranas funcionalizadas com 2,5% (MI 2,5% e ME 2,5%) de compósito tiveram os melhores resultados de hidrofobicidade, elevada absorção de água, porosidade e o menor ângulo de contato, sendo as mais indicadas para a permeação de soluções.

5.2.1.6 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A análise de pH_{PCZ} foi realizada nos materiais COG, Ni-ZnO, no compósito Ni-ZnO/COG e nas membranas para identificar o ponto no qual sua superfície apresenta carga nula. O comportamento das cargas superficiais dos materiais e compósito em função do pH inicial foi estudado e os resultados estão ilustrados na Figura 26.

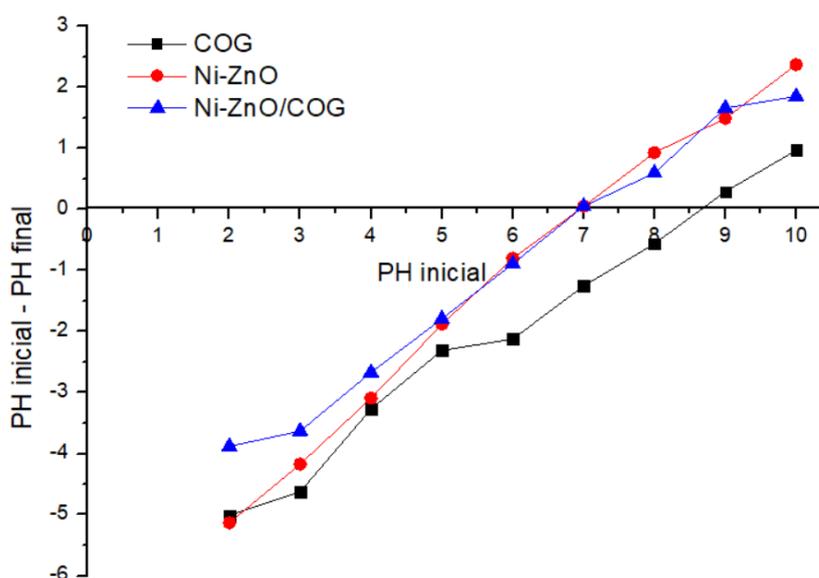


Figura 26 - pH_{PCZ} dos materiais COG, Ni-ZnO e compósito Ni-ZnO/COG.
Fonte: Autoria Própria (2022).

Observa-se, na Figura 26, que a casca do ovo (COG) apresentou um pH_{PCZ} (8,7) maior do que o do Ni-ZnO (7). No entanto, após a mistura destes dois materiais no compósito, verifica-se que as características do Ni-ZnO prevaleceram, sendo que o compósito Ni-ZnO/COG também apresentou pH_{PCZ} de 7. Assim sendo, para valores de pH da solução inferiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial do compósito será positiva e a interação superficial com ânions é favorecida, enquanto que para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial do compósito será negativa e a interação superficial de cátions é favorecida (COSTA et al., 2020; RIAZ et al., 2012; ROBLES; REGALBUTO, 2004; SINGH et al., 2011).

O compósito Ni-ZnO/COG ($pH_{PCZ}=7$) foi incorporado nas membranas funcionalizadas na dispersão polimérica e na superfície com diferentes teores de compósito (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%). A Figura 27 ilustra o comportamento das cargas superficiais das membranas fabricadas.

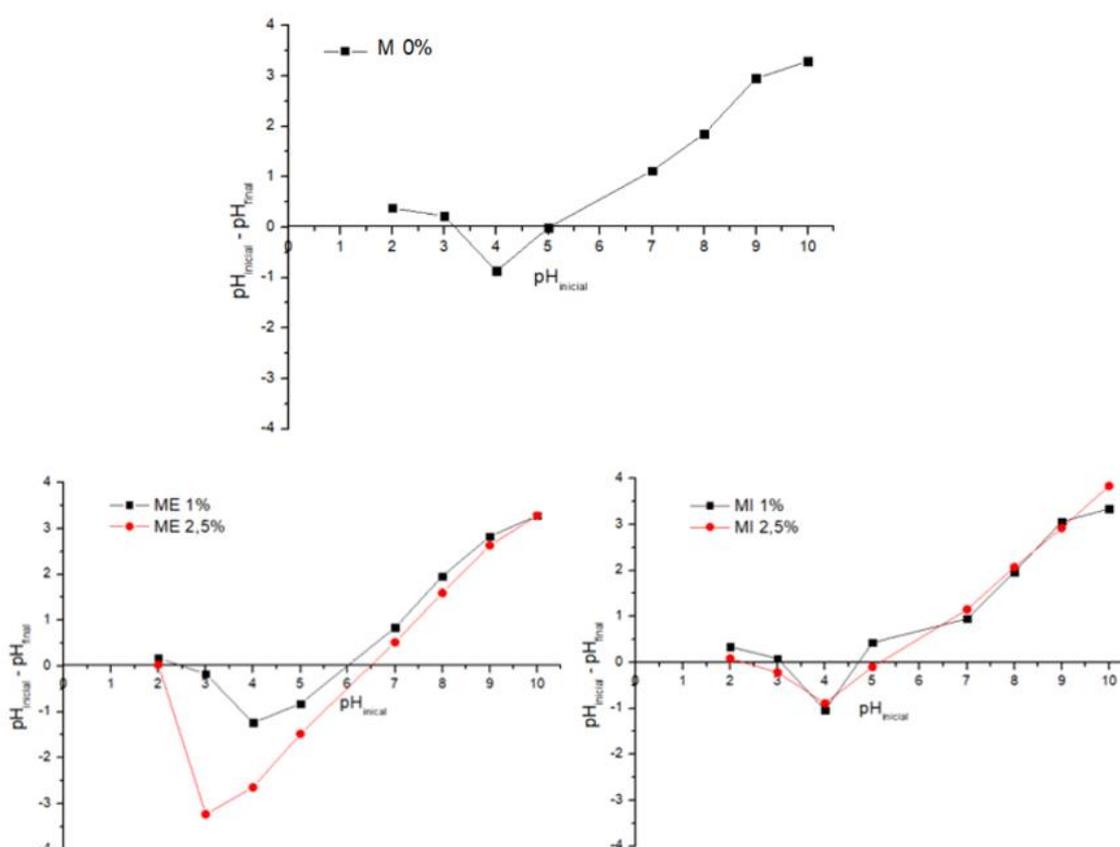


Figura 27 - pH_{PCZ} das membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%.
Fonte: Autoria Própria (2022).

A partir da Figura 27, observa-se que a membrana controle (M 0%) possuiu valor de pH_{pcz} igual a 5,1. Valores similares foram observados também para as membranas funcionalizadas na dispersão polimérica (MI 1% e MI 2,5%). Já para as membranas ME 1% e ME 2,5%, o pH_{pcz} foi maior, 5,8 e 6,5, respectivamente, devido à presença do compósito Ni-ZnO/COG na superfície. A partir desses resultados foi possível observar que a adição de Ni-ZnO/COG (pH_{pcz} igual a 7) alterou as propriedades superficiais das membranas funcionalizadas na superfície (ME 1% e ME 2,5%). Além disso, o aumento no teor de compósito de 1% para 2,5% na superfície da membrana causou um aumento no ponto no qual a carga superficial da membrana é nula. À vista disso, é possível concluir que para a análise de pH_{pcz} , a adição de compósito teve maior influência nas membranas ME 1% e ME 2,5%. No entanto, as proteínas estudadas não possuem cargas em solução, e por isso o valor de pH_{pcz} obtidos pelas membranas não alteram a adsorção de proteínas devido a PH da solução.

5.2.1.7 Capacidade adsortiva dos materiais, compósito e membranas

A interação química entre o soluto, no caso a proteína colágeno tipo II, e a superfície dos materiais COG e Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG foi avaliada pelo método estático de adsorção proteica. Os resultados obtidos após 3 h de contato estão ilustrados na Figura 28.

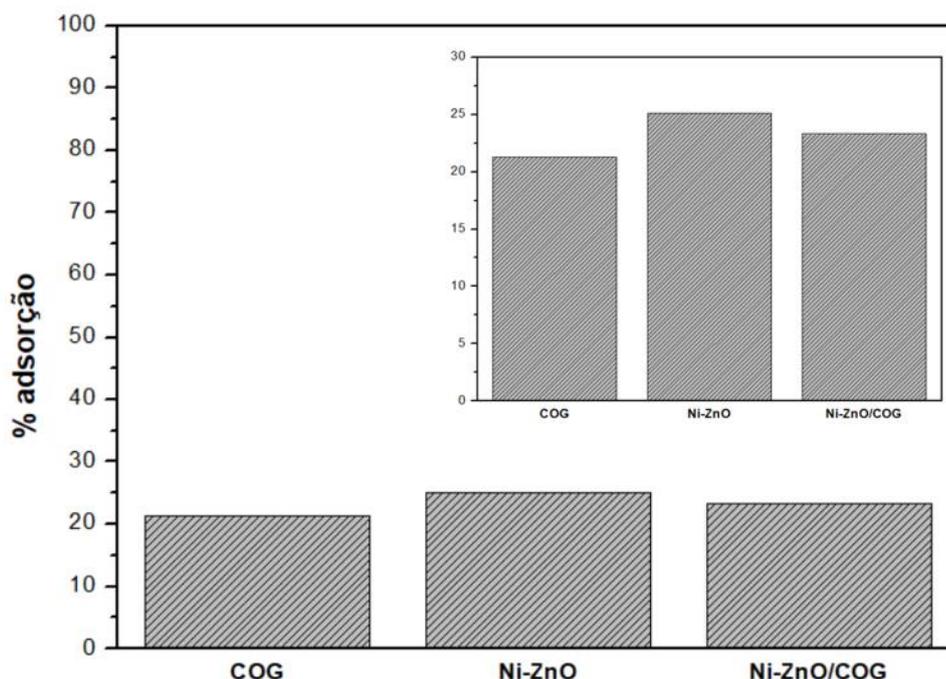


Figura 28 - Capacidade de adsorção do colágeno tipo II para a COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG.

Fonte: Autoria Própria (2022).

A adsorção média do colágeno tipo II para os materiais COG e Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG foi de 23%. Esse resultado demonstra que os materiais e o compósito apresentam baixa capacidade adsorptiva. Na literatura, muitos trabalhos verificaram que a casca do ovo de galinha e sua película orgânica apresentam boa capacidade adsorptiva (ALAMILLO-LÓPEZ et al., 2020; CARVALHO; ARAUJO; CASTRO, 2011; ELSAYED et al., 2022; GUO et al., 2011; TSAI et al., 2006; ZAFAR et al., 2018), assim como o material ZnO (HE et al., 2019; MALWAL; GOPINATH, 2017; SHINDE et al., 2014). Deste modo, esses materiais podem ser utilizados para diversas aplicações no ramo de adsorção.

Avaliou-se também a capacidade adsorptiva das membranas funcionalizadas na dispersão polimérica e na superfície para o colágeno tipo II, e os resultados podem ser visualizados na Figura 29.

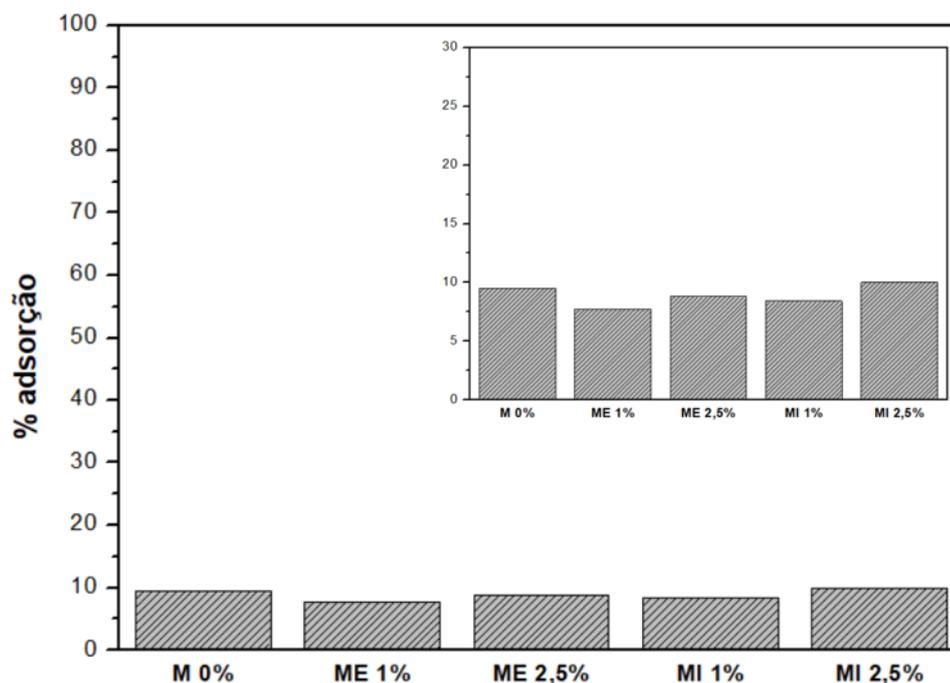


Figura 29 - Capacidade de adsorção do colágeno tipo II nas membranas funcionalizadas ou não com compósito (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%).
Fonte: Autoria Própria (2022).

Os resultados indicam uma adsorção média do colágeno tipo II de 9% (Figura 29), indicando que tanto as membranas funcionalizadas com compósito (ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) quanto a membrana controle (M 0%) tiveram baixa adsorção da proteína, e que não houve diferença considerável em função do tipo de funcionalização.

Em relação aos valores obtidos de adsorção ao colágeno tipo II para os materiais COG e Ni-ZnO, e para o compósito Ni-ZnO/COG (aproximadamente 23%), nota-se uma diminuição na adsorção (aproximadamente 9%) desses materiais ao serem adicionados na membrana polimérica de polissulfona tanto na dispersão polimérica quanto na superfície nas membranas, evidenciando a redução da capacidade adsortiva do compósito, que já era baixa, em função das interações com o polímero.

5.2.1.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais referentes ao COG, Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG e detectar prováveis presenças de fases

adicionais ou espécies contaminantes adsorvidas na superfície das amostras (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). A Figura 30 apresenta os espectros obtidos para os materiais COG e Ni-ZnO e o compósito Ni-ZnO/COG.

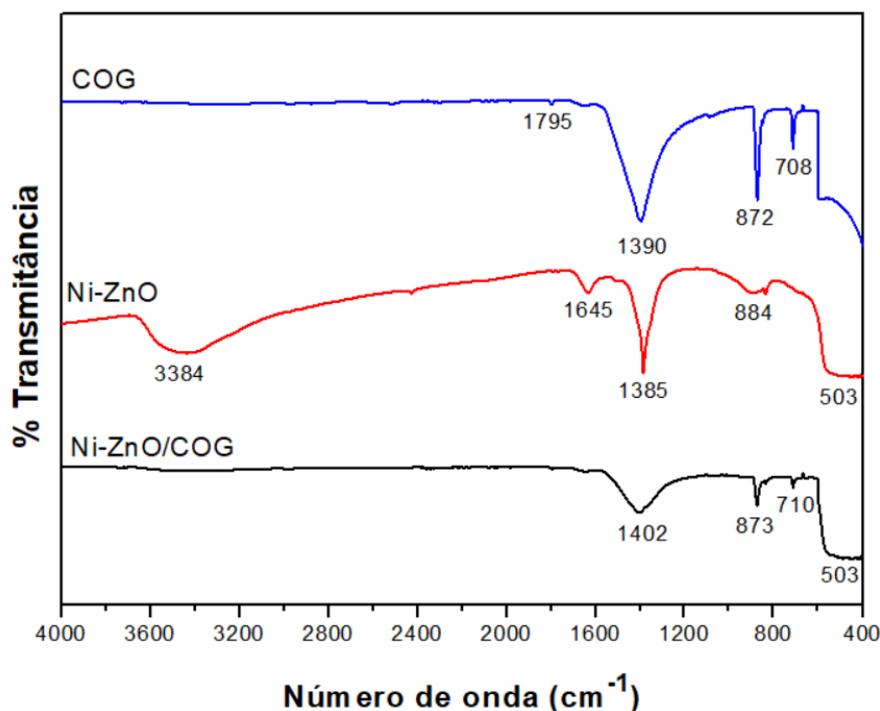


Figura 30 - Espectros de Infravermelho referentes ao COG; Ni-ZnO e Ni-ZnO/COG.
Fonte: Autoria própria (2022)

Para o material COG (Figura 30), pode-se observar três vibrações fundamentais no número de onda de aproximadamente 1390, 872 e 708 cm^{-1} , provenientes do ânion carbonato livre, referente ao espectro da calcita (CaCO_3) (JONES; JACKSON, 1993; BESSLER; RODRIGUES, 2008). A banda observada no número de onda de aproximadamente 1390 cm^{-1} é característica estiramento antissimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$, mostrando uma ligação entre o átomo de oxigênio do carbonato e o átomo de cálcio (FERRAZ et al., 2018; HABTE et al., 2019). As bandas 872 e 708 cm^{-1} são provenientes da deformação angular fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$ e da deformação angular no plano $\delta(\text{OCO})$, respectivamente (BESSLER; RODRIGUES, 2008; NAIR et al., 2013). Desta forma, conclui-se que os picos do material da casca de ovo estão em correspondência com CaCO_3 comercial, exceto pela suave banda em 1795 cm^{-1} que representa a ligação N-H, referente a aminas e amidas presentes na parte orgânica da casca de ovo (TIZO et al., 2018; VIEIRA, 2021). Estes resultados também foram reportados por Vera et al., (2018) e Habte et al., (2019).

Analisando-se os espectros de absorção no infravermelho das amostras de Ni-ZnO (Figura 30), pode-se observar a presença da banda à $503,68\text{ cm}^{-1}$, atribuída à ligação Zn-O, indicando a formação do óxido de zinco (COSTA et al., 2007; MOHAGHEGH et al., 2014). As bandas em 1385 e 884 cm^{-1} indicam traços do grupo NO_3 correspondente ao precursor de Zn (Nitrato de Zinco) utilizado na síntese (WEINZIERL, et al., 2008; COSTA, 2018). A banda mais larga em torno de 3384 e 1645 cm^{-1} foram associadas aos modos de estiramento e de flexão das ligações O-H das moléculas de água, respectivamente (GERAKINES et al., 1995). Assim, por meio de uma análise geral, observa-se que as condições experimentais mantiveram uma certa quantidade do íon nitrato, além de hidroxilas, ligados à superfície dos cristais. (COSTA, 2018).

Em relação ao compósito sintetizado Ni-ZnO/COG (Figura 30), observa-se a presença dos três picos relacionados ao CaCO_3 deslocados no número de onda 1402 , 873 e 710 cm^{-1} . Esse deslocamento no número de onda pode ter ocorrido devido à mistura do material casca de ovo com o material Ni-ZnO. Também pode-se observar que os picos relacionados aos modos de estiramento das ligações O-H das moléculas de água teve uma diminuição em sua intensidade, evidenciando boa mistura dos materiais presentes na síntese do compósito.

Também foram analisados os espectros de infravermelho das membranas poliméricas funcionalizadas com compósito e controle. A Figura 31 ilustra os espectros de infravermelho obtidos para as membranas M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%.

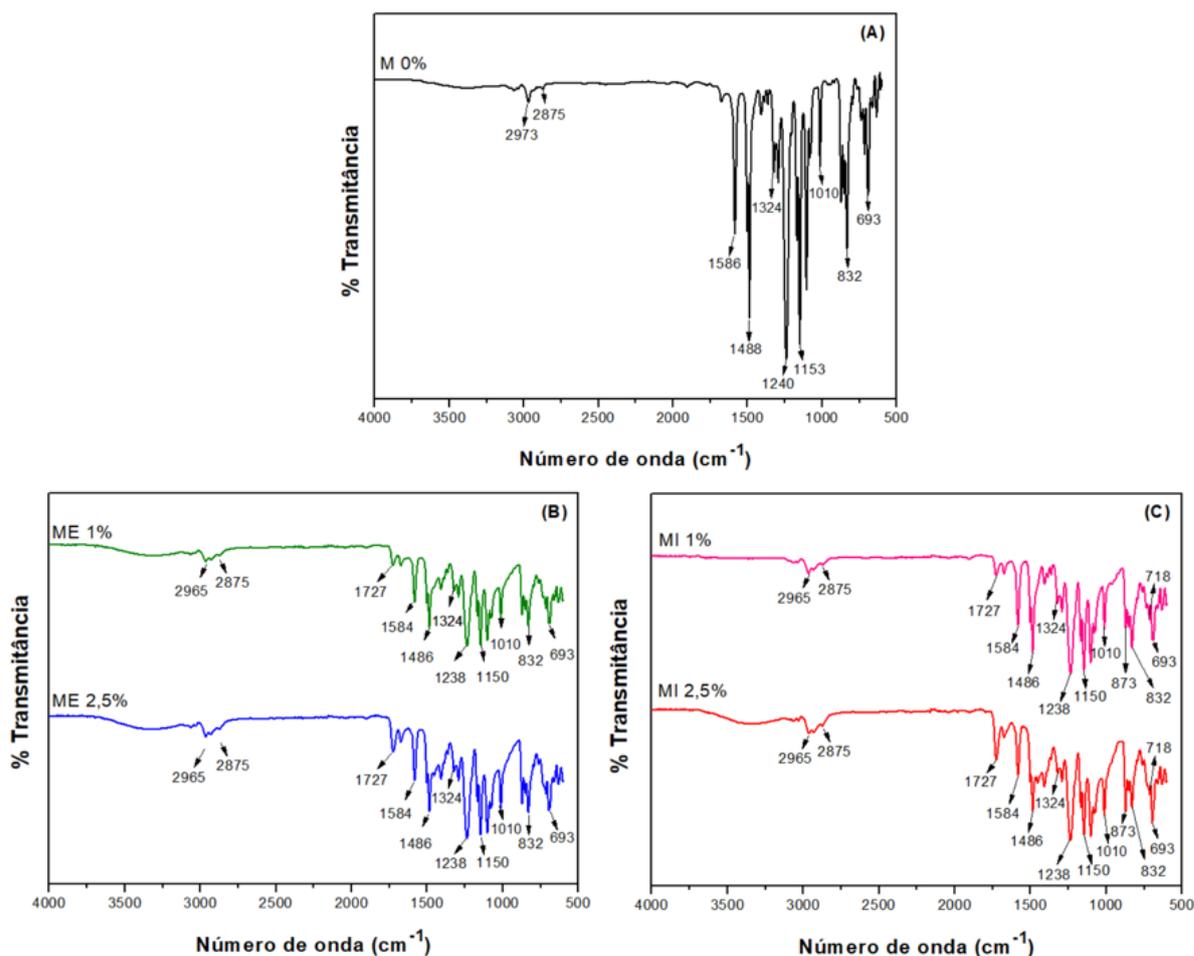


Figura 31 - Espectros de Infravermelho referentes as membranas (A) M 0%; (B) ME 1% e ME 2,5%; (C) MI 1% e MI 2,5%.

Fonte: Autoria própria (2022)

As bandas característica do polímero polissulfona podem ser observadas em todas as membranas fabricadas (Figura 31) e são atribuídas ao estiramento C–C dos grupos aromáticos localizados na região de 1483-1588 cm^{-1} , ao estiramento simétrico da sulfona em 1153 cm^{-1} e ao estiramento assimétrico da sulfona em 1324 cm^{-1} , enquanto as bandas a 2973 e 2875 cm^{-1} são referentes ao estiramento aromático do CH_3 e ao estiramento alifático do CH_3 , respectivamente. Já a banda em 1240 cm^{-1} é atribuída às ligações éter C–O–C presentes na estrutura da polissulfona, assim como o estiramento C–O assimétrico à 1010 cm^{-1} e a vibração molecular tipo *rocking* da ligação C–H em 693 e 832 cm^{-1} . Essas bandas características também foram evidenciadas nos trabalhos de Yeh et al., (2003), Wei et al., (2012), Santos, (2011), Mushtaq; Mukhtar; Shariff, (2014) e Tarboush et al., (2008).

Para a membrana sem adição de compósito (M 0%) é possível observar apenas os picos referentes à polissulfona, enquanto para as funcionalizadas (ME e MI), além

da presença dos picos relacionados à polissulfona, observa-se picos em 718, 873 e 1727 cm^{-1} , que estão associados à presença do compósito Ni-ZnO/COG (Figura 31). Além disso, nota-se nas membranas funcionalizadas com maior teor de compósito (2,5%) um leve aumento na intensidade dos picos.

Desta forma, as análises de FTIR contribuíram para a identificação dos compostos presentes nas membranas fabricadas, e a presença do compósito Ni-ZnO/COG nas membranas funcionalizadas, assim pode-se admitir que irão contribuir para as propriedades (de seletividade, por exemplo) das membranas que poderão ser confirmadas pela análise de MEV e testes de fluxo e rejeição de proteínas.

5.2.1.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (Figura 32) foi empregada para determinar as características morfológicas dos materiais COG, Ni-ZnO e do compósito Ni-ZnO/COG.

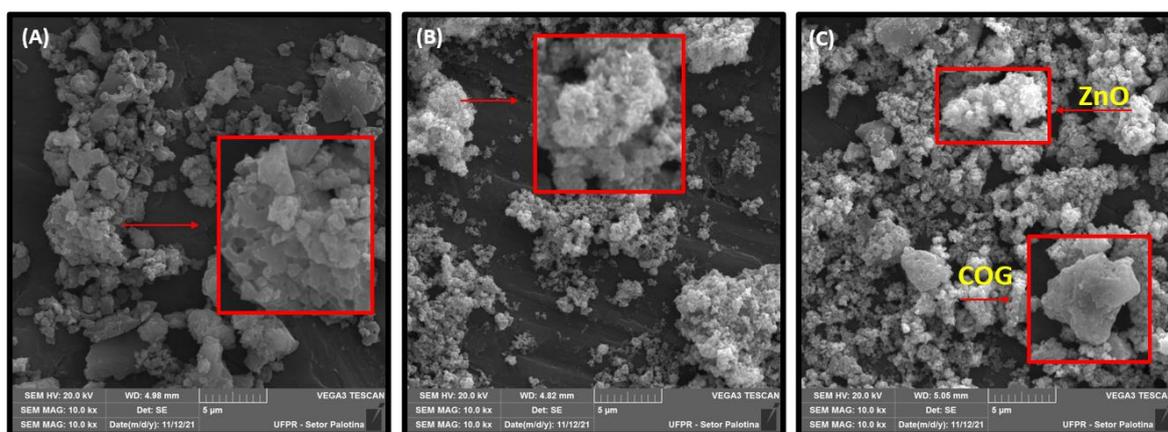


Figura 32 - Fotomicrografias de MEV referente aos materiais e ao compósito na ampliação de 10 Kx (5 μm): (A) COG; (B) Ni-ZnO; (C) Ni-ZnO/COG

Fonte: Autoria Própria (2022).

Observa-se que a MEV (Figura 32A) da COG in natura apresentou uma superfície irregular, com distribuição de partículas de tamanho heterogêneo. Além disto, verifica-se a presença de uma superfície com estrutura densa, associada ao fato da casca de ovo ser composta por uma rede de fibras de proteína, associadas com cristais de carbonato de cálcio, conforme citado por Oliveira; Benelli; Amante, (2013).

Para o Ni-ZnO (Figura 32B), observa-se que, devido à pequena quantidade de níquel adicionada, a estrutura predominante é a do ZnO, cujos cristais apresentaram estruturas morfológicas irregulares que podem ser do tipo “flores” e que estão bastante agregadas nas ampliações obtidas na análise (COSTA, 2018; FELTRIN,

2018; XIE et al., 2011; WAHAB et al., 2011). Salientando que o ZnO pode apresentar diferentes morfologias (por exemplo esferas, flores e bastões) que são determinadas pelo método de síntese empregado, precursores e solventes utilizados, além dos parâmetros escolhidos durante a reação (CHEN et al., 2008; XIE et al., 2011; FENG et al., 2016; ÖZGÜR et al., 2005; SINGH et al., 2007). Desta forma, o método e parâmetros utilizados no presente estudo corroboraram para a formação de estrutura morfológica do tipo flor.

Para o compósito Ni-ZnO/COG, nota-se que sua estrutura morfológica é formada tanto pela presença da casca do ovo de galinha quanto pelo Ni-ZnO, sendo assim a junção dos dois materiais utilizados na síntese e, portanto, mantém-se as propriedades discutidas para ambos os materiais.

A Figura 33 apresenta as fotomicrografias de MEV referente às membranas fabricadas (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) em diferentes ampliações.

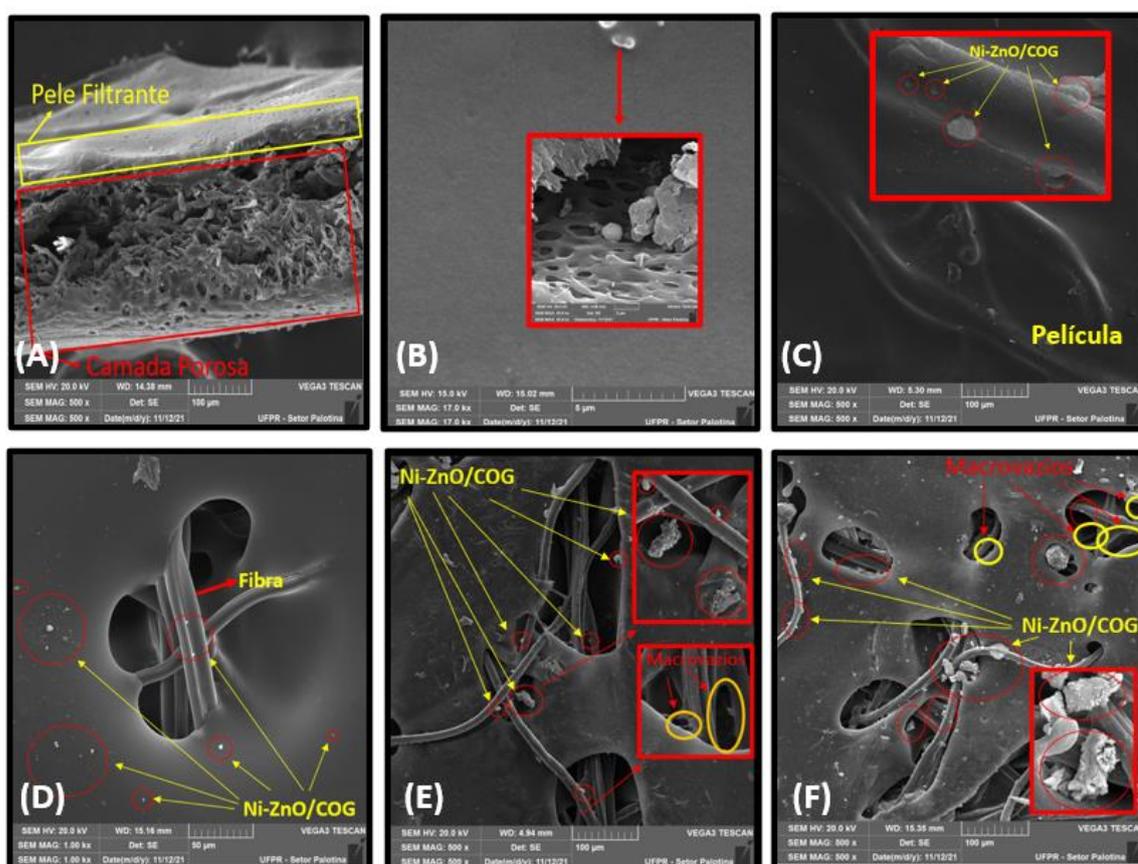


Figura 33 - Fotomicrografias de MEV referente às membranas funcionalizadas e controle: (A) Estrutura da membrana vista pela fotomicrografia transversal 500x (100 μ m); (B) M 0% 17kx (5 μ m); (C) ME 1% 500x (100 μ m); (D) ME 2,5% 1kx (50 μ m); (E) MI 1% 500x (100 μ m) e (F) MI 2,5% 500x (100 μ m).

Fonte: Autoria Própria (2022).

As membranas fabricadas (M0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) apresentaram estrutura assimétrica composta por uma superfície densa (pele filtrante), e uma camada porosa denominada de subcamada, que podem ser observadas na Figura 33A.

A membrana sem adição de compósito (M 0%) apresenta uma superfície lisa, homogênea e sem a presença de rupturas (Figura 33B). Nas membranas funcionalizadas na superfície, nota-se que a adição do Ni-ZnO/COG causou a modificação da superfície com a formação de uma película fina (Figura 33C e 33D), e que durante os testes de filtração pode vir a gerar uma maior resistência ao fluxo através da membrana. Nas membranas funcionalizadas na dispersão polimérica, não houve a formação da película na superfície, porém a adição de Ni-ZnO/COG causou uma maior formação de macrovazios na subcamada da membrana (Figuras 33E e 33F). Segundo Fiorentin-Ferrari (2021), a presença de macrovazios na estrutura interna das membranas ocasiona fluxo permeados mais elevados. Nasrollahi et al., (2018) também observaram a formação de macrovazios em membranas de polietersulfona modificadas com nanocompósito de CuO/ZnO.

O compósito Ni-ZnO/COG, adicionado nas membranas funcionalizadas, pode ser visualizado na Figura 33C, 33D, 33E e 33F como pontos brancos em forma de aglomerações esféricas. Devido à formação da película nas membranas funcionalizadas na superfície, a presença de Ni-ZnO/COG é menos evidente quando comparadas com as membranas funcionalizadas na solução polimérica, onde é possível observar a formação de grandes aglomerados de compósito. Além disso, é notório nas fotomicrografias ilustradas nas Figuras 33C, 33D, 33E e 33F o aumento no teor de compósito de 1% para 2,5%, ficando mais evidente a presença de pontos brancos e aglomerados esféricos.

5.2.2 Ensaio de permeação das membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG

5.2.2.1 Compactação das membranas funcionalizadas

As membranas fabricadas com diferentes teores de compósito (M 0%, MI 1%, MI 2,5%, ME 1% e ME 2,5%) foram submetidas à compactação com água destilada por 18 h na pressão de 0,025 bar. Para as membranas com adição de 1% e 2,5% de Ni-ZnO/COG, a compactação ocorreu durante 5 dias consecutivos, enquanto para a

membrana controle (M 0%) esse período foi reduzido para 2 dias. A Figura 34 apresenta a compactação das membranas fabricadas.

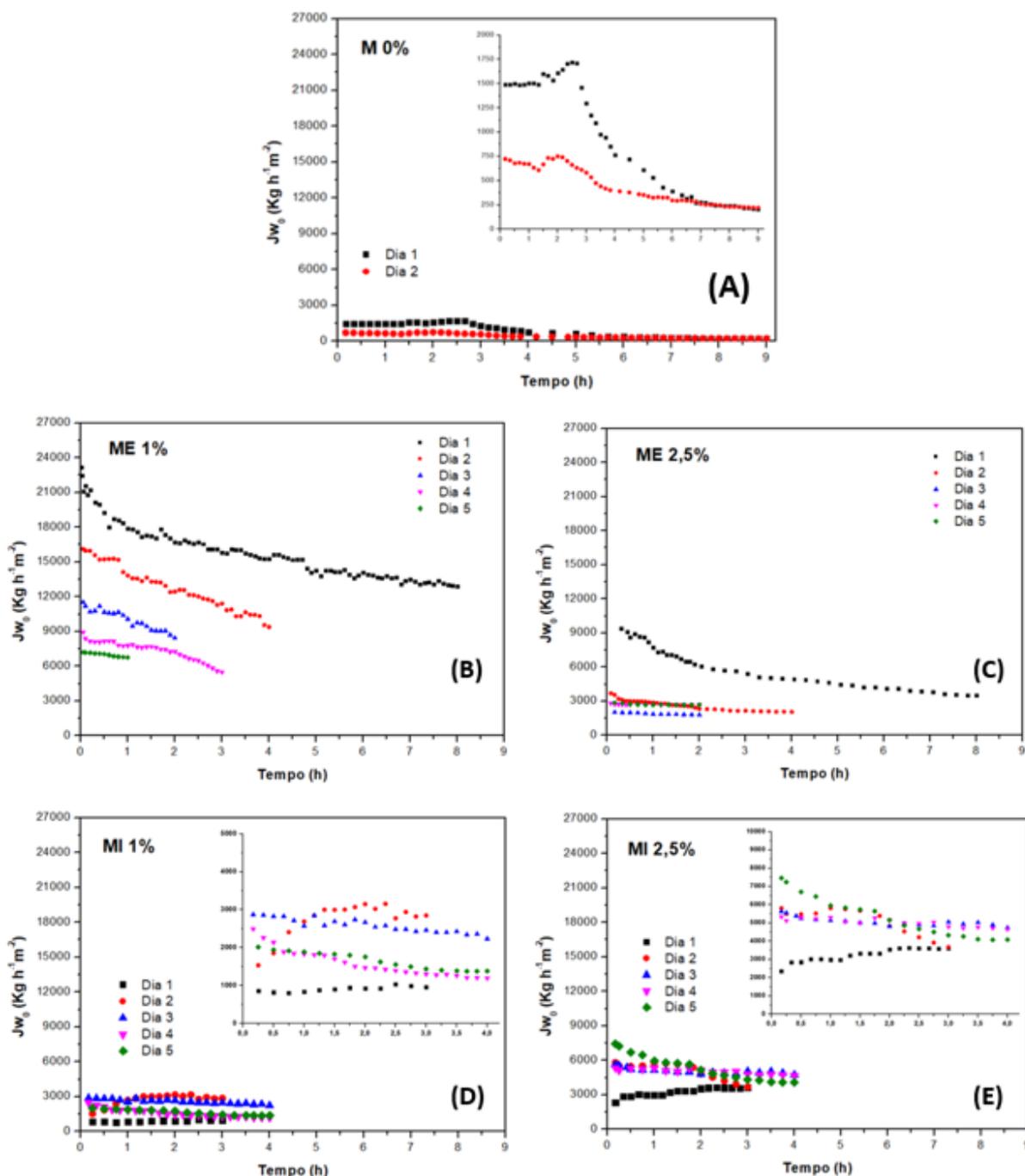


Figura 34 - Compactação das membranas funcionalizadas: (A) M 0%; (B) ME1%; (C) ME 2,5%; (D) MI 1% e (E) MI 2,5%.
Fonte: Autoria Própria (2022).

Observa-se na Figura 34 que todas as membranas fabricadas apresentaram um declínio no fluxo nas primeiras horas de permeação, ocorrida em função das alterações estruturais sofridas durante a passagem de água destilada. Assim,

conforme já evidenciado nos Testes Preliminares, após aproximadamente 12 a 15 h (Dia 3 e 4) de permeação, o fluxo tende a uma estabilização, a qual é alcançada com 18 h de permeação.

O fluxo inicial (J_{w0}) estabilizado para as membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG (MI 1%, MI 2,5%, ME 1% e ME 2,5%) foi maior do que o obtido com a membrana M 0% (Figura 34). Isso demonstra que a funcionalização da membrana realizada tanto na estrutura interna, compósito inserido na solução polimérica, quanto na superfície do filme líquido polimérico, gerou um aumento no fluxo permeado estabilizado. Esses resultados corroboram com as análises de absorção de água e porosidade das membranas funcionalizadas (Tabela 10), que independentemente do tipo de funcionalização apresentaram maior hidrofiliabilidade que a controle. Resultados similares foram obtidos por Szymanski et al., (2020) que fabricaram membranas de 15 e 16% (m/m) de polietersulfona e também observaram decaimento do fluxo até estabilização. Além disso, os autores obtiveram maior permeabilidade à água com as membranas funcionalizadas com Cu/TNTs e menor incrustação com as membranas com menor permeabilidade.

Em relação ao tipo de funcionalização, para as membranas ME, o aumento da concentração de compósito de 1% para 2,5% diminuiu o fluxo estabilizado de $6754 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para $2672 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente. Comportamento inverso foi observado para as membranas MI com fluxos permeados estabilizados de $1378 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (MI 1%) e $4079 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ (MI 2,5%). Desta forma, acredita-se que no caso da MI (1 e 2,5%) a presença do compósito na morfologia interna da membrana provocou a abertura dos canais e formação de macrovazios, o que ocasionou o aumento do fluxo permeado observado. Já no caso da ME, a maior concentração de Ni-ZnO/COG (2,5%) formou uma espécie de barreira seletiva na superfície da membrana, aumentando a resistência ao fluxo permeado. A formação de macrovazios nas membranas funcionalizadas na dispersão polimérica (MI) e a formação de uma película na superfície das membranas funcionalizadas na superfície (ME) podem ser observadas nas imagens de MEV (Figuras 33C, 33D, 33E e 33F). Assim sendo, para a membrana ME a adição de um maior teor de compósito (2,5%) proporcionou a formação de uma camada com menor diâmetro de poros, o que causou um fluxo de água menor e menor deformação ao longo do tempo (compactação mais controlada). Os resultados obtidos foram semelhantes aos de Semblante et al., (2014) que modificaram membranas de PVDF com polimetil vinil éter-alt-anidrido maleico

(PVMVE-alt-MA) e TiO_2 e observaram que a adição de uma concentração maior de PVMVE-alt-MA contribuiu no aumento de porosidade da membrana e a diminuição da formação de macrovazios.

Na literatura, muitos autores relatam a formação de macrovazios em membranas de microfiltração e ultrafiltração ocorrendo devido ao processo de inversão de fases instantâneo, ou seja, quando os poros da membrana são formados muito rapidamente após a imersão no banho não solvente. Como resultado, as membranas possuem uma camada de pele relativamente porosa, com macrovazios (grandes poros em forma de lágrima ou dedos) na subcamada. Esses macrovazios corroboram com o aumento do fluxo permeado, assim como com os parâmetros de hidrofobicidade, porém diminui a capacidade de rejeição das membranas (GUILLEN et al., 2013; HOLDA; VANKELECOM, 2015; SEMBLANTE et al., 2014; SONG et al., 2016). Além disso, os macrovazios são geralmente considerados indesejados para o processo de membrana acionado por pressão, uma vez que se supõe que eles criam pontos de menor resistência física onde a camada seletiva pode colapsar com pressão elevada (HOLDA; VANKELECOM, 2015). Por isso, observa-se que a membrana funcionalizada na superfície com 2,5% de Ni-ZnO/COG (ME 2,5%), na qual verificou-se a formação de uma película fina na superfície responsável por uma leve resistência ao fluxo, teve propriedades mecânicas maiores (tensão máxima de 14,90 Mpa) que as verificadas pela membrana MI 2,5% na qual foi observada a formação de macrovazios (tensão máxima de 9,13 MPa).

5.2.2.2 Filtração e Rejeição de colágeno tipo II

O perfil do fluxo de colágeno tipo II obtido através da filtração nas membranas funcionalizadas e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) está apresentado na Figura 35. Como pode ser observado, a membrana sem adição de Ni-ZnO/COG (M 0%) teve seu fluxo permeado estabilizado em 0,5 h, enquanto que para as membranas modificadas na solução polimérica (MI 1% e MI 2,5%) e na superfície (ME 1% e ME 2,5%) esta estabilização ocorreu a partir de 1 e 1,5 h, respectivamente.

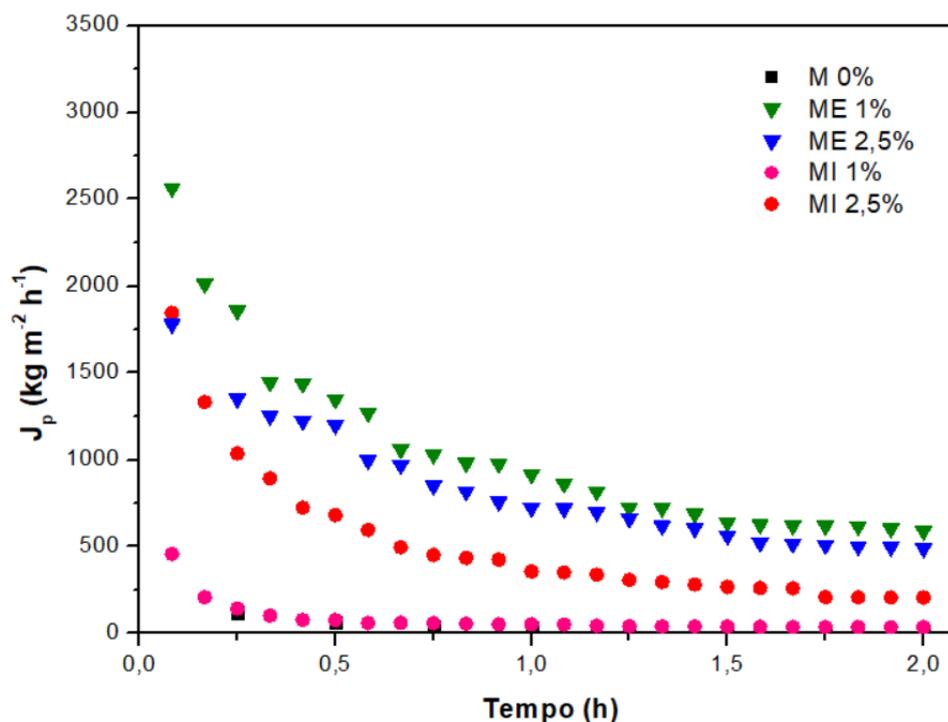


Figura 35 - Fluxo permeado (J_p) com colágeno tipo II na pressão hidrostática de 0,025 bar.

Fonte: Autoria Própria (2022).

Por meio do comportamento dos fluxos J_p com a filtração de colágeno tipo II (Figura 35), observa-se que os maiores valores estabilizados foram obtidos com as membranas funcionalizadas na superfície (ME), $589 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para ME 1% e $491 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para ME 2,5%. Já a membrana funcionalizada na dispersão polimérica com maior quantidade de compósito (MI 2,5%) também obteve valores altos de fluxo do permeado, $207 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, porém menores que ME. Entretanto, a membrana MI 1% com menor percentual de Ni-ZnO/COG e a M 0% apresentaram os menores valores de fluxo estabilizado, 36 e $21 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente. Este comportamento demonstra que o aumento do teor de compósito Ni-ZnO/COG nas membranas funcionalizadas aumenta o fluxo permeado com a proteína. Huang et al., (2021c) observaram que a membrana funcionalizada com MXene após 12 h de oxidação teve permeabilidade significativamente melhorada quando a solução de BSA foi filtrada. A permeabilidade obtida foi de $756,8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, sendo 185% maior do que o da membrana não funcionalizada.

Assim, o aumento do fluxo pode ser atribuído além do processo de inversão de fase, também à adição de materiais hidrofílicos ou não, que causarão a modificação morfológica da membrana, melhorando muitas vezes a hidrofilicidade. Desta forma,

as membranas funcionalizadas podem possuir porosidade e fluxo aumentados (KIM; LEE, 1998; SMOLDERS et al., 1992), fato esse que corrobora com os resultados obtidos de hidrofiliicidade e fluxo permeado, em que a adição de Ni-ZnO/COG causou um aumento na porosidade da membrana, da absorção de água e do fluxo quando comparadas com a M 0%. Desta forma, analisando somente o parâmetro fluxo permeado estabilizado, a funcionalização de superfície (ME) na concentração de 2,5% de Ni-ZnO/COG poderia indicar a melhor composição de membrana.

A rejeição da proteína colágeno tipo II com as membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) está ilustrada na Figura 36.

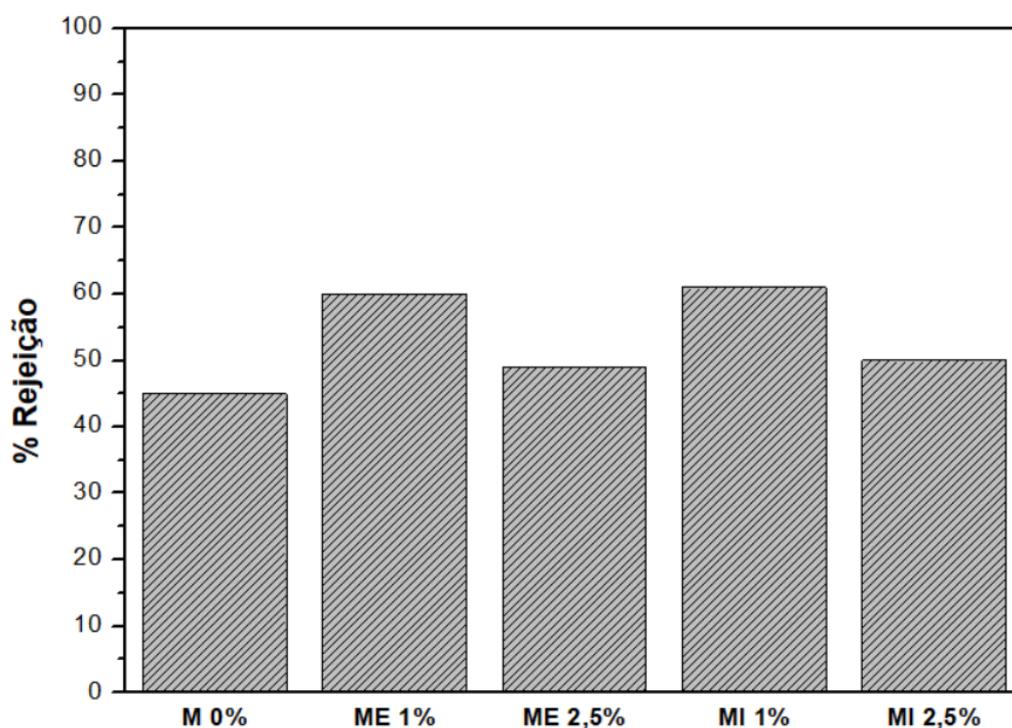


Figura 36 - Rejeição da proteína colágeno tipo II ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) para as membranas funcionalizadas com diferentes teores de Ni-ZnO/COG e controle na pressão hidrostática de 0,025 bar.

Fonte: Autoria Própria (2022).

Observa-se na Figura 36, que o tipo de funcionalização (na superfície ou na dispersão polimérica) não interferiu na rejeição, conforme já evidenciado nos Testes Preliminares, mas somente o teor do compósito. As membranas ME e MI com 1% de Ni-ZnO/COG obtiveram maior coeficiente de rejeição, aproximadamente 60%, enquanto com 2,5% tiveram rejeição média de 50%. Esses resultados demonstram

que o aumento na concentração de compósito colaborou para o aumento do fluxo na membrana, porém reduziu a porcentagem de rejeição das membranas fabricadas.

Quando se comparam as rejeições das membranas funcionalizadas ME e MI contendo 2,5% de compósito com a M 0%, verifica-se que a funcionalização e o tipo dessa funcionalização não aumentaram consideravelmente a rejeição. O mesmo não aconteceu quando se comparam as membranas funcionalizadas ME e MI contendo 1% de Ni-ZnO/COG com a M 0%. Neste caso, o tipo de funcionalização também não influenciou na rejeição, entretanto a funcionalização com 1% de Ni-ZnO/COG promoveu um aumento de 33% na rejeição de colágeno tipo II em relação à membrana controle (M 0%). Modi; Bellare, (2019) avaliaram a rejeição de proteínas em membranas de polietersulfona funcionalizadas com Fe₃O₄/cGO e verificaram que a adição do compósito não influenciou consideravelmente na rejeição, porém provocou um aumento no fluxo permeado de água destilada.

Em resumo, a funcionalização das membranas pela incorporação de Ni-ZnO/COG, principalmente em teor maior, influenciou basicamente no tamanho dos poros (aumentou) e na hidrofobicidade (melhorou), o que, por consequência, promoveu um aumento do fluxo e uma diminuição da rejeição de proteína.

5.2.3 Estudo do desenvolvimento do fouling após aplicação do Método B e Método C de limpeza

O *fouling* e a recuperação de fluxo das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%), nas quais foi aplicado o Método B de limpeza, foram calculados e os resultados estão apresentados na Tabela 11. Observa-se, que apesar do *fouling* total (F_t) elevado, o fluxo recuperado (J_{w1}) das membranas funcionalizadas (ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%), nas quais o Método B de limpeza foi empregado, permaneceram altos quando comparados com a membrana sem adição de compósito (M 0%). Com a limpeza empregando o Método B, a membrana funcionalizada na superfície com 1% de Ni-ZnO/COG apresentou o maior fluxo ($1297 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). Além disso, a maior redução de fluxo recuperado (J_{w1}) em relação ao inicial (J_{w0}) ocorreu nas membranas ME 1% e MI 2,5%, provocada pelo elevado *fouling* irreversível (média de 81%), enquanto que as membranas ME 2,5% e MI 1% tiveram maior valor de recuperação de fluxo e menor *fouling* irreversível.

Tabela 11 – Desenvolvimento do *fouling* e recuperação do fluxo nas membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito e controle, utilizando o Método B para limpeza.

Membrana	J_{w0} (kg h ⁻¹ m ⁻²)	J_p (kg h ⁻¹ m ⁻²)	J_{w1} (kg h ⁻¹ m ⁻²)	FRR (%)	F_{rev} (%)	F_{irrev} (%)	F_t (%)
M 0%	221	21	125	57	47	43	90
ME 1%	6755	589	1297	19	10	81	91
ME 2,5%	2682	491	1087	41	22	59	81
MI 1%	1379	36	531	38	36	61	97
MI 2,5%	4079	207	768	19	14	81	95

** J_{w0} = Fluxo permeado inicial de água destilada; J_p = Fluxo de passagem de proteínas; J_{w1} = Fluxo permeado constante sujo, após filtração da proteína e limpeza da membrana; FRR= Recuperação do fluxo da membrana; F_{rev} = *fouling* reversível; F_{irrev} = *fouling* irreversível; F_t = *fouling* total.

Por meio dos resultados obtidos na Tabela 11, verifica-se que para a membrana funcionalizada na superfície, o aumento no teor de compósito de 1% para 2,5% causou a redução do *fouling* irreversível e conseqüentemente o aumento na recuperação do fluxo. No entanto, para a membrana funcionalizada na dispersão polimérica ocorreu o contrário, ou seja, o aumento no teor de compósito causou o aumento na *fouling* irreversível e a diminuição na recuperação do fluxo permeado. Possivelmente esses resultados estão relacionados à formação de macrovazios na membrana funcionalizada na dispersão polimérica e a formação de uma película nas membranas funcionalizadas na superfície. Porém, os resultados obtidos com o método de limpeza B não foram conclusivos para identificar o melhor teor de compósito (1% ou 2,5%) e tipo de funcionalização (na dispersão polimérica ou na superfície) da membrana.

Esses resultados corroboram com a ideia de que uma incrustação irreversível está sendo formada na superfície do compósito e subcamada da membrana e que o Método B de limpeza adotado não está sendo eficiente na remoção do colágeno tipo II. Resultado semelhante, foi obtido por Poli et al., (2022) que avaliaram a retrolavagem de diferentes soluções na pressão de 0,7 bar com o intuito de melhorar a capacidade *antifouling* de membranas comerciais modificadas com nanotubos de

carbono e nanotubos de carbono/ Fe_2O_3 para a rejeição de óleo de águas residuais da indústria de petróleo. Como resultado, os autores verificaram que a melhor forma de limpeza é a passagem de uma solução de dodecilsulfato de sódio/ácido etilenodiaminotetracético (SDS/EDTA). Porém, os resultados indicaram uma incrustação irreversível se acumulando na superfície dos nanotubos de carbono, indicando a necessidade de uma melhor estratégia de limpeza para as membranas.

Com o intuito de analisar a presença de colágeno tipo II na estrutura das membranas funcionalizadas com composto e controle (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%), foi realizado o MEV das membranas após a realização da limpeza (Método B). As fotomicrografias obtidas estão apresentadas na Figura 37.

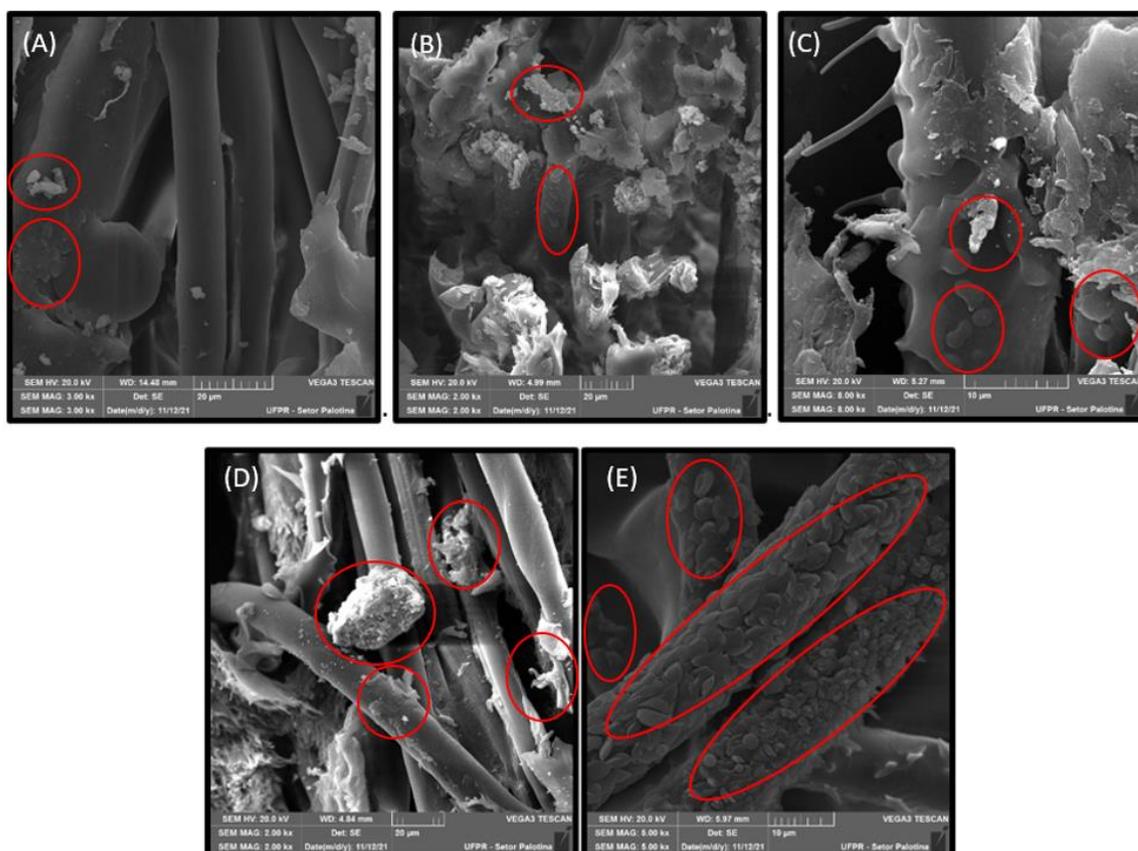


Figura 37 - Fotomicrografias de MEV referente às membranas funcionalizadas e controle depois da limpeza pelo Método B: (A) ME 1% 3Kx (20 μm) (subcamada); (B) ME 2,5% 2Kx (20 μm) (transversal); (C) MI 1% 1Kx (10 μm) (transversal); (D) MI 2,5% 2Kx (20 μm) (transversal); (E) M 0% 5Kx (10 μm) (subcamada).

Fonte: Autoria Própria (2022).

Com as fotomicrografias obtidas após a passagem de colágeno tipo II e limpeza das membranas fabricadas (Figura 37), evidencia-se a ineficiência no Método B de limpeza aplicado para todas as membranas analisadas. Assim sendo, é possível

observar a presença de colágeno tipo II cobrindo as fibras presentes na subcamada das membranas e também o compósito nas membranas funcionalizadas.

A partir dos resultados obtidos empregando o Método B de limpeza, optou-se em utilizar o Método C para melhorar a limpeza e conseqüentemente reduzir os valores de fouling irreversível. Os resultados obtidos de *fouling* e recuperação de fluxo a partir do Método C de limpeza das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5 %) foram calculados e apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Fouling e recuperação do fluxo das membranas funcionalizadas com diferentes teores de compósito (M 0%, ME 1%, ME 2,5%, MI 1%, MI 2,5%) na quais foi aplicado o método de limpeza C.

Membrana	J_{W_0} ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	J_p ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	J_{W_1} ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	FRR (%)	F_{rev} (%)	F_{irrev} (%)	F_t (%)
M 0%	221	21	192	87	77	13	90
ME 1%	6755	589	5712	85	76	15	91
ME 2,5%	2682	491	2664	99	81	1	82
MI 1%	1379	36	1296	93	91	6	97
MI 2,5%	4079	207	3696	91	86	9	95

** J_{W_0} = Fluxo permeado inicial de água destilada; J_p = Fluxo de passagem de proteínas; J_{W_1} = Fluxo permeado constante sujo, após filtração da proteína e limpeza da membrana; FRR= Recuperação do fluxo da membrana; F_{rev} = *fouling* reversível; F_{irrev} = *fouling* irreversível; F_t = *fouling* total.

Como pode-se observar na Tabela 12, o Método C de limpeza conseguiu remover consideravelmente o colágeno tipo II da estrutura das membranas, com *fouling* irreversível inferior a 15%, chegando a 1% para a ME 2,5%. Esta eficiência do Método C, em que foi deixado as membranas sujas em contato por 1 h com água destilada a 50°C, ocorre devido à desnaturação do colágeno tipo II em temperaturas maiores que 40°C. Desta forma, utilizar um método de limpeza que aplique temperaturas maiores faz com que o colágeno seja removido mais facilmente da membrana, gerando resultados de *fouling* reversíveis maiores, ou seja, que podem ser removidos com a limpeza, fazendo com que as membranas estudadas possuam altos valores de recuperação de fluxo.

Após a limpeza, pode-se verificar que a membrana ME 2,5% possui o melhor valor de recuperação de fluxo (99%) e o menor valor de *fouling* total (82%), além de

que apenas 1% do valor de fouling total é de fouling irreversível. Assim, a ME 2,5% teve seus valores de fluxo após a limpeza muito próximos aos valores de fluxo inicial (J_{w0}). Quando se observam os valores de fluxo recuperado (J_{w1}), verifica-se que as membranas funcionalizadas possuem maior fluxo que a controle, conforme já discutido.

De uma maneira geral, com base no comportamento dos perfis de fluxo obtidos durante a filtração do tipo dead-end, realizada sob pressão gravitacional, verifica-se que as membranas funcionalizadas com Ni-ZnO/COG possuem maior fluxo que a membrana sem adição do compósito, e que a limpeza aplicada no Método C foi eficiente para a recuperação da membrana e diminuição do fouling irreversível. Assim sendo, dentre as membranas funcionalizadas a ME 2,5% possuiu o melhor resultado de filtração (alto J_{w0} , J_p , J_{w1} , FRR e menor F_t e F_{irrev}), assim como resultados favoráveis de hidrofiliçidade, propriedades mecânicas e térmicas. Desta forma, conclui-se que a funcionalização externa e com um maior teor de compósito (2,5%) obteve os melhores resultados nesse estudo, e portanto, foi a membrana escolhida para a realização dos testes finais de filtração que considera a influência da concentração de colágeno tipo II.

5.2.3.1 Avaliação da influência da concentração de colágeno tipo II nos parâmetros de filtração (fluxo permeado, rejeição, recuperação de fluxo e fouling)

Após a realização dos testes preliminares e com diferentes teores de compósito foi possível concluir que devido à sua massa molar o colágeno tipo II foi a proteína que mais se adequou à separação nas membranas preparadas. Também, verificou-se que a membrana funcionalizada na superfície com um maior teor de Ni-ZnO/COG teve os melhores resultados de filtração. Deste modo, membrana ME 2,5% foi escolhida para o teste de filtração com diferentes concentrações de colágeno tipo II. A Figura 38 ilustra o fluxo do colágeno tipo II nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g L⁻¹ para a membrana ME 2,5%.

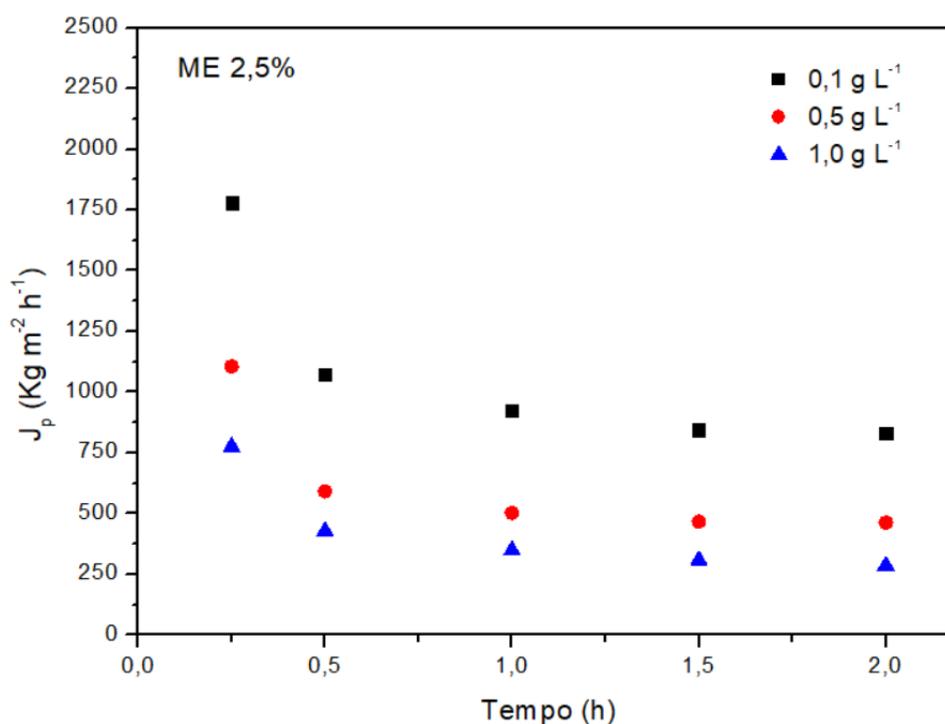


Figura 38 - Fluxo do colágeno tipo II nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g L⁻¹ para a membrana ME 2,5%.

Fonte: Aatoria Própria (2022).

Na Figura 38, é possível observar que a concentração de colágeno tipo II é inversamente proporcional ao fluxo, ou seja, com o aumento da concentração há a diminuição do fluxo permeado. Esse fato ocorre, pois, quanto maior a concentração de colágeno tipo II maior é o entupimento da membrana ME 2,5%, pois a passagem das moléculas é dificultada, ocasionando na redução do fluxo.

Em relação à rejeição da proteína (Figura 39), foi possível verificar que o aumento na concentração de colágeno tipo II causa o aumento na rejeição de 44% (concentração de 0,1 g L⁻¹) para 59% (concentração de 1 g L⁻¹), colaborando com o fato de que ocorre a diminuição do fluxo e a passagem das moléculas de colágeno tipo II é dificultada.

Em resumo, é possível concluir que o aumento da concentração de colágeno tipo II possui grande influência nas análises de filtração da membrana, sendo responsável pelo aumento da rejeição e diminuição no fluxo da membrana ME 2,5%.

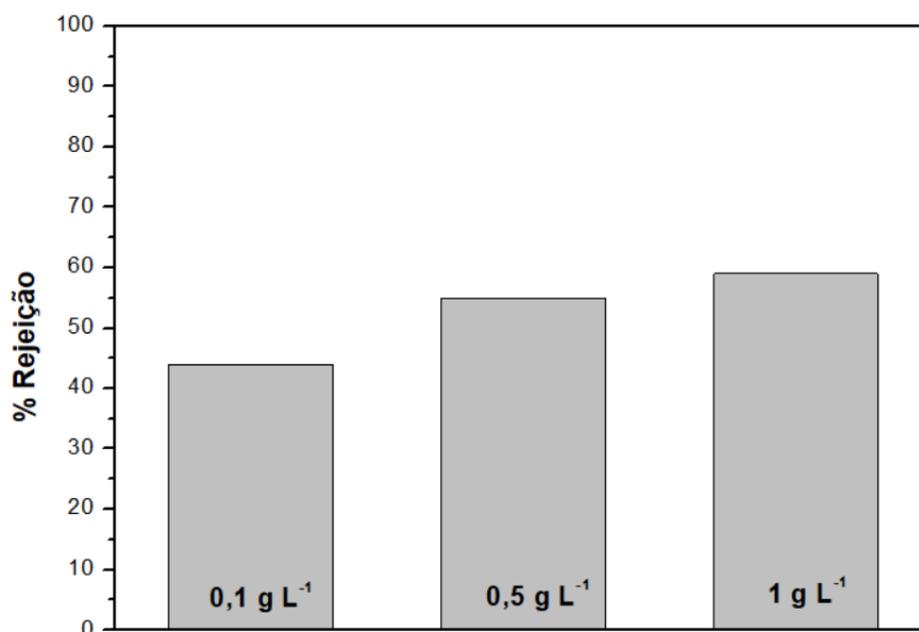


Figura 39 - Rejeição do colágeno tipo II nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g L⁻¹ para a membrana ME 2,5%.

Fonte: Autoria Própria (2022).

Em relação ao fouling da membrana ME 2,5%, foi realizada a passagem de colágeno e limpeza da membrana pelo Método C após cada filtração. Os resultados obtidos para fluxo da membrana e o desenvolvimento de fouling estão apresentados na Figura 40 e Tabela 13.

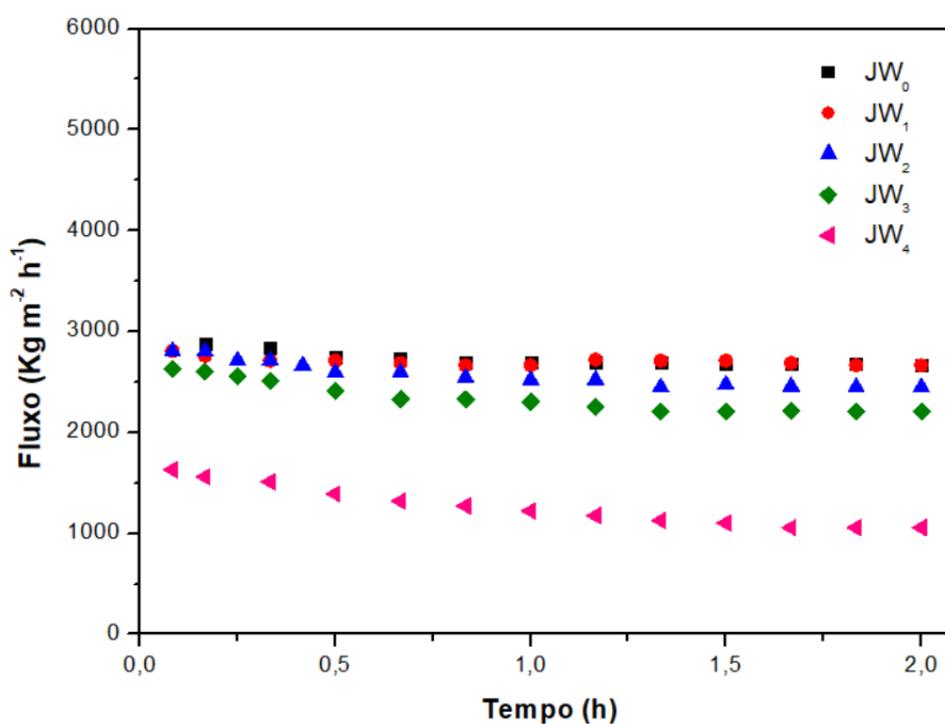


Figura 40 - Fluxo da membrana ME 2,5% após a limpeza pelo Método C.

Fonte: Autoria Própria (2022).

Tabela 13 - Fouling e recuperação do fluxo da membrana ME 2,5% após passagem do colágeno tipo II e limpeza pelo Método C.

Membrana	J_{W_n}	Fluxo ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	J_p ($\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	FRR (%)	F_{rev} (%)	F_{irrev} (%)	F_t (%)
	J_{W_0}	2672	-	-	-	-	-
	J_{W_1}	2664	491	99	81	1	82
ME 2,5%	J_{W_2}	2448	831	92	61	8	69
	J_{W_3}	2208	464	83	65	17	82
	J_{W_4}	1056	287	34	29	61	90

** J_{W_0} = Fluxo permeado inicial de água destilada; J_p = Fluxo de passagem de proteínas; J_{W_n} = Fluxo permeado constante sujo, após filtração da proteína e limpeza da membrana; FRR= Recuperação do fluxo da membrana; F_{rev} = *fouling* reversível; F_{irrev} = *fouling* irreversível; F_t = *fouling* total.

Os resultados apresentados na Figura 40 e Tabela 13 demonstraram que por três vezes é possível realizar a passagem de colágeno tipo II na membrana ME 2,5%, aplicar o Método C de limpeza e obter altos valores de recuperação de fluxo (99, 92 e 83%). Além disso, os valores de *fouling* irreversível obtidos em J_{W_1} , J_{W_2} e J_{W_3} são consideravelmente baixos (1, 8 e 17%, respectivamente).

Desta forma, conclui-se que apenas os valores obtidos em J_{W_4} não foram satisfatórios para a continuação do processo de separação do colágeno tipo II, e por isso um novo método de limpeza teria que ser estudado para que a membrana funcionalizada na superfície com 2,5% de Ni-ZnO/COG (ME 2,5%) pudesse continuar operando.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

O processo de confecção e incorporação do compósito nas membranas permitiu obter membranas funcionalizadas com características promissoras para o uso em processos de separação, tais como, elevada estabilidade térmica, podendo operar em condições de filtração de até 250°C sem sofrer decomposição térmica do compósito sintetizado, estabilidade mecânica, baixa adsorção proteica, alta absorção de água, alta porosidade e baixo ângulo de contato, ou seja, ótimas características superficiais e hidrofiliabilidade elevada. Além disso, os resultados obtidos nesse estudo demonstram por meio das análises de DRX, FTIR e MEV que o compósito sintetizado a partir do resíduo sólido da casca de ovo de galinha in natura, óxido de zinco e níquel foi distribuído homogeneamente na matriz polimérica de polissulfona em ambas as funcionalizações realizadas, dispersão polimérica e superfície e melhorou as características anti-incrustante das membranas funcionalizadas.

Nos testes preliminares, foi possível concluir que ambas as membranas funcionalizadas na dispersão polimérica e na superfície (ME_p e MI_p) obtiveram melhores resultados de rejeição com a proteína colágeno tipo II (300.000 g mol⁻¹) do que com as proteínas albumina do ovo e colágeno hidrolisado (45000 e 25000 g mol⁻¹ respectivamente). Esses resultados evidenciam que as membranas funcionalizadas na dispersão polimérica e na superfície possuem tamanho de poro na faixa micro, e portanto capaz de rejeitar proteínas com peso molecular acima de 300.000 g mol⁻¹. Além disso, o método de limpeza aplicado nos testes preliminares (Método A), apesar de obter valores satisfatórios de recuperação do fluxo, demonstram que as condições de pressão e tempo utilizados (1 bar, 30 minutos) causaram a modificação na estrutura da membrana, sendo insatisfatório ao processo.

Os testes realizados com as membranas funcionalizadas na dispersão polimérica e na superfície com diferentes teores de compósito (ME 1%, ME 2,5%, MI 1% e MI 2,5%) proporcionaram valores elevados de fluxo de permeado (> 1379 Kg m⁻² h⁻¹) quando comparadas com a membrana controle (M 0%). Além disso, o aumento no teor de compósito (1% para 2,5%) colaborou com o aumento no fluxo do permeado, podendo-se concluir que a adição de compósito contribuiu com a melhorias nas características superficiais das membranas, aumentando fluxo permeado. Em relação

à rejeição de colágeno tipo II, as membranas em que 1% de Ni-ZnO/COG foi adicionado (ME 1% e MI 1%) tiveram rejeição média de 60% enquanto que as membranas com 2,5% de compósito tiveram rejeição de 50%. Assim sendo, o aumento na concentração de compósito colaborou para o aumento do fluxo na membrana, porém reduziu a porcentagem de rejeição das membranas fabricadas. O método de limpeza B, aplicado na limpeza das membranas com diferentes teores de compósito e controle, foi ineficiente na limpeza das membranas, com altos valores de *fouling* irreversível (> 59%) e baixa recuperação de fluxo (< 41%). No entanto, o Método C foi eficaz na limpeza de todas as membranas fabricadas e valores de *fouling* irreversível foram menores que 15 % e a recuperação de fluxo após a limpeza maiores que 85%.

Analisando todos os resultados obtidos, concluiu-se que a membrana funcionalizada na superfície com 2,5% de Ni-ZnO/COG (ME 2,5%) teve os melhores resultados nesse estudo, e portanto foi a mais adequada no processo de separação por possuir boa estabilidade mecânica, térmica, alta hidrofiliabilidade, altos fluxos e alta capacidade anti-incrustante, podendo ser reutilizada por três vezes e mantendo os valores de recuperação de fluxo altos. Assim sendo, este estudo demonstrou que a funcionalização das membranas de polissulfona com o compósito Ni-ZnO/COG é uma alternativa promissora e mais sustentável para a aplicação em processos de separação de proteínas.

7 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, os autores recomendam um estudo mais aprimorado sobre o compósito sintetizado, como por exemplo uma análise abrangente de aplicações com o óxido de zinco e a casca de ovo no âmbito ambiental, alimentício e farmacêutico que façam uso das membranas de filtração.

Além disso, estudos relatados demonstraram que a incorporação de materiais em membranas poliméricas pode não apenas ajustar a estrutura e propriedades físico-químicas (hidrofilicidade, porosidade, estabilidade química, térmica e mecânica) das membranas, mas também introduz funcionalidades únicas, como características antibacterianas, adsortivas e fotocatalíticas. Por isso, pode ser investigada essas características na membrana na qual obteve-se o maior desempenho nesse estudo (ME 2,5%).

Outro ponto a ser discutido e estudado é a utilização de biopolímeros para a fabricação das membranas ou então mistura de biopolímeros com a polissulfona para a formação de uma membrana mista e com maior sustentabilidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-WAHAB, M. S. et al. Enhanced the photocatalytic activity of Ni-doped ZnO thin films: Morphological, optical and XPS analysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 94, p. 108–118, 2016.

ABDOLLAHI, M. et al. Sequential extraction of gel-forming proteins, collagen and collagen hydrolysate from gutted silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*), a biorefinery approach. **Food Chemistry**, v. 242, p. 568–578, 2018.

ADRIAENSSENS, K. A. **Suplementação de colágeno hidrolisado e seu impacto no tratamento de osteoartrite e impacto no tratamento de osteoartrite e artrite reumatoide: uma revisão da literatura**. [s.l.] Centro Universitário de Brasília – UniCEUB, 2015.

AHMAD, A. L.; ABDULKARIM, A. A.; OOI, B. S.; ISMAIL, S. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 246-267, 2013.

AHMAD, M.; BENJAKUL, S. Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagen from the skin of unicorn leatherjacket (*Aluterus monoceros*). **Food Chemistry**, v. 120, n. 3, p. 817–824, 2010.

AHMED, I.; IDRIS, A.; NOORDIN, M. Y.; RAJPUT, R. High performance ultrafiltration membranes prepared by the application of modified microwave irradiation technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 2272-2283, 2011.

AKRAM, A. N.; ZHANG, C. Extraction of collagen-II with pepsin and ultrasound treatment from chicken sternal cartilage; physicochemical and functional properties. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 64, n. September 2019, 2020.

ALAMILLO-LÓPEZ, V. M. et al. Efficient Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using a Bionanocomposite of Eggshell/Ag-Fe. **Catalysts**, v. 10, n. 727, 2020.

ALLEONI, A. C. C. ALBUMEN PROTEIN AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF GELATION AND FOAMING. **Sci. Agric.**, v. 63, n. June, p. 291–298, 2006.

ALRESHEEDI, M. T.; BARBEAU, B.; BASU, O. D. Comparisons of NOM fouling and cleaning of ceramic and polymeric membranes during water treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 209, n. July 2018, p. 452–460, 2019.

ALVES, T. E. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas de ZnO: Fe**. Goiânia-GO, 2010. 100p. Dissertação (Mestrado). - Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás

AMUSA, A. A.; AHMAD, A. L.; ADEWOLE, J. K. Study on lignin-free lignocellulosic biomass and PSF-PEG membrane compatibility. **BioResources**, v. 16, n. 1, p. 1063–1075, 2020.

ANADÃO, P. **Síntese e caracterização de membranas de polissulfona de micro e ultrafiltração para produção de água potável**. 2006. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

ASADOLLAHI, M.; BASTANI, D.; MUSAVI, S. A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification : A review. **Desalination**, n. December 2016, p. 1–54, 2017.

BAGCI, P. O. et al. Coupling reverse osmosis and osmotic distillation for clarified pomegranate juice concentration : Use of plasma modified reverse osmosis membranes for improved performance. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 52, n. November 2018, p. 213–220, 2019.

BAI, L. et al. Surface coating of UF membranes to improve antifouling properties : A comparison study between cellulose nanocrystals (CNCs) and cellulose nanofibrils (CNFs). **Chemosphere**, v. 217, p. 76–84, 2019.

BAKER, R. W. **Membrane technologies and applications**. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2004.

BAKILAN, F. et al. Effects of Native Type II Collagen Treatment on Knee Osteoarthritis : A Randomized Controlled Trial. **Journal of medicine**, v. 48, p. 95–101, 2016.

BALASSA, L. L.; LAKE, T.; GROVE, B. **United States Patent Office**, United States, 1971.

BALÁŽ, M. et al. State-of-the-Art of Eggshell Waste in Materials Science: Recent Advances in Catalysis, Pharmaceutical Applications, and Mechanochemistry. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, n. January, 2021.

BALDASSO, C. **Fracionamento dos Componentes do Soro de Leite através da Tecnologia de Separação por Membranas**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

BALTA, S. et al. A new outlook on membrane enhancement with nanoparticles : The alternative of ZnO. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 155–161, 2012.

BARBOSA, I.M. **Avaliação do uso de membranas de ultrafiltração modificadas com nanopartículas de argila para tratamento de esgotos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. **The determination of pore volume and área distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas**. *Journal of the American Chemical Society*, n. 73: 373-379, 1951

BARZIDEH, Z. et al. Ftb_52_4_495_504. **Food Technol. Biotechnol.**, v. 52, n. 4, p. 495–504, 2014.

BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment - Materials, Processes and applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2015.

BELTER P.A., CUSSLER, E.L.; HU, W.S. **Biosseparotions: downstream processing for biotechnology**. Minneapofis, Jhon Wiley & Sons, 1988.

BENJAKUL, S. et al. Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagens from the skin of bigeye snapper (*Priacanthus tayenus* and *Priacanthus macracanthus*). **J Sci Food Agric**, v. 90, p. 132–138, 2010.

BENKHAYA, S. et al. Synthesis of new low-cost organic ultrafiltration membrane made from Polysulfone/Polyetherimide blends and its application for soluble azoic dyes removal. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 4763–4772, 2020.

BERA, A. et al. Anti-organic fouling and anti-biofouling poly (piperazineamide) thin film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 86–97, 2018.

BERGAMASCO, R. et al. Self-assembly modification of polyamide membrane by coating titanium dioxide nanoparticles for water treatment applications. **Journal of Applied Science**, v. 14, 2019.

BET-MOUSHOUL, E. et al. TiO₂ nanocomposite based polymeric : A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 29–46, 2016.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Educação. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 178–180, 2008.

BHADOURIA, A. S. et al. Optimization of membrane separation processes for protein fractionation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 13, p. 5103–5109, 2014.

BHATTACHARYA, A.; MISRA, B. N. Grafting : a versatile means to modify polymers Techniques , factors and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 767–814, 2004.

BHATTACHARYA, M.; MUKHOPADHYAY, S. Structural and Dynamical Insights into the Molten-Globule Form of Ovalbumin. **Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 520–531, 2012.

BILEK, S. E.; BAYRAM, S. K. Fruit juice drink production containing hydrolyzed collagen. **Journal of Functional Foods**, v. 14, p. 562–569, 2015.

BÖDDEKER, K. W. Commentary: Tracing membrane science. **Journal of Membrane Science**, v. 100, n. 1, p. 65–68, 1995.

BOUBEKRI, R. et al. Annealing Effects on Zn (Co) O : From Para- to Ferromagnetic

Behavior. **Chem. Mater.**, v. 21, p. 843–855, 2009.

BRITZ, T. J.; ROBINSON, R. K. **Advanced Dairy Science and Technology**. [s.l.] Blackwell Publishing Ltd, 2008.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E. & TELLER, E. "On a theory of the van der Waals adsorption of gases". **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, n. 7, p 1723, 1940.

CAMARATTA, R., LIMA, A. N. C., REYES, M. D., FENOLLOSA, M. A. H., MESSANA, J. O., BERGMANN, C. P. (2013) Evolução microestrutural e propriedades ópticas do TiO₂ sintetizado por membrana da casca do ovo para aplicação DSSCs. **Boletim de pesquisa de materiais**. V. 48, p. 1569-1574.

CAMPBELL, M.K. **Bioquímica**. Porto Alegre: Artmed, 2000.

CÁRDENAS, J R., FRANÇA, M., VASCONCELOS, E., AZEVEDO, W., SILVA Jr, E. GROWTH of sub-micron fibres of pure polyaniline using the electrospinning technique. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 4, p. 1068-1071, February 2007.

CARVALHO, J.; ARAUJO, J.; CASTRO, F. Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste : An Overview. **Waste Biomass Valor**, p. 157–167, 2011.

CASEY, C. et al. Protein concentration with single-pass tangential flow filtration (SPTFF). **Journal of Membrane Science**, v. 384, n. 1–2, p. 82–88, 2011.

CAUBET, J.-C.; WANG, J. Current understanding of egg allergy. **National institute of health**, v. 58, n. 2, p. 427–443, 2011.

CESAR, A. C. W. **Análise de Viabilidade Econômica de um Processo de Extração e Purificação da Bromelina do Abacaxi**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2005.

CHANG, H. et al. Hydraulic backwashing for low-pressure membranes in drinking water treatment : A review. **Journal of Membrane Science**, v. 540, n. October 2016, p. 362–380, 2017.

CHARCOSSET, C. **Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics**. [s.l.] Elsevier B.V., 2012.

CHATURVEDI, B. K. et al. Preparation , characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 133, p. 31–40, 2001.

CHEN, C.; LIU, P.; LU, C. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 509-513, 2008.

CHEN, J. et al. Extraction and characterization of acid-soluble collagen from scales and skin of tilapia (*Oreochromis niloticus*). **LWT - Food Science and Technology**, v.

66, p. 453–459, 2016.

CHEN, K. J. et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5791–5795, 2008.

CHEN, L. et al. Oral Administration of Shark Type II Collagen Suppresses Complete Freund's Adjuvant-Induced Rheumatoid Arthritis in Rats. **Pharmaceuticals**, v. 1, p. 339–352, 2012.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. [s.l.] Taylor & Francis Routledge, 1998.

CHEUNG, I. W. Y.; LI-CHAN, E. C. Y. Enzymatic production of protein hydrolysates from steelhead (*Oncorhynchus mykiss*) skin gelatin as inhibitors of dipeptidyl-peptidase IV and angiotensin-I converting enzyme. **Journal of Functional Foods**, v. 28, p. 254–264, 2017.

CHI, C. F. et al. Antioxidant and functional properties of collagen hydrolysates from Spanish mackerel skin as influenced by average molecular weight. **Molecules**, v. 19, n. 8, p. 11211–11230, 2014.

CHOUDHARY, R., KOPPALA, S., SWAMIAPPAN, S. (2015) Estudos de bioatividade de silicato de magnésio de cálcio preparados a partir de resíduos de casca de ovo por sol-gel síntese de combustão. **Journal of Societies cerâmicos asiáticos**. V.3, p. 173- 177

CHUNG, E.H. **Clinical and experimental vaccine research**. **Clin Exp Vaccine Res**, Coréia do Sul, v. 3, p. 50-57, Out., 2014.

COELHO, G. F. et al. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 514–525, 2014.

CORDEIRO, C. M. M.; HINCKE, M. T. **Recent Patents on Eggshell : Shell and Membrane Applications**Ottawa- Canada, 2011.

CORDEIRO, C. M. M.; HINCKE, M. T. Quantitative proteomics analysis of eggshell membrane proteins during chick embryonic development. **Journal of Proteomics**, v. 130, p. 11–25, 2016.

CORDEIRO, D. O. **Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo, para síntese de biodiesel**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

CORRÊA, T. H. A., Manhães, R. S. T., Holanda, J. N. F. (2015) **Conversão de resíduo de casca de ovo galináceo em biomaterial cerâmico**. I Encontro de engenharia, ciência de materiais e inovação do estado do Rio de Janeiro. Nova Friburgo, RJ.

COSTA, S. I. G. et al. Syntesis and characterization of Nd(OH)₃-ZnO composites for

application in photocatalysis and disinfection. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123737, 2020.

COTTER, R. J. **Engineering Plastics: A Handbook of Polyarylethers**, Gordon and Breach, Londres, 1995.

CRESPO, J. G.; BODDEKER, K. W. **Membrane Processes in Separation and Purification**. Vol 272 ed. [s.l.] Springer Science+Business Media Dordrecht, 1994.

CUI, Z. F.; MURALIDHARA, H. S. **Membrane technology - A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing**. first edit ed. [s.l.] Elsevier Ltd, 2010.

DA SILVEIRA PINTO, L. S., and DE SOUZA, M. V. N. (2019). **Eggshell, a promising waste in organic reactions**. *Lett. Org. Chem.* 16, 851–859. doi: 10.2174/1570178616666190123115432

DAMAR HUNER, I.; GULEC, H. A. Fouling behavior of poly(ether)sulfone ultrafiltration membrane during concentration of whey proteins: Effect of hydrophilic modification using atmospheric pressure argon jet plasma. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 160, p. 510–519, 2017.

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

DANTAS, M. D. DE A. et al. Interactions of tetracyclines with ovalbumin , the main allergen protein from egg white : Spectroscopic and electrophoretic studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 505–514, 2017.

DEĞERMENCI, G. D. et al. Adsorption of reactive dyes on lignocellulosic waste; characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 225, p. 1220–1229, 2019.

DEMAN, J.M. **Principles of food Chemistry**. Aspen: Maryland, p.147-149p, 1999.

DENIS, A. et al. Molecular weight determination of hydrolyzed collagens. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 6, p. 989–994, 2008.

DENKHAUS, E.; SALNIKOW, K. Nickel essentiality , toxicity , and carcinogenicity. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, v. 42, p. 35–56, 2002.

DING, Q. et al. Conversion of waste eggshell into difunctional Au / CaCO₃ nanocomposite for 4-Nitrophenol electrochemical detection and catalytic reduction. **Applied Surface Science**, v. 510, 2020.

DONG, Z.; HAN, B.; QIAN, S.; CHEN, D. Fluorescent Properties of ZnO Nanostructures Fabricated by Hydrothermal Method. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 5 p., 2011.

DOYLE, B. B.; BENDIT, E. G.; BLOUT, E. R. Infrared Spectroscopy of Collagen and

Collagen-Like Polypeptides. In: **Biopolymers**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1975. v. 14p. 937–957.

DRIOLI, E.; STANKIEWICZ, A. I.; MACEDONIO, F. Membrane engineering in process intensification-An overview. **Journal of Membrane Science**, v. 380, n. 1–2, p. 1–8, 2011.

DUAN, R. et al. Properties of collagen from skin, scale and bone of carp (*Cyprinus carpio*). **Food Chemistry**, v. 112, p. 702–706, 2009.

DUMAIS, J. J. et al. Molecular Basis of the B-Transition in Poly(arylene ether sulfones). **Macromolecules**, v. 19, p. 1884–1889, 1986.

DUZYNSKA, A. et al. The structural and optical properties of ZnO bulk and nanocrystals under high pressure. **High Pressure Research**, v. first, n. July, p. 1–10, 2012.

EISEN, M.; SEMIAT, R.; VAINROT, N. Novel membranes for reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration. **United States Patent**, 60/956,843, 2007.

EL-GHAFFAR, M. A. A.; TIEAMA, H. A. A Review of Membranes Classifications, Configurations, Surface Modifications, Characteristics and Its Applications in Water Purification. **Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 2, n. 2, p. 57–82, 2017.

ELAVARASAN, K. et al. Angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibitory activity and structural properties of oven- and freeze-dried protein hydrolysate from fresh water fish (*Cirrhinus mrigala*). **Food Chemistry**, v. 206, p. 210–216, 2016.

ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural , optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO : Ni — DMS prepared by sol – gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 450–455, 2010.

ELSAYED, M. S. et al. Green synthesis of nano zinc oxide/nanohydroxyapatite composites using date palm pits extract and eggshells: Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. **Nanomaterials**, v. 12, n. 1, 2022

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, 2015.

ERGÜLER, G. K. Investigation the applicability of eggshell for the treatment of a contaminated mining site. **Minerals Engineering**, v. 76, p. 10–19, 2015.

ESPINOSA, L. F., et al. **Reaproveitamento da casca de ovo para remoção de íons cd^{2+}** . Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.11 n.21; p. 2088. 2015

FAJAR, A. T. N.; HANADA, T.; GOTO, M. Recovery of platinum group metals from a spent automotive catalyst using polymer inclusion membranes containing an ionic liquid carrier. **Journal of Membrane Science**, v. 629, n. February, 2021.

FAN, K. et al. Anti-fouling and protein separation of PVDF-g-PMAA@MnO₂ filtration membrane with in-situ grown MnO₂ nanorods. **Chemosphere**, v. 286, n. July 2021, 2022.

FAO, F.a.A.O. (2020). Gateway to poultry production and products. In, 2020. **Food and agriculture organisation of the United nations**.

FAPPI, D. A. **Micro e ultrafiltração como pós-tratamento para reuso de efluentes de abatedouro e frigorífico de suínos**. 2015. 126 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2015.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2 ed. Zaragoza: Editorial Acribia, S.A, 1993. 1095p

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2000. 1280 p.

FENG, W.; HUANG, P.; WANG, B.; WANG, C.; WANG, W.; WANG, T.; CHEN, S.; LV, R.; QIN, Y.; MA, J. **Solvothermal synthesis of ZnO with diferente morphologies in dimethylacetamide media**. *Ceramic International*, 2015.

FERRAZ, E. et al. Recycling Waste Seashells to Produce Calcitic Lime : Characterization and Wet Slaking Reactivity. **Waste and Biomass Valorization**, 2018.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgotos sanitários secundário**. Tese de doutorado em hidráulica e saneamento. Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2005.

FIELD, R. et al. **Engineering aspects of membrane separation and application in food processing**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2017.

FIORENTIN-FERRARI, L. D. et al. Fabrication and characterization of polysulfone and polyethersulfone membranes applied in the treatment of fish skin tanning effluent. **Journal of Cleaner Production**, v. 294, 2021.

FIORENTIN-FERRARI, L. D.F. **Remoção de corante de efluentes da Indústria têxtil utilizando processos com Membranas e adsorção em bagaço de Laranja**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UEM, Maringá, 2009.

FIORESE, M.L., FERRARI, L.D.F., S. V. S. **PRINCÍPIOS E APLICAÇÕES DA ENGENHARIA NO DESENVOLVIMENTO DE TECNOLOGIAS SUSTENTÁVEIS**. 1 ed ed. [s.l.] Editora e Livraria Appris Ltda., 2018.

FISCHER, K. et al. Synthesis of High Crystalline TiO₂ Nanoparticles on a Polymer Membrane to Degrade Pollutants from Water. 2018.

FREIRE, M. N., HOLANDA, J. N. F. (2006) **Characterization of avaian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste**. *Cerâmica*. Vol 52, n. 324, p. 240-244. ISSN 0366-6913.

FREIRE, M. N., SOUSA, S. J. G., HOLANDA, J. N. F. (2008) **Using eggshell in red wall tiles, wastw and Resource Management**, V. 161, p. 23-27.

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

GANJALI, M. R. et al. Improvement of dye and protein filtration efficiency using modified PES membrane with 2-mercaptoethanol capped zinc sulfide quantum dots. ***Chemical Engineering Research and Design***, v. 168, p. 109–121, 2021.

GARCIA, G. et al. Suppression of collagen-induced arthritis by oral or nasal administration of type II collagen. ***Journal of Autoimmunity***, v. 13, n. 3, p. 315–324, 1999.

GELSE, K.; POSCHL, E.; AIGNER, T. Collagens — structure , function , and biosynthesis. ***Advanced Drug Delivery Reviews***, v. 55, p. 1531–1546, 2003.

GERAKINES, P.A.; SCHUTTE, W.A.; GREENBERG, J.M. & VAN DISHOCK, E.F. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. ***Astron. Astrophys.*** n. 296:810, 1995

GHIGGI, F. F. **Preparo e Caracterização de Membranas de Ultrafiltração de Polietersulfona / Ftaloil- quitosana com Propriedade Antifouling**. [s.l.] Universidade federal do rio grande do sul (UFRS), 2014

GHOSH, R.; CUI, Z. F. Protein purification by ultrafiltration with pre-treated membrane. ***Journal of Membrane Science***, v. 167, n. 1, p. 47–53, 2000.

GIRELLI, A. M.; ASTOLF, M. L.; SCUTO, F. R. Chemosphere Agro-industrial wastes as potential carriers for enzyme immobilization : A review. ***Chemosphere***, v. 244, 2020.

GOETZ, L. A. et al. Superhydrophilic anti-fouling electrospun cellulose acetate membranes coated with chitin nanocrystals for water filtration. ***Journal of Membrane Science***, v. 510, p. 238–248, 2016.

GOKULAKRISHNAN, S. A. et al. Recent development of photocatalytic nanomaterials in mixed matrix membrane for emerging pollutants and fouling control, membrane cleaning process. ***Chemosphere***, v. 281, n. May, 2021.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Food Hydrocolloids Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources : A review. ***Food Hydrocolloids***, v. 25, p. 1813–1827, 2011.

GUEDES, F. H. (2014) **Reaproveitamento de resíduo de casca de ovo e chamo-te na produção de material cerâmico para isolamento térmica**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

GUILLEN, G. R. et al. Direct microscopic observation of membrane formation by nonsolvent induced phase separation. **Journal of Membrane Science**, v. 431, p. 212–220, 2013.

GUL, A.; HRUZA, J.; YALCINKAYA, F. Fouling and chemical cleaning of microfiltration membranes: A mini-review. **Polymers**, v. 13, n. 6, 2021.

GUO, X. et al. Layered double hydroxide/eggshell membrane: An inorganic biocomposite membrane as an efficient adsorbent for Cr(VI) removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 81–87, 2011.

GURU, P. S.; DASH, S. Sorption on eggshell waste — A review on ultrastructure , biomineralization and other applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 49–67, 2014.

GURUVAMMAL, D.; SELVARAJ, S.; SUNDAR, S. M. Effect of Ni-doping on the structural , optical and magnetic properties of ZnO nanoparticles by solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 850–855, 2016.

GUSATTI, M. et al. Effect of Different Precursors in the Chemical Synthesis of ZnO Nanocrystals. **Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 264–267, 2011.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membrana**. Escola Piloto de Engenharia Química (COPPE), E-papers, Rio de Janeiro, 2006.

HABTE, L. et al. Synthesis of Nano-Calcium Oxide from Waste Eggshell by Sol-Gel Method. **sustainability**, v. 11, n. 3196, p. 1–10, 2019.

H. ISAWI, M.H. EL-SAYED, X. FENG, H. SHAWKY, M.S.A. MOTTALEB, Surface nanostructuring of thin film composite membranes via grafting polymerization and incorporation of ZnO nanoparticles, **App. Surf. Sci.** 385 (2016) 268–281.

HAILEMARIAM, R. H. et al. Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends : A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 102100, 2020.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Assessment of hardness , microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. **Desalination**, v. 393, p. 90–101, 2016.

HAMADA, H. M. et al. The present state of the use of eggshell powder in concrete : A review. **Journal of Building Engineering**, v. 32, n. November 2019, 2020.

HART, A. Mini-review of waste shell-derived materials applications. **Waste Management & Research**, v. 38, p. 514–527, 2020.

HE, W., YANG, S., AND ZHANG, G. (2016). Recent studies on eggshell as adsorption material. **Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.** 32, 297–303.

HE, X. et al. Waste eggshell membrane-templated CuO-ZnO nanocomposites with enhanced adsorption, catalysis and antibacterial properties for water purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 621–633, 2019

HEU, M. S. et al. Characterization of Acid- and Pepsin-soluble Collagens from Flatfish Skin. **Food Sci. Biotechnol**, v. 19, n. 1, p. 27–33, 2010.

HO, W.; SIRKAR, K. K. **Membrane Handbook**. [s.l.] Springer Science+Business Media New York, 1992.

HOEK, E. M. V et al. Physical – chemical properties, separation performance , and fouling resistance of mixed-matrix ultra filtration membranes. **Desalination journal**, v. 283, p. 89–99, 2011.

HOLDA, A. K.; VANKELECOM, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 1–17, 2015.

HOMEM, N. C. et al. Surface modification of a polyethersulfone microfiltration membrane with graphene oxide for reactive dyes removal. **Applied Surface Science journal**, v. 486, n. November 2018, p. 499–507, 2019.

HONG, H. et al. Removing Cross-Linked Telopeptides Enhances the Production of Low-Molecular-Weight Collagen Peptides from Spent Hens. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 34, p. 7491–7499, 2017.

HONG, H. et al. Preparation of low-molecular-weight, collagen hydrolysates (peptides): Current progress, challenges, and future perspectives. **Food Chemistry**, v. 301, n. July, p. 125222, 2019.

HONG, J.; HE, Y. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. **Desalination**, v. 302, p. 71–79, 2012.

HUANG, B. et al. Recent advances in single-atom catalysts for advanced oxidation processes in water purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, n. January 2021, 2021a.

HUANG, M. H. et al. Catalytic Growth of Zinc Oxide Nanowires by Vapor Transport. **Advanced Materials**, v. 13, n. 2, p. 113–116, 2001.

HUANG, X. et al. **Water resistant enhanced wound healing film and preparation method thereof**. Hubei (CN), 2021b.

HUANG, Z. et al. Facile synthesis of 2D TiO₂ @ MXene composite membrane with enhanced separation and antifouling performance. **Journal of Membrane Science**, v. 640, 2021c.

HUBADILLAH, S. K. et al. Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4538–4560, 2018.

HWANG, L. L.; WEY, M. Y.; CHEN, J. C. Effects of membrane compositions and operating conditions on the filtration and backwashing performance of the activated carbon polymer composite membranes. **Desalination**, v. 352, p. 181–189, 2014.

JANI, M.; ARCOS-PAREJA, J. A.; NI, M. Engineered Zero-Dimensional Fullerene/Carbon Dots-Polymer Based Nanocomposite Membranes for Wastewater Treatment. **Molecules**, v. 25, p. 1–28, 2020.

JANSON, J.-C. **Protein Purification**. third ed. [s.l: s.n.]. v. 54

JEEVITHAN, E. et al. Physico-chemical , antioxidant and intestinal absorption properties of whale shark type-II collagen based on its solubility with acid and pepsin. **Process Biochemistry**, v. 50, p. 463–472, 2015.

JHAVERI, J. H.; MURTHY, Z. V. P. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. **Desalination**, v. 379, p. 137–154, 2016.

JIANG, S.; LI, Y.; LADEWIG, B. P. Science of the Total Environment A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 567–583, 2017.

JO, Y. J. et al. Effect of sub- and super-critical water treatment on physicochemical properties of porcine skin. **Korean Journal for Food Science of Animal Resources**, v. 35, n. 1, p. 35–40, 2015.

JYE, L. W.; ISMAIL, A. F. **Nanofiltration membranes - Synthesis, Characterization, and Applications**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2017. v. 3

KADLA, J. F. et al. L ignin-based carbon fibers for composite fiber applications. **Carbon**, v. 40, p. 2913–2920, 2002.

KANAGARAJ, P. et al. Separation of macromolecular proteins and removal of humic acid by cellulose acetate modified UF membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 89, p. 81–88, 2016.

KANG HU AND JAMES M. DICKSON. **Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation**. First Edit ed. [s.l.] Wiley Blackwell, 2015.

KE, X. et al. Modified alumina nanofiber membranes for protein separation. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 239–244, 2013.

KENNY, E. et al. **Dry biocompatible disintegratable films for delivering particulate egg shell membrane to a wound**. Oslo (NO), 2021.

KETNAWA, S. et al. Fish skin gelatin hydrolysates produced by visceral peptidase and bovine trypsin: Bioactivity and stability. **Food Chemistry**, v. 215, p. 383–390, 2017.

KEZWON, A. et al. Effect of enzymatic hydrolysis on surface activity and surface rheology of type I collagen. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 137, p. 60–69, 2015.

KIM, J.; LEE, K. Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion. **Journal of Membrane Science**, v. 138, p. 153–163, 1998.

KING'ORI, A. M. A Review of the uses of poultry eggshells and shell membranes. **International Journal of Poultry Science**, v. 10, p. 908–912, 2011.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, p. 2833–2881, 2014.

KONWAR, M.; CHETIA, M.; SARMA, D. A Low - Cost , Well - Designed Catalytic System Derived from Household Waste “ Egg Shell ”: Applications in Organic. **Topics in Current Chemistry**, 2019.

KRISHNAMOORTHY, R.; SAGADEVAN, V. Polyethylene glycol and iron oxide nanoparticles blended polyethersulfone ultrafiltration membrane for enhanced performance in dye removal studies. **e-polymers**, v. 15, n. 3, p. 151–159, 2015.

KUJAWSKI, W. et al. Influence of hydrophobization conditions and ceramic membranes pore size on their properties in vacuum membrane distillation of water-organic solvent mixtures. **Journal of Membrane Science**, 2016.

KUMAR, M. et al. Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GO-TiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal. **Journal of Membrane Science**, v. 506, p. 38–49, 2016.

LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 351–359, 2017.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: E. Blücher, 2000. 544 p.

LEITE, F. H. G, ALMEIDA, F.T., HOLANDA, J. N. F (2015) **Caracterização de chamote e casca de ovo para produção de material cerâmico**. Acta Scientiae e Technicae. V.3, N°.2, ISSN: 2317-8957.

LEÓN-LÓPEZ, A. et al. Hydrolyzed Collagen—Sources and Applications. **Molecules**, v. 24, p. 1–16, 2019.

LEVITSKY, I. et al. Retention of modified BSA by ultrafiltration membranes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 2, p. 400–407, 2016.

LI, C. et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review. **Water Research**, v. 175, 2020a.

LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v. 51, p. 129–137, 2003.

LI, D.; YAN, Y.; WANG, H. Progress in Polymer Science Recent advances in polymer and polymer composite membranes for reverse and forward osmosis processes. **Progress in Polymer Science**, v. 61, p. 104–155, 2016.

LI, H. et al. Recovery and purification of potato proteins from potato starch wastewater by hollow fiber separation membrane integrated process. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 63, n. April, 2020b.

LI, J. M. et al. Microporous polypropylene and polyethylene hollow fiber membranes. Part 3. Experimental studies on membrane distillation for desalination. **Desalination**, v. 155, n. 2, p. 153–156, 2003.

LI, N. et al. Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO₂/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n. 73, p. 359–368, 2017.

LI, N. et al. Static adsorption of protein-polysaccharide hybrids on hydrophilic modified membranes based on atomic layer deposition : Anti-fouling performance and mechanism insight. **Journal of Membrane Science**, v. 548, n. 73, p. 470–480, 2018.

LI, N. N. et al. **Advanced membrane technology and applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.

LI, X. G.; HUANG, M. R. Thermal degradation of bisphenol A polysulfone by high-resolution thermogravimetry. **Reactive and Functional Polymers**, v. 42, n. 1, p. 59–64, 1999.

LI, Z. et al. Influence of average molecular weight on antioxidant and functional properties of cartilage collagen hydrolysates from *Sphyrna lewini*, *Dasyatis akjei* and *Raja porosa*. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 283–293, 2013.

LIANG, C. et al. A comparison on gas separation between PES (polyethersulfone)/ MMT (Na-montmorillonite) and PES / TiO₂ mixed matrix membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 92, p. 57–63, 2012.

LIN, Y. J. et al. Antioxidative peptides derived from enzyme hydrolysis of bone collagen after microwave assisted acid pre-treatment and nitrogen protection. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 11, p. 4297–4308, 2010.

LINDEN, G; LORIENT, D. New ingredients in food processing: biochemistry and agriculture. **CRC Press**, p.201, 2000.

LIU, F.; HASHIM, N. A.; LIU, Y.; ABED, M. R. M.; LI, K. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, p. 1-27, 2011.

LIU, D. et al. Extraction and characterisation of pepsin-solubilised collagen from fins , scales , skins , bones and swim bladders of bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*). **Food Chemistry**, v. 133, p. 1441–1448, 2012.

LIU, Y. et al. Effect of annealing temperature on structure, magnetic properties and optical characteristics in Zn_{0.97}Cr_{0.03}O nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 3559–3562, 2010.

LIU, Y. et al. Effects of Ni concentration on structural , magnetic and optical properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 281–285, 2014.

LIU, Y. et al. A novel strategy based on magnetic field assisted preparation of magnetic and photocatalytic membranes with improved performance. **Journal of Membrane Science**, v. 612, n. June, 2020.

LOBO, H.; BONILLA, J. V. **Handbook of Plastics Analysis**. 1ª Edição, Marcel Dekker, New York, 2003.

LOFRANO, G. et al. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. **Water Research**, v. 92, p. 22–37, 2016.

LONSDALE, H. K. The growth of membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 10, n. 2–3, p. 81–181, 1982.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent Industrial Applications of Lignin : A Sustainable Alternative to Nonrenewable Materials. **Journal of polymers and the environment**, v. 10, n. April 2002, 2002.

LUNA, F. D. S. M. **Valorização de resíduo de casca de ovo na obtenção de aluminato de cálcio via ativação mecânica**. [s.l.] Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, 2018.

L.Y. Ng, A.W. Mohammad, C.P. Leo, N. Hilal, Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review, **Desalination** 308 (2013) 15–33.

LYRA, A. C. F. DE. **Avaliação da interação da ovalbumina, principal alérgeno natural da clara do ovo, com sulfonamidas através de estudos espectroscópicos e de atividade biológica**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2017.

MAHMOUDI, M. et al. Protein - Nanoparticle Interactions: Opportunities and Challenges. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 5610–5637, 2011.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis :

Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

MALWAL, D.; GOPINATH, P. Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 611–621, 2017.

MARSHALL, A.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. IDF Special, In: Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes, **International Dairy Federation**. Belgium, 1995.

MARWAHA, A. et al. Waste materials as potential catalysts for biodiesel production : Current state and future scope. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. June, p. 175–186, 2018.

MASUDA, R. et al. Structure–Activity Relationships and Action Mechanisms of Collagen-like Antimicrobial Peptides. **Biopolymers**, v. 85, n. 4, p. 392–406, 2007.

MAYRINCK, C. et al. Síntese , Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. **McGraw Hill International**, ed. 6, 2001.

MEDEIROS, V. DA N. et al. Evaluation of the effect of clay in polyethersulfone membranes. **Desalination and Water Treatment**, 2014.

MEI, S.; XIAO, C.; HU, X. Preparation of Porous PVC Membrane via a Phase Inversion Method from PVC/DMAc/Water/Additives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, p. 557–562, 2010.

MENG, S. et al. Intermolecular interactions of polysaccharides in membrane fouling during microfiltration. **Water Research**, v. 143, p. 38–46, 2018.

MENG, X.; DENG, D. Trash to Treasure: Waste Eggshells as Chemical Reactors for the Synthesis of Amorphous Co(OH)₂ Nanorod Arrays on Various Substrates for Applications in Rechargeable Alkaline Batteries and Electrocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 5244–5253, 2017.

MILLER, D. J. et al. Surface Modification of Water Purification Membranes Angewandte. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, p. 4662–4711, 2017.

MINE, Y. **Recent advances in the understanding of egg white protein functionally**. Trends in Food Science and Technology, Amsterdam, v.6, p.225- 231, 1995.

MISTRY, A. Polysulfones resist heat and chemicals. **Advanced Materials and Process**, v. 12, p. 31-32, 1996

MODI, A.; BELLARE, J. Efficient separation of biological macromolecular proteins by

polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes modified with Fe₃O₄ nanoparticles-decorated carboxylated graphene oxide nanosheets. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 798–807, 2019.

MODI, A.; BELLARE, J. Amoxicillin removal using polyethersulfone hollow fiber membranes blended with ZIF-L nanoflakes and cGO nanosheets: Improved flux and fouling-resistance. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103973, 2020.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles : Synthesis , properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 1–22, 2012.

MOHAMMAD, A. W. et al. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. **Desalination**, v. 356, p. 226–254, 2015.

MOHANTY, K.; PURKAIT, M. K. **Membrane technologies and applications**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2012.

MOMENI, S. M.; PAKIZEH, M. Preparation, characterization and gas permeation study of psf/mgo nanocomposite membrane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 589–597, 2013.

MORELOS-GOMEZ, A. et al. Graphene oxide membranes for lactose-free milk. **Carbon**, v. 181, p. 118–129, 2021.

MORKOÇ, H.; OZGUR, U. **Zinc Oxide - Fundamentals, Materials and Device Technology**. [s.l.] Wiley VCH, 2009.

MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. DE; OLIVEIRA, M. A. YOSHIDA, M. I. - **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 67, p.305-312, 2002.

MUKHTAR, M.; MUNISA, L.; SALEH, R. Co-Precipitation Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zinc Oxide Particles Doped with Cu 2+ Ions. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, p. 543–551, 2012.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. Second edi ed. [s.l.] Kluwer academic publisher, 1996.

MUSHTAQ, A.; MUKHTAR, H. BIN; SHARIFF, A. M. FTIR Study of Enhanced Polymeric Blend Membrane with Amines. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, v. 7, n. 9, p. 1811–1820, 2014.

MUYONGA, J. H.; COLE, C. G. B.; DUODU, K. G. Characterisation of acid soluble collagen from skins of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). **Food Chemistry**, v. 85, p. 81–89, 2004.

NADY, N. et al. Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 1–9, 2011.

NAIR, M. G. et al. Structural , optical , photo catalytic and antibacterial activity of ZnO and Co doped ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 65, p. 1797–1800, 2011.

NAJAFIAN, L.; BABJI, A. S. A review of fish-derived antioxidant and antimicrobial peptides: Their production, assessment, and applications. **Peptides**, v. 33, n. 1, p. 178–185, 2012.

NASCIMENTO, I. MACIEL. **Catalisadores à base de NiO-ZnO obtidos pelo método dos precursores poliméricos para síntese de biodisel**. [s.l.] Universidade estadual da paraíba, 2018.

NASCIMENTO, W. O., SILVA, O. O. **Adsorção de azul de metileno em manganese greensand**. Anais do X Encontro brasileiro de adsorção. Guarujá/SP, 2013.

NASROLLAHI, N. et al. Preparation and characterization of a novel polyethersulfone (PES) ultrafiltration membrane modified with a CuO/ZnO nanocomposite to improve permeability and antifouling properties. **Separation and Purification Technology**, v. 192, p. 369–382, 2018.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; HATAMIFARD, A. Applied Catalysis B : Environmental Waste chicken eggshell as a natural valuable resource and environmentally benign support for biosynthesis of catalytically active Cu / eggshell , Fe₃O₄ / eggshell and Cu / Fe₃O₄ / eggshell nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 191, p. 209–227, 2016.

NEVES, A. C. R. S. (2005) **Maximização do fluxo operacional em incubatórios comerciais**. VII Simpósio Goiano de Avicultura e II Simpósio Goiano de Suinocultura – AVESUI Centro-Oeste, Seminários Técnicos de Avicultura, Setembro – Goiânia. GO.

NOBLE, R. .; STERN, S. . **Membrane separations technology: Principles and Applications**. First edit ed. The Netherlands: Elsevier B.V., 1995.

NOGUEIRA, F. T. **Síntese e caracterização de membranas de filme fino composto de polissulfona/quitosana reticulada com glutaraldeído**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

OBERHERR, R. **Aplicação das tecnologias conjugadas de ultrafiltração e eletrodialise ao soro de leite proveniente da indústria láctea para posterior reuso**. [s.l.] Universidade do vale do taquari - UNIVATES, 2019.

OFFENGENDEN, M.; CHAKRABARTI, S.; WU, J. Chicken collagen hydrolysates differentially mediate anti-inflammatory activity and type I collagen synthesis on human dermal fibroblasts. **Food Science and Human Wellness**, v. 7, n. 2, p. 138–147, 2018.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues : egg shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p. 42–47, 2013.

OLIVEIRA, D. A., BENELLI, P., AMANTE, E. R. (2009): **Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos**. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, Brazil.

OLIVEIRA, J. A. DE. **Obtenção de nanopartículas de zno dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do co2**. [s.l.] Universidade Federal de Alfenas - Campus Poços de Caldas, 2016.

OMIDVAR, M. et al. Preparation of hydrophilic nanofiltration membranes for removal of pharmaceuticals from water. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 1–9, 2015.

ONUH, J. O. et al. In vitro antioxidant properties of chicken skin enzymatic protein hydrolysates and membrane fractions. **Food Chemistry**, v. 150, p. 366–373, 2014.

OURADI, A.; NGUYEN, Q. T.; BENABOURA, A. Polysulfone-AN69 blend membranes and its surface modification by polyelectrolyte-layer deposit-Preparation and characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 454, p. 20–35, 2014.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 98, 2005.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of Membrane Separations - Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2009.

PADAKI, M. et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. **Desalination**, v. 357, p. 197–207, 2015.

PAYNE, K.J.; VEIS, A., Fourier transform IR spectroscopy of collagen and gelatin solutions: deconvolution of the amide I band for conformational studies, **Biopolymers** 27 (11) (1988) 1749–1760.

PAN, B. S.; CHEN, H. E.; SUNG, W. C. Molecular and thermal characteristics of acid-soluble collagen from orbicular batfish: Effects of deep-sea water culturing. **International Journal of Food Properties**, v. 21, n. 1, p. 1080–1090, 2018.

PAUL, M.; JONS, S. D. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. **Polymer**, v. 103, p. 417–456, 2016.

PEI, X. et al. Marine collagen peptide isolated from Chum Salmon (*Oncorhynchus keta*) skin facilitates learning and memory in aged C57BL/6J mice. **Food Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 333–340, 2010.

PEREIRA, J.G., OKUMURA, F., RAMOS, L.A., CAVALHEIRO, É. T.G. (2009) Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 6, 1661-1666

PETERS, C. et al. Degradable Magnetic Composites for Minimally Invasive

Interventions : Device Fabrication , Targeted Drug Delivery , and Cytotoxicity Tests. **advanced materials**, v. 28, p. 533–538, 2016.

POLAT, S.; SAYAN, P. Ultrasonic-assisted eggshell extract-mediated polymorphic transformation of calcium carbonate. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 66, n. February, p. 105093, 2020.

POLI, A. et al. Backwashable dynamic membrane made of anchored CNT on SiC microfiltration membranes applied to oil in water emulsion filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 278, n. August 2021, 2022.

POOLE AR. **Cartilage in health and disease**. In: Koopman WJ, Moreland LW, editors. Arthritis and allied conditions: a textbook of rheumatology. 15th ed. Baltimore, MD, USA: Williams and Wilkins/Academic Press; 2005. p. 223–69

POWELL, T.; BOWRA, S.; COOPER, H. J. Subcritical Water Hydrolysis of Peptides: Amino Acid Side-Chain Modifications. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 28, n. 9, p. 1775–1786, 2017.

QIU, F. et al. Magnetic Helical Microswimmers Functionalized with Lipoplexes for Targeted Gene Delivery. **Advanced Functional Materials**, v. 25, p. 1666–1671, 2015.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S. Polyethersulfone (PES)/ cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes : Preparation , morphology , performance and antifouling properties. **Journal of Membrane Science**, v. 305, p. 299–312, 2007.

RAJA, K.; RAMESH, P. S.; GEETHA, D. Synthesis , structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p. 19–24, 2014.

RAMADASS, S. K. et al. Sol–Gel Assisted Fabrication of Collagen Hydrolysate Composite Scaffold: A Novel Therapeutic Alternative to the Traditional Collagen Scaffold. **Applied Materials Interfaces**, v. 6, p. 15015–15025, 2014.

RASMUSSEN, J. E. et al. Small-Molecule Affinity Ligands for Protein Purification_ Combined Computational Enrichment and Automated In-line Screening of an Optically Encoded Library. **Angew. Chem. Int**, v. 49, p. 3477–3480, 2010.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, n. 1–3, p. 199–244, 2009.

RAY, S.; BARMAN, A. K.; ROY, P. K. Chicken eggshell powder as dietary calcium source in chocolate cakes. **The Pharma Innovation Journal**, v. 6, n. 9, p. 1–4, 2017.

REDDY, A. V. R. et al. Fouling resistant membranes in desalination and water recovery. **Desalination**, v. 183, n. May, p. 301–306, 2005.

REIS, R. et al. Amine Enrichment of Thin-Film Composite Membranes via Low Pressure Plasma Polymerization for Antimicrobial Adhesion. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 7, p. 14644–14653, 2015.

REN, G. et al. Molecular mechanism of the interaction between resveratrol and trypsin via spectroscopy and molecular docking. **Food Function**, v. 10, n. 86, p. 3291–3302, 2019.

REZAKAZEMI, M. et al. Fouling - resistant membranes for water reuse. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 715–763, 2018.

RIAZ, N. et al. Photodegradation of Orange II under visible light using Cu – Ni / TiO₂ : Effect of calcination temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 186, p. 108–119, 2012.

RIPPERGER, S.; ALTMANN, J. Crossflow microfiltration – state of the art. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 19–31, 2002.

ROBESON, L. M.; FARNHAM, A. G.; McGRATH, J. E. Dynamic mechanical characteristics of polysulfone and other polyarylethers. In: MEIER, D. J., **Molecular Basis for Transitions and Relaxations**. Midland Macromolecular Institute Monographs, 1978, p. 405.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). 2004.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopia de IV, UV e Raman. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309, 2012.

RODRIGUES, A. S.; ÁVILA, S. G. DE. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 2, p. 596–607, 2017.

SAFARPOUR, M. et al. High flux and fouling resistant reverse osmosis membrane modified with plasma treated natural zeolite. **Desalination**, v. 411, p. 89–100, 2017.

SALAHUDDIN, N. A.; EL-KEMERY, M.; IBRAHIM, E. M. synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via precipitation method: effect of annealing temperature on particle size. **Nanoscience and Nanotechnology**, p. 82-88, 2015.

SALEEM, H.; ZAIDI, S. J. Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state of the art review. **Desalination**, v. 475, n. July 2019, 2020.

SAMSAMI, S. et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries : Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138–163, 2020.

SANTANA, R. C. et al. Emulsifying properties of collagen fibers: Effect of pH, protein

concentration and homogenization pressure. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 4, p. 604–612, 2011.

SANTOS, T. DOS. **Preparação e caracterização de membranas compósitas polisulfona/material celulósico como barreira seletiva**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 2011.

SARANYA, R.; BERIL, J. S.; MOHAN, D. Effects of polymer blend composition on membrane properties and separation performance of PEES/PEI blend membrane. **High Performance Polymers**, v. 29, n. 4, p. 467–475, 2017.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 357 p

SCHMIDT, M. M. et al. Collagen extraction process. **International Food Research Journal**, v. 23, n. 3, p. 913–922, 2016.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. First Edit ed. [s.l.] ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS LTD, 1995.

SELATILE, M. K. et al. Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. **RSC Advances**, v. 8, n. 66, p. 37915–37938, 2018.

SEMBLANTE, G. U. et al. Pore size and flux behavior of polyvinylidene fluoride and polymethyl vinyl ether-alt-maleic anhydride with TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p. 513–520, 2014.

SENTHIL, C. et al. Thermochemical conversion of eggshell as biological waste and its application as a functional material for lithium-ion batteries. **Chemical Engineering Journal journal**, v. 372, n. April 2019, p. 765–773, 2019.

SERBANESCU, O. S.; VOICU, S. I.; THAKUR, V. K. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. **Materials Today Chemistry**, v. 17, 2020.

SHAKAK, M. et al. Synthesis and characterization of nanocomposite ultrafiltration membrane (PSF/PVP/SiO₂) and performance evaluation for the removal of amoxicillin from aqueous solutions. **Environmental Technology and Innovation**, v. 17, 2019.

SHEN, L. et al. Preparation and characterization of ZnO / polyethersulfone (PES) hybrid membranes. **Desalination 293**, v. 293, p. 21–29, 2012.

SHETHJI, J. K.; RITCHIE, S. M. C. Microfiltration membranes functionalized with multiple styrenic homopolymer and block copolymer grafts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 36, p. 1–11, 2015.

SHI, X. et al. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes : A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 121–138, 2014.

SHIN, C. M. et al. The effect of pH on ZnO hydrothermal growth on PES flexible

substrates. **Physica E**, v. 43, p. 54–57, 2010.

SHINDE, K. P. et al. Optical and magnetic properties of Ni doped ZnO planetary ball milled nanopowder synthesized by co-precipitation. **Ceramics International**, v. 40, p. 16799–16804, 2014.

SHINDHAL, T. et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, v. 12, n. 1, p. 70–87, 2021.

SIBILLA, S. et al. An overview of the beneficial effects of hydrolysed collagen as a nutraceutical on skin properties: Scientific background and clinical studies. **Open Nutraceuticals Journal**, v. 8, n. 1, p. 29–42, 2015.

SILVA, T. F. DA; PENNA, A. L. B. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. **Rev Inst Adolfo Lutz.**, v. 71, n. 3, p. 530–539, 2012.

SILVA, T. H. et al. Marine Origin Collagens and Its Potential Applications. **marine drugs**, v. 12, p. 5881–5901, 2014.

SINGH, J. et al. Comparative studies of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbents for removal of acid dye. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 2732–2743, 2011.

SINGH, R. et al. Polymeric ultrafiltration membranes modified with fly ash based carbon nanotubes for thermal stability and protein separation. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, 2021.

SINTHUSAMRAN, S.; BENJAKUL, S.; KISHIMURA, H. Comparative study on molecular characteristics of acid soluble collagens from skin and swim bladder of seabass (*Lates calcarifer*). **Food Chemistry**, v. 138, n. 4, p. 2435–2441, 2013.

SGARBIERI, V.C. **Proteínas em alimentos protéicos**. São Paulo: Livraria Varela, 1996.

SMOLDERS, C. A. et al. Microstructures in phase-inversion membranes . Part 1. Formation of macrovoids *. **Journal of Membrane Science**, v. 73, p. 259–275, 1992.

SOLEIMANY, A.; SAEID, S.; GALLUCCI, F. Process Intensification Recent progress in developments of membrane materials and modification techniques for high performance helium separation and recovery : A review. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 122, n. June 2017, p. 296–318, 2017.

SOLVAY ADVANCED POLYMERS (2008). “Solution Processing Guide for Polymer Membranes”. Boletim técnico G-50650. Alpharetta.

SONG, D. et al. Polysulfone / sulfonated polysulfone alloy membranes with an improved performance in processing mariculture wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 882–889, 2016.

SOUSA F.M., et al. Síntese e Caracterização de Membranas Porosas de Quitosana com Hidroxiapatita Obtida a partir da Casca do Ovo de Galinha. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 2017, p. 205–211, abr. 2018.

SOUSA, F. P. DE. **Produção De Biodiesel: Desenvolvimento de Metodologias Alternativas De Quantificação e Síntese de Catalisadores a Base de Óxido de Zinco**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SOUZA, M. T. et al. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 60–64, 2017.

STADELMAN, W. J.; COTTERILL, O. J. **Egg Science and Technology**. 3 ed. Wesport: AVI Publischer company, 1995. 449p.

STATISTA (2020). Egg production: leading egg producing countries worldwide in 2018 (in number of eggs in billions). In, 2020. **The statistics portal**.

STRATHMANN, H. Membrane separation processes. **Journal of Membrane Science**, v. 9, n. 1–2, p. 121–189, 1981.

STRATHMANN, H. **Ion-Exchange membrane separation processes**. First edit ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2004.

SUBASI, Y.; CICEK, B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review : part I. **Membrane Technology**, n. October, p. 7–12, 2017.

SUBHAN, F. et al. Fish Scale Collagen Peptides Protect against CoCl₂/TNF- α -Induced Cytotoxicity and Inflammation via Inhibition of ROS, MAPK, and NF- κ B Pathways in HaCaT Cells. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2017, 2017.

SUN, J. et al. Improved chlorine resistance of polyamide thin-film composite membranes with a terpolymer coating. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 112–119, 2016.

SUN, T. et al. Journal of Colloid and Interface Science Magnetic field assisted arrangement of photocatalytic TiO₂ particles on membrane surface to enhance membrane antifouling performance for water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 273–285, 2020.

SUN, X. W.; YANG, Y. **ZnO Nanostructures and Their Applications**. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2012.

SUSANTO, H.; ULBRICHT, M. Characteristics , performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives. **Journal of Membrane Science**, v. 327, p. 125–135, 2009.

SUZAIMI, N. D. et al. Strategies in Forward Osmosis Membrane Substrate

Fabrication and Modification : A Review. **Membranes**, v. 10, p. 332, 2020.

SZYMANSKI, K. et al. Novel polyethersulfone ultrafiltration membranes modified with Cu/titanate nanotubes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. November 2019, 2020.

TAKIGUCHI, M. et al. Flowerlike Agglomerates of Calcium Carbonate Crystals Formed on an Eggshell Membrane. **Crystal Growth & Design**, v. 6, p. 10–13, 2006.

TAMIME, A. Y. **Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications**. First Edit ed. [s.l: s.n.].

TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 589–603, 2015.

TARBOUSH, B. J. A. et al. Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 166–175, 2008.

TETTEH, E. K. et al. Prospects of synthesized magnetic tio₂-based membranes for wastewater treatment: A review. **Materials**, v. 14, n. 13, p. 11–15, 2021.

THOMBRE, N. V et al. Ultrasonics - Sonochemistry Ultrasound induced cleaning of polymeric nano filtration membranes. **Ultrasonics - Sonochemistry journal**, v. 62, n. July 2019, 2020.

THUANHONG, M. et al. Purification and characterization of angiotensin-converting enzyme-inhibitory peptides from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatine produced by an enzymatic membrane reactor. **Journal of Functional Foods**, v. 36, p. 243–254, 2017.

TIZO, M. S. et al. Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 6, p. 326–332, 2018.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217–2262, 2006.

ULMER, J. B.; VALLEY, U.; RAPPUOLI, R. Vaccine manufacturing : challenges and solutions. **Nature Biotechnology**, v. 24, n. 11, p. 1377–1383, 2006.

VAN REIS, R.; ZYDNEY, A. Bioprocess membrane technology. **Journal of Membrane Science**, v. 297, n. 1–2, p. 16–50, 2007.

VASEEM, M.; AHMAD, U.; YOON-BONG, H. ZnO Nanoparticles: growth, properties, and applications. In: UMAR, A.; HAHN, Y.-B. (Eds.). **Metal Oxide Nanostructures and Their Applications**. American Scientific Publishers, v. 5p. 1–36, 2010.

VATANPOUR, V. et al. Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes. **Separation and Purification Technology**, v. 90, p. 69–82, 2012.

VIEIRA, L. A. F., PINHO, M. D., DA SILVA, S. N., PINHEIRO, I. P. (2017) Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. Vol.03, N. 8 - p. 1159-1166.

VIGNESH, K.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 3826–3833, 2014.

VIJAYAPRASATH, G. et al. Role of nickel doping on structural , optical, magnetic properties and antibacterial activity of ZnO nanoparticles. **Materials Research Bulletin** 76, v. 76, p. 48–61, 2016.

WAHAB, R.; HWANG, I. H.; KIM, Y.; SHIN, H. Photocatalytic activity of zinc oxide microflowers synthesized via solution method. **Chemical Engineering Journal**. v. 168, p. 359-366, 2011.

WAHEED, M. et al. Trends in Food Science & Technology Eggshell calcium : A cheap alternative to expensive supplements. v. 91, n. January, p. 219–230, 2019.

WAHEED, M. et al. Channelling eggshell waste to valuable and utilizable products: A comprehensive review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 106, n. July, p. 78–90, 2020.

WALRAND, S. et al. Consumption of a Functional Fermented Milk Containing Collagen Hydrolysate Improves the Concentration of Collagen-Specific Amino Acids in Plasma. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 7790–7795, 2008.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1446–1456, 2011.

WANG, J. et al. Plasma Modification and Synthesis of Membrane Materials — A Mechanistic Review. **Membranes**, v. 8, p. 56, 2018a.

WANG, J. et al. Extraction and characterization of acid-soluble and pepsin-soluble collagen from skin of loach (*Misgurnus anguillicaudatus*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 544–550, 2018b.

WANG, L. et al. Effect of oral administration of collagen hydrolysates from Nile tilapia on the chronologically aged skin. **Journal of Functional Foods**, v. 44, n. December 2017, p. 112–117, 2018c.

WANG, R. et al. Thin-film composite polyamide membrane modified by embedding

functionalized boron nitride nanosheets for reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v. 611, n. March, 2020.

WEINRICH, L.; LECHEVALLIER, M.; HAAS, C. N. Contribution of assimilable organic carbon to biological fouling in seawater reverse osmosis membrane treatment. **Water Research**, v. 101, p. 203–213, 2016.

WEINZIERL, D.; TOURAUD, D.; LECKER, A.; PFITZNER, A.; KUNZ, W. Controlled preparation of hollow zinc oxide microspheres from aqueous solution using hexamethylenetetramine and cysteine, **Materials Research Bulletin**, 4, 62–67, 2008.

XIE, J. et al. Applied Surface Science Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6358–6363, 2011.

YALCINKAYA, F. et al. A review on membrane technology and chemical surface modification for the oily wastewater treatment. **Materials**, v. 13, n. 2, 2020.

YANG, S. et al. International Journal of Biological Macromolecules Enhanced permeability, mechanical and antibacterial properties of cellulose acetate ultra filtration membranes incorporated with lignocellulose nanofibrils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 159–167, 2020.

YANG, Y. et al. The influence of nano-sized TiO₂ fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 288, p. 231–238, 2007.

YANG, X. et al. Preparation and characterization of polysulfone membrane incorporating cellulose nanocrystals extracted from corn husks. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 11, p. 1820–1828, 2016.

YEH, J. et al. Enhanced Corrosion Prevention Effect of Polysulfone – Clay Nanocomposite Materials Prepared by Solution Dispersion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 631–637, 2003

YIN, J.; DENG, B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. v. 479, p. 256–275, 2015.

YUNOS, M. Z. et al. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes : Effect of polyethylene glycol (PEG). **Desalination**, v. 333, p. 36–44, 2014.

ZAFAR, M. N. et al. SrFe₂O₄ nanoferrites and SrFe₂O₄/ground eggshell nanocomposites: Fast and efficient adsorbents for dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 983–994, 2018.

ZAGUE, V. **Influência da suplementação com colágeno hidrolisado no metabolismo da matriz extracelular e proliferação de fibroblastos dérmicos humanos derivados de áreas fotoprotetida e fotoexposta, cultivados em monocamada e equivalente dérmico.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015.

ZAKERITABAR, S. F.; JAHANSHAH, M.; PEYRAVI, M. Photocatalytic Behavior of Induced Membrane by ZrO₂-SnO₂ Nanocomposite for Pharmaceutical Wastewater Treatment. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 3, p. 882–893, 2018.

ZHAO, C., XUE, J., RAN, F., SUN, S. Modification of polyethersulfone membranes – a review of methods, **Prog. Mater. Sci.** 58 (2013) 76–150,

ZHANG, G. et al. Mass spectrometric analysis of enzymatic digestion of denatured collagen for identification of collagen type. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 274–277, 2006.

ZHANG, L. et al. Nanocomposite Membrane with Polyethylenimine-Grafted Graphene Oxide as a Novel Additive to Enhance Pollutant Filtration Performance. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 5920–5930, 2018.

ZHANG, W. et al. Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 446–458, 2016.

ZHANG, X. et al. Waste eggshell-derived dual-functional CuO/ZnO/Eggshell nanocomposites: Photocatalytic reduction and bacterial inactivation. **ACS sustainable chemistry & Engineering**, v. 7, p. 15762–15771, 2019.

ZHANG, Y. et al. Influence of hydrolysis behaviour and microfluidisation on the functionality and structural properties of collagen hydrolysates. **Food Chemistry**, v. 227, p. 211–218, 2017.

ZHAO, D.; YU, S. A review of recent advance in fouling mitigation of NF/RO membranes in water treatment: pretreatment, membrane modification, and chemical cleaning. **Desalination and Water Treatment**, 2014.

ZHAO, F. et al. Combined effects of organic matter and calcium on biofouling of nano filtration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 177–188, 2015.

ZHAO, W. et al. Chicken type II collagen induced immune tolerance of mesenteric lymph node lymphocytes by enhancing beta2-adrenergic receptor desensitization in rats with collagen-induced arthritis. **International Immunopharmacology**, v. 11, n. 1, p. 12–18, 2011.

ZHOU, J. et al. Cellulose acetate ultrafiltration membranes reinforced by cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 39, p. 1–7, 2016.

ZHOU, Y. et al. Surface modification of thin film composite polyamide membranes by electrostatic self deposition of polycations for improved fouling resistance. **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 287–294, 2009.

ZHU, L. et al. Structural feature and self-assembly properties of type II collagens from the cartilages of skate and sturgeon. **Food Chemistry**, v. 331, n. 5, 2020.

ZULARISAM, A. W.; ISMAIL, A. F.; SALIM, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. **Desalination**, v. 194, p. 211–231, 2006.

ZUO, J.; BONYADI, S.; CHUNG, T. S. Exploring the potential of commercial polyethylene membranes for desalination by membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 497, p. 239–247, 2016.