

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Beatriz Godoi de Nogueira

**PREPARO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLISSULFONA
CONTENDO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PIRÓLISE DO RESÍDUO DE
ABACAXI**

Belo Horizonte
2024

Beatriz Godoi de Nogueira

**PREPARO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLISSULFONA
CONTENDO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PIRÓLISE DO RESÍDUO DE
ABACAXI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientador: Profa. Kátia Cecília de Souza Figueiredo.

Coorientador: Prof. Daniel Bastos de Rezende.

Belo Horizonte
2024

N778p

Nogueira, Beatriz Godoi de.

Preparo de membranas de ultrafiltração de polissulfona contendo carvão ativado obtido da pirólise do resíduo de abacaxi [recurso eletrônico] / Beatriz Godoi de Nogueira. - 2024.

1 recurso online (99 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Kátia Cecília de Souza.

Coorientador: Daniel Bastos de Rezende.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 93-99.

1. Engenharia química - Teses. 2. Abacaxi - Teses. 3. Bromelina - Teses. 4. Carvão ativado - Teses. 5. Membranas (Tecnologia) - Teses. 6. Ultrafiltração - Teses. I. Souza, Kátia Cecília de. II. Rezende, Daniel Bastos de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

**"PREPARO DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO DE POLISSULFONA CONTENDO CARVÃO ATIVADO
OBTIDO DA PIRÓLISE DO RESÍDUO DE ABACAXI"**

Beatriz Godoi de Nogueira

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

319ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 12 DE AGOSTO DE 2024 POR:

Documento assinado eletronicamente por **Katia Cecilia de Souza Figueiredo, Professora do Magistério Superior**, em 13/08/2024, às 12:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Bastos de Rezende, Professor do Magistério Superior**, em 13/08/2024, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Cristina Cren, Professora do Magistério Superior**, em 14/08/2024, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luzia Sergina de França Neta, Usuário Externo**, em 14/08/2024, às 14:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3394242** e o código CRC **5FE53DDE**.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, à minha família pelo suporte emocional, amor e carinho. Sem esse apoio, certamente não teria chegado tão longe.

Agradeço ao Grupo de Transferência de Massa em Membranas (GTMM), por estarem lá em momentos de ajuda e desabafos.

Agradeço em especial, à professora Kátia Figueiredo, minha orientadora, amiga e mentora. Obrigada por sempre me ouvir.

Ao Professor Daniel Rezende, meu coorientador, agradeço por sua contribuição fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos colaboradores do CTNano, DEMIN, DEMET e demais setores da UFMG pela colaboração nas análises e disponibilidade em auxiliar nos momentos de necessidade.

Aos membros do Departamento de Engenharia Química, assim como aos técnicos e funcionários, expresso minha gratidão pela paciência e serviços prestados nos momentos críticos.

Por fim, gostaria de agradecer à UFMG, ao CNPQ e à FAPEMIG pela oportunidade de conduzir esta pesquisa e pelo suporte financeiro concedido.

Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através de muito trabalho.

Clarice Lispector

RESUMO

O abacaxi (*Ananas comosus*) destaca-se como uma das frutas mais amplamente consumidas globalmente, com o Brasil registrando uma produção de 1,5 milhões de toneladas em 2021. Estima-se que cerca de 50% do fruto é convertido em resíduo agroindustrial composto por talo, coroa e casca, que contêm componentes de interesse industrial, como a enzima bromelina. A ultrafiltração é um processo utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica para concentrar macromoléculas, porém apresenta limitações devido à formação de incrustações durante o processo. A presente pesquisa propôs a elaboração de membranas de ultrafiltração à base de polissulfona na qual foram incorporadas partículas de carvão ativado, visando mitigar as incrustações durante a ultrafiltração do extrato proveniente da casca de abacaxi e melhorar tanto o fluxo de permeado quanto a recuperação da bromelina. O carvão ativado foi obtido por meio da pirólise do resíduo proveniente da casca do abacaxi, do qual também se obteve o extrato, empregando CO₂ para a ativação física do carvão. As membranas foram preparadas com diferentes teores de polissulfona (entre 15 e 17% m/m) e de carvão ativado (até 1% m/m), e foram caracterizadas em termos de propriedades químicas, morfológicas e de transporte. O carvão ativado produzido exibiu uma área de 220 m².g⁻¹, diâmetro médio de poros de 1,43 nm e diâmetro médio de partículas de 19 ± 3 µm, evidenciando uma estrutura microporosa. O MEV revelou uma alta heterogeneidade nas partículas de carvão, com uma propensão à formação de aglomerados, possivelmente, como forma de reduzir a energia superficial. A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X identificou a presença de diversos elementos no carvão ativado, sendo que o carbono e o oxigênio estão presentes em maiores teores. Em relação às membranas, os principais resultados do estudo indicaram que a adição de 1% de carvão ativado nas membranas resultou em um aumento significativo na massa molar de corte, redução da interação com proteínas e incrustação, e melhoria na recuperação do fluxo permeado de água pura. As membranas apresentaram alta seletividade para a bromelina, com recuperações superiores a 81% e recuperação do fluxo permeado de água pura acima de 70%. Para um teor de 15% de polissulfona e 1% de carvão ativado, alcançou-se uma recuperação da enzima bromelina acima de 91%, com perda de atividade de 15,52% e uma recuperação do fluxo hidráulico de 95%, demonstrando a eficácia da adição de carvão ativado em membranas com baixos teores de polímero na melhoria da seletividade e eficiência do processo de ultrafiltração do extrato de abacaxi.

Palavras-chave: abacaxi; bromelina; carvão ativado; membrana; ultrafiltração.

ABSTRACT

Pineapple (*Ananas comosus*) is one of the most widely consumed fruits globally, with Brazil producing 1.5 million tons in 2021. Approximately 50% of the fruit is converted into agro-industrial waste, including stem, crown, and peel, which contain valuable industrial components like the enzyme bromelain. Ultrafiltration is a process used in the food and pharmaceutical industries to concentrate macromolecules, but it has limitations due to fouling. The present research proposed the development of ultrafiltration membranes based on polysulfone incorporated with activated carbon, aiming to mitigate fouling during ultrafiltration of pineapple peel extract and improve both permeate flux and bromelain recovery. The activated carbon was obtained through the pyrolysis of the waste from pineapple peel, from which the extract was also obtained, employing CO₂ for the physical activation of the carbon. The membranes were prepared with different contents of polysulfone (between 15 and 17 wt%) and activated carbon (up to 1 wt%), and were characterized in terms of chemical, morphological, and transport properties. The produced activated carbon exhibited an area of 220 m².g⁻¹, an average pore diameter of 1.43 nm, and an average particle diameter of 19 ± 3 μm, revealing a microporous structure. Scanning electron microscopy revealed high heterogeneity in the carbon particles, with a tendency to form clusters, possibly as a way to reduce surface energy. Energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis identified the presence of various elements in the activated carbon, with higher levels of carbon and oxygen. Regarding the membranes, the main results of the study indicated that the addition of 1% activated carbon in the membranes resulted in a significant increase in the molecular weight cut-off, reduction in protein interaction and fouling, and improvement in pure water flux recovery. The membranes showed high selectivity for bromelain, with recoveries above 81% and pure water flux recovery above 70%. It is worth noting that membrane M5, which contains 15% polysulfone and 1% activated carbon, achieved a recovery of the enzyme bromelain above 91%, with a loss of activity of 15.52% and a recovery of hydraulic flux of 95%, demonstrating the effectiveness of adding activated carbon to membranes with low polymer content in improving the selectivity and efficiency of the ultrafiltration process.

Keywords: pineapple; bromelain; activated carbon; membrane; ultrafiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Representação da seção transversal, esquematizando a morfologia de membranas isotrópicas.....	26
Figura 3-2: Representação da seção transversal, esquematizando a morfologia de membranas anisotrópicas.	26
Figura 3-3: Esquema de preparo de membranas por inversão de fase, onde a desestabilização termodinâmica se dá pela imersão em banho de não-solvente.....	28
Figura 3-4: Estrutura química da polissulfona.	31
Figura 3-5: Estrutura química da polivinilpirrolidona.....	31
Figura 3-6: Possíveis caminhos de formação de membranas para diferentes composições de polímero.....	32
Figura 3-7: (A) Diagrama de fases ternário indicando o mecanismo de formação de membranas via inversão de fases por banho de não solvente, no qual (B) exemplifica uma membrana com poros menores e (C) exemplifica uma membrana com uma estrutura mais porosa.	33
Figura 3-8: Ilustração de como a forma das moléculas podem interferir na rejeição dessa espécie pela membrana, independente da massa molar de corte.....	36
Figura 3-9: Representação esquemática da polarização de concentração em uma membrana.	37
Figura 3-10: Fluxo de permeado (J) em função da pressão (ΔP) para diferentes concentrações de soluto (C) e números de Reynolds (Re) para a ultrafiltração em membranas de fibra oca de polissulfona.....	38
Figura 3-11: Resistências individuais à transferência de massa em membranas porosas.	39
Figura 3-12: Pirólise em uma partícula de biomassa.....	44
Figura 4-1: Diagrama de blocos desde o preparo do extrato até a ultrafiltração para concentração da bromelina.	50
Figura 4-2: Curva de calibração para a concentração de BSA em mg.mL^{-1} , a 595 nm.	52
Figura 4-3: Curva de calibração para a concentração de dextrana em mg.mL^{-1} , a 480 nm.	53
Figura 4-4: Curva de calibração para a tirosina em $\mu\text{g.mL}^{-1}$, a 275 nm.....	54
Figura 4-5: Esquema de montagem para o sistema de permeação.	57
Figura 5-1: Espectros de FTIR para a biomassa (casca de abacaxi), para o carvão ativado pirolisado a 400 °C com CO_2 e para o carvão vegetal pirolisado a 550°C com N_2	63
Figura 5-2: Imagens de MEV do carvão ativado.....	65
Figura 5-3: MEV do carvão ativado, vista macroscópica da amostra.	66
Figura 5-4: Imagens de MEV/EDS do carvão ativado, indicando contaminação por ferro.	66

Figura 5-5: Curva de distribuição de tamanho de partícula para o carvão ativado utilizando água como solvente.	68
Figura 5-6: Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K em carvão ativado.	69
Figura 5-7: Espectros de FTIR para as membranas M0, M1 e M2.	71
Figura 5-8: Espectros de FTIR para as membranas M3, M4 e M5.	72
Figura 5-9: Espectroscopia de massa da bromelina comercial obtida do caule de abacaxi.	78
Figura 5-10: Janela de ampliação do espectro de massa da bromelina comercial entre 6000 e 35000 m/z.	79
Figura 5-11: Fluxo e rejeição de bromelina, BSA e dextrana para as membranas M1, M2, M3, M4 e M5, em uma pressão de operação de 1,4 bar.	81
Figura 5-12: Parâmetros de incrustação para as membranas produzidas, obtidos através da permeação de BSA.	83
Figura 5-13: Fluxo de BSA e fluxos hidráulicos antes e após a passagem de BSA pelas membranas.	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 3-1: Comparação entre as estratégias típicas de purificação da bromelina.	24
Quadro 3-2: Classificação dos PSMs quanto à força motriz, material retido e permeado e aplicações comerciais.	27
Quadro 3-3: Solventes para o acetato de celulose, polissulfona e fluoreto de polivinilideno..	30
Quadro 4-1: Níveis dos fatores utilizados no planejamento de experimentos.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Composição química do resíduo do abacaxi.	20
Tabela 3-2: Processos de purificação para a bromelina.	23
Tabela 3-3: Influência da temperatura na composição do biocarvão obtido da pirólise da madeira de eucalipto.	45
Tabela 4-1: Quantidade de BSA e de reagente de Bradford, em mL, para o levantamento da curva de calibração.	51
Tabela 4-2: Quantidade de caseína, extrato enzimático, água destilada e ativadores, em mL, para a digestão da caseína.	54
Tabela 4-3: Membranas preparadas e seus respectivos percentuais em massa de polímero e carvão ativado.	56
Tabela 4-4: Concentração e massa molar dos solutos permeados pelas membranas produzidas.	58
Tabela 4-5: Planejamento de experimentos para os ensaios de ultrafiltração.	60
Tabela 5-1: Propriedades físico-químicas das correntes de permeado e concentrado da microfiltração do extrato da casca de abacaxi.	61
Tabela 5-2: Percentual normalizado de elementos presentes no carvão ativado obtidos a partir do mapa de distribuição de elementos químicos (EDS/MEV).	67
Figura 5-3: Resultados para o teste de fisissorção de N ₂ no carvão ativado produzido.	69
Tabela 5-4: Condições de pirólise e área superficial específica dos carvões obtidos, determinadas neste trabalho e na literatura.	70
Tabela 5-5: Ângulo de contato para as membranas produzidas usando diferentes concentrações de polissulfona e carvão ativado.	74
Tabela 5-6: Fluxo hidráulico, espessura e permeabilidade hidráulica para as membranas produzidas.	76
Tabela 5-7: Massa molar de corte para as membranas M1, M2, M3, M4 e M5.	82
Tabela 5-8: Resultados de fluxo, recuperação de bromelina, atividade, perda de atividade e recuperação do fluxo hidráulico para cada experimento do planejamento.	85
Tabela 5-9: Análise de variância sobre a resposta recuperação de bromelina.	88
Tabela 5-10: Análise de variância sobre a resposta fluxo de permeado.	89

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AC	Acetato de Celulose
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BSA	Albumina de Soro Bovino
CA	Carvão Ativado
CNT	Nanotubos de Carbono
DMAc	Dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GO	Óxido de Grafeno
GTMM	Grupo de Transferência de Massa em Membranas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LOP	Laboratório de Operações e Processos
MF	Microfiltração
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
MP	Morfolina
NF	Nanofiltração
NMP	N-metil-2-pirrolidona
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OI	Osmose Inversa
ONU	Organização das Nações Unidas
PCS	Poder calorífico superior
PEG	Poli(etilenoglicol)
PES	Poli(eter)sulfona
PI	Poli-imida
PIB	Produto Interno Bruto
PMS	Processos de Separação por Membranas
PSF	Polissulfona
PVDF	Fluoreto de Polivinilideno
R	Coeficiente de Rejeição
Re	Número de Reynolds
SAB	Sistema Aquoso Bifásico

SMR	Sistema Micelar Reverso
THF	Tetrahidrofurano
TMU	Tetrametilureia
UF	Ultrafiltração
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 ABACAXI	19
3.2 BROMELINA.....	20
3.3 ESTRATÉGIAS PARA PURIFICAÇÃO DA BROMELINA	21
3.4 MEMBRANAS.....	25
3.5 MEMBRANAS POROSAS.....	26
3.6 PREPARO DE MEMBRANAS POROSAS POLIMÉRICAS	27
3.6.1 Morfologia de membranas preparadas via inversão de fases	29
3.6.2 Escolha do sistema solvente/não-solvente.....	29
3.6.3 Escolha da concentração de polímero.....	31
3.6.4 Presença de aditivos na solução polimérica	34
3.7 ULTRAFILTRAÇÃO.....	35
3.7.1 Limitações da ultrafiltração	36
3.8 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM MEMBRANAS	40
3.9 PIROLISE E ATIVAÇÃO FÍSICA DO CARVÃO	43
3.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	47
4. METODOLOGIA	49
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	49
4.1.1 Caracterização da bromelina comercial por espectrometria de massa.....	49
4.2 ETAPAS PARA O PROCESSAMENTO DE EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DA BROMELINA	50
4.2.1 Índice de refração e pH.....	50
4.2.2 Teor de proteínas totais.....	51
4.2.3 Teor de açúcares totais.....	52
4.2.4 Atividade enzimática	53
4.3 PREPARO DO EXTRATO	55
4.4 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO	55
4.5 PREPARO DAS MEMBRANAS.....	56

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	56
4.6.1 Ensaio de Permeabilidade Hidráulica	57
4.6.2 Curva de Retenção	58
4.6.3 Estudo das resistências ao transporte nas membranas produzidas.....	58
4.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO.....	61
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	62
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o carvão ativado.....	62
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado	64
5.2.3 Distribuição de Tamanho de Partícula.....	67
5.2.4 Isoterma de adsorção de nitrogênio	68
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CONTENDO CARVÃO ATIVADO	71
5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as membranas produzidas.....	71
5.3.2 Ângulo de contato	73
5.3.3 Permeabilidade hidráulica.....	76
5.3.4 Caracterização da bromelina comercial.....	77
5.3.5 Determinação da massa molar de corte.....	80
5.3.6 Estudo das resistências ao transporte nas membranas produzidas.....	82
5.4 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM O EXTRATO DA CASCA DE ABACAXI..	84
5.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	87
5.5.1 Análise de variância - ANOVA	87
6. CONCLUSÕES	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93

1. INTRODUÇÃO

Em setembro de 2015 a Organização das Nações Unidas (ONU) inaugurou a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, na qual estabeleceu 17 objetivos que possuem, juntos, 169 metas para erradicar a pobreza e promover um ambiente com condições adequadas para a manutenção da sociedade, respeitando os limites do planeta, compondo os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, ODS (TERA AMBIENTAL, 2021).

Dentre os objetivos relevantes para este trabalho, destacam-se os relacionados a “Indústria, inovação e infraestrutura” e a “Consumo e produção sustentáveis”. Até 2030, esses objetivos visam reabilitar as indústrias para torná-las mais sustentáveis. Isso inclui aumentar a eficiência no uso de recursos e promover a inovação, bem como a adoção de tecnologias e processos industriais limpos e ambientalmente corretos. Além disso, busca-se reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso (ONU, 2024).

Nesse contexto, os resíduos agroindustriais, que anteriormente eram subutilizados como ração animal e fertilizantes, foram identificados como fontes potenciais de componentes valiosos. No processamento de alimentos, esses resíduos incluem aparas de frutas e vegetais, cascas, talos, sementes e outros materiais (SEGUÍ e MAUPOEY, 2018).

A indústria de processamento de abacaxi (*Ananas comosus*), membro da família *Bromeliaceae*, acaba sendo uma fonte de interesse no estudo de tratamento de resíduos. Isso porque, estima-se que aproximadamente 50% da fruta constitui o chamado resíduo industrial, sendo composto pelo talo, coroa e casca da fruta (RODA et al., 2016). Esse resíduo contém diversas substâncias de alto valor agregado e com grande potencial de exploração, como a celulose (fibra insolúvel), açúcares simples e complexos, antioxidantes e proteínas, sendo a principal delas: a bromelina.

No Brasil, houve uma produção de 1,5 milhões de toneladas de abacaxi no ano de 2021, colocando o país como o segundo maior produtor mundial da fruta e, por consequência, gerador desse resíduo (EMBRAPA, 2022). Esta grande quantidade de resíduos gerados abre uma gama de oportunidades para seu uso como matéria-prima industrial renovável, de acordo com conceitos de química verde e bioeconomia circular e colaborando diretamente com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU.

A bromelina pode ser entendida como uma mistura de diversas proteases obtida a partir de qualquer membro da família *Bromeliaceae*, em especial o abacaxi. Tal protease é comumente utilizada em diversos setores industriais, como o de cosméticos, de alimentos e de

fármacos, devido, principalmente, às suas propriedades de amaciamento, anti-inflamatórias, antiedematosas, anticânceres, anticoagulantes, entre outras (ARSHAD et al, 2014; COLLETTI et al., 2021).

No entanto, por se tratar de uma enzima, é crítico determinar uma forma de obtê-la conservando suas propriedades e atividade. São encontradas diversas estratégias de purificação para a bromelina na literatura, desde a cromatografia, precipitação, sistema aquoso bifásico, sistema micelar reverso e processos de separação por membranas, até a integração dessas técnicas, objetivando sempre uma alta recuperação da enzima, mantendo sua atividade enzimática, e alto fluxo de permeado (ABREU e FIGUEIREDO, 2019; NOR et al., 2015; HEBBAR et al, 2012; DEVAKATE et al., 2009).

Entre os processos de separação por membranas, a ultrafiltração, por ser uma técnica utilizada para a concentração de proteínas e moléculas de massa molar alta, aparece como uma constante na literatura devido, principalmente, a sua facilidade de escalonamento (ABREU e FIGUEIREDO, 2019; NOR et al., 2015; SIMÕES et al., 2022). Devido a isso, a ultrafiltração vem sendo cada vez mais estudada por diversos autores para a purificação da bromelina. No entanto, assim como qualquer processo, este apresenta limitações de aplicação, apresentando problemas de instabilidade de fluxo de permeado e susceptibilidade a incrustações, constituindo impedimentos para a sua viabilidade.

Nesse sentido, o presente trabalho objetivou determinar uma estratégia de modificação da estrutura de uma membrana de ultrafiltração, de forma a alcançar uma boa estabilidade de fluxo de permeado e uma capacidade anti-incrustante, mantendo uma alta recuperação e atividade da bromelina. Para isso, foi realizado o estudo da adição de carvão ativado, obtido a partir do próprio resíduo do abacaxi, em membranas poliméricas de polissulfona.

Este trabalho é o terceiro nessa linha de pesquisa proposta pelo Grupo de Transferência de Massa em Membranas (GTMM) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e busca a valorização do resíduo de abacaxi. O primeiro, desenvolvido por um grupo de LOP (Laboratório de Operações e Processos), disciplina na qual é desenvolvido o trabalho de conclusão de curso para o curso de graduação em Engenharia Química da UFMG, em 2017, avaliou o desempenho da recuperação da bromelina utilizando os processos de ultrafiltração, sistema aquoso bifásico e a integração desses dois. Como resultado, foi concluído que a ultrafiltração apresentou o melhor desempenho, alcançando uma recuperação de 89,8% da bromelina presente no extrato dos resíduos da casca, talo e coroa do abacaxi (SIMÕES et al., 2017).

O segundo trabalho, desenvolvido por Abreu (2019), buscou o refinamento do processo por membranas através do desenvolvimento e aplicação de membranas de afinidade para a concentração da bromelina. Neste caso, foi produzida uma membrana de afinidade porosa através da modificação superficial de uma membrana comercial de polycarbonato, permeando poli (álcool vinílico) (PVA) e glutaraldeído (GA) pela membrana, e uma membrana densa de PVA sintetizada em laboratório utilizando GA como reticulante. Ambas as membranas foram aplicadas na separação da bromelina e da albumina de soro bovino (BSA) utilizando soluções padrões. Foi determinado que pela diminuição do fluxo de permeado houve adsorção das proteínas na superfície da membrana. Para o BSA, a adsorção foi de 76% e a dessorção foi completa usando a membrana densa modificada. Para a bromelina, foram adsorvidos 67,71 mg da proteína por grama de membrana, usando a membrana porosa modificada, e a atividade enzimática específica da bromelina foi de 989,1 U.mg⁻¹.

Tendo em vista os resultados prévios apresentados, a originalidade deste estudo está na modificação estrutural das membranas de ultrafiltração. Isso é feito pela adição de carvão ativado à matriz polimérica. O objetivo é permitir o ajuste fino da massa molar de corte. Esse ajuste visa promover uma propriedade anti-incrustante às membranas. O resultado esperado é a melhoria do desempenho do processo. Isso inclui aumento do fluxo de permeado e melhor seletividade para a bromelina.

Este trabalho contribui significativamente para a literatura ao introduzir uma abordagem inovadora na modificação estrutural de membranas de ultrafiltração. A adição de carvão ativado, obtido a partir de resíduos de abacaxi, à matriz polimérica das membranas visa aumentar a hidrofilicidade e promover uma propriedade anti-incrustante. Esse aprimoramento tem o potencial de resolver problemas de instabilidade de fluxo de permeado e incrustações, que são limitações conhecidas nos processos de ultrafiltração. A pesquisa propõe um ajuste fino da massa molar de corte das membranas, o que pode melhorar tanto o desempenho do processo quanto a seletividade para a bromelina, uma enzima de alto valor agregado.

Além disso, o estudo promove a valorização de resíduos agroindustriais, alinhando-se aos conceitos de química verde e bioeconomia circular. Ao utilizar carvão ativado derivado de resíduos de abacaxi, o trabalho contribui para a redução de desperdícios e reforça os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU. A pesquisa avança o conhecimento sobre a purificação da bromelina e complementa estudos anteriores realizados pelo Grupo de Transferência de Massa em Membranas (GTMM) da Universidade Federal de Minas Gerais

(UFMG), oferecendo novos métodos para o processamento e aproveitamento de resíduos agroindustriais.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de ultrafiltração com membranas contendo carvão ativado para a obtenção de bromelina do resíduo da casca do abacaxi, de forma a obter um efeito anti-incrustante, um aumento do fluxo de permeado e um ajuste da massa molar de corte da membrana preparada, sem perda de atividade da bromelina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho, foram:

- Realizar a lixiviação de proteínas, açúcares e outras substâncias do resíduo sólido da casca de abacaxi;
- Realizar simultaneamente a pirólise e a ativação física do resíduo da casca de abacaxi utilizando CO₂;
- Caracterizar o carvão ativado produzido, utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação da distribuição de tamanho de partícula e da área superficial específica;
- Preparar membranas poliméricas de polissulfona contendo diferentes concentrações de polímero e carvão ativado utilizando o método de inversão de fases;
- Caracterizar as membranas preparadas quanto ao ângulo de contato, à composição química (FTIR), à permeabilidade hidráulica e à massa molar de corte;
- Realizar o planejamento fatorial com dois níveis e dois fatores, sendo eles: a porcentagem de polímero e de carvão ativado utilizados para o preparo das membranas;
- Avaliar o efeito dos fatores do planejamento sobre as respostas: fluxo de permeado e percentual de recuperação de bromelina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ABACAXI

O abacaxi (*Ananas comosus*), pertencente à família *Bromeliaceae*, é uma das frutas mais amplamente consumidas globalmente, apresentando um crescente aumento na produção ao longo dos anos, fato que tem levantado preocupações em relação à gestão adequada de resíduos sólidos (NOR et al., 2015; SEGUÍ e MAUPOEY, 2018; VASILJEVIC, 2020). De acordo com informações da EMBRAPA (2022), somente no ano de 2021, o Brasil registrou uma produção de 1,5 milhões de toneladas de abacaxi, ocupando uma área de cultivo de cerca de 63 mil hectares distribuídos pelas diversas regiões do país. Este fruto é o quinto mais cultivado no Brasil, contribuindo com cerca de R\$2,22 bilhões para o Produto Interno Bruto (PIB) agrícola nacional, cuja produção é absorvida quase em sua totalidade apenas pelo mercado interno.

A produção de abacaxi, seja para consumo *in natura* ou para a produção de sucos, é reconhecida como a atividade agroindustrial que mais gera resíduos sólidos. Estima-se que aproximadamente 50% da fruta seja constituída pelo chamado resíduo agroindustrial, composto por talo, coroa, folhas e casca (SEGUÍ e MAUPOEY, 2018; ABREU e FIGUEIREDO, 2019). As propriedades químicas do abacaxi e de seus resíduos podem variar em função de diversos fatores, tais como a localização geográfica da fruta, tipo de solo e práticas de cultivo adotadas. A Tabela 3-1 apresenta a composição aproximada do resíduo do abacaxi, evidenciando a presença de diversas substâncias de elevado valor agregado e de caráter multifuncionais, tais como celuloses, fibras insolúveis, proteínas, fibras solúveis como a pectina, além de açúcares simples e complexos (AWASTHI et al., 2022; VASILJEVIC, 2020).

Tabela 3-1: Composição química do resíduo do abacaxi.

Composição (% em massa)	Casca	Talo	Coroa	Folhas	Raiz
Umidade	80-90	-	-	81,6	-
Cinzas	10,6	-	0,4	1,1-4,5	0,86
Celulose	35-50	24,53	29,6	72,14	-
Hemicelulose	20-35	28,53	23,30	19,5-21,02	17,96
Açúcares	13,65	-	-	70-85	-
Glucose	2,81	2,56	0,53	-	-
Frutose	2,04	2,24	0,87	-	-
Fibras	76	76	-	-	-
Proteínas	0,33	-	4,2	-	-
Carboidratos totais	17,53	-	-	-	-
Sólidos totais	7,8	75	75	75	75
Lignina	5-30	5,78	4,5	4,28-13,55	13,22
Sólidos voláteis	89,4	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de Awasthi et al. (2022).

3.2 BROMELINA

A bromelina é uma mistura de enzimas proteolíticas obtida a partir de qualquer membro da família *Bromeliaceae*. As proteases que constituem essa mistura são enzimas digestivas que catalisam a hidrólise das ligações peptídicas de aminoácidos N-terminais que possuem um grupo amina em uma de suas extremidades. Devido a variabilidade das propriedades químicas do abacaxi, principal fonte de bromelina, a atividade proteolítica da bromelina pode variar dependendo de qual parte da fruta ela está sendo extraída, tendo uma massa molar entre 20 e 31 kDa e ponto isoelétrico entre 4,6 e 10 (NOVAES et al., 2016). Além disso, estudos mostram que a bromelina presente no talo do abacaxi é a mais abundante, quando comparada com as outras partes da fruta, com um ponto isoelétrico de 9,5, enquanto aquela presente na polpa da fruta é encontrada em menor quantidade e possui um ponto isoelétrico de 4,6 (ARSHAD et al., 2014; NOVAES et al., 2016).

A bromelina possui uma atividade enzimática elevada em uma faixa de pH de 5,5 a 8,0 e quebra, principalmente, ligações peptídicas glicil, alanil e leucil, nestas condições. Além do pH, essa atividade enzimática pode sofrer alterações devido a diversos motivos, como

temperaturas elevadas, presença de químicos e forças cisalhantes intensas. Quando submetida a temperaturas elevadas, frequentemente empregadas em processos de pasteurização, a bromelina sofre desnaturação térmica irreversível. Além disso, ela costuma ser instável na presença de produtos químicos e quando submetida a forças cisalhantes muito intensas (NOVAES et al., 2016; ABREU e FIGUEIREDO, 2019; COLLETTI et al., 2021).

O crescente interesse nessa enzima, deve-se, principalmente, às suas aplicações bioquímicas e farmacológicas, em virtude de suas propriedades anti-inflamatórias, antiedematosas, anticancerígenas anticoagulantes e antitrombóticas que vêm sendo extensivamente descritas na literatura. Além do interesse clínico, a bromelina possui aplicações em outros setores industriais, como o de cosméticos e alimentício. Na indústria de alimentos, ela pode atuar melhorando as propriedades da farinha na panificação, impedindo o encolhimento da massa, aumentando a maciez de carnes, através do processo de amaciamento, inibindo o escurecimento das frutas, impedindo a oxidação do fenol a quinona, clarificando cervejas e vinhos, entre outras aplicações. Na saúde humana, a bromelina é aplicada no tratamento de câncer por modular o crescimento do tumor, além de potencializar os efeitos de antibióticos. É usada também no tratamento de queimaduras de terceiro grau e para inibir a agregação plaquetária (NOVAES et al., 2016; VASILJEVIC, 2020; AWASTHI et al., 2022; COLLETTI et al., 2021).

3.3 ESTRATÉGIAS PARA PURIFICAÇÃO DA BROMELINA

A produção comercial de bromelina envolve diversas etapas, incluindo extração, purificação, concentração, secagem e empacotamento em forma de pó. Entre essas, as etapas de concentração e purificação são as que exigem materiais mais caros ou operações complexas e trabalhosas. Do ponto de vista técnico e econômico, essas etapas podem representar entre 70% e 80% dos custos totais de produção (NOR et al., 2015; VASILJEVIC, 2020).

O método convencional para a purificação da bromelina envolve uma série de etapas complexas, como clarificação e precipitação com acetona ou amônio, seguidas de processos cromatográficos, o que torna o procedimento moroso e ambientalmente insustentável. Em vista disso, a literatura tem reiterado a necessidade do desenvolvimento de processos de purificação e concentração que sejam não apenas economicamente viáveis, mas também rápidos, eficientes e robustos. Adicionalmente, esses processos devem apresentar potencial para recuperação contínua do produto, além de demonstrar capacidade e seletividade adequadas para a separação

desejada (VASILJEVIC, 2020; NOVAES et al., 2016; GAMARRA et al., 2022; SEGUÍ e MAUPOEY, 2018; MATAGNE et al, 2017).

Diversos autores exploraram formas de purificação da bromelina aplicando processos típicos de concentração/separação de proteínas, tais como:

i. **Cromatografia:** nessa técnica a separação da proteína ocorre quando as amostras migram através da coluna em diferentes taxas e condições de mobilidade entre as fases estacionárias e móveis. Podem ocorrer dois tipos de mecanismo de separação: (i) por adsorção, troca iônica, afinidade, interação hidrofóbica, e (ii) por filtração em gel (VASILJEVIC, 2020).

ii. **Precipitação:** a precipitação de proteínas é baseada na adição de sais, polímeros orgânicos e solventes orgânicos (etanol, propanol, metanol etc.) em um extrato celular ou na variação da temperatura ou pH do sistema. Quando a solubilidade das proteínas é reduzida pelo aumento da concentração dos agentes precipitantes, o fenômeno de precipitação ocorre (ARSHAD et al., 2014);

iii. **Sistema Aquoso Bifásico (SAB):** a SAB é uma técnica de baixo custo, ambientalmente amigável, rápida e de fácil escalonamento para a extração e purificação de diversos compostos (COLLETTI et al., 2021). Nesta técnica, há a formação de duas fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis pela mistura de uma fase polimérica com uma salina, ou de duas fases poliméricas incompatíveis entre si (polietilenoglicol e dextrana, por exemplo). A distribuição da proteína de interesse entre as fases irá depender da força iônica, pH, temperatura, massa molar do polímero e tipo de sal utilizados (ARSHAD et al., 2014);

iv. **Sistema Micelar Reverso (SMR):** a proteína é separada passando da fase aquosa para a orgânica pela presença de surfactantes (micelas) que induzem o movimento da proteína para dentro da micela por possuírem tanto uma parte polar (hidrofílica) quanto uma parte apolar (hidrofóbica). Esse movimento é afetado pelo pH, força iônica da fase aquosa e concentração do surfactante (ARSHAD et al., 2014); e

v. **Separação por membranas:** a concentração ou fracionamento das proteínas é realizado de acordo com o tamanho da espécie usando uma barreira (membrana) semipermeável.

Embora uma comparação direta entre os resultados obtidos para cada processo seja uma tarefa difícil de ser realizada, devido aos vários tipos de extratos e condições de operação utilizadas, é comum inferir sobre a eficiência de cada processo em termos do fator de

purificação e recuperação da enzima. Na Tabela 3-2 são apresentados alguns dos resultados encontrados para cada processo descrito na literatura.

Tabela 3-2: Processos de purificação para a bromelina.

Tabela 3-2: Processos de purificação para a cromatina				
Método de purificação		% Recuperação	Fator de purificação	Referência
Ultrafiltração	Dois estágios de UF	96,8	2,5	Nor et al. (2016)
	MF seguida de UF	85-100	10	Gamarra et al. (2022)
	SAB + UF	88,67	-	Simões et al. (2022)
	MF e UF	85-100	-	Lopes et al. (2012)
Sistema Aquoso Bifásico	PEG 6000/(KH ₂ PO ₄ /K ₂ HPO ₄)	85	-	Simões et al. (2022)
	PEG 4000/(K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄)	95,1	2,6	Hebbar et al. (2012)
	PEG/MgSO ₄	335,3	25,8	Novaes et al. (2013)
Sistema Micelar Reverso	SMR integrado à UF	95,8	5,9	Hebbar et al. (2012)
	SMR	106	5,2	Hebbar et al. (2008)
Cromatografia	Troca iônica	84,5	10	Devakate et al. (2009)
Precipitação	Sulfato de amônio	82,1	2,5	Hebbar et al. (2012)
	Etanol	-	3,1	Silvestre et al. (2012)

Fonte: Elaboração própria.

Do ponto de vista da indústria, a seleção do processo de purificação mais adequado deve considerar principalmente sua viabilidade econômica e praticidade de implementação. O Quadro 3-1 oferece uma comparação entre os processos discutidos nesta seção, levando em conta esses dois aspectos fundamentais. Dado que a etapa de purificação pode representar até 80% dos custos de produção da bromelina comercial, é imperativo que se opte por técnicas de baixo custo e de fácil escalabilidade. Nesse sentido, a SAB, SMR e a precipitação podem apresentar vantagens significativas, conforme destacado por Vasiljevic (2020).

Quadro 3-1: Comparação entre as estratégias típicas de purificação da bromelina.

Tipo de purificação	Vantagens	Desvantagens
UF	- Alta concentração de proteínas; - Alta seletividade; - Ambientalmente amigável; - Fácil escalabilidade.	- Incrustação; - Baixo fluxo.
SAB	- Baixo custo; - Ambientalmente amigável; - Alto rendimento e de fácil escalabilidade; - Eficiente em remover traços de contaminantes.	- Dificuldade de recuperação da proteína desejada da fase polimérica; - Necessidade de maior conhecimento sobre o mecanismo de separação.
Precipitação	- Simplicidade de operação; - Fácil escalabilidade; - Eficiente em remover traços de contaminantes.	- Grande volume de precipitante (sal); - Necessita de uma etapa de diálise para remover o excesso de sal.
Cromatografia	- Alta seletividade; - Alto rendimento;	- Alto custo; - Capacidade de carga pequena.
SMR	- Sem perda de atividade proteolítica - Tensão interfacial pequena; - Fácil escalabilidade.	- Dificuldade de recuperação da proteína desejada do solvente orgânico contendo o surfactante.

Fonte: Adaptado de Arshad et al. (2014) e Colletti et al. (2021).

Embora a precipitação seja o processo de maior simplicidade de operação, de baixo custo e de fácil escalabilidade, ela também é o método menos amigável ambientalmente. Além de utilizar produtos químicos, esse processo gera um grande volume de precipitado/lodo que possui um enorme impacto ambiental (COLLETTI et al., 2021). A SAB e a SMR, por outro lado, possuem baixo impacto ambiental, além de ser de baixo custo e de fácil escalabilidade. No entanto, uma das principais desvantagens destes processos é a dificuldade em recuperar a enzima de interesse da mistura final de solvente. Além disso, o uso de polímeros pode aumentar o custo da SAB e diminuir a sua viabilidade econômica. No entanto, vale ressaltar que quando estes processos são utilizados de forma integrada, a recuperação da atividade e o fator de purificação da bromelina podem ser potencializados. Por fim, a cromatografia é a técnica que menos se encaixa em aplicações industriais devido a sua capacidade baixa de carga e múltiplas etapas de purificação, embora apresente alta seletividade e rendimento (VASILJEVIC, 2020).

Processos de separação por membranas, por outro lado, são uma alternativa promissora quanto à purificação da bromelina. A ultrafiltração, em especial, por se tratar de um método de concentração de macromoléculas, vem sendo explorada tanto de forma isolada quanto de forma integrada com outros processos, trazendo bons resultados (NOR et al, 2016). Por ser uma

tecnologia limpa e de fácil escalabilidade, sem uso de produtos químicos e sem geração de poluentes, a ultrafiltração constitui um processo de baixo custo de operação, mesmo comparado com outros processos de baixo impacto ambiental, como a SAB (NOR et al, 2016; SIMÕES et al., 2022). No entanto, assim como qualquer outro processo, a ultrafiltração (UF) apresenta limitações como incrustações e o baixo fluxo de permeado, que são alguns dos grandes desafios para a implementação deste processo.

3.4 MEMBRANAS

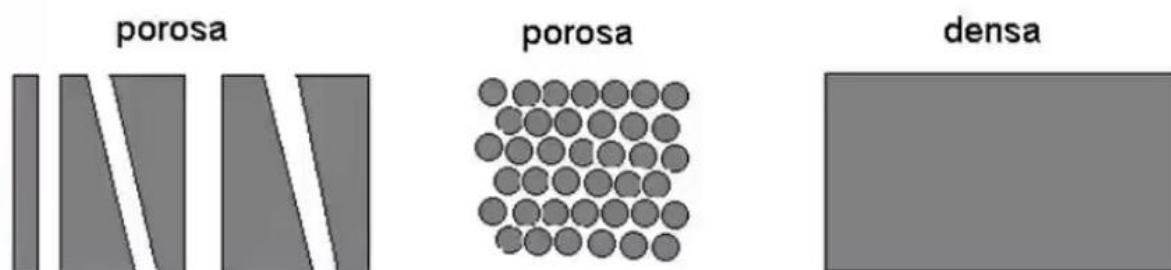
Uma membrana é definida como uma barreira que separa duas fases (líquidas ou gasosas) e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies presentes na alimentação (HABERT et al., 2006).

As membranas vêm ganhando destaque nas últimas décadas, principalmente, em relação às suas aplicações químicas e de separação. A principal vantagem de uso de processos de separação por membranas (PSM) que vem sendo explorada é, justamente, a propriedade de controlar a taxa de permeação de uma dada espécie química através da membrana. Essa propriedade é de fundamental importância para o desenvolvimento de barreiras seletivas para a liberação controlada de medicamentos em um corpo, por exemplo. Além disso, comparado aos métodos convencionais de separação, o fato da UF permitir a permeação de uma única espécie dentre uma mistura de componentes da alimentação, enquanto impede a passagem de outros componentes, aumenta o interesse acadêmico e industrial nesse processo (BAKER, 2004; PEINEMANN, NUNES e GIORNO, 2010; KAHRS e SCHWELLENBACH, 2020; RAHIMPOUR et al, 2024).

As membranas podem ser classificadas quanto às suas características morfológicas e estruturais. Em relação à morfologia, as membranas são divididas em duas categorias: porosas e densas (Figura 3-1). No caso de membranas porosas, características como a distribuição do tamanho de poro, porosidade superficial e espessura são importantes. Nesse caso, a seletividade da membrana irá depender da relação entre o tamanho dos poros e das espécies a serem permeadas, como é o caso dos processos de micro (MF), ultra (UF) e nanofiltração (NF). Quanto às membranas densas, a afinidade entre as espécies presentes na alimentação com o polímero e/ou carga presentes na membrana, bem como a espessura do filme polimérico, irão indicar o desempenho da membrana, visto que as espécies a serem separadas serão sorvidas e,

em seguida, difundidas através da membrana, fenômeno no qual se baseia o processo de osmose inversa (OI), por exemplo (HABERT et al. 2006).

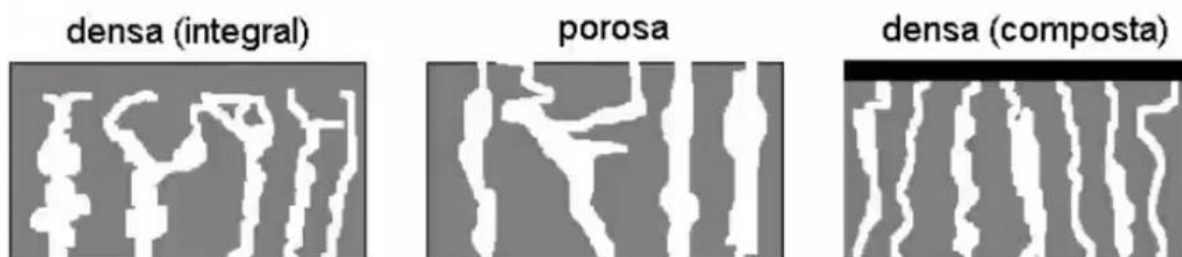
Figura 3-1: Representação da seção transversal, esquematizando a morfologia de membranas isotrópicas.



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

Em relação à estrutura, as membranas também são classificadas em duas categorias, podendo ser isotrópicas ou anisotrópicas (Figura 3-2). Se a membrana mantém as características ao longo de sua estrutura, ela é isotrópica, se não, ela é anisotrópica (HABERT et al. 2006).

Figura 3-2: Representação da seção transversal, esquematizando a morfologia de membranas anisotrópicas.



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

3.5 MEMBRANAS POROSAS

Uma membrana porosa apresenta semelhanças com um filtro convencional em sua estrutura e função, sendo caracterizada por possuir uma estrutura rígida com um alto volume de vazios distribuídos de maneira aleatória e com poros interconectados. No entanto, ao contrário dos filtros convencionais, as membranas porosas possuem poros extremamente pequenos, com diâmetros que variam de 0,01 a 10 nm. A seletividade dessas membranas está relacionada ao tamanho das espécies presentes na alimentação e ao tamanho dos poros da membrana, de modo que as espécies sejam relativamente inertes ao material da membrana. O transporte através de membranas porosas pode ser convectivo ou difusivo, dependendo da força motriz aplicada no sistema. Nos casos da microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e

nanofiltração (NF), em que a diferença de pressão é a força motriz aplicada, o transporte de espécies através da membrana é predominantemente convectivo (HABERT et al., 2006).

No Quadro 3-2, resumem-se informações sobre as membranas mencionadas nesta subseção quanto ao tipo de força motriz, material retido, material que permeia e aplicações usuais.

Quadro 3-2: Classificação dos PSMs quanto à força motriz, material retido e permeado e aplicações comerciais.

Processo	Força Motriz	Material Retido (concentrado)	Material que permeia (permeado)	Aplicações
Microfiltração (MF)	ΔP (0,5 – 2 atm)	Particulado suspenso, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 μm)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização bacteriana, clarificação de vinhos e cervejas, concentração de células, oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	ΔP (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5 kDa	Água (solventes), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento/concentração de proteínas, recuperação de pigmentos e óleos.
Nanofiltração (NF)	ΔP (5 – 20 atm)	Moléculas de massa molar média (500 < MM < 2 kDa).	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas, biorreatores a membrana.
Osmose Inversa (OI)	ΔP (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão.	Água (solvente)	Dessalinização de águas, concentração de suco de frutas, desmineralização de águas.

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

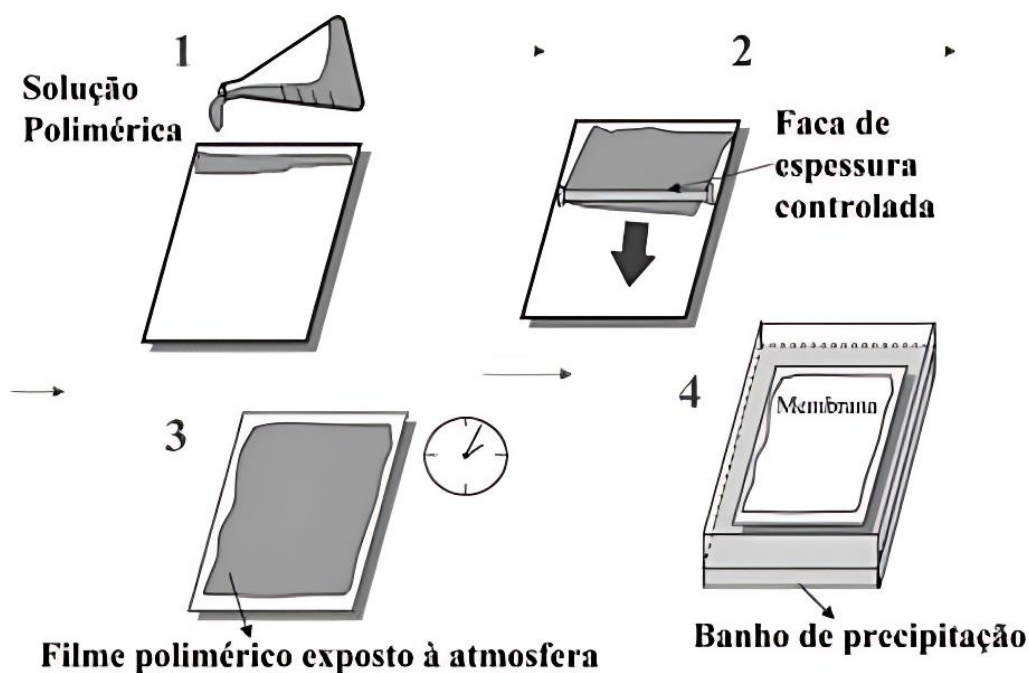
3.6 PREPARO DE MEMBRANAS POROSAS POLIMÉRICAS

O objetivo fundamental por trás da produção de membranas porosas é obter uma barreira seletiva com base na dimensão dos poros. Uma das principais técnicas de produção de membranas porosas é a inversão de fase. Nesta técnica, a dissolução de um polímero é promovida em um solvente adequado e a solução obtida é espalhada em um suporte plano, formando um filme de espessura uniforme entre 20 e 200 μm . Em seguida, é preciso desestabilizar este filme causando um estado de supersaturação na solução polimérica. Isso é

promovido pela adição de um outro componente, chamado de não-solvente, no qual o polímero não seja solúvel. Há outras formas de provocar essa desestabilização, como o preparo da solução polimérica a quente com subsequente redução da temperatura (precipitação térmica), o preparo da solução com um solvente volátil e um não-solvente, no qual o primeiro é volatilizado durante a formação da membrana (precipitação por evaporação de solvente), entre outras (HABERT et al., 2006).

No caso da precipitação por banho de não-solvente, a solução instável termodinamicamente, separa-se em duas fases: uma rica no polímero, que dá origem à estrutura da membrana, e uma pobre, que dá origem aos poros da membrana, como pode ser observado na Figura 3-3. A viscosidade da solução aumenta com a concentração de polímero, de forma que o tamanho de poro pode ser controlado dessa forma (HABERT et al., 2006).

Figura 3-3: Esquema de preparo de membranas por inversão de fase, onde a desestabilização termodinâmica se dá pela imersão em banho de não-solvente.



Fonte: Habert et al. (2006).

Durante o processo de formação da membrana, a fase rica em polímero tem a sua viscosidade aumentada que permite a fixação da estrutura polimérica e formação da membrana. Dependendo das características do sistema, como o tipo de polímero, podem acontecer interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas, alterando a morfologia da membrana obtida. Entre os fenômenos, pode ocorrer a gelificação das cadeias poliméricas ou mesmo a

formação de regiões cristalinas na estrutura da membrana, acelerando a precipitação (HABERT et al., 2006).

3.6.1 Morfologia de membranas preparadas via inversão de fases

A morfologia da membrana produzida resulta da interação entre parâmetros termodinâmicos e cinéticos durante a inversão de fases. A formação de macroporos, por exemplo, principalmente daqueles em formato digitiforme (*finger-like*), pode ser evitada utilizando um não-solvente fraco, ou seja, um não-solvente que possui uma interação fraca com o solvente da solução polimérica, como misturas de água-glicerol ou água-n-metil-2-pirrolidona. Isso porque a adição de um solvente no banho de não-solvente retarda a taxa de troca solvente/não-solvente, diminuindo a saída de não-solvente, responsável pelo crescimento dos poros. Além disso, a viscosidade do glicerol contribui para um maior atraso da saída de não-solvente (RAHIMPOUR et al, 2024).

No entanto, variáveis como o tipo e concentração de polímero, o tipo de sistema solvente e não-solvente e a composição e/ou a presença de aditivos na solução polimérica, possuem maior impacto no processo de inversão de fases (MULDER, 1996; HABERT et al., 2006; RAHIMPOUR et al, 2024).

A estrutura e a morfologia final da membrana produzida também dependem do tipo de polímero usado na sua fabricação. Para o caso de polímeros vítreos, como a polissulfona (PSF), o acetato de celulose (AC) e a poli-imida (PI), a inversão de fase é controlada pela separação líquido-líquido, enquanto para polímeros semicristalinos, como o fluoreto de polivinilideno (PVDF), a separação sólido-líquido e a cristalização do polímero também podem ocorrer durante a inversão de fases (RAHIMPOUR et al, 2024).

Geralmente, a separação líquido-líquido ocasiona a formação de membranas com macroporos do tipo digitiforme, enquanto a inversão de fase provocada pela separação sólido-líquido resulta em uma estrutura feita por poros no formato de esferas interligadas (RAHIMPOUR et al, 2024).

3.6.2 Escolha do sistema solvente/não-solvente

Dependo do sistema solvente/não-solvente empregado na inversão de fases a membrana produzida pode apresentar diferenças substanciais em sua estrutura, características mecânicas, propriedades interfaciais e desempenho de separação. Para que o processo de

produção seja possível o solvente deve solubilizar completamente o polímero e também deve ter alta miscibilidade com o não-solvente empregado no banho de precipitação. No quadro 3-3, têm-se os solvente comumente empregados para a dissolução de polissulfona, acetato de celulose e fluoreto de polivinilideno (MULDER, 1996; RAHIMPOUR et al, 2024).

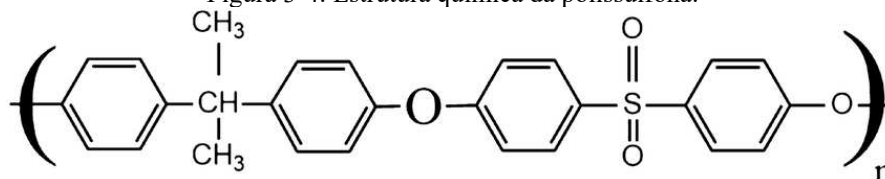
Quadro 3-3: Solventes para o acetato de celulose, polissulfona e fluoreto de polivinilideno.

Polímero	Acetato de Celulose (AC)	Polissulfona (PSF)	Fluoreto de polivinilideno (PVDF)
Solvente	Dimetilformamida (DMF)	Dimetilformamida (DMF)	Dimetilformamida (DMF)
	Dimetilacetamida (DMAc)	Dimetilacetamida (DMAc)	Dimetilacetamida (DMAc)
	Acetona	N-metil-2-pirrolidona (NMP)	N-metil-2-pirrolidona (NMP)
	Tetrahidrofurano (THF)	Dimetilsulfóxido (DMSO)	Dimetilsulfóxido (DMSO)
	Dimetilsulfóxido (DMSO)	Morfolina (MP)	Tetrametilureia (TMU)

Fonte: Adaptado de Mulder (1996).

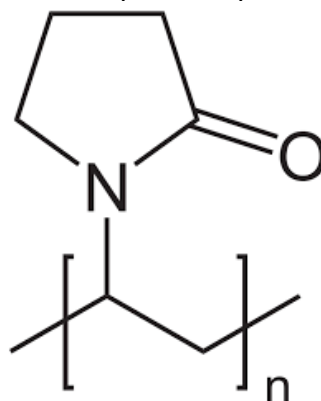
Diferentes solventes têm diferentes parâmetros de solubilidade, afetando, assim, o comportamento de separação de fases e a morfologia da membrana formada. Solventes apróticos como o NMP, DMF e DMAc dissolvem facilmente PSF e PVDF e possuem alta afinidade com a água, de forma que as soluções poliméricas formadas precipitam rapidamente quando imersas neste não-solvente. As membranas formadas apresentam, então, uma estrutura assimétrica e altamente porosa. Por via de regra, pares de solvente/não-solvente que apresentam alta afinidade entre si terão uma separação imediata no banho de precipitação, levando a formação de uma membrana porosa, enquanto pares que apresentam menor afinidade têm a separação retardada durante a inversão de fases, resultando em uma membrana assimétrica com uma camada superficial densa (MULDER, 1996; HABERT et al., 2006; RAHIMPOUR et al, 2024). Além disso, a adição de PVP ao não-solvente utilizado no banho de precipitação pode aumentar a afinidade entre o polímero e o meio, influenciando a morfologia e as propriedades da membrana formada. Sua inclusão no banho de não-solvente pode ser devido ao seu efeito porogênico ou até mesmo à sua capacidade de tornar a membrana mais hidrofílica (ZHU et al., 2022). As estruturas químicas da polissulfona e do PVP estão representadas nas Figuras 3-4 e 3-5, respectivamente.

Figura 3-4: Estrutura química da polissulfona.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 3-5: Estrutura química da polivinilpirrolidona.



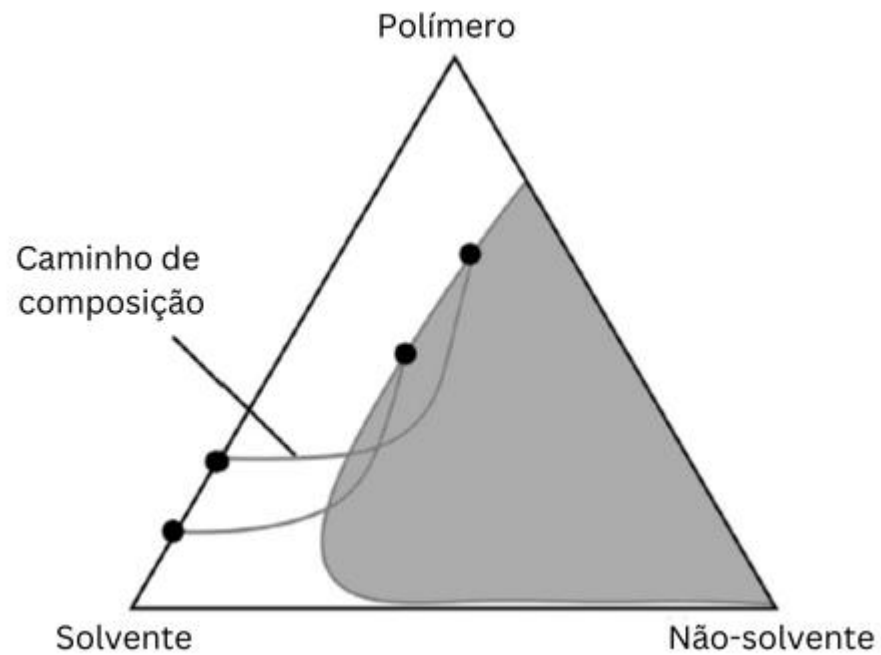
Fonte: Elaboração própria.

3.6.3 Escolha da concentração de polímero

A concentração de polímero é outro parâmetro crucial durante a inversão de fases e possui grande influência na morfologia da membrana formada. Geralmente, membranas poliméricas são formadas utilizando concentrações de polímero entre 10 e 30% em massa, sendo que concentrações abaixo de 20% são utilizadas para a produção de membranas porosas (BAKER, 2004).

Um aumento na concentração de polímero causa o aumento da viscosidade da solução polimérica, resultando em um maior impedimento cinético e na formação consequente de uma estrutura mais densificada. Isso porque, o aumento dessa concentração causa uma diminuição do transporte de massa do solvente para o não-solvente, fazendo com que o sistema fique por mais tempo na região metaestável (Figura 3-6). Essa prolongada presença na região metaestável pode estar correlacionada com a ocorrência de separação de fases nas condições específicas delineadas pelas curvas binodal e espinodal.

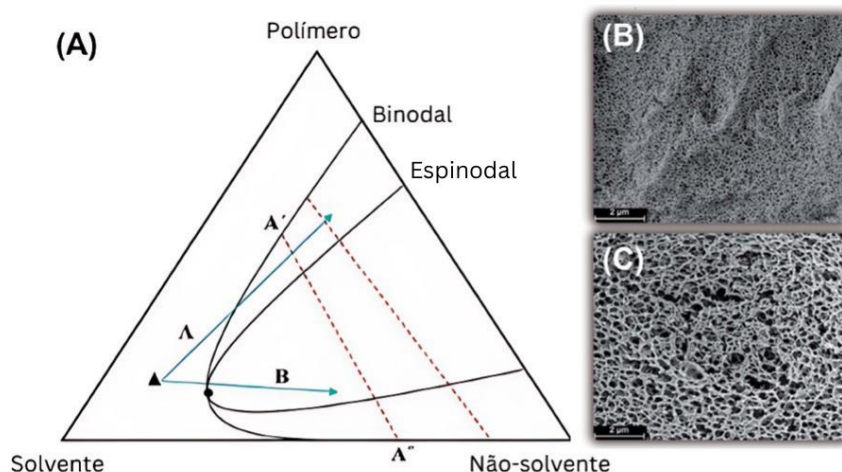
Figura 3-6: Possíveis caminhos de formação de membranas para diferentes composições de polímero.



Fonte: Adaptado de Rahimpour et al. (2024).

A concentração de polímero desempenha um papel crucial na determinação do caminho adotado durante o processo de solidificação da solução polimérica. Na Figura 3-7-A, é possível visualizar os dois possíveis caminhos nos quais a solução polimérica pode solidificar: A e B.

Figura 3-7: (A) Diagrama de fases ternário indicando o mecanismo de formação de membranas via inversão de fases por banho de não solvente, no qual (B) exemplifica uma membrana com poros menores e (C) exemplifica uma membrana com uma estrutura mais porosa.



Fonte: Adaptado de Rahimpour et al. (2024).

No caminho A, a solução polimérica alcança a área metaestável entre as curvas binodal e espinodal, onde a solução é termodinamicamente instável, mas a precipitação do polímero não ocorre. Aqui, a solução polimérica, com uma concentração baixa de polímero, é possivelmente convertida em uma fase rica em polímero (ponto A') e uma fase pobre em polímero (ponto A'') com base no mecanismo de nucleação e crescimento. Essas composições dentro do triângulo (A' e A'') são conectadas por meio de linhas de amarração, na qual os pontos em cada lado do triângulo estão em equilíbrio termodinâmico (RAHIMPOUR et al, 2024). Isso ocorre quando a mistura atinge as condições representadas pela curva binodal, resultando na separação da mistura em duas fases distintas, contribuindo para a formação de uma membrana com uma morfologia mais porosa e com poros maiores, além de uma distribuição heterogênea de poros (Figura 3-7-C).

Por outro lado, em situações de concentração de polímero mais elevadas, o caminho B torna-se predominante, no qual a solução polimérica atinge a região metaestável espinodal, também termodinamicamente instável. Neste cenário, a solução passa por um processo de decomposição espinodal. Durante a decomposição espinodal, não há formação de interfaces entre as fases separadas, devido à instabilidade em escala nanométrica da mistura, resultando em uma separação homogênea. Isso leva a um padrão de separação contínuo e sem interrupções

das duas fases distintas, cada uma com uma composição ligeiramente diferente, sem alterações abruptas ou descontínuas nas propriedades físicas (RAHIMPOUR et al, 2024). Dessa forma, a membrana formada apresenta uma morfologia com menor porosidade e com uma distribuição de poros mais homogênea (Figura 3-7-B).

Adicionalmente, a solução polimérica torna-se mais propensa à gelificação e, por conseguinte, mais estável, devido ao aumento da viscosidade quando a solução é mais concentrada. Em outras palavras, o aumento da concentração de polímero leva a uma concentração de polímero muito maior na interface formada pela solução polimérica e o não-solvente, implicando em uma membrana com menor porosidade e poros menores (MULDER, 1996; RAHIMPOUR et al, 2024).

3.6.4 Presença de aditivos na solução polimérica

A utilização de aditivos na solução polimérica é uma prática frequente para modificar as propriedades e a estrutura das membranas, com o intuito de aprimorar características como porosidade, permeabilidade e resistência à incrustação. Contudo, a presença de aditivos pode tornar o processo de fabricação das membranas consideravelmente mais complexo, uma vez que a análise teórica dos mecanismos termodinâmicos e cinéticos durante o processo de inversão de fases se torna mais desafiadora (RAHIMPOUR et al.,2024).

O não-solvente pode ser introduzido na solução polimérica com o propósito de promover modificações e adaptar a morfologia, visando melhorar o desempenho de separação das membranas produzidas. A presença do não-solvente na solução polimérica induz a formação instantânea da membrana ao ser imersa no banho de precipitação, devido ao aumento da instabilidade termodinâmica da solução polimérica, resultando em uma maior formação de macroporos (RAHIMPOUR et al., 2024). Por outro lado, a inclusão de aditivos pode elevar a viscosidade da solução polimérica, reduzindo a taxa de troca solvente/não-solvente e resultando na formação de uma estrutura menos porosa, um fenômeno conhecido como impedimento cinético (RAHIMPOUR et al., 2024).

De maneira geral, aditivos inorgânicos tendem a diminuir a formação de macroporos do tipo "*finger-like*", melhorando a resistência mecânica da membrana produzida pela elevação da viscosidade da solução polimérica. A alta viscosidade inibe a formação de vazios na matriz polimérica da membrana, resultando em uma separação mais lenta (RAHIMPOUR et al., 2024).

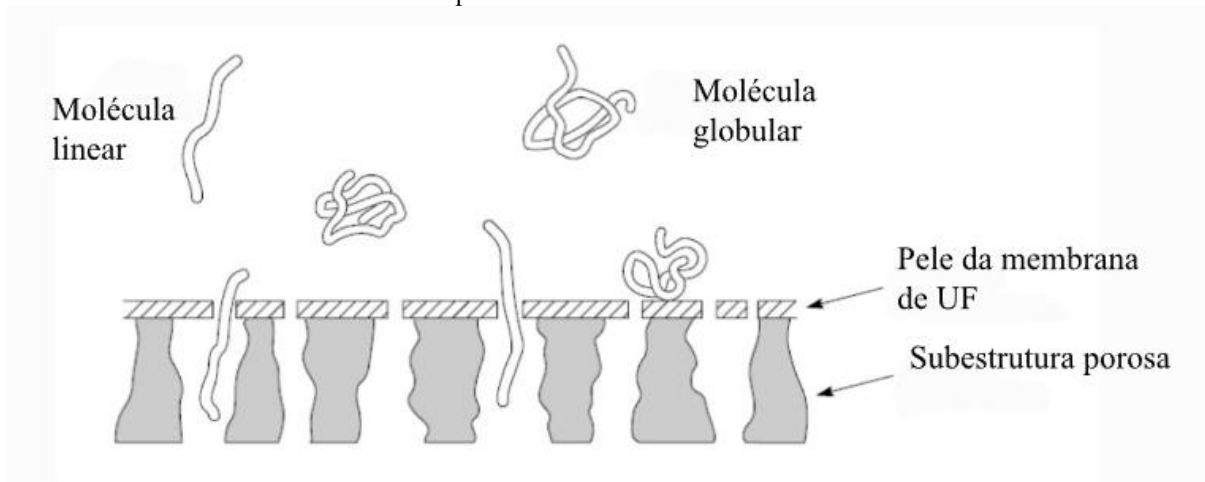
3.7 ULTRAFILTRAÇÃO

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas comumente empregado para a purificação e o fracionamento de macromoléculas. As membranas apresentam uma faixa de poros com diâmetro entre 1 e 100 nm, na qual uma gama de solutos de massa molar entre 10^3 e 10^6 Da pode ser concentrada por este processo. No entanto, membranas de UF são usualmente caracterizadas através da curva de retenção nominal, através da qual o coeficiente de rejeição (R) da membrana é obtido em função da massa molar do soluto. Experimentalmente este coeficiente de rejeição pode ser obtido considerando a concentração do soluto na corrente de alimentação e na corrente de permeado da membrana, conforme a Equação 1. Dessa forma, a massa molar de corte da membrana é definida como sendo o valor da massa molar para a qual a membrana apresenta um coeficiente de rejeição de 95% para aquele soluto (HABERT et al., 2006).

$$R = \frac{C_b - C_p}{C_b} \quad (1)$$

Embora a massa molar de corte das membranas seja definida quanto à massa molar das espécies que podem ser retidas, fatores como forma e carga das espécies podem influenciar na sua permeação através da membrana. Quanto à forma das moléculas, se a molécula for linear, ela pode ser capaz de se infiltrar nos poros da membrana, diminuindo o coeficiente de rejeição para essa espécie. Isso acontece usualmente com polímeros, como o polietilenoglicol e a polivinilpirrolidona. Proteínas, por outro lado, normalmente estão dispersas na solução na forma de agregados globulares mantidos juntos através de ligações de hidrogênio, impedindo a sua deformação e a permeação através dos poros da membrana, como mostrado na Figura 3-8 (BAKER, 2004).

Figura 3-8: Ilustração de como a forma das moléculas podem interferir na rejeição dessa espécie pela membrana, independente da massa molar de corte



Fonte: Adaptado de Baker (2004).

Nos processos de ultrafiltração, o fluxo de permeado, determinado a partir do volume de solução permeado (ΔV), através de uma área A de membrana em um dado intervalo Δt de tempo (Equação 2), estão comumente entre 150 e 250 L.h⁻¹.m⁻². No entanto, esses valores podem ser bem menores pois fatores como a polarização de concentração, a formação de incrustação, a natureza da solução a ser tratada e as condições de operação do sistema podem afetar drasticamente o desempenho do processo (BAKER, 2004).

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (2)$$

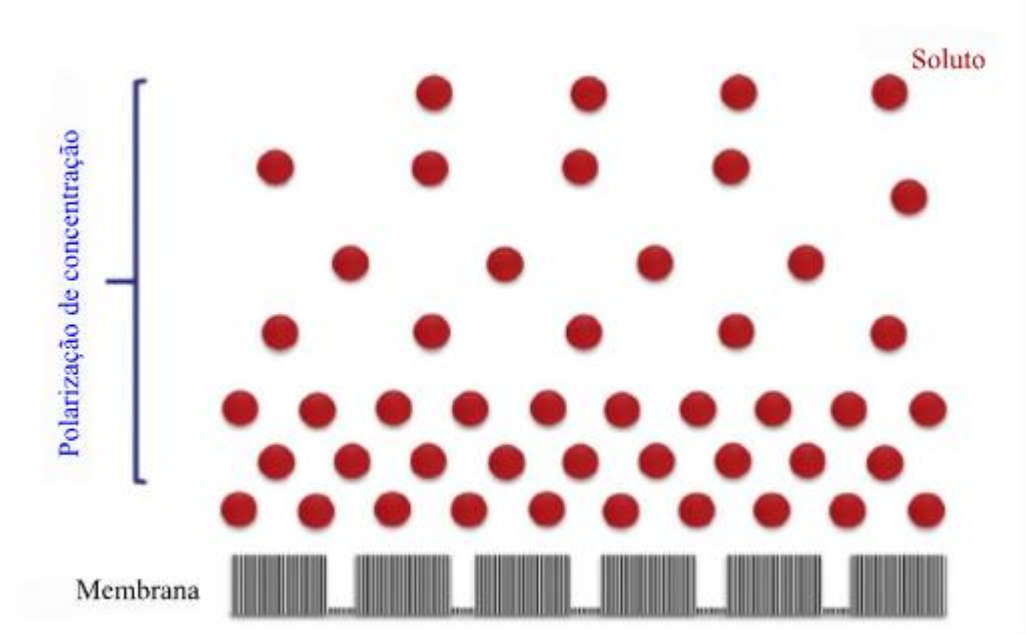
3.7.1 Limitações da ultrafiltração

As membranas poliméricas de ultrafiltração geralmente exibem propriedades hidrofóbicas devido à natureza do polímero utilizado, o que as torna mais propensas a incrustações devido à alta composição orgânica da alimentação. Tal fenômeno ocorre devido à afinidade das superfícies hidrofóbicas por espécies moleculares hidrofóbicas ou anfóteras, como é o caso de proteínas que possuem regiões hidrofóbicas. Além disso, o fenômeno da polarização de concentração é observado devido à diferença de pressão aplicada como a força motriz para promover a separação, o que contribui para a intensificação das incrustações nas membranas (SALEH e GUPTA, 2016).

Processos de separação com membranas possuem, usualmente, um escoamento de alimentação tangencial à superfície da membrana, enquanto o fluxo de permeado ocorre

transversalmente a ela, configurando um escoamento tangencial de alimentação. Neste tipo de operação, é comumente observada uma queda no fluxo de permeado devido a incrustação. A polarização de concentração é um dos fenômenos que mais contribuem para a incrustação das membranas, isso porque as membranas são seletivas a determinados solutos, rejeitando uma grande quantidade de espécies que se acumulam na alimentação. Esse acúmulo resulta na formação de uma camada de solutos na interface da membrana, criando uma barreira de resistência à transferência de massa (Figura 3-9). Essa barreira tende a desaparecer quando a força motriz do processo cessa, ou seja, quando a diferença de pressão é zero. No entanto, a presença dessa região polarizada é o ponto inicial para o processo de incrustação nas membranas. A polarização de concentração pode favorecer a interação dos solutos com a superfície da membrana ou ainda contribuir para a precipitação desses solutos quando atingem o limite de solubilidade. Tal precipitação pode resultar na adsorção ou deposição de material na superfície da membrana. Adicionalmente, o acúmulo de espécies e suas interações, assim como deposições ou precipitações na superfície da membrana, podem desencadear o fenômeno da formação de uma camada gel na interface da membrana, o que contribui para a ocorrência de incrustações (SALEH e GUPTA, 2016).

Figura 3-9: Representação esquemática da polarização de concentração em uma membrana.

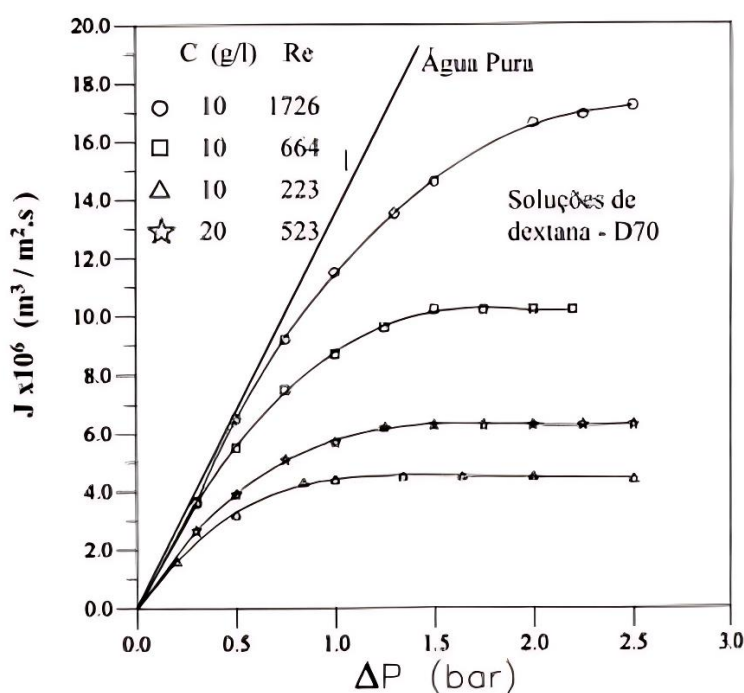


Fonte: Adaptado de Saleh e Gupta (2016).

A polarização de concentração é fortemente afetada pelas condições de escoamento do processo e pela diferença de pressão aplicada na membrana. O número de Reynolds (Re) está intimamente relacionado às condições de escoamento. À medida que o Re aumenta, ou seja, à

medida que a velocidade tangencial da alimentação aumenta, a espessura da região polarizada próxima à membrana tende a diminuir, resultando em um aumento no fluxo de permeado (HABERT et al., 2006). Esse comportamento pode ser observado durante a ultrafiltração de uma solução aquosa de dextrana em membranas de polissulfona, sob uma mesma diferença de pressão e concentração de soluto, onde o fluxo de permeado aumenta conforme o Re cresce, aproximando-se do valor de fluxo do solvente puro, conforme exemplificado na Figura 3-10 (HABERT et al., 2006).

Figura 3-10: Fluxo de permeado (J) em função da pressão (ΔP) para diferentes concentrações de soluto (C) e números de Reynolds (Re) para a ultrafiltração em membranas de fibra oca de polissulfona.



Fonte: Habert et al. (2006).

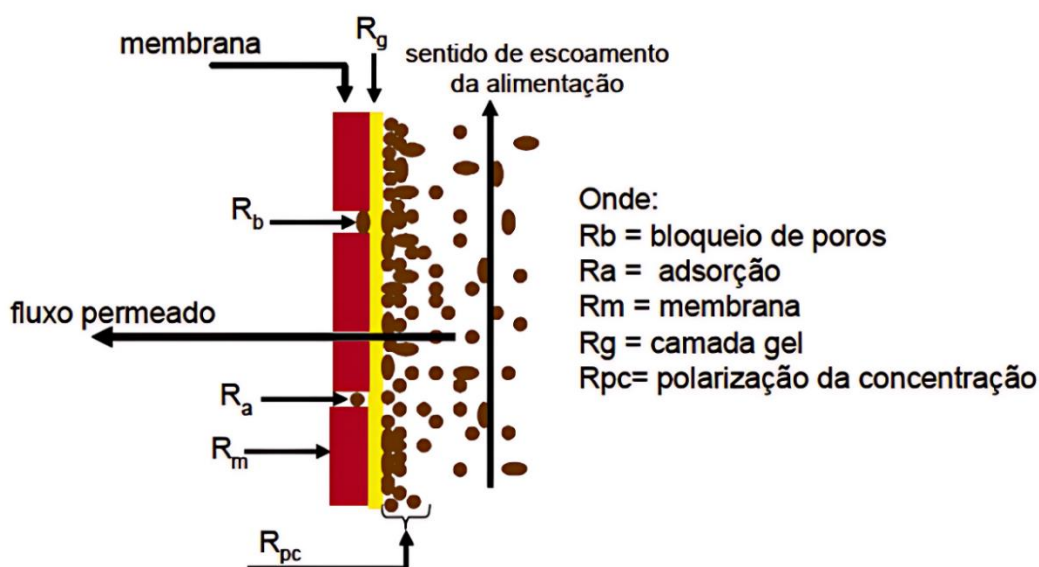
Com relação à diferença de pressão aplicada na membrana, conforme ilustrado na Figura 3-10, observa-se que o fluxo de permeado tende a um valor constante à medida que essa diferença de pressão aumenta. Esse padrão de comportamento é característico de processos de ultrafiltração e pode ser atribuído a dois efeitos principais: a intensificação da polarização de concentração e o aumento da resistência ao transporte de massa. O aumento da pressão de operação resulta em um aumento do fluxo de permeado até atingir um valor limite. Isso ocorre porque o incremento de pressão provoca uma maior concentração de solutos retidos próximos à interface da membrana, levando à redução do fluxo de permeado. Dessa forma, um aumento adicional na pressão de operação além desse valor limite equivale a um aumento na resistência

ao transporte do solvente através da membrana, devido à polarização de concentração, resultando também em um aumento na formação de incrustações (HABERT et al., 2006).

3.7.2 Resistência à transferência de massa durante o processo de ultrafiltração

Durante o processo de separação em membranas de ultrafiltração, a queda no fluxo de permeado ocorre à medida que a resistência ao transporte de massa aumenta em relação à membrana nova. O aumento da resistência ao transporte de massa deve-se a diferentes fatores, como a polarização de concentração, adsorção, formação de camada gel e bloqueio de poros. A Figura 3-11 apresenta um esquema com as principais contribuições para o aumento da resistência em membranas porosas.

Figura 3-11: Resistências individuais à transferência de massa em membranas porosas.



Fonte: Habert et al. (2006).

Os diversos tipos de resistências observadas na Figura 3-11 contribuem de maneiras distintas para a resistência total (R_T) ao transporte de massa em membranas que empregam a diferença de pressão como força motriz. Em situações ideais, apenas a resistência intrínseca da membrana é quantificada na resistência total, R_m . No entanto, à medida que os solutos da alimentação são retidos pela membrana, ocorre um acúmulo de moléculas próximas à sua superfície, resultando em um aumento da resistência ao transporte. Esse fenômeno é conhecido como resistência devido à polarização de concentração, R_{pc} . Em alguns casos, essa concentração de solutos pode chegar a níveis elevados o suficiente para formar uma camada de gel na superfície da membrana, denominada resistência de camada de gel, R_g , que é mais significativa em soluções contendo proteínas. No caso de membranas porosas, alguns solutos

podem penetrar nos poros da membrana bloqueando-os, conduzindo ao aumento da resistência devido ao bloqueio de poros, R_b . Por fim, há ainda a resistência devido a adsorção de solutos na superfície ou nos poros da membrana, R_a (MULDER, 1996). Assim, a resistência total ao transporte pode ser relacionada com as resistências individuais a partir do modelo de resistências em séries, dado pela Equação 3.

$$R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \quad (3)$$

O estudo da incrustação em membranas porosas pode ser conduzido analisando a reversibilidade da camada de gel/torta depositada na superfície da membrana ou os diferentes mecanismos de deposição de solutos na superfície ou poros da membrana. Neste estudo, a incrustação é diferenciada como sendo reversível ou irreversível considerando a sua resistência à remoção após o uso de um método de limpeza. Em resumo, a incrustação é reversível quando o depósito de solutos é removido facilmente, enquanto a incrustação é irreversível quando o depósito residual persiste após a operação de limpeza química (DI BELLA e DI TRAPANI, 2019; MENG et al., 2021).

Em estudos convencionais, a diferenciação entre a incrustação reversível e a irreversível é baseada apenas no uso de métodos de limpeza químicos. No entanto, atualmente, é aceito que uma limpeza física intensa pode promover a remoção do depósito superficial de torta que não é removido durante operações normais. Com isso, a fração de torta que permanece na membrana pode ser definida como sendo devido à incrustação irreversível (AL-NAJAR et al., 2020; SHERUGAR et al., 2022).

Com isso, a tendência à incrustação em membranas pode ser avaliada considerando o fluxo de água pura antes e depois do método de limpeza empregado para remover a camada de torta formada sobre a superfície da membrana. Tal abordagem de estudo indica, também, a reversibilidade da queda de fluxo no processo de separação por membranas (SHERUGAR et al., 2022; MENG et al., 2021).

3.8 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS EM MEMBRANAS

No caso da ultrafiltração, por se tratar de um processo que concentra macromoléculas, coloides e espécies de massa molecular alta, a polarização de concentração e a incrustação são problemas críticos e intrínsecos ao processo. Como consequência, tem-se que a UF apresenta limitações de operação que dificultam a sua viabilidade industrial, como a redução do fluxo de permeado, um maior tempo de operação e maiores frequências de paradas para limpeza.

Existem diversas estratégias na literatura que buscam minimizar tais efeitos, através da melhoria hidrodinâmica do processo ou modificações estruturais na membrana (BABU e AMAMCHARLA, 2022; DATTABANIK et al., 2022; GAMARRA et al., 2022; NOR et al., 2018; HE et al., 2022; SIMÕES et al., 2022).

Modificações estruturais em membranas compostas podem ser alcançadas a partir da incorporação de aditivos na matriz polimérica da membrana. O efeito combinado das propriedades do polímero e dos aditivos ajudam a melhorar o desempenho da própria membrana, alterando suas propriedades e permitindo atingir um melhor equilíbrio entre a produtividade e a seletividade do processo. Há vários aditivos de interesse sendo explorados na literatura, como MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), zeólitas, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, óxido de grafeno e carvão ativado (MUQEET et al., 2020; WANG et al., 2012; LEE et al., 2013; LEMOS et al., 2021). A forma mais simples de incorporar esses aditivos na matriz polimérica da membrana é dispersando-os na solução contendo o polímero e o solvente. Além disso, é comum utilizar esses aditivos funcionalizados com o objetivo de melhorar a compatibilidade deles com o polímero (LAU et al., 2018).

O uso de carvão ativado proveniente de diversas fontes, vem sendo investigado para a incorporação em membranas porosas. Isso porque, o carvão ativado possui várias características de interesse para a ciência de materiais como grande disponibilidade, natureza altamente porosa, baixo custo de produção e grande área superficial específica. Em sua estrutura, o carvão ativado contém uma base grafítica em ambas as suas extremidades onde podem estar localizados uma série de elementos que aparecem como grupos funcionais, como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio que podem aumentar ou diminuir a hidrofilicidade da superfície do carvão ativado (GONÇALVES, 2021).

O uso de membranas contendo carvão ativado vêm sendo estudado para diversas aplicações. Zhang et al. (2020) produziram membranas de ultrafiltração de polietersulfona incorporadas com carvão ativado obtido da pirólise e ativação com CO₂ de fibras de celulose. As características do carvão ativado utilizado incluíam uma área superficial específica de 1275 m².g⁻¹, um diâmetro de partícula entre 10 e 30 µm e um tamanho e volume de poro de 3,39 nm e 0,84 cm³.g⁻¹, respectivamente. O processo de obtenção do carvão ativado envolveu a pirólise em atmosfera de N₂ a 800 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ por 2 horas, seguida da ativação sob fluxo de CO₂ a 850 °C e 30 mL.min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. As membranas fabricadas foram utilizadas para a remoção de hormônios esteroides.

Os autores conseguiram alcançar um fator de remoção acima de 97% com fluxos de $450 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ em pressões de operação de 0,8 bar.

Zhao et al. (2019), por sua vez, incorporaram carvão ativado comercial em membranas de acetato de celulose com o objetivo de remover o corante azul ácido para o tratamento de água. Variando o teor de carvão ativado, os autores observaram que para teores acima de 10% em massa, houve o comprometimento da integridade da membrana, através da formação de buracos na pele e do prejuízo da planicidade da membrana produzida.

Outros estudos mostraram que a incorporação de pequenas quantidades de carvão ativado na matriz polimérica da membrana, pode ajudar a aumentar a hidrofiliabilidade da superfície do material. Sherugar et al. (2022) produziram o carvão ativado a partir de uma ativação química com KOH usando propágulos de *Rhizophora mucronata*, uma espécie de mangue. As propriedades do carvão ativado produzido compreendem uma área superficial específica de $1161 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e um volume total de poro de $0,53 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Análises de adsorção com N_2 indicaram uma isoterma do tipo I para o carvão ativado preparado, sugerindo uma estrutura predominantemente microporosa com um diâmetro médio de poro de 2 nm. Os autores constataram, ainda, um aumento na hidrofiliabilidade da membrana de polissulfona incorporada com carvão ativado em uma concentração ótima de 0,625% em massa. A membrana de matriz mista produzida apresentou melhorias tanto na recuperação de fluxo de permeado quanto na resistência à incrustação reversível na presença de BSA.

Hwang e colaboradores (2013), estudaram a influência de diferentes proporções de carvão ativado e polietilenoglicol (PEG) em membranas compostas de polifenilsulfona e polieterimida na remoção de ácido húmico durante o tratamento de água. Foi utilizado um carvão ativado comercial com uma área específica de $524 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, volume de poro de $0,43 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro de 3,29 nm. Os autores observaram que a incorporação do agente porogênico e hidrofílico PEG contribuiu para o aumento da hidrofiliabilidade e porosidade das membranas produzidas. Além disso, foi constatado que a presença de PEG nas membranas fabricadas contribuiu para a redução da resistência intrínseca das membranas ao transporte de massa. Por fim, a adição de 0,25% em massa de carvão ativado permitiu a obtenção de membranas compostas com um fluxo de permeado de $184 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e uma eficiência de remoção de 80% para o ácido húmico.

Por sua vez, Hosseini et al. (2018) investigaram a incorporação de nanopartículas esféricas de carvão ativado na matriz polimérica de membranas de polietersulfona de nanofiltração para a remoção de cobre e sulfato durante o tratamento de água. As nanopartículas de carvão ativado foram adquiridas da empresa *US Research Nanomaterials* e apresentavam uma área superficial específica superior a $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, com um tamanho médio de partícula inferior a 100 nm. Foi observado que a adição das nanopartículas resultou no estreitamento dos canais e na redução do tamanho dos poros da membrana, assim como na diminuição da rugosidade de sua superfície. Como resultado, verificou-se um aumento no fluxo de permeado para teores de 0,05 a 0,1% em massa de carvão ativado. Além disso, o ângulo de contato da água com a superfície da membrana diminuiu com o aumento da concentração de carvão ativado, conferindo à superfície uma maior hidrofilicidade. Esse fenômeno foi atribuído a uma redução da rugosidade da superfície da membrana, devido à migração das nanopartículas de carvão para a superfície da membrana durante o seu processo de produção.

3.9 PIRÓLISE E ATIVAÇÃO FÍSICA DO CARVÃO

O carvão ativado, comumente obtido do carvão mineral, pode também ser produzido a partir de outras fontes ricas em carbono, como a biomassa. Devido à natureza renovável da biomassa, sua ampla disponibilidade e custo reduzido, o carvão resultante se destaca como um material acessível e atrativo para pesquisas e desenvolvimento (RANZ et al., 2024).

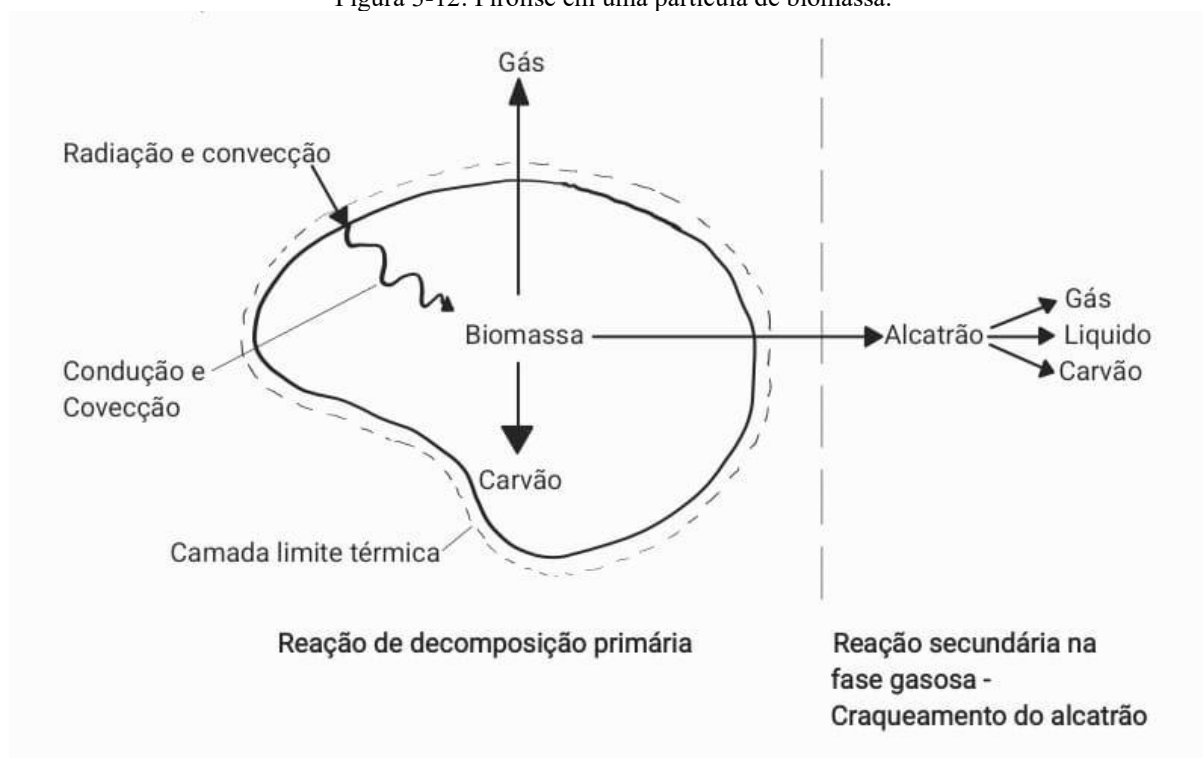
Vários estudos demonstram a viabilidade do uso da biomassa como precursora na produção de carvão ativado, alcançando resultados positivos em termos de melhoria das propriedades em comparação com métodos tradicionais de obtenção de carvão ativado (PALLARÉS et al., 2018; RANZ et al., 2024).

Dentre os métodos empregados para a produção de carvão a partir da biomassa encontra-se a pirólise, também conhecida como carbonização ou destilação a seco. A pirólise é um processo físico-químico realizado em atmosfera inerte, na ausência ou na presença controlada de O_2 , no qual a biomassa é aquecida a temperaturas entre 300 e 800 °C, convertendo-se em um resíduo sólido (biocarvão), uma fração volátil composta de gases e uma fração rica em vapores orgânicos condensáveis, o bio-óleo (CORTEZ et al., 2008; GABRIEL, 2022).

A pirólise de resíduos agroindustriais lignocelulósicos envolve um complexo conjunto de reações químicas acompanhadas de processos de transferência de calor e de massa. Essas

reações podem atuar diretamente sobre o substrato lignocelulósico, sendo designadas reações primárias, ou resultar na decomposição dos produtos intermediários, incluindo vapores orgânicos e levoglucosan, conhecidas como reações secundárias (Figura 3-12). Essas reações ocorrem durante a degradação dos principais componentes da biomassa: a hemicelulose, a celulose e a lignina (NEVES et al., 2011; CORTEZ et al., 2008).

Figura 3-12: Pirólise em uma partícula de biomassa.



Fonte: Adaptado de Gabriel (2022).

O processo em si compreende três etapas distintas de degradação da biomassa. A primeira ocorre entre a temperatura ambiente e 180 °C, sendo fortemente endotérmica, na qual a biomassa absorve calor e libera umidade na forma de vapor d'água. Entre 110 e 180 °C, ocorrem as reações de desidratação que envolvem os grupos OH das moléculas de polissacarídeos (NEVES et al., 2011).

Na segunda etapa, que se estende de 180 a 370 °C, ocorrem as reações específicas do processo de pirólise. Na faixa de 180 a 290 °C, tem-se a degradação da hemicelulose, enquanto a celulose e a lignina são parcialmente degradadas. Nesse intervalo, ocorre a formação de levoglucosan e quantidades moderadas de CO, CO₂ e ácido acético. A partir de 250 °C, as reações tornam-se predominantemente exotérmicas. Entre 290 e 370 °C, a celulose é completamente degradada, ocorrendo a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos,

liberando voláteis e vapores orgânicos como CO, H₂, CH₄, CO₂, ácido acético, metanol e acetona (CORTEZ et al., 2008; NEVES et al., 2011).

Por fim, na terceira etapa, a partir de 370 °C, completa-se a degradação da lignina, formando-se alcatrão pesado e alguns hidrocarbonetos. Nessa etapa, a degradação da lignina corresponde a 50% do carbono fixo no biocarvão produzido. Esse produto pode, também, conter proporções significativas dos inorgânicos originalmente presentes na biomassa (GABRIEL, 2022).

O tipo de biomassa e parâmetros do processo, como temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento e uso de catalisadores, têm importância decisiva nos produtos resultantes da pirólise.

A temperatura é um dos parâmetros operacionais que mais impacta na composição química dos produtos resultantes. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, o teor de carbono do carvão gerado aumenta proporcionalmente e os teores de oxigênio e hidrogênio diminuem progressivamente. Com isso, quanto maior for a temperatura de operação, menor será o rendimento da fração sólida resultante do processo, alcançando rendimentos de até 30% em temperaturas de até 450 °C. Por outro lado, o poder calorífico superior (PCS) aumenta substancialmente à medida que a concentração de carbono aumenta na composição do sólido. Na tabela 3-3, é apresentada a influência da temperatura na fração sólida da pirólise da madeira de eucalipto (PALLARÉS et al., 2018; RANZ et al., 2024; CORTEZ et al., 2008).

Tabela 3-3: Influência da temperatura na composição do biocarvão obtido da pirólise da madeira de eucalipto.

Temperatura (°C)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Cinzas (%)	Rendimento (%)	PCS (kJ.kg⁻¹)
100	44,63	5,81	0,22	48,84	0,50	-	17439,00
250	53,87	5,47	0,17	39,89	0,60	81,50	20617,00
300	61,96	4,17	0,70	32,17	1,00	67,00	22847,00
450	86,41	2,99	0,61	9,19	0,80	27,00	31087,00

Fonte: Cortez et al. (2008).

Em relação à taxa de aquecimento, há uma forte influência na proporção entre as frações sólidas e voláteis (gases e condensáveis). Quando o processo ocorre com uma taxa muito alta de aquecimento, as reações químicas favorecem a formação das frações voláteis (gases e

condensáveis), enquanto se o aquecimento for mais lento e gradual, as reações vão favorecer a formação das frações sólidas (RANZ et al., 2024; CORTEZ et al., 2008).

Outro fator importante são as propriedades físico-químicas da biomassa utilizada. Como as frações voláteis são formadas, principalmente, a partir da celulose e da hemicelulose e a fração sólida depende, principalmente, da degradação da lignina, as características finais dos produtos resultantes vão depender fortemente da composição inicial da matéria-prima. Com isso, se o objetivo for produzir um biocarvão com alta concentração de carbono fixo, biomassas com alto teor de lignina são preferíveis (PALLARÉS et al., 2018; RANZ et al., 2024; CORTEZ et al., 2008).

Ao fim do processo, o biocarvão obtido é um resíduo enriquecido em anéis aromáticos que possui uma estrutura porosa rudimentar. Isso porque, parte dos produtos liberados durante a degradação térmica, principalmente os alcatrões, repolimerizam e se condensam na superfície da partícula, preenchendo e bloqueando seus poros. Com isso, uma etapa de ativação desse biocarvão é necessária para eliminar estes depósitos de alcatrão e tornar os poros presentes na partícula acessíveis (PALLARÉS et al., 2018; RANZ et al., 2024).

Além disso, a estrutura do carvão obtido pode conter grupos funcionais, como carboxilas, carbonilas, fenóis, lactonas e quinonas que funcionam como sítios ativos de adsorção no material. Oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre podem, ainda, estar presente na forma de grupos funcionais ou átomos. A proporção presente no carvão de cada uma das espécies citadas depende de qual processo de ativação que foi utilizado, da temperatura utilizada, do material precursor e do processo de degradação térmica utilizado (HEIDARINEJAD et al., 2020).

Há dois tipos de processos para a ativação do carvão: a ativação física e a ativação química. A ativação física é a mais empregada, já que não utiliza produtos químicos e, assim, evita a contaminação do carvão ativado por impurezas químicas (COLOMBA, BERRUT e BRIENS, 2022).

Na ativação física, o biocarvão obtido da pirólise é submetido a um tratamento térmico utilizando CO_2 ou vapor. Ambos são oxidantes leves na faixa de 800 a 950 °C e eliminam átomos de carbono na forma de CO ou $\text{CO} + \text{H}_2$ através da gaseificação parcial do biocarvão, favorecendo a geração de um carvão altamente microporoso e o aumento da sua área superficial específica. Além disso, o CO_2 , em especial, pode ser aplicado em processos de pirólise em uma

etapa única ou em duas etapas, seguido da carbonização da biomassa em atmosfera inerte (LI et al., 2023; RODRÍGUES-REINOSO, MOLINA-SABIO e GONZÁLEZ, 1995).

O uso de CO₂ é preferível quando comparado com o vapor devido à sua menor reatividade em altas temperaturas, o que torna o controle do processo de ativação mais fácil. Além disso, a ativação com dióxido de carbono favorece a formação de microporos, enquanto a ativação com vapor favorece a formação de macro e mesoporos (PALLARÉS et al., 2018).

3.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O resíduo da casca de abacaxi contém diversas enzimas de interesse industrial, sendo a bromelina a mais relevante. A recuperação dessa enzima a partir de resíduos agroindustriais apresenta grande interesse tanto no âmbito comercial quanto científico, devido ao seu elevado valor agregado e às suas propriedades terapêuticas reconhecidas pela indústria farmacêutica (CHAKRABORTY et al., 2021; SHARMA e VIMAL, 2023). Além disso, do ponto de vista sustentável, a recuperação da bromelina se alinha com os princípios de valorização e tratamento de resíduos, promovendo o aproveitamento de subprodutos gerados pela indústria alimentícia.

A ultrafiltração se destaca como uma técnica promissora para a purificação da bromelina, uma vez que é amplamente utilizada no fracionamento e concentração de macromoléculas (BAKER, 2004). Entretanto, um dos principais desafios associados à ultrafiltração é a sua elevada suscetibilidade ao fenômeno de incrustação, que reduz a eficiência do processo e é uma das principais barreiras técnicas discutidas na literatura (LE MOS et al. 2021, DOLATKHAH et al. 2022; MUQEET et al., 2020).

O trabalho apresenta a originalidade de modificar a estrutura de membranas de ultrafiltração com carvão ativado, uma abordagem relativamente nova, permitindo o ajuste fino da massa molar de corte das membranas, com o objetivo de melhorar a seletividade e o fluxo de permeado na purificação de proteínas como a bromelina (MUQEET et al., 2020; SHERUGAR et al., 2022; HOSSEINI et al., 2018; ZHAO et al., 2019; HWANG et al., 2013; ZHANG et al. 2020). Além disso, esta pesquisa contribui diretamente para a promoção da circularidade ao reutilizar resíduos do abacaxi para criar carvão ativado, utilizado na melhoria de membranas de ultrafiltração. Isso é um exemplo claro de como a economia circular pode ser implementada no setor químico e de biotecnologia.

Do ponto de vista da sustentabilidade, o trabalho desempenha um papel central ao promover a integração de processos circulares, utilizando resíduos agroindustriais, como os gerados pela produção de abacaxi, para a produção de carvão ativado. Esse enfoque se alinha diretamente aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), oferecendo uma alternativa ambientalmente responsável e economicamente viável ao transformar resíduos em insumos de valor agregado (AWASTHI et al., 2022). A valorização de resíduos agroindustriais, ao ser aplicada em um contexto de desenvolvimento de tecnologias limpas, contribui para a redução de impactos ambientais e para a promoção de uma economia circular, um conceito cada vez mais presente nas práticas industriais contemporâneas.

Em suma, esta revisão bibliográfica evidencia importantes contribuições para a literatura e para o avanço da circularidade no contexto de processos industriais sustentáveis. A inovação no desenvolvimento de membranas de ultrafiltração modificadas com carvão ativado, obtido de resíduos agroindustriais de abacaxi, oferece uma alternativa valiosa para a purificação de bromelina, com ganhos em seletividade e recuperação de fluxo. Além de mitigar problemas como incrustação nas membranas, o trabalho propõe uma solução alinhada à economia circular, ao transformar resíduos em materiais de alto valor agregado. Assim, ao integrar princípios de sustentabilidade e eficiência tecnológica, esta pesquisa se destaca por fornecer soluções promissoras tanto para o campo científico quanto para o industrial, consolidando sua relevância dentro dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O abacaxi (*Ananas comosus*) utilizado para o preparo do extrato da casca foi obtido em um mercado local de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Além disso, os seguintes materiais foram utilizados: membrana de microfiltração de éster de celulose de 0,22 μm (*Millipore*), papel de filtro qualitativo de 28 e 14 μm JProLab, polissulfona (*Sigma Aldrich Chemistry*, 35000 g/mol) polivinilpirrolidona K-90 (PVP; ACS Científica, 360 g/mol), dimetilacetamida (DMAc), albumina de soro bovino (BSA, *Sigma aldrich*, 66.000 g/mol), dextrana (*Sigma Aldrich*, 10.000 g/mol), bromelina comercial (*Sigma Aldrich*), membranas de seringa (*FilterPro*, membranas de PVDF 0,45 mm), azul de *Coomassie Brilliant Blue* G-2, álcool etílico absoluto P. A. (*Synth*, 99,5%), ácido ortofosfórico P. A. (*Synth*, 85%), ácido tricloroacético P.A. (Êxodo Científica, 163,39 g/mol, 98%), caseína (*Synth*), cloridrato de L-cisteína anidra P.A. (*Synth*, 157,61 g/mol, 99%), L-tirosina P.A. (*Synth*, 181,19, 99%), tris (hidroximetil) aminometano P.A. (*Neon*, 121,14 g/mol), ácido clorídrico P.A. (Êxodo Científica, 36,46 g/mol, 38%), ácido sulfúrico P.A. (*Vetec*, 98,08 g/mol, 99%), fenol sólido P.A. (*Neon*, 94,11 g/mol), EDTA dissódico P.A. (Cinética Química, 372,24 g/mol), hexano P.A. (Êxodo Científica), 1-butanol P.A. (Êxodo Científica), fosfato de potássio dibásico anidro P.A. (NEON), fosfato de potássio monobásico P.A. (NEON).

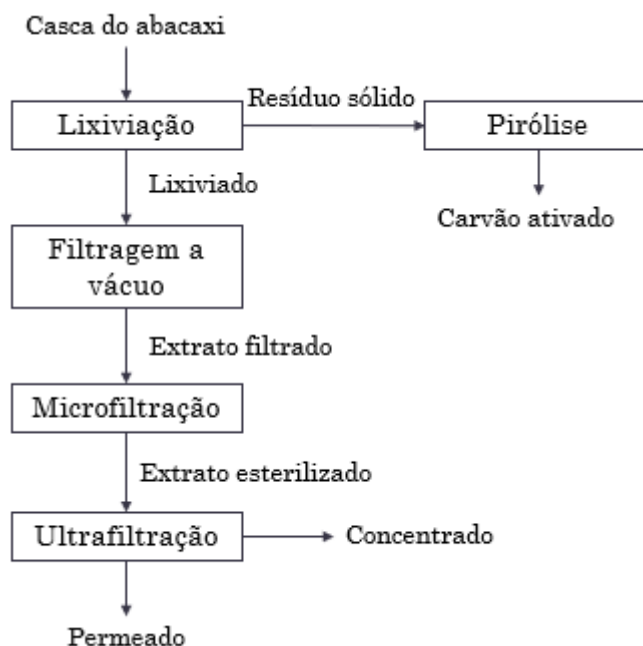
4.1.1 Caracterização da bromelina comercial por espectrometria de massa

Como a bromelina comercial utilizada não possui especificação de massa molar, foi realizada a espectrometria de massa para determinar este(s) valor(es). Foi utilizado 1,0 mg de bromelina comercial solubilizada em água destilada, 0,7 μL da amostra foi adicionada em uma placa *polished steel* usando α -ciano como matriz ionizante. Para a calibração dos espectros obtidos, foi utilizado um calibrante anti-peptídeos. Além disso, foi utilizado o método linear para calcular a massa média das proteínas presentes na amostra. Por fim, o laser de nitrogênio com emissão em 337 nm foi utilizado para a ionização das moléculas de bromelina. O ensaio foi realizado em equipamento *Autoflex III Smartbeam* da fabricante *Bruker Daltonics*, usando o método de desorção/ionização a laser assistida por matriz (MALDI).

4.2 ETAPAS PARA O PROCESSAMENTO DE EXTRAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DA BROMELINA

O diagrama de blocos, apresentado na Figura 4-1, esquematiza as etapas de extração, separação e concentração da bromelina a partir do resíduo da casca de abacaxi. Após a lixiviação, o resíduo sólido da biomassa será submetido à pirólise e ativação física com CO₂ com o objetivo de produzir um carvão ativado que será, então, usado como carga para a produção de membranas de matriz mista de ultrafiltração. As correntes de concentrado e permeado da microfiltração e da ultrafiltração foram caracterizadas quanto ao índice de refração, pH, teor de proteínas totais e de açúcares totais e atividade enzimática. Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Figura 4-1: Diagrama de blocos desde o preparo do extrato até a ultrafiltração para concentração da bromelina.



Fonte: Elaboração própria.

4.2.1 Índice de refração e pH

Para a determinação do índice de refração, um refratômetro *Abbe* de bancada foi empregado utilizando alíquotas de 0,05 mL das amostras coletadas em cada corrente. O pH de cada amostra, por sua vez, foi determinado utilizando pHmetro de bancada (*BEL Engineering* PHS3-BW).

4.2.2 Teor de proteínas totais

O método de Bradford foi empregado nesta etapa para obtenção do teor de proteínas totais em cada corrente (BRADFORD, 1976). O reagente de Bradford é obtido inicialmente dissolvendo-se 0,05 g de azul de *Coomassie Brilliant Blue* G-250 em 25 mL de etanol P. A., após dissolução total do corante, será adicionado 50 mL de ácido ortofosfórico P. A. e água destilada, até completar o volume de 500 mL de solução. Para a realização dos ensaios é necessário filtrar a solução obtida duas vezes em papel de filtro.

Para o levantamento da curva de calibração, alíquotas de 100 μL de BSA foram adicionadas a 2,5 mL de reagente de Bradford em tubos numerados de 1 a 7, segundo a Tabela 4-1. Após aguardar 5 minutos, a absorbância de cada amostra foi medida a 595 nm em espectrofotômetro UV-Vis (*BEL Photonics* UV-M51) para obtenção da equação que correlaciona a concentração de BSA com a medida de absorbância da amostra.

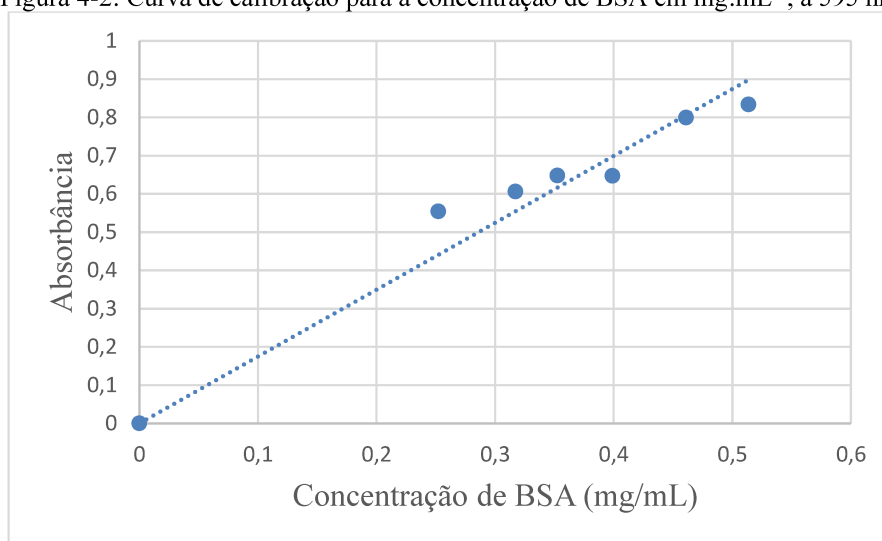
Tabela 4-1: Quantidade de BSA e de reagente de Bradford, em mL, para o levantamento da curva de calibração.

Tubo	Concentração de BSA (mg.mL^{-1})	Alíquota de BSA adicionada (μL)	Quantidade de reagente de Bradford adicionada (mL)
1	0	100	2,5
2	0,25	100	2,5
3	0,30	100	2,5
4	0,35	100	2,5
5	0,40	100	2,5
6	0,45	100	2,5
7	0,50	100	2,5

Fonte: Elaboração própria.

Em posse da curva de calibração e da equação da reta, R^2 de 0,9918, apresentadas na Figura 4-2 e Equação 4, respectivamente, onde y é a absorbância e x é a concentração de proteínas totais em mg.mL^{-1} . As amostras coletadas em cada corrente foram diluídas de modo que a concentração estivesse na faixa usada na construção da curva de calibração e tiveram 100 μL adicionados em 2,5 mL de reagente de Bradford. Após 5 minutos, fez-se a leitura da absorbância a 595 nm e obtenção da concentração de proteínas totais em cada uma das correntes do sistema.

Figura 4-2: Curva de calibração para a concentração de BSA em mg.mL⁻¹, a 595 nm.



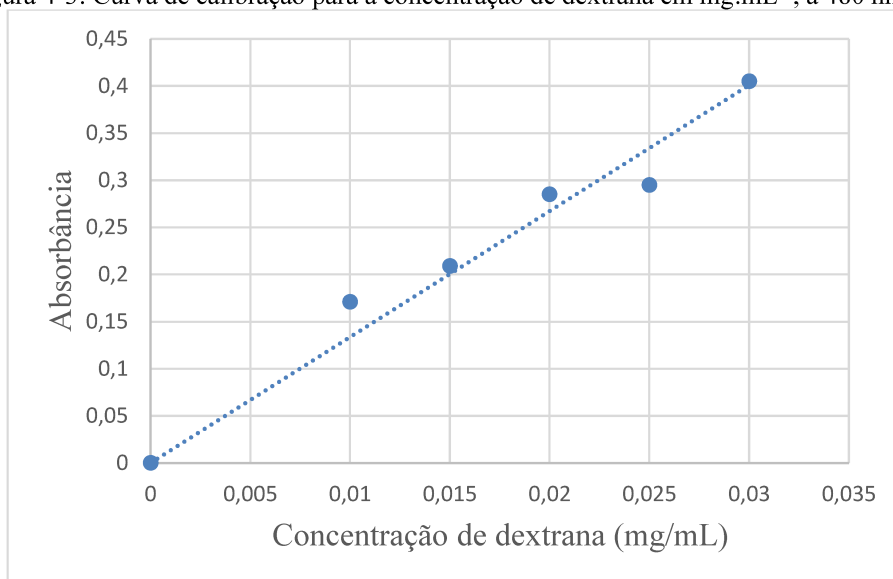
Fonte: Elaboração própria.

$$y = 1,7484x \quad (4)$$

4.2.3 Teor de açúcares totais

O teor de açúcares totais foi determinado segundo o procedimento de Dubois (1976). Também chamado de método fenol-sulfúrico, o método de Dubois consiste na desidratação do açúcar pela adição de ácido sulfúrico, formando produtos que em contato com o fenol adimitem a coloração amarelo-alaranjado de intensidade proporcional à quantidade de açúcar presente na amostra. Para a quantificação, em 1 mL de amostra foi adicionado 1 mL de fenol 5% m/m e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A solução foi mantida em descanso por 10 minutos até atingir a temperatura ambiente para posterior leitura da absorbância a 480 nm. A concentração de açúcares em mg.mL⁻¹ foi determinada a partir de uma curva de calibração previamente levantada utilizando concentrações de dextrana entre 0 e 0,03 mg.mL⁻¹, Figura 4-3, a equação da reta (Equação 5) relaciona a absorbância (y) com a concentração de açúcares totais (x), R² de 0,9918.

Figura 4-3: Curva de calibração para a concentração de dextrana em mg.mL^{-1} , a 480 nm.



Fonte: Elaboração própria.

$$y = 13,364x \quad (5)$$

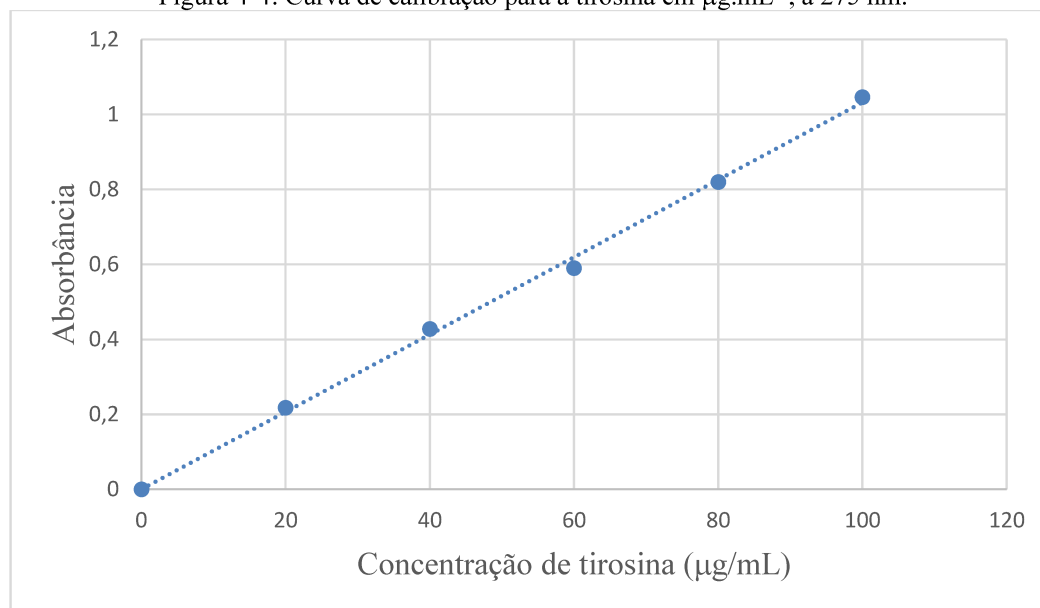
4.2.4 Atividade enzimática

A atividade enzimática para todas as amostras foi determinada em função da hidrólise da caseína, segundo procedimento desenvolvido por Murachi (1970). Para tal, em um tubo de ensaio foi adicionada uma solução de 0,5% m/v de caseína preparada em tampão de TRIS-HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,0, em contato com a amostra contendo o extrato enzimático, juntamente com os ativadores: cloridrato de L-cisteína $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e EDTA dissódico $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. O tubo foi incubado em banho-maria a 37°C durante 30 minutos. Ao fim desse período, a reação foi interrompida pela adição de ácido tricloroacético 10% m/v e as soluções obtidas foram resfriadas em geladeira por 30 minutos. Após o resfriamento foi feita a microfiltração das soluções usando seringa e membranas de seringa (*FilterPro*, membranas de PVDF de $0,45 \mu\text{m}$) e o sobrenadante obtido, contendo a tirosina, produto da hidrólise/digestão da caseína, teve a absorbância lida em espectrofotômetro UV-Vis a 275 nm. As quantidades adicionadas para a digestão da caseína são apresentadas na Tabela 4-2, onde o valor do branco deve ser descontado na absorbância das amostras. A curva de calibração foi levantada previamente para concentrações de L-tirosina variando de 0 a $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e está apresentada na Figura 4-4, a equação da reta com R^2 de 0,9994 (Equação 6), por sua vez relaciona a absorbância (y) com a atividade enzimática da proteína (x).

Tabela 4-2: Quantidade de caseína, extrato enzimático, água destilada e ativadores, em mL, para a digestão da caseína.

	Caseína (mL)	Extrato enzimático (mL)	Água destilada (mL)	Ativadores (mL)
Amostra	1,5	0,750	-	0,150
Branco	3,0	-	1,5	0,300

Fonte: Elaboração própria.

Figura 4-4: Curva de calibração para a tirosina em $\mu\text{g.mL}^{-1}$, a 275 nm.

Fonte: Elaboração própria.

$$y = 0,0103x \quad (6)$$

A atividade proteolítica em U/ml é calculada a partir da Equação 7:

$$U/mL = \frac{C_{\text{tirosina}} V_f}{V_a t_i} \quad (7)$$

onde C_{tirosina} é a concentração de tirosina em $\mu\text{g.mL}^{-1}$, V_f é o volume total da análise em mL, igual a 3,75 mL (os ativadores não contam), V_a é o volume da amostra do extrato enzimático em mL, igual a 0,750 mL, e t_i é o tempo de incubação em minutos.

A atividade enzimática é expressa em $\mu\text{g.mL}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e é definida como a quantidade de enzima que produz o equivalente a 1 μg de tirosina por minuto em pH 9,0 e 37 °C, a 275 nm.

Por fim, a atividade específica em U.mg^{-1} proteína, pode ser determinada por:

$$U/mg \text{ proteína} = \frac{U/mL}{P_t} \quad (8)$$

onde $U \cdot \text{mL}^{-1}$ é o valor encontrado para a atividade enzimática na Equação 7 e P_t é a quantidade de proteínas totais, em $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, no extrato enzimático.

4.3 PREPARO DO EXTRATO

O preparo do extrato foi adaptado a partir da metodologia desenvolvida em Simões et al. (2019). Para isso, a casca de abacaxi, previamente esterilizada em solução de hipoclorito de sódio 10% v/v, foi lixiviada em liquidificador de 550 W com água destilada a 4 °C em uma proporção de 1:1 em massa. A mistura obtida foi passada por algodão para remoção dos resíduos sólidos. Em seguida, o líquido coletado foi filtrado a 298,15 K em papéis de filtro de 28 μm e de 14 μm utilizando um sistema de filtração frontal composto de um frasco kitasato, um funil de Buchner e uma bomba à vácuo *Edwards* E2MO.7 de 1350 rpm. Por fim, o filtrado obtido foi microfiltrado, também a 298,15 K, usando membranas de microfiltração de 0,22 μm com área de permeação igual a 28 cm^2 .

4.4 PREPARO DO CARVÃO ATIVADO

O resíduo sólido da lixiviação da casca de abacaxi, cerca de 110 g, previamente seco em estufa por 24 horas a 110 °C e triturado em almofariz e pistilo, foi submetido a um processo simultâneo de pirólise e ativação física por CO_2 . Para isso, a biomassa foi alimentada em um reator, no qual CO_2 foi utilizado em uma vazão de 4 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 30 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O processo foi realizado por 60 minutos após o reator atingir a temperatura de 400 °C. O biocarvão ativado resultante foi então cominuído em moinho de bolas por 60 minutos. Além disso, uma amostra da biomassa (resíduo da lixiviação) seca foi separada para caracterização.

O carvão ativado foi caracterizado quanto à sua morfologia e composição química. A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo de Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR, *bruker alpha*) foi empregada para determinar a presença de grupos funcionais no biocarvão obtido e na biomassa utilizada para a produção do carvão ativado. As amostras foram posicionadas no equipamento e uma sonda com ponta de diamante foi posicionada sobre as suas superfícies, os espectros foram obtidos na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} . Foi realizado, ainda, o ensaio de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, para determinar a sua área superficial específica. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) foi empregado, ainda, para obter uma estatística da distribuição de tamanho de partícula no carvão ativado, no qual a amostra foi dispersada em água destilada. O carvão também foi submetido a uma análise de

Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X (EDS) integrada à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinação da porcentagem de elementos atômicos presentes na amostra.

4.5 PREPARO DAS MEMBRANAS

Para o preparo das membranas contendo carvão ativado, a polissulfona foi solubilizada primeiramente em dimetilacetamida (DMAc), em seguida o carvão ativado foi disperso na solução polimérica utilizando agitação magnética por 1 hora. A solução foi, então, refrigerada a 4 °C. Para realizar a inversão de fases, foi utilizado como não-solvente uma solução aquosa 1% m/m de PVP que também foi refrigerada a 4 °C. A escolha do PVP deve-se, principalmente, à sua propriedade porogênica (KALLEM et al., 2022).

Após a refrigeração, a solução polimérica foi espalhada em uma placa de vidro que foi, então, imersa no banho de não-solvente (PVP a 1% m/m) para formação da matriz polimérica da membrana. Para comparação, foi preparada a membrana utilizando água destilada como não-solvente, identificada como M0. As membranas preparadas com suas respectivas proporções de polímero e de carvão ativado são apresentadas na Tabela 4-3.

Tabela 4-3: Membranas preparadas e seus respectivos percentuais em massa de polímero e carvão ativado.

Membrana	Polissulfona (% m/m)	Carvão ativado (% m/m)
M0*	15	0
M1	15	0
M2	17	0
M3	17	1
M4	16	0,5
M5	15	1

*Produzida usando água destilada no banho de inversão de fases, as demais utilizaram uma solução de PVP 1% m/m.

Fonte: Elaboração própria.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As membranas foram caracterizadas quanto à permeabilidade hidráulica, à massa molar de corte, ao ângulo de contato e por FTIR em modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), usando célula de germânio com 32 varreduras.

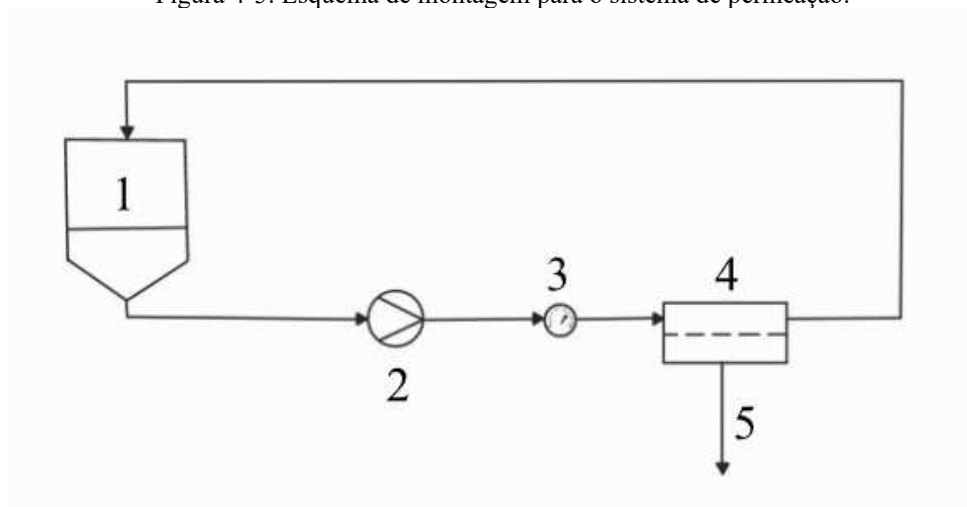
Para o ensaio de ângulo de contato e FTIR as membranas, armazenadas em recipiente com água destilada desde a produção, foram submetidas a uma troca de solvente para a secagem, sem comprometer sua estrutura de poros. Para isso, as membranas foram mergulhadas

por cerca de 20 minutos em soluções aquosas de etanol 50% em volume e de etanol 75% v/v, em seguida as respectivas membranas foram mergulhadas, também por 20 minutos, em etanol 99,5%, butanol e hexano. Por fim, as membranas foram transferidas para placas de petri e secas por convecção natural por ar em temperatura ambiente. Para a medição do ângulo de contato, uma gota de 3 μL de água destilada foi posicionada sobre uma amostra de 2 cm x 2 cm da membrana seca. Foram feitas 7 medidas do ângulo em 2 regiões diferentes de cada membrana, de forma a obter uma média do ângulo de contato.

4.6.1 Ensaio de Permeabilidade Hidráulica

O ensaio de permeabilidade hidráulica foi conduzido em um sistema semibatelada com escoamento tangencial à membrana em temperatura ambiente de 298,15 K. A Figura 4.5 apresenta a esquematização do sistema, onde 1 é o tanque de alimentação, 2 é a bomba hidráulica com vazão constante de 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 3 é o regulador de pressão, 4 é o módulo com a membrana e em 5 tem-se a coleta do permeado que foi realizada em uma proveta.

Figura 4-5: Esquema de montagem para o sistema de permeação.



Fonte: Elaboração própria.

Para o ensaio de permeabilidade hidráulica, cerca de 250 mL de água destilada foram adicionados ao tanque de alimentação e bombeado através do sistema por uma bomba hidráulica com uma vazão de 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. A pressão no sistema foi controlada por um regulador de pressão e mantida em 1,4 bar. Os fluxos de permeado foram calculados segundo a Equação 9:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} \quad (9)$$

onde, J é o fluxo de permeado ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), dV/dt é a variação de volume do permeado em função do tempo (L.h^{-1}) e A é a área de permeação da membrana (m^2). Por fim, a permeabilidade foi obtida dividindo o fluxo pela pressão de operação de 1,4 bar.

4.6.2 Curva de Retenção

As membranas de UF preparadas foram caracterizadas quanto às suas massas molares de corte. Tais valores foram determinados permeando diversas soluções pelas membranas: albumina de soro bovino (BSA, *Sigma aldrich*, $66.000 \text{ g.mol}^{-1}$), dextrana (*Sigma Aldrich*, $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$) e bromelina comercial (*Sigma Aldrich*) em tampão fosfato, pH 6,85 (Tabela 4-4).

Tabela 4-4: Concentração e massa molar dos solutos permeados pelas membranas produzidas.

Soluto	Massa molar (kDa)	Concentração (mg.mL^{-1})
BSA	66	0,3
Dextrana	10	0,03
Bromelina comercial	18	0,3

Fonte: Elaboração própria.

A rejeição de cada soluto, R, foi determinada, então, pela Equação 10.

$$R = \frac{C_b - C_p}{C_b} \quad (10)$$

onde C_b é a concentração na alimentação, em mg.mL^{-1} e C_p é a concentração no permeado, em mg/mL .

As concentrações de bromelina e BSA foram determinadas segundo o método de Bradford (BRADFORD, 1976). Já a concentração de dextrana foi determinada segundo a metodologia desenvolvida por Dubois *et al.* (1956).

Por fim, a massa molar de corte de cada membrana será a massa molar para a qual a membrana apresenta 95% de rejeição (BAKER, 2004).

4.6.3 Estudo das resistências ao transporte nas membranas produzidas

A avaliação das resistências ao transporte de massa nas membranas produzidas foi avaliada usando uma solução de BSA $0,3 \text{ mg/mL}$, permeada através das membranas em uma diferença de pressão de 1,4 bar. Inicialmente, o fluxo de água pura foi medido ($J_{h,1}$) e então a

solução de BSA foi permeada, tendo seu fluxo também mensurado (J_{BSA}). Após a permeação da solução de BSA, as membranas e o sistema de permeação foram lavados com água corrente. Após a limpeza, o fluxo de água pura ($J_{h,2}$) foi novamente medido para cada membrana.

O estudo das resistências para cada membrana foi então determinado a partir de quatro fatores: i) Fator de recuperação do fluxo de permeado (FRF); ii) fator de incrustação total (FI_T); iii) fator de incrustação reversível (FI_R) e; iv) fator de incrustação irreversível (FI_{IR}) (SHERUGAR et al., 2022). O cálculo de cada fator é feito segundo as equações 11, 12, 13 e 14.

$$FRF(\%) = \left(\frac{J_{h,2}}{J_{h,1}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$FI_T(\%) = \left(1 - \frac{J_{BSA}}{J_{h,1}} \right) \times 100 \quad (12)$$

$$FI_R(\%) = \left(\frac{J_{h,2} - J_{BSA}}{J_{h,1}} \right) \times 100 \quad (13)$$

$$FI_{IR}(\%) = \left(\frac{J_{h,1} - J_{h,2}}{J_{h,1}} \right) \times 100 \quad (14)$$

4.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos fatorial 2^2 com ponto central foi escolhido para prosseguir com os testes de ultrafiltração, com o objetivo de determinar como as concentrações de polissulfona e de carvão ativado impactam sobre o fluxo e seletividade das membranas produzidas. Os fatores investigados foram as concentrações de polissulfona e de carvão ativado. Os níveis alto e baixo de PSF foram escolhidos com base na literatura (BAKER, 2004; KALLEM et al., 2022; ALMANASSRA et al., 2023; MUKHERJEE e DE, 2016). Como variáveis de resposta, teve-se a porcentagem de recuperação de bromelina e o fluxo de permeado. O software Minitab foi utilizado para a análise das respostas. Para todos os experimentos foi empregado um nível de confiança de 95%.

A Tabela 4-5 mostra o planejamento de experimentos com 3 repetições no ponto central:

Tabela 4-5: Planejamento de experimentos para os ensaios de ultrafiltração.

Experimento	Fatores	
	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: Elaboração própria.

O quadro 4-1 apresenta os níveis alto (+1), baixo (-1) e central (0) para os fatores avaliados:

Quadro 4-1: Níveis dos fatores utilizados no planejamento de experimentos.

Fatores		Níveis		
		+1	0	-1
x ₁	Porcentagem em massa de polissulfona	17	16	15
x ₂	Proporção de carvão ativado em massa de polímero	1	0,5	0

Fonte: Elaboração própria.

Cada experimento foi realizado a 1,4 bar e temperatura ambiente, utilizando o sistema de permeação apresentado na seção 4.1. Foram utilizados 200 mL do extrato preparado a partir da casca de abacaxi e já microfiltrado. O experimento foi conduzido até que se coletassem 50 mL de permeado, em uma razão de recuperação de 1:4 em volume. Ao fim da operação, o concentrado e o permeado foram coletados e armazenados sob refrigeração para análises analíticas. Além disso, ao fim de cada corrida o sistema e a membrana foram submetidos a uma limpeza com água corrente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO

As propriedades físico-químicas do extrato da casca de abacaxi, especificamente das correntes de permeado e de concentrado da microfiltração, são apresentadas na Tabela 5-1. Os teores de proteínas totais e de açúcares totais, em mg.mL^{-1} , o pH e o índice de refração estão apresentados.

Tabela 5-1: Propriedades físico-químicas das correntes de permeado e concentrado da microfiltração do extrato da casca de abacaxi.

Propriedade	Unidade	Permeado	Concentrado
Teor de proteínas totais	mg.mL^{-1}	$0,316 \pm 0,03$	$0,314 \pm 0,026$
Teor de açúcares totais	mg.mL^{-1}	71 ± 1	46 ± 14
pH	-	$4,08 \pm 0,03$	$4,17 \pm 0,09$
Índice de refração a 24 °C	-	1,3390	1,3380

Fonte: Elaboração própria.

O teor de proteínas totais e açúcares totais no extrato obtido foram altos se comparado com a literatura e com trabalhos prévios do grupo de pesquisa, o que representa um avanço positivo no aprimoramento da metodologia empregada nas etapas de extração e lixiviação. A utilização da casca de abacaxi e a proporção em massa de 1:1 de resíduo:água demonstraram ser fatores determinantes para a obtenção de um extrato mais rico em proteínas. Essa melhoria foi permitida pelos resultados obtidos por Almeida, Nogueira e Figueiredo (2023), no qual os autores destacaram uma maior concentração de proteínas totais no extrato da casca de abacaxi em comparação com o talo e a coroa, obtendo um teor de 0,141 mg/mL na casca utilizando a proporção de 1:3. Por outro lado, Simões et al. (2021) reportaram um teor de 0,124 mg/mL para a mistura dos resíduos, empregando uma proporção de 1:1.

O presente estudo empregou o teste de Dubois para determinar o teor de açúcares totais no extrato da casca de abacaxi após a microfiltração. Comparando com resultados prévios da literatura, Nor et al. (2015) encontraram um teor de açúcares totais de 24,70 mg.mL^{-1} na casca de abacaxi, em contraste com valores mais elevados no talo e polpa da fruta, de 51,03 mg.mL^{-1} e de 52,74 mg.mL^{-1} , respectivamente. A variação no teor de açúcares totais pode ser atribuída a fatores como clima, tipo de solo, cultivo e maturação do fruto (COLLETTI et al., 2021).

Quanto ao teor de proteínas, a comparação direta com outros estudos foi dificultada devido aos diferentes métodos de determinação utilizados. Neste estudo, foi encontrado um teor de $0,316 \text{ mg.mL}^{-1}$ de proteínas totais no extrato da casca de abacaxi pelo método de Bradford. Nor et al. (2015) obtiveram um teor de $1,37 \text{ mg.mL}^{-1}$ de proteínas utilizando um método comparável ao de Kjeldahl. Observou-se também uma distribuição diferenciada de proteínas na coroa, casca, polpa e talo da fruta. A baixa concentração de proteínas totais neste estudo em comparação com a literatura pode ser devido às variações nos abacaxis utilizados ou à eficiência dos processos de extração adotados. A recuperação da bromelina mantendo sua atividade enzimática foi estabelecida como objetivo principal, limitando a otimização dos processos de extração devido à temperatura e solventes empregados. Com isso, a utilização de temperaturas elevadas como estratégia para aumentar o rendimento do processo de extração foi restringida devido à susceptibilidade das proteínas à desnaturação (NOVAES et al., 2016).

A análise do pH sugere que as bromelinas presentes no extrato podem estar em um ambiente que favorece sua atividade enzimática. A proximidade do pH em relação ao ponto isoelétrico das bromelinas, que varia de 4,6 a 9,0, indica que a interação entre as moléculas no extrato pode potencialmente favorecer a atividade enzimática. Portanto, um pH de 4,08 pode contribuir para a manutenção de uma carga líquida positiva sobre essas moléculas, o que, por sua vez, pode influenciar a interação entre as macromoléculas presentes no extrato, promovendo um efeito de repulsão entre elas (COLLETTI et al., 2021).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

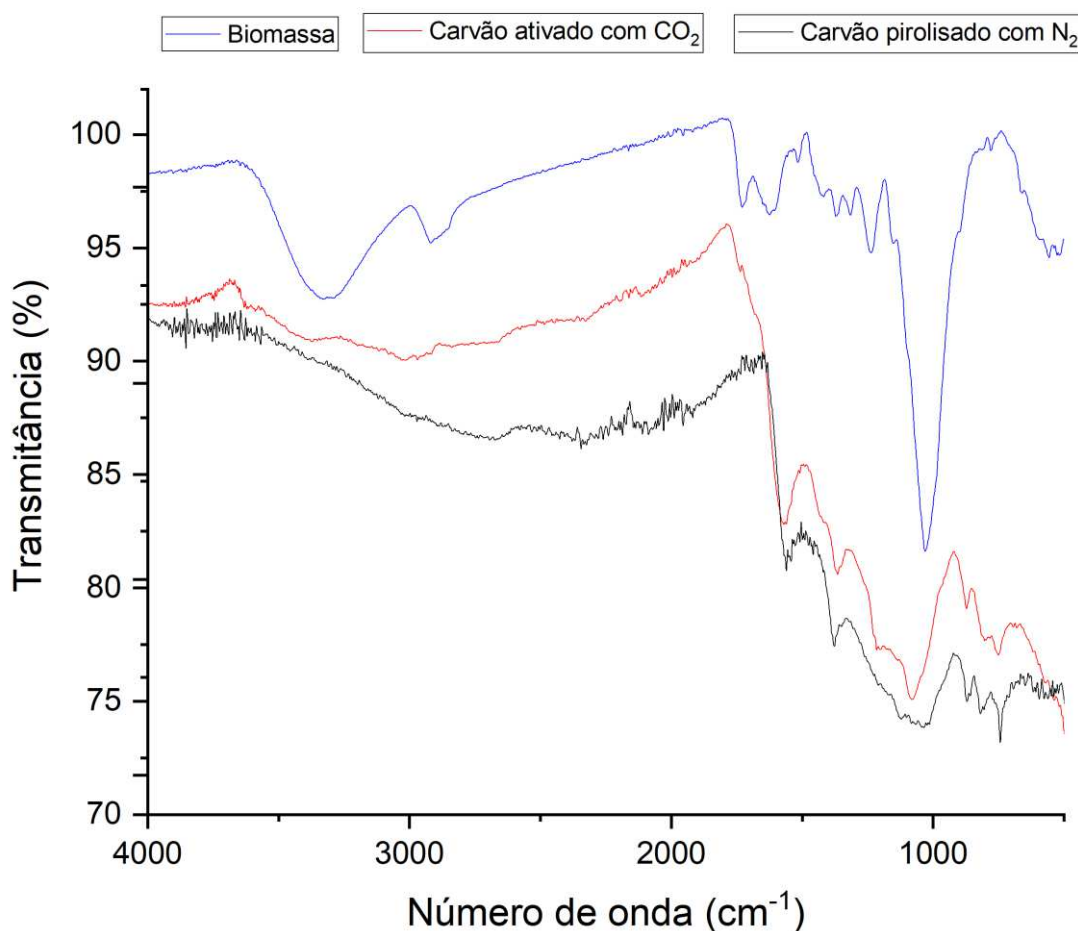
O carvão ativado produzido obteve um rendimento percentual de 28,86% após o processo de pirólise e ativação simultâneas com CO_2 . Este valor está em concordância com a literatura, a qual prevê rendimentos de até 30% para operações realizadas em temperaturas de até 450°C (PALLARÉS et al., 2018; CORTEZ et al., 2008). A caracterização do material foi conduzida por meio das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Área Superficial Específica (BET) e Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), as quais serão discutidas nas próximas seções.

5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o carvão ativado

São apresentados na Figura 5-1, os espectros de FTIR da biomassa (casca de abacaxi lixiviada), do carvão ativado obtido da pirólise da casca a 400°C com CO_2 e do carvão vegetal

produzido por Coelho et al. (2022), um trabalho prévio do grupo de pesquisa, obtido da casca, coroa e talo do abacaxi pirolisado a 550°C sob fluxo de N₂.

Figura 5-1: Espectros de FTIR para a biomassa (casca de abacaxi), para o carvão ativado pirolisado a 400 °C com CO₂ e para o carvão vegetal pirolisado a 550°C com N₂.



Fonte: Elaboração própria.

Observa-se nos espectros apresentados na Figura 5-1 que tanto no carvão pirolisado com CO₂ quanto no carvão pirolisado com N₂, ocorreu a eliminação de grupos funcionais inicialmente presentes na biomassa. É possível perceber uma leve diferença entre os carvões pirolisados devido à diferença entre as temperaturas empregadas no processo de pirólise. No carvão pirolisado a 400 °C tem-se a presença de picos mais intensos em 1570 cm⁻¹ e 1062 cm⁻¹ que correspondem aos estiramentos C=C de anéis aromáticos e C-O de ésteres aromáticos. Sugere-se, então, que o aumento da temperatura resultou em um aumento no teor de carbono no carvão, ao mesmo tempo que reduziu os teores de oxigênio e hidrogênio no biocarvão produzido.

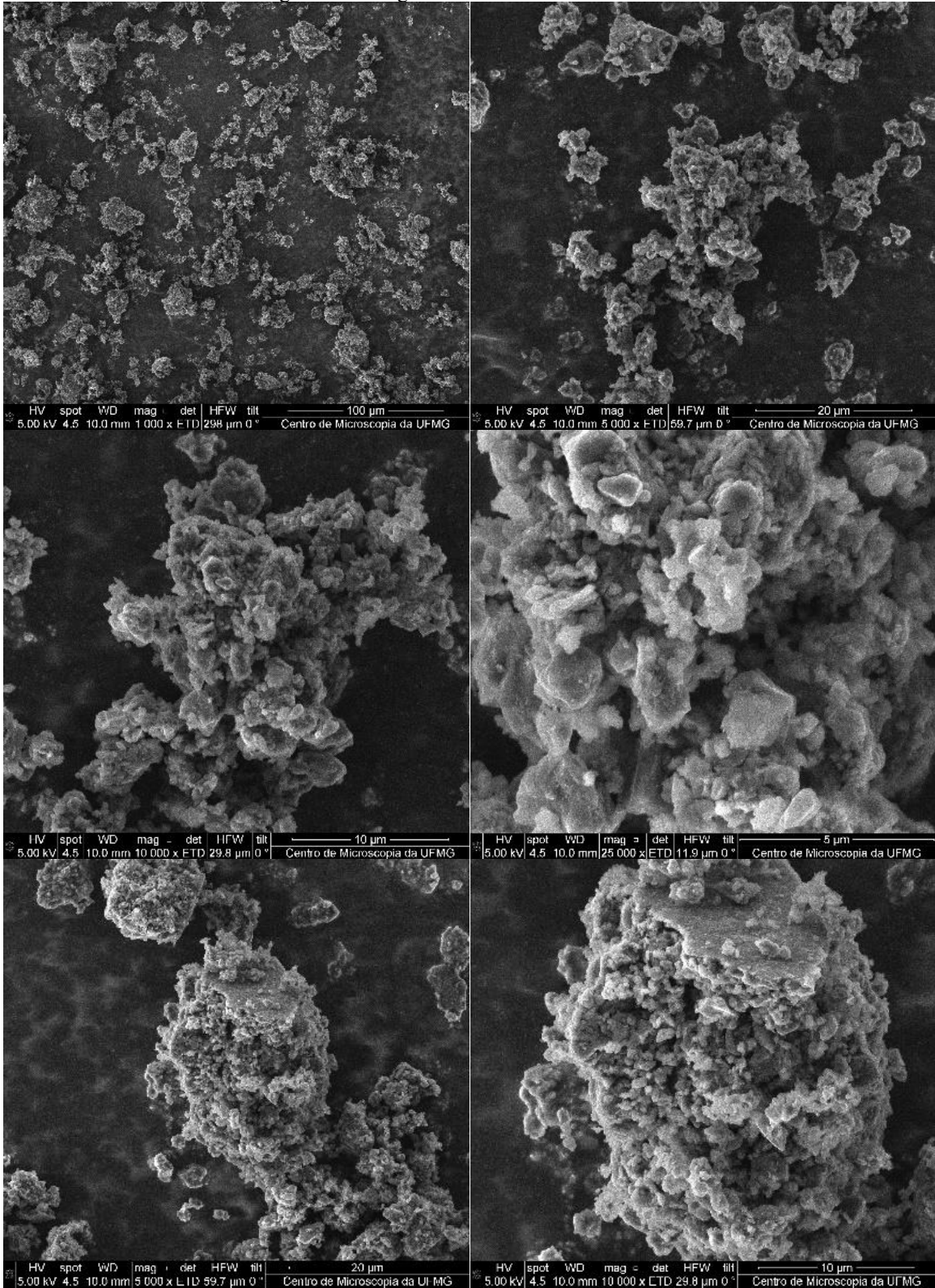
O desaparecimento de grupos funcionais na superfície de ambos os carvões produzidos, em relação à biomassa, ilustra as mudanças químicas que ocorreram no resíduo de abacaxi durante o processo de pirólise. A ausência da banda larga observada na faixa de 3000-3500 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH de álcoois com ligação de hidrogênio, e da banda em 2920 cm^{-1} , relacionada ao estiramento CH de alifáticos, sugere a eliminação de grupos hidroxilas em decorrência da decomposição da hemicelulose e celulose em temperaturas superiores a 400 °C, bem como o incremento da aromaticidade na estrutura molecular do biocarvão obtido (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007; PALLARÉS et al., 2018).

Em ambos os carvões, embora com intensidades variáveis, há a presença de picos em 1572 cm^{-1} devido ao estiramento C=C de grupos aromáticos e em 1206 e 1080 cm^{-1} devido ao estiramento C-O de éteres aromáticos. Por fim, os picos presentes entre 700 e 900 cm^{-1} são referentes às vibrações C-H de aromáticos (AL-MAHBASHI et al. 2024; PALLARÉS et al., 2018, SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura para o carvão ativado

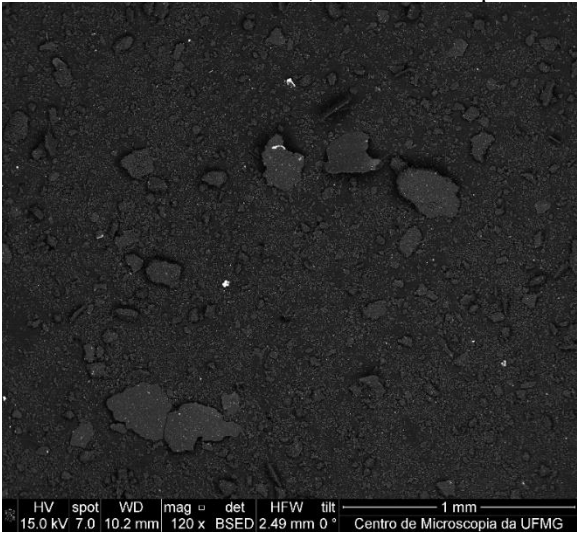
O MEV, em conjunto com o MAPA-EDS, foi realizado para verificar a morfologia e a composição do carvão ativado produzido. Pela Figura 5-2, observa-se que a amostra contém partículas com diferentes tamanhos e formatos, configurando uma estrutura heterogênea com uma superfície porosa. Na Figura 5-3, nota-se, ainda, a presença de aglomerados na amostra analisada, mostrando a tendência das partículas de reduzirem a tensão superficial por meio da aglomeração. Também pode-se observar na Figura 5-4 a presença de ferro em toda a amostra analisada. Este ferro aparenta estar separado do carvão ativado, indicando ser um contaminante proveniente do processo de moagem anterior. Esta contaminação pode estar relacionada ao próprio recipiente do moinho de bolas utilizado na cominuição da amostra.

Figura 5-2: Imagens de MEV do carvão ativado.



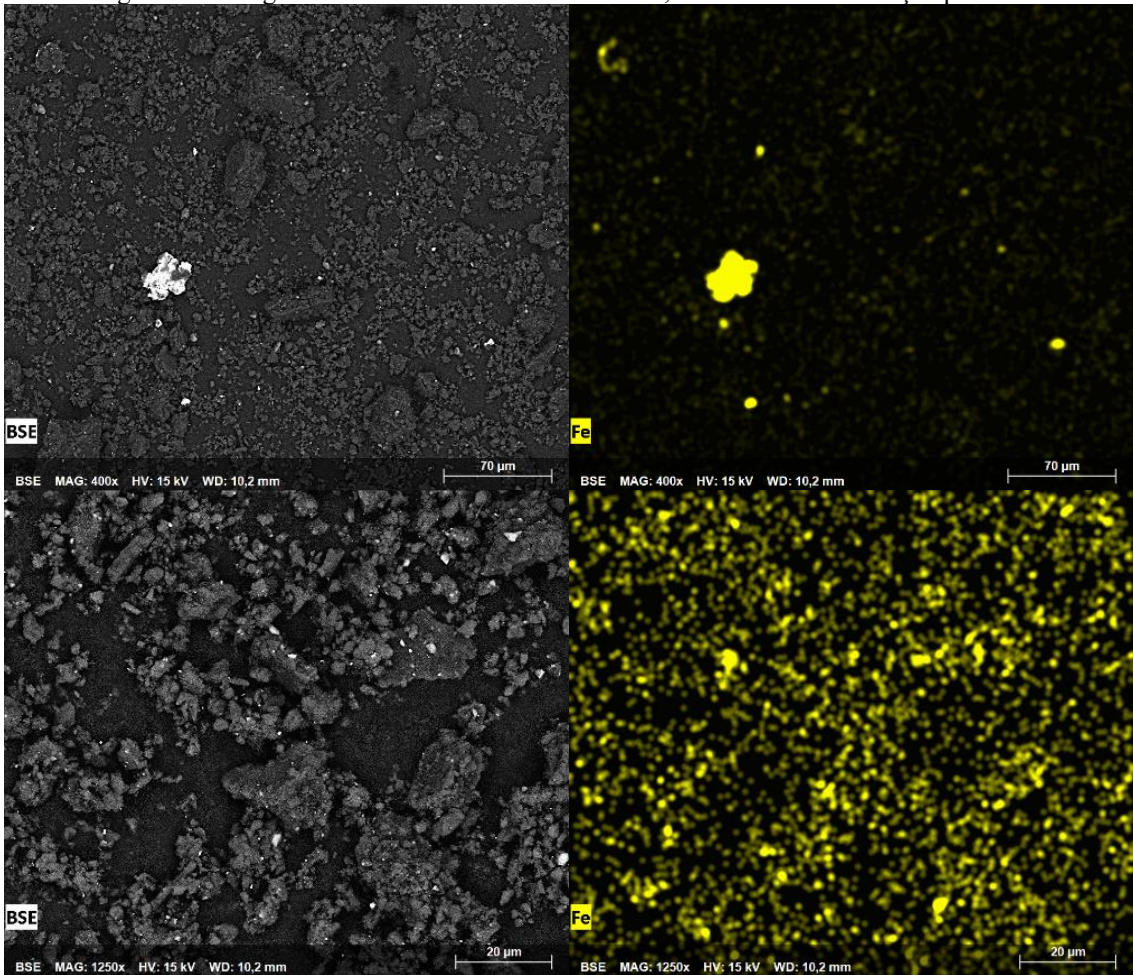
Fonte: Elaboração própria.

Figura 5-3: MEV do carvão ativado, vista macroscópica da amostra.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 5-4: Imagens de MEV/EDS do carvão ativado, indicando contaminação por ferro.



Fonte: Elaboração própria.

No Mapeamento por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) realizado em conjunto com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme apresentado na Tabela 5-2, foi

observada a presença de diversos elementos, sendo que o carbono e o oxigênio estão presentes em maiores teores. A presença de potássio, cálcio, silício e magnésio são esperadas no produto sólido da pirólise, uma vez que ele pode conter uma variedade de elementos inorgânicos, dependendo da composição da biomassa utilizada (CORTEZ et al., 2008).

O teor de cloro na biomassa pode ser atribuído ao uso de fertilizantes no cultivo de abacaxi ou mesmo à lixiviação do solo pela chuva. Com isso, a sua presença no carvão ativado produzido pode ser explicada pela presença de sais que não foram completamente solubilizados durante a etapa de extração/lixiviação da casca de abacaxi e que, portanto, não foram removidos durante a pirólise devido à utilização de uma temperatura abaixo de seu ponto de ebulição, aproximadamente 700 °C para o NaCl. Além disso, hipoclorito de sódio foi utilizado para promover a esterilização do resíduo da casca de abacaxi para em seguida prosseguir com as etapas de extração e lixiviação, dessa forma a presença de cloro pode, também estar relacionada com este pré-tratamento (BJÖRKMAN e STRÖMBERG, 1997; USHIMA e FRANÇA, 2018).

Tabela 5-2: Percentual normalizado de elementos presentes no carvão ativado obtidos a partir do mapa de distribuição de elementos químicos (EDS/MEV).

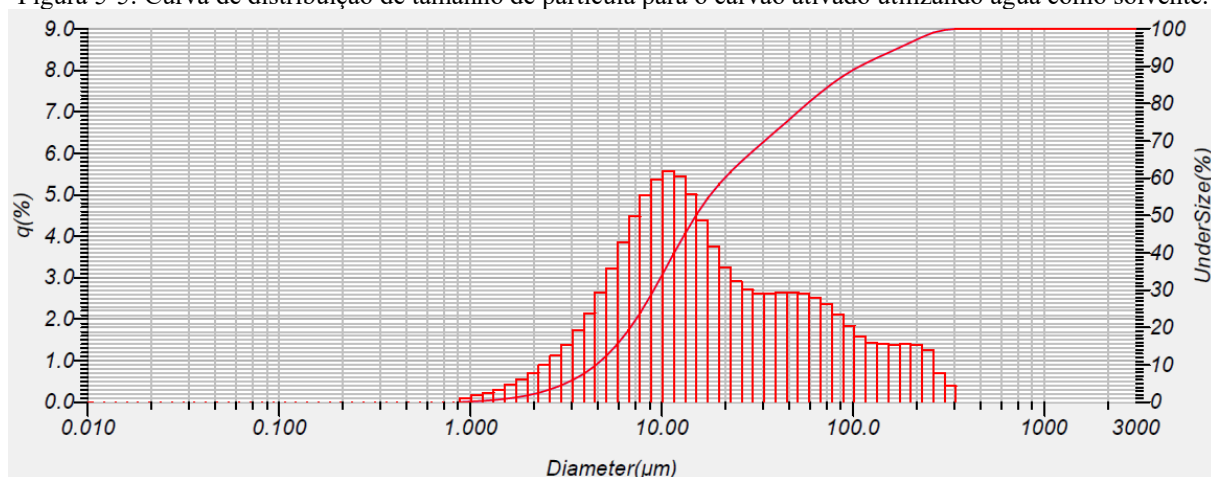
Elemento	Número atômico	Percentual em massa normalizado (%)
Carbono	6	50,719
Oxigênio	8	38,703
Silício	14	2,955
Potássio	19	2,745
Cálcio	20	2,013
Ferro	26	2,064
Magnésio	12	0,407
Cloro	17	0,395
		100,000

Fonte: Elaboração própria.

5.2.3 Distribuição de Tamanho de Partícula

A curva de distribuição de tamanho médio de partícula para o carvão ativado cominuído em moinho de bolas, conforme mostrado na Figura 5-5, indicou um tamanho de partícula de $19 \pm 3 \mu\text{m}$, um valor próximo ao encontrado na literatura. Em trabalho anterior do grupo de pesquisa, Coelho e colaboradores (2022) moeram o carvão vegetal pirolisado em almofariz e pistilo e o peneiraram em malha *Tyler* com abertura de 400 *mesh*, obtendo um carvão com tamanho médio de partícula de 24,40 μm .

Figura 5-5: Curva de distribuição de tamanho de partícula para o carvão ativado utilizando água como solvente.

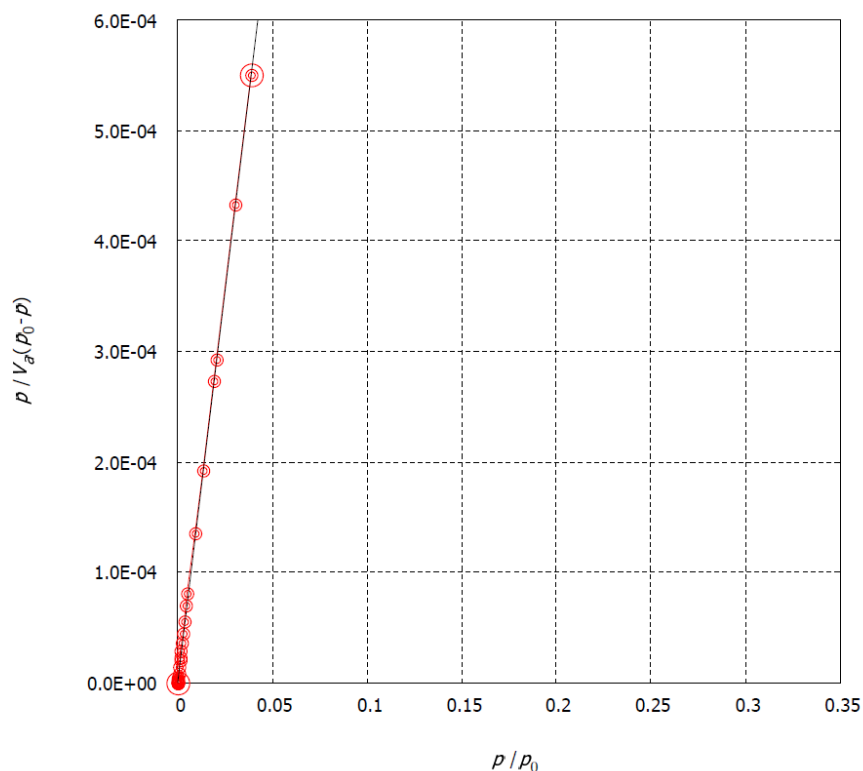


Fonte: Elaboração própria.

Durante a realização do DLS, foi observado, ainda, que parte do carvão ativado se dispersou na água, enquanto o restante formou aglomerados que contribuíram para que a curva obtida apresentasse uma polidispersão alta. Essa polidispersão pode ser atribuída à diminuição do carvão ativado que aumentou a energia superficial das partículas menores criadas durante a sua moagem. Em princípio, a energia superficial de uma partícula é definida como sendo a quantidade de energia que surge a partir da ruptura de ligações intermoleculares em um corpo durante a criação de uma nova superfície. Como consequência, há um desbalanceamento de forças na interface dessas partículas, fazendo com que elas tendam a se aglomerarem com o objetivo de reduzir esse excesso de energia e estabilizarem-se (BUTT, GRAF e KAPPL, 2003). Esse comportamento pode ser observado nas imagens de MEV, nas quais há a presença de aglomerados de partículas de carvão ativado. No entanto, vale ressaltar que foi observado que embora tenha ocorrido a presença de aglomerados durante a realização do ensaio, houve uma certa dispersão das partículas em água, o que pode indicar a presença de grupos hidrofílicos na superfície do carvão.

5.2.4 Isoterma de adsorção de nitrogênio

A Figura 5-6 mostra o ajuste do modelo BET para os dados de fisissorção de N_2 no carvão ativado resultante da pirólise. A curva indica a adsorção de nitrogênio pelo carvão ativado em função da pressão relativa do sistema (p/p_0).

Figura 5-6: Isoterma de adsorção de N₂ a 77 K em carvão ativado.

Fonte: Elaboração própria.

Pelo gráfico, é possível observar que a adsorção de nitrogênio no carvão ativado aumenta significativamente em baixas pressões relativas de N₂, o que sugere a presença de microporos com diâmetros de poros inferiores a 2 nm, segundos as recomendações da IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, (ROUQUEROL, 1994). No entanto, ao considerar que a isoterma de adsorção é do tipo I, nota-se que não foi atingida a saturação no ensaio realizado, indicando que a área superficial específica do material possa ser maior do que a determinada neste trabalho. Os resultados de área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume total de poros para o carvão ativado produzido são apresentados na Tabela 5-3.

Figura 5-3: Resultados para o teste de fisissorção de N₂ no carvão ativado produzido.

a_{BET} (m².g⁻¹)	d_m poro (nm)	Volume total de poros (cm³.g⁻¹)
220 ± 65	1,43 ± 0,03	0,08 ± 0,02

Fonte: Elaboração própria.

Como resultado foi encontrado um tamanho médio de poros de 1,43 nm, indicando que o carvão ativado produzido apresenta uma estrutura microporosa. A área superficial específica, determinada pelo ajuste da equação de Brunauer–Emmett–Teller (BET), foi de 220 ± 65 m².g⁻¹. O elevado valor do desvio padrão pode ser atribuído à própria heterogeneidade da matriz orgânica da casca de abacaxi que foi pirolisada. Na Tabela 5-4, são apresentados os valores da

área superficial específica obtidos neste estudo, juntamente com dados encontrados na literatura para referência.

Tabela 5-4: Condições de pirólise e área superficial específica dos carvões obtidos, determinadas neste trabalho e na literatura.

Biomassa	Gás	Temperatura (°C)	a_{BET} (m²/g)	Referência
Casca de abacaxi	CO ₂ , 30 °C/min	400	220 ± 58	Este trabalho
Casca, coroa e talo de abacaxi	N ₂ , 30 °C/min	550	4	Coelho et al. (2022)
Palha de cevada	CO ₂ , 10°C/min	700	789	Pallarés et al. (2018)
Carvão ativado comercial (Merk)	-	-	855	Gonçalves (2021)

Fonte: Elaboração própria

A ativação física da biomassa com CO₂ promove o aumento da área superficial específica do produto sólido da pirólise, viabilizando a abertura de poros que possam ter sido bloqueados por subprodutos resultantes da degradação térmica da biomassa, os quais podem ter se condensado na superfície das partículas de carvão (CORTEZ et al., 2008). Isso é corroborado pela comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com os encontrados por Coelho e colaboradores (2022). Para o resíduo de abacaxi pirolisado sob fluxo de nitrogênio a 550 °C, foi encontrada uma área superficial específica de 4 m²/g (COELHO et al., 2022), enquanto a biomassa ativada com dióxido de carbono a 400 °C apresentou uma área superficial específica foi de 220 ± 65 m²/g, evidenciando, assim, a efetividade do uso de CO₂ no aumento da área superficial do carvão produzido.

Por outro lado, ao comparar com os resultados obtidos por Pallarés e colaboradores (2018), observa-se que o carvão ativado produzido neste trabalho apresenta um menor valor de área superficial específica. Isso pode ser explicado por diferenças de composição entre as biomassas usadas nos dois trabalhos ou pela temperatura e taxa de aquecimento utilizadas no processo de pirólise.

Ao comparar os dados previamente apresentados referentes aos biocarvões resultantes da pirólise de biomassas com a área superficial específica de 855 m².g⁻¹ do carvão ativado comercial, observa-se uma disparidade em relação aos resultados encontrados neste estudo. Em primeiro lugar, é importante reforçar que o carvão ativado utilizado neste estudo exibe uma área superficial superior à do carvão não ativado e inferior à do carvão ativado comercial. Essa diferença ressalta a importância de considerar as possíveis variações no processo de produção

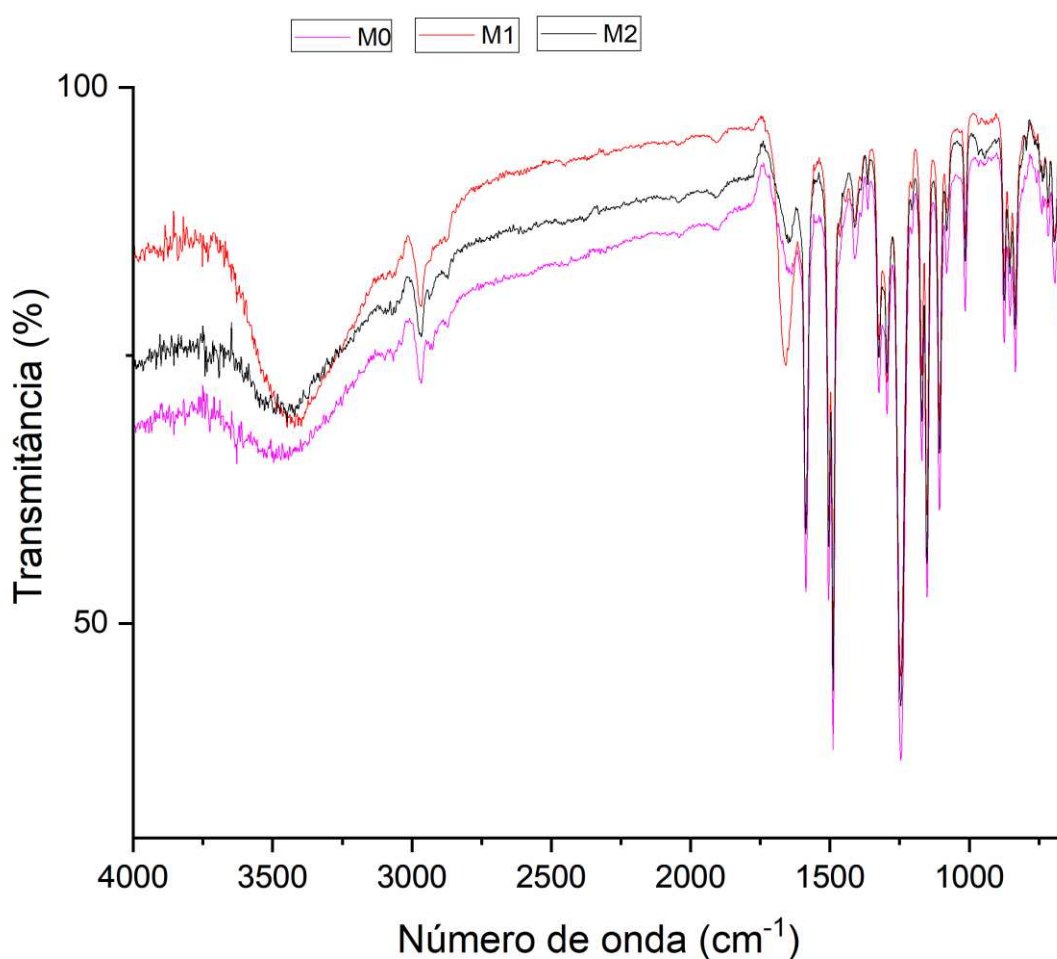
do carvão ativado e suas influências nas propriedades do biocarvão gerado, com o intuito de obter um produto sólido com uma área superficial específica mais elevada.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS CONTENDO CARVÃO ATIVADO

5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as membranas produzidas

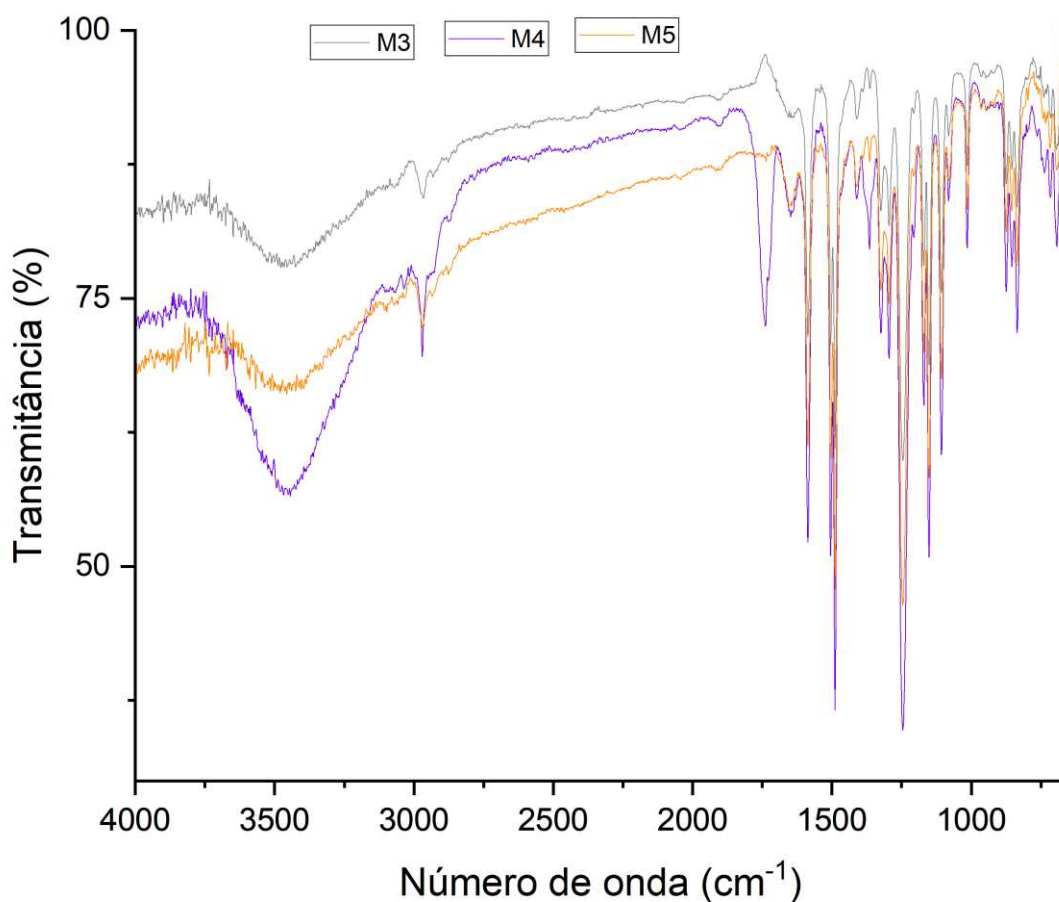
Os ensaios de FTIR foram realizados nas membranas poliméricas com e sem a adição de carvão ativado com o objetivo de investigar se o carvão inserido está presente ou não na superfície das membranas preparadas. As Figura 5-7 e 5-8, apresentam os espectros de FTIR obtidos.

Figura 5-7: Espectros de FTIR para as membranas M0, M1 e M2.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 5-8: Espectros de FTIR para as membranas M3, M4 e M5.



Fonte: Elaboração própria.

Verifica-se a impossibilidade de detecção da presença de carvão ativado nas amostras, uma vez que todas exibem quase o mesmo padrão de picos em seus espectros. Tal observação sugere que a quantidade de carvão adicionada seja mínima, o que poderia resultar em uma concentração mais acentuada internamente nas membranas, de modo que a sua presença foi encoberta pelos picos do polímero da membrana.

A composição química das membranas elaboradas foi analisada por meio de seus respectivos espectros de FTIR. As bandas características da polissulfona foram identificadas nos espectros em 690, 1150, 1250, 1290 e 2970 cm^{-1} , associadas aos estiramentos C-S-C, estiramento simétrico S=O, estiramento simétrico C-O-C de éteres aromáticos, estiramento assimétrico S=O e estiramento CH, respectivamente. Constata-se que os espectros das membranas preparadas são semelhantes entre si, sugerindo que a estrutura química da matriz polimérica permanece inalterada com a inclusão de carvão ativado, sem evidência de interações

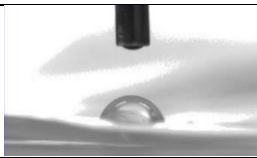
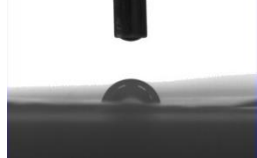
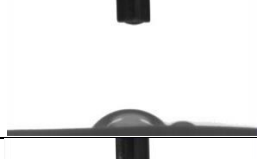
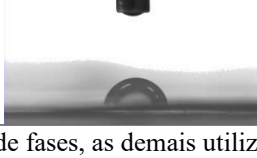
não-covalentes entre a PSF e o carvão ativado. A banda ampla em $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao estiramento OH de álcoois com ligações de hidrogênio, é tipicamente atribuída à presença de umidade na amostra analisada (KHAN et al., 2018; SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2007).

Por fim, em todas as membranas foram observados sinais entre 1750 e 1650 cm^{-1} , embora nas membranas M4 e M1 estes sinais sejam mais intensos. Na membrana M4, este sinal aparece em 1750 cm^{-1} e é comumente associado ao estiramento C=O de carbonilas de álcoois, ésteres, cetonas e aldeídos. Já nas membranas M0, M1, M2, M3 e M5, este pico é observável nos comprimentos de onda de 1648 , 1660 , 1640 , 1643 e 1650 cm^{-1} , respectivamente. Pode-se assumir que estes sinais são referentes ao estiramento C=O, já detalhado para a membrana M4, que se encontram deslocados. Pode-se supor que essa carbonila esteja associada a moléculas de PVP, cuja presença residual pode ter se mantido retida nos poros das membranas após a inversão de fases.

5.3.2 Ângulo de contato

Os resultados dos ângulos de contato medidos para cada membrana estão apresentados na Tabela 5-5. As variações observadas nos valores dos ângulos podem ser atribuídas à possível heterogeneidade da superfície das membranas, considerando que as medições foram realizadas em duas regiões distintas, e a média desses valores está indicada na tabela.

Tabela 5-5: Ângulo de contato para as membranas produzidas usando diferentes concentrações de polissulfona e carvão ativado.

Membrana	% PSF	% CA	Foto	Ângulo de contato
M0*	15	0		64 ± 3
M1	15	0		78 ± 2
M2	17	0		46 ± 3
M3	17	1		82 ± 3
M4	16	0,5		60 ± 3
M5	15	1		65 ± 3

*Produzida usando água destilada no banho de inversão de fases, as demais utilizaram uma solução de PVP 1% em massa.

Fonte: Elaboração própria.

A análise dos resultados das membranas M0, M1 e M5 revela o impacto do PVP e do carvão ativado na hidroflicidade das referidas membranas. As membranas M0 e M1 distinguem-se pelo uso de água destilada e de uma solução de PVP a 1% em massa no banho de não-solvente, respectivamente. Neste contexto, a presença de PVP pode ter influenciado a cinética de formação da membrana M1 devido ao aumento da viscosidade do banho de não-solvente. Esta possível redução na velocidade de precipitação da membrana pode ter afetado a organização da matriz polimérica, permitindo um maior tempo para a acomodação das cadeias poliméricas da polissulfona. Dessa forma, é possível que os grupos hidrofóbicos do polímero tenham se organizado de modo a se exporem na superfície da membrana, enquanto os grupos hidrofílicos tenham se orientado para o interior, resultando em um ângulo de contato maior para a membrana M1.

Ao empregar tanto o PVP quanto o carvão ativado no preparo da membrana M5, observa-se que a presença de carvão ativado influencia a cinética de precipitação da membrana. É possível sugerir que ocorra uma competição entre os efeitos da viscosidade do banho de não-solvente e do aumento da viscosidade na solução polimérica com a adição de carvão ativado durante a formação da membrana. É plausível supor, então, que o carvão ativado possa ter migrado para a superfície da membrana. Dado que o carvão ativado possui uma estrutura heterogênea, como evidenciado pelas imagens de MEV, é provável que ele apresente regiões hidrofóbicas e hidrofílicas em uma mesma partícula, conferindo-o um caráter surfactante. Dessa maneira, o carvão ativado pode ter se orientado de modo a expor seus grupos hidrofílicos na superfície da membrana, resultando em uma redução do ângulo de contato da membrana M5 quando comparada à membrana M1.

Por outro lado, ao comparar as membranas M2 e M3, nas quais foram utilizadas concentrações de polissulfona de 17% m/m, a adição de carvão ativado na solução polimérica resultou na formação de uma membrana mais hidrofóbica, com um ângulo de contato de 82° para a membrana M3. Esse valor é semelhante aos encontrados na literatura para membranas de polissulfona, de 85° (PARVEEN, RAFIQUE e AKHTAR, 2022; LEO et al., 2012). Isso sugere que a incorporação de carvão ativado atua aumentando a hidrofobicidade das membranas produzidas ou que a quantidade de polímero empregada na preparação das membranas exerce um impacto significativo em suas hidrofílicidades. Isso porque, uma solução polimérica mais concentrada é mais viscosa, o que pode ter dificultado a migração do carvão para a superfície da membrana durante a precipitação, prevalecendo, assim, o caráter hidrofóbico da polissulfona sobre o ângulo de contato.

Ao comparar as membranas M3 e M5, observam-se efeitos opostos devido ao caráter surfactante do carvão ativado. Em concentrações de polímero de 17% m/m, a viscosidade da solução polimérica pode influenciar a orientação dos grupos hidrofóbicos do carvão ativado, resultando em maior hidrofobicidade na membrana M3. Já a membrana M5 apresenta um equilíbrio entre polissulfona (15% m/m) e carvão ativado (1% m/m), permitindo que o carvão ativado migre para a superfície da membrana e exponha seus grupos hidrofílicos, reduzindo o ângulo de contato.

Pode-se supor, portanto, que a presença de carvão ativado nas membranas pode atuar de duas formas distintas: aumentando ou diminuindo o ângulo de contato. Ao comparar as membranas M3 e M5, observam-se efeitos opostos devido ao caráter surfactante do carvão

ativado. Em concentrações de polímero de 17% m/m, a viscosidade da solução polimérica pode influenciar a orientação dos grupos hidrofóbicos do carvão ativado, resultando em maior hidrofobicidade na membrana M3. Já a membrana M5 apresenta um bom balanceamento entre a concentração de polissulfona (15% m/m) e de carvão ativado (1% m/m) que pode ter permitido que o carvão ativado tenha migrado para a superfície da membrana e, ainda, se orientado de forma que seus grupos hidrofílicos tenham ficado em maior evidência, diminuindo o ângulo de contato da membrana.

No contexto da membrana M4, que apresenta concentrações intermediárias de polissulfona e carvão ativado, constata-se que não houve uma disparidade significativa no ângulo de contato em comparação com a membrana M5. Observa-se que ao incrementar a quantidade de polímero enquanto reduz-se a quantidade de carvão ativado, não se verificam alterações significativas na hidrofiliabilidade da membrana, considerando a margem de erro, o que sugere que as membranas M4 e M5 possuem características semelhantes.

Em síntese, as membranas investigadas podem ser categorizadas em três grupos distintos segundo suas propriedades de hidrofiliabilidade: i) a membrana M2, caracterizada pela maior hidrofiliabilidade observada; ii) as membranas M1 e M3, que apresentam níveis inferiores de hidrofiliabilidade em comparação com as demais; e iii) as membranas M4, M5 e M0, que exibem hidrofiliabilidades intermediárias. Essa classificação é reflexo das distintas influências exercidas pelo polivinilpirrolidona (PVP), carvão ativado e concentrações de polímero empregadas sobre as propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas das membranas fabricadas.

5.3.3 Permeabilidade hidráulica

O fluxo de água pura, a espessura e a permeabilidade hidráulica das membranas preparadas são apresentados na tabela 5-6. Os ensaios de permeação foram realizados em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e com uma diferença de pressão de 1,4 bar.

Tabela 5-6: Fluxo hidráulico, espessura e permeabilidade hidráulica para as membranas produzidas.

Membrana	Fluxo de água pura (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Espessura (mm)	Permeabilidade hidráulica (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)
M1	150 ± 6	0,042 ± 0,001	107 ± 4
M2	40 ± 5	0,046 ± 0,001	29 ± 4
M3	150 ± 6	0,041 ± 0,001	107 ± 5
M4	45 ± 20	0,043 ± 0,002	32 ± 10
M5	135 ± 5	0,048 ± 0,001	96 ± 4

Fonte: Elaboração própria.

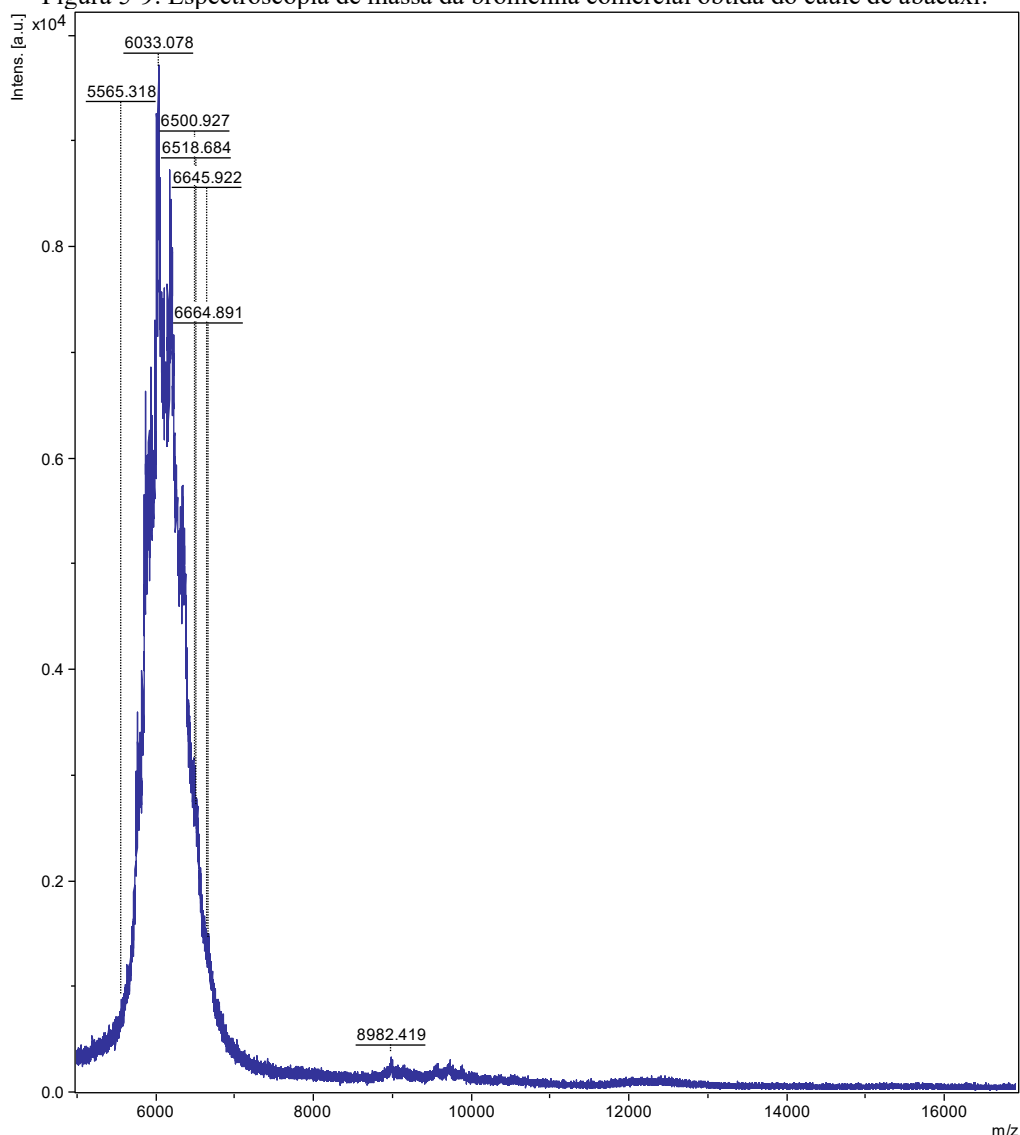
A análise realizada evidenciou que tanto o fluxo de água pura quanto a permeabilidade hidráulica da membrana M5 foram inferiores em comparação à membrana M1, que não contava com a adição de carvão ativado. Essa disparidade pode ser atribuída à espessura ligeiramente maior da membrana M5 em relação à membrana M1. Com base na equação de fluxo, na qual J representa o fluxo, ΔP a diferença de pressão e l a espessura da membrana, constata-se que o fluxo é inversamente proporcional à espessura do material. Isso sugere que o carvão ativado pode exercer um efeito porogênico na estrutura da membrana durante o processo de inversão de fases. Isso porque o carvão ativado pode conter de grupos hidrofílicos em suas partículas, os quais podem aumentar a taxa de transferência de massa entre o solvente e o não-solvente, ocasionando em uma separação de fases mais rápida e resultando na formação de poros de dimensões ampliadas na estrutura da membrana (SHERUGAR et al., 2022). No entanto, é importante ressaltar que essas são hipóteses levantadas com base nos dados obtidos e nos cálculos realizados. Mais estudos e análises são necessários para confirmar e validar essas suposições.

Para as membranas M2 e M3, que possuem o maior teor de polissulfona de 17% em massa, foi constatado um incremento de 375% no fluxo de água pura com a adição de carvão ativado. Conforme discutido na seção anterior, o elevado teor de polímero pode ter dificultado a migração do carvão ativado em direção à superfície da membrana, resultando em uma menor exposição dele, o que por sua vez aumentou o ângulo de contato e conferiu um caráter hidrofóbico à superfície da membrana. Entretanto, é observado que a incorporação de carvão ativado aumentou tanto o fluxo quanto a permeabilidade da membrana M3. Dessa forma, pode-se inferir que, embora o polímero tenha possivelmente criado barreiras à transferência de massa em relação às membranas com menor teor de polissulfona (15% e 16%), a adição de carvão ativado parece ter contribuído para a formação de uma estrutura mais porosa, facilitando a troca de massa entre o solvente e o não-solvente durante a inversão de fases. Isso pode ter resultado em um aumento no fluxo e na permeabilidade hidráulica da membrana M3.

5.3.4 Caracterização da bromelina comercial

Foi realizada a espectroscopia de massa da bromelina comercial com o objetivo de determinar a sua massa molar. 5A Figura 5-9 ilustra o espectro obtido, no qual a intensidade do sinal está em função da razão entre a massa e a carga da proteína.

Figura 5-9: Espectroscopia de massa da bromelina comercial obtida do caule de abacaxi.



Fonte: Elaboração própria.

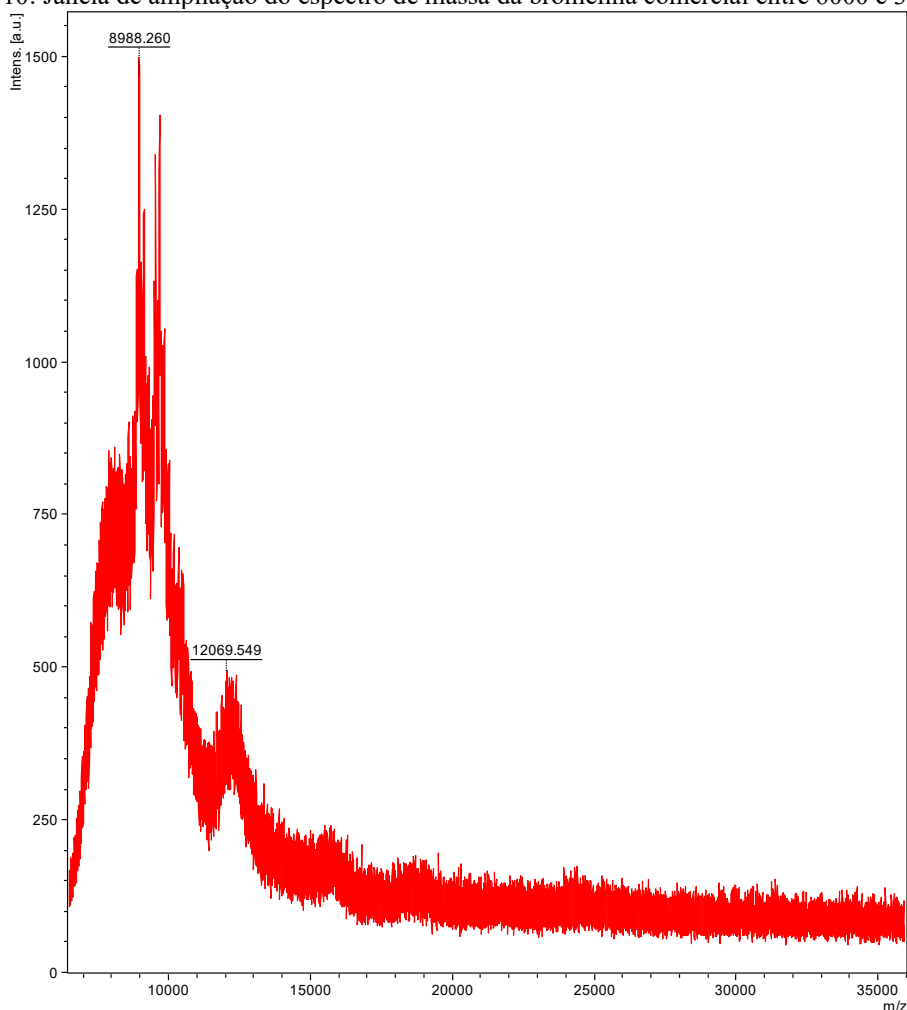
Na espectroscopia de massa de proteínas é comum ocorrer a detecção de múltiplas cargas na molécula devido a presença de diferentes conformações da proteína o que reflete a complexidade estrutural e química dessas macromoléculas (HOFFMANN e STROOBANT, 2007). A bromelina, uma enzima presente em abacaxis, é composta por uma sequência de aminoácidos que contém grupos funcionais que podem interagir com prótons durante a ionização na espectrometria de massa. Caso a estrutura da bromelina possua locais favoráveis para interações com prótons, a protonação múltipla pode ocorrer (YOW et al., 2023).

Nesse contexto, é possível considerar a possibilidade de tripla protonação da bromelina durante a análise por espectrometria de massas MALDI-MS. Entretanto, é fundamental enfatizar a complexidade das interações moleculares envolvidas e a importância de conduzir

análises adicionais para confirmar tal suposição, como a eletroforese, visando determinar com confiança a massa molar da bromelina.

Supondo, então, a tripla protonação das moléculas de bromelinas presentes na amostra, as suas massas molares médias são de 18.099 e de 19.500 Da, considerando os picos de maiores intensidades em 6033 e em 6500 Da. Além disso, foram identificados outros picos de menor intensidade, como ilustrado na Figura 5-10, sugerindo a presença de bromelinas com massas molares de 26.964 e 36.207 Da.

Figura 5-10: Janela de ampliação do espectro de massa da bromelina comercial entre 6000 e 35000 m/z.



Fonte: Elaboração própria.

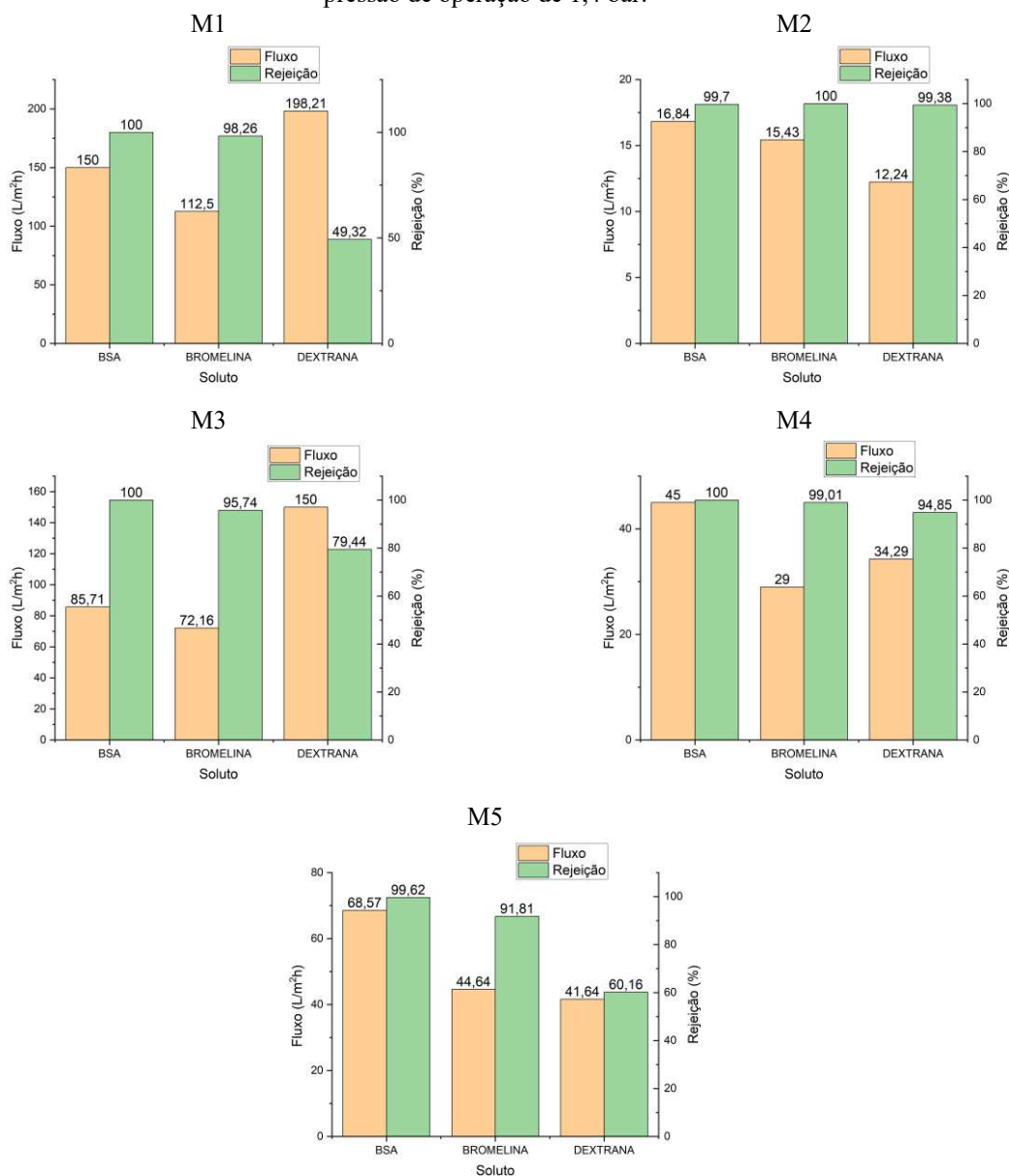
As proteases presentes no caule de abacaxi encontram-se em múltiplas formas enzimáticas com diferentes massas molares (SHARMA e VIMAL, 2023). Nos trabalhos realizados por Ota et al. (1985) e por Harrach et al. (1995) foram determinadas frações com massas molares entre 15 kDa e 24 kDa em amostras de bromelina do caule de abacaxi comercialmente disponíveis. Posteriormente, Matagne et al. (2017) determinaram a

predominância de frações com massas molares de 24 kDa, valor característico de enzimas pertencentes à família das proteases semelhantes à papaína. Neste trabalho, embora haja a presença de proteases com massas de 27 e 36 kDa, a predominância foi de bromelinas com massa molar média de 18 kDa.

5.3.5 Determinação da massa molar de corte

Para a determinação da massa molar de corte (MMC), foram permeadas pelas membranas soluções modelo de BSA (66 kDa), bromelina comercial (18 kDa) e de dextrana (10 kDa). Os gráficos de barras para o fluxo e a rejeição de cada soluto estão ilustrados na Figura 5-11.

Figura 5-11: Fluxo e rejeição de bromelina, BSA e dextrana para as membranas M1, M2, M3, M4 e M5, em uma pressão de operação de 1,4 bar.



Fonte: Elaboração própria.

Considerando que a massa molar de corte para cada membrana será aquela para a qual ela apresenta 95% de rejeição, tem-se, na Tabela 5-7, a caracterização para cada membrana produzida.

Tabela 5-7: Massa molar de corte para as membranas M1, M2, M3, M4 e M5.

Membrana	PSF (%)	CA (%)	Massa Molar de Corte (kDa)
M1	15	0	10 < MMC < 18
M2	17	0	< 10
M3	17	1	18
M4	16	0,5	10
M5	15	1	18 < MMC < 66

Fonte: Elaboração Própria.

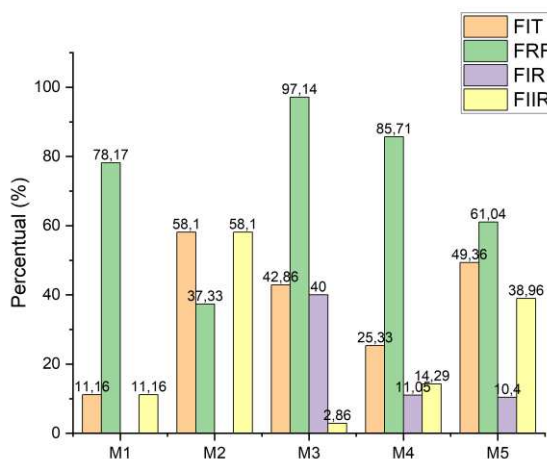
Em relação a todas as membranas preparadas, houve uma rejeição acima de 91% para a bromelina. Para as membranas M3 e M4, foi possível determinar suas respectivas massas molares de corte. No caso da membrana M1, sua massa molar de corte situa-se entre 10 e 18 kDa. É relevante destacar que, especificamente para a bromelina, a membrana M1 demonstrou uma rejeição superior a 98%, evidenciando sua seletividade para a proteína alvo. Por outro lado, torna-se necessário conduzir a permeação de um soluto com massa molar intermediária (entre 66 e 18 kDa) na membrana M5 a fim de determinar sua massa molar de corte. Contudo, quando submetida à solução-modelo de bromelina, a membrana M5 apresentou uma rejeição de 91,8%, representando uma leve diminuição em sua seletividade em comparação com a membrana padrão M1. Este resultado sugere que há um efeito porogênico na adição de carvão ativado na matriz polimérica da membrana.

5.3.6 Estudo das resistências ao transporte nas membranas produzidas

Para a avaliação das resistências ao transporte das membranas produzidas, foram calculados os fatores de recuperação do fluxo (FRF), de incrustação total (FI_T), de incrustação reversível (FI_R) e de incrustação irreversível (FI_{IR}), uma metodologia adaptada de Sherugar et al. (2022) e Meng et al. (2021). Nessa metodologia, os autores buscaram estudar a capacidade anti-incrustante das membranas após os procedimento de limpeza química. Isso porque, compreende-se que o fenômeno de incrustação é sempre irreversível a menos que seja adotada uma limpeza química, com o obtivo de regenerar a membrana (AL-NAJAR et al., 2020; SHERUGAR et al., 2022; DI BELLA e DI TRAPANI, 2019; MENG et al., 2021). Como neste trabalho, foi realizado apenas uma limpeza física da membrana e do sistema de permeação com água corrente, este estudo foi realizado para obter um parecer sobre as resistências ao transporte durante o processo de ultrafiltração que puderam ser revertidos após a passagem de água corrente, obtendo uma certa recuperação do fluxo de água pura.

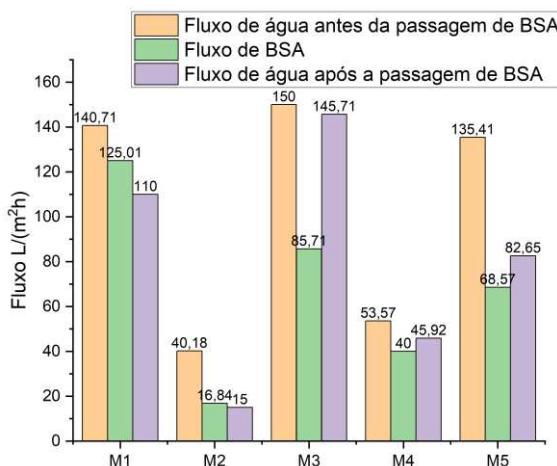
A Figura 5-12 ilustra o gráfico de barras dos fatores analisados para cada membrana após a permeação de uma solução de BSA $0,3 \text{ mg.mL}^{-1}$ em uma pressão constante de 1,4 bar. Já a Figura 5-13 mostra o fluxo de água pura das membranas, o fluxo de permeado da solução modelo de BSA e o fluxo de água pura após a ultrafiltração da solução de BSA e da limpeza das membranas com água corrente.

Figura 5-12: Parâmetros de incrustação para as membranas produzidas, obtidos através da permeação de BSA.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 5-13: Fluxo de BSA e fluxos hidráulicos antes e após a passagem de BSA pelas membranas.



Fonte: Elaboração própria.

O fluxo baixo de BSA pelas membranas, quando comparado ao fluxo de água pura antes da passagem do soluto, demonstra a tendência a incrustação de todas as membranas produzidas. Após a limpeza das membranas houve a recuperação do fluxo permeado de água pura, exceto para a membrana M2, sugerindo que todas as demais possuem uma reversibilidade da queda de fluxo após o emprego de uma limpeza física.

Comparando as membranas M2 e M3, observa-se que a adição de carvão ativado aumentou o fluxo de permeado para a solução de BSA, aumentou a recuperação do fluxo e converteu quase toda a incrustação irreversível em reversível, além de diminuir a razão de incrustação total. Esses resultados indicam que a presença de carvão ativado na estrutura da membrana tende a diminuir a interação entre a molécula de proteína e a superfície da membrana. Ademais, a abordagem deste estudo sugere que uma limpeza física mais rigorosa pode promover a remoção do depósito superficial de torta que não é eliminado durante operações convencionais, reduzindo a resistência ao transporte devido à formação de uma camada gelatinosa.

Por outro lado, ao comparar M1 e M5, tem-se um comportamento contrário, no qual a presença de carvão ativado diminuiu o fluxo da solução de BSA pela membrana e a recuperação do fluxo de água pura. No entanto, uma parte da resistência ao transporte irreversível foi convertida em reversível, evidenciando um efeito, ainda que sutil, na redução da interação da proteína com a superfície da membrana na presença de carvão ativado.

Em resumo, a maioria das membranas apresentou recuperações de fluxo acima de 60% em comparação com água pura, com exceção da membrana M2, que registrou os menores fluxos e recuperação de fluxo entre todas as membranas avaliadas. Em um estudo conduzido por Sherugar et al. (2022), foi realizado um procedimento de limpeza semelhante ao empregado neste trabalho, onde água destilada foi permeada pela membrana duas vezes durante 90 minutos. Posteriormente, a água destilada foi novamente permeada e o seu fluxo foi medido. Os autores observaram percentuais de recuperação de fluxo de água pura acima de 60% após esse processo, indicando que a adição de carvão ativado em membranas de polissulfona é benéfico para reduzir a resistência ao transporte de massa nas membranas modificadas.

5.4 ENSAIOS DE ULTRAFILTRAÇÃO COM O EXTRATO DA CASCA DE ABACAXI

O estudo empregou um planejamento fatorial na condução dos ensaios de ultrafiltração, cujos resultados resumidos são apresentados na Tabela 5-8. A escolha desse planejamento se deu com o propósito de possibilitar a avaliação tanto dos efeitos individuais de cada fator quanto das interações entre eles. Essa abordagem será detalhadamente discutida na próxima seção do trabalho.

Tabela 5-8: Resultados de fluxo, recuperação de bromelina, atividade, perda de atividade e recuperação do fluxo hidráulico para cada experimento do planejamento.

Membrana	Fluxo permeado (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Recuperação de bromelina (%)	Atividade específica (U.mg ⁻¹)	Perda de atividade (%)	Recuperação do fluxo hidráulico (%)
M1	28,19	89,28	34,57	38,71	81,38
M2	7,57	96,62	42,49	51,97	69,79
M5	14,29	91,75	47,65	15,52	95,00
M3	20,22	81,24	44,27	21,53	70,00
M4	7,65	89,05	57,32	35,21	75,00
	13,23	105,15	54,42	10,00	46,15
	15,90	94,64	42,50	16,09	90,91

Fonte: Elaboração própria.

A observação comparativa entre a membrana M5 e a membrana M1 revelou resultados que destacam a melhoria alcançada para a membrana M5, tendo uma recuperação de bromelina acima de 91%, uma perda de atividade de 15,52% e uma recuperação de fluxo de água pura de 95%. Este estudo também destacou um contraste com relação ao desempenho da membrana M1 no estudo das resistências ao transporte com soluções modelo de BSA, nos quais a membrana registrou uma recuperação de fluxo de apenas 60%. Além disso, esses resultados indicam uma melhoria no desempenho da membrana ao adicionar 1% de carvão ativado em membranas com teores de polímero de 15% m/m. Tal adição favoreceu o aumento da seletividade da membrana, conferindo-lhe uma capacidade aprimorada de recuperação do fluxo de água pura, revertendo a queda de fluxo ocasionada pela passagem do extrato da casca de abacaxi. Em comparação com a literatura, no trabalho realizado por Hwang et al. (2013) foram encontrados valores semelhantes de recuperação para o ácido húmico adicionando 0,25% em massa de carvão ativado. No entanto, verifica-se que esse benefício vem acompanhado de uma redução de 50% no fluxo de permeado, evidenciando o compromisso existente entre a seletividade e o fluxo em membranas modificadas com carvão ativado.

A condução de experimentos por meio de um planejamento adequado pode proporcionar uma melhor compreensão do compromisso existente entre a seletividade e o fluxo em processos envolvendo membranas. Esta abordagem experimental possibilita a avaliação da interação entre o carvão ativado e a matriz polimérica da membrana, o que pode ocasionar alterações na estrutura porosa e nas propriedades de incrustação da membrana, impactando diretamente na retenção de solutos indesejados e, por conseguinte, no fluxo de permeado. A capacidade de manter um fluxo adequado, em conjunto com a obtenção de uma separação seletiva eficaz,

revela-se como um aspecto essencial para garantir a eficácia e a viabilidade dos processos de purificação e separação.

A membrana M4, com 0,5% de carvão ativado e 16% de polissulfona, apresentou bons resultados quanto a recuperação de bromelina e fluxo. A recuperação de bromelina foi de $(96 \pm 7)\%$, com um fluxo de permeado de $(12 \pm 3) \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, uma perda de atividade de $(20 \pm 10)\%$, e uma recuperação de fluxo de água pura de $(70 \pm 19)\%$, ao filtrar o extrato da casca de abacaxi. Testes de caracterização prévios indicaram que a membrana M4 possui a menor massa molar de corte entre as membranas produzidas, de 10 kDa, e uma alta seletividade para a proteína de interesse acima de 99%, mantendo-se em 96% ao filtrar o extrato da casca.

Ao comparar as membranas M4 e M5, é possível perceber o controle que a inserção de carvão ativado apresenta nas propriedades da membrana produzida e seu efeito no fluxo e seletividade. Ambas as membranas possuem ângulos de contato de 60° e 62° , respectivamente. As recuperações de bromelina, a partir de uma solução padrão, foram de 99% e de 91%. Os fluxos de água pura foram de 45 e de $135 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, respectivamente. Além de uma recuperação de fluxo, após a passagem de uma solução padrão de BSA, ser de 85% e 61% para as membranas M4 e M5. Por fim, as membranas apresentaram uma massa molar de corte de 10 kDa e de 18 kDa, respectivamente.

Embora a membrana M4 virgem apresente um fluxo de água pura menor que a membrana M5, o fluxo de permeado praticamente se iguala ao filtrar o extrato da casca de abacaxi, indicando a possibilidade de obter um fluxo semelhante, ao mesmo tempo que se aumenta a seletividade do processo. Além disso, com 16% de polissulfona e 0,5% de carvão ativado foi possível produzir uma membrana com uma massa molar de corte de 10 kDa, contrastando com a membrana M5 que foi de 18 kDa. Isso mostra que a metodologia foi eficaz em permitir um ajuste fino das propriedades das membranas produzidas. Revelando o potencial de uma gama de aplicações para os materiais desenvolvidos.

Diante do elevado custo de aquisição dos polímeros utilizados na fabricação de membranas, estimado em 1200 US\$/kg para a polissulfona (SIGMA-ALDRICH, 2024), torna-se vantajoso buscar estratégias que visem reduzir a quantidade de polissulfona empregada, ao mesmo tempo em que se alcance uma maior seletividade para a aplicação específica, mesmo com a possível diminuição do fluxo de permeado. Nesse contexto, a adição de 1 a 0,5% m/m de carvão ativado demonstrou-se benéfica para a produção de membranas contendo 15 e 16%

m/m de polissulfona. A obtenção de uma recuperação acima de 91% de bromelina se equipara aos resultados obtidos por Simões et al. (2022), que conseguiram uma recuperação de 93% da bromelina utilizando uma membrana comercial de celulose com uma massa molar de corte de 100 kDa.

Quanto à recuperação do fluxo de água pura, Meng et al. (2021) conseguiram uma recuperação de fluxo de 82% com uma retenção de 94% de BSA, ao adicionar uma mistura de nitreto de carbono grafítico e molibdato de bismuto em membranas de polissulfona e realizar um tratamento com luz visível por 2 horas para remover proteínas fortemente ligadas à superfície da membrana. Em comparação com o resultado da membrana M5, na qual foi adicionado 1% de carvão ativado em massa e realizado um procedimento de limpeza física com fluxo de água, foi possível obter uma recuperação de 95% do fluxo de água pura com uma recuperação de 91% da bromelina.

No que diz respeito à atividade específica, os valores encontrados entre 34 e 57 U.mg⁻¹ estão abaixo dos reportados por Nor et al. (2016) de 73 U.mg⁻¹. Essa diferença pode ser atribuída à espécie de abacaxi utilizada no estudo (*Ananas comosus*) ou às variações no cultivo, solo e clima, que impactam diretamente o metabolismo da fruta, bem como ao grau de maturação do fruto utilizado (SILVESTRE et al., 2012).

5.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O planejamento de experimentos foi realizado com o extrato microfiltrado da casca de abacaxi, variando os fatores proporção de polissulfona e proporção de carvão ativado, em massa, utilizados para a produção das membranas. Os níveis alto e baixo da proporção de polissulfona foram de 17 e 15 % m/m, respectivamente. Os níveis de proporção de carvão ativado foram de 1 e 0 % em massa, respectivamente.

5.5.1 Análise de variância - ANOVA

Neste estudo foi empregado o planejamento fatorial 2^k com ponto central como ferramenta para avaliar simultaneamente os efeitos individuais dos fatores (teor de carvão ativado e polissulfona) e suas interações através da variação dos níveis dos fatores, sobre as respostas de fluxo e recuperação de bromelina, principalmente. Estudos tradicionais envolvendo membranas são conduzidos analisando o efeito de cada variável individualmente (enquanto as demais são mantidas constantes). No entanto, essa abordagem implica em muitos

experimentos e muitas vezes no uso ineficiente dos recursos disponíveis no laboratório. Dessa forma, a realização de planejamentos fatoriais pode ser de grande interesse, já que podem reduzir o número total de experimentos, o que simplifica a análise e otimiza o uso de recursos e tempo de pesquisa. Além disso, essa abordagem estatística apresenta a vantagem de analisar interações entre os fatores de maneira mais abrangente, permitindo uma melhor avaliação do desempenho das membranas e das influências combinadas de diferentes fatores (RAJENDAREN, SAUFI e ZAHARI, 2024; RODRÍGUEZ-SÁEZ et al., 2021).

Em pesquisas envolvendo membranas, as principais variáveis de interesse e fontes de otimização são o fluxo e a seletividade. Em uma revisão da literatura foram encontrados poucos estudos que utilizam o planejamento de experimentos para avaliar os fatores sobre estas principais variáveis de resposta (SOUZA et al., 2020; RAJENDAREN, SAUFI e ZAHARI, 2024; RODRÍGUEZ-SÁEZ et al., 2021; SHAHABADI e REYHANI, 2014). Um dos motivos para isso é que o preparo de membranas em laboratório pelo método de inversão de fases por banho de não-solvente envolve diversas variabilidades que podem impactar na reprodutibilidade e na análise do planejamento fatorial. Variáveis como temperatura, tempo de imersão da solução polimérica no banho de não-solvente e dispersão do carvão ativado na membrana formada são fontes importantes de variabilidade na membrana. Por isso, é importante abordar e controlar essas variáveis, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados e obter materiais com maior reprodutibilidade em termos de propriedades físico-químicas e de desempenho (KAHRS e SCWELLENBACH, 2020; RAHIMPOUR et al., 2024).

Nas Tabelas 5-9 e 5-10 são apresentadas as análises estatísticas, em especial o valor-p e o valor-F, sobre as respostas recuperação de bromelina e fluxo.

Tabela 5-9: Análise de variância sobre a resposta recuperação de bromelina.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	164,007	41,002	1,37	0,464
Linear	2	44,179	22,090	0,74	0,576
PSF	1	2,512	2,512	0,08	0,799
CA	1	41,667	41,667	1,39	0,360
Interações de 2 fatores	1	79,656	79,656	2,66	0,245
PSF*CA	1	79,656	79,656	2,66	0,245
Curvatura	1	40,172	40,172	1,34	0,367
Erro	2	59,960	29,980		
Total	6	223,967			

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5-10: Análise de variância sobre a resposta fluxo de permeado.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	3	230,565	76,855	2,75	0,214
Linear	2	54,340	27,170	0,97	0,472
PSF	1	53,949	53,949	1,93	0,259
CA	1	0,391	0,391	0,01	0,913
Interações de 2 fatores	1	176,226	176,226	6,31	0,087
PSF*CA	1	176,226	176,226	6,31	0,087
Erro	3	83,733	27,911		
Curvatura	1	48,291	48,291	2,73	0,241
Erro Puro	2	35,443	17,721		
Total	6	314,299			

Fonte: Elaboração própria.

Pelo valor F, observa-se que o efeito de interação entre os fatores teor de polissulfona e teor de carvão ativado são mais significativos sobre as respostas fluxo e recuperação de bromelina. Por outro lado, com um nível de significância de 0,05, percebe-se que o valor-p para todas as membranas apresenta valores de $p \geq 0,05$. O valor-p mede a evidência contra a hipótese nula, ou seja, se o modelo de regressão explica a variação sobre determinada resposta, caso essa estatística seja maior do que o nível de significância o modelo não é representativo. Isso não necessariamente aponta que a abordagem adotada neste trabalho seja falha, mas que não foi possível encontrar evidência estatisticamente robustas que apoiem a hipótese nula (ALBERTON, 2010).

Este estudo apresenta limitações que podem apontar potenciais fontes de variabilidade, como a variabilidade e a complexidade de reprodutibilidade das membranas produzidas por inversão de fases em laboratório. Diversos fatores podem ter contribuído para tais resultados, incluindo limitações metodológicas e a influência de fatores externos não controlados durante a realização do experimento. Estratégias para aprimorar o poder estatístico da análise em trabalhos futuros podem ser adotadas, como o aumento do tamanho da amostra e a inclusão de replicatas, considerando que a ausência de replicatas pode comprometer a robustez dos resultados e a validade estatística das conclusões. Ressalta-se a importância de utilizar mais de 2 níveis para cada fator, a fim de abordar os efeitos de curvatura no ponto central e facilitar a análise de curvaturas e efeitos não lineares (ALBERTON, 2010).

Em suma, o ponto central em um experimento fatorial é comumente utilizado para avaliar a variabilidade dos fatores e estimar erros experimentais. A não reprodutibilidade das membranas produzidas pode ser verificada na Tabela 5-8 da seção anterior, na qual foram realizadas triplicatas utilizando três membranas do mesmo tipo (M4) no ponto central. O erro

associado a essas medidas sugere a possibilidade da não representatividade do modelo. Portanto, uma estratégia para aprimorar a metodologia deste estudo seria adotar um experimento fatorial completo com um maior número de níveis, a fim de considerar o efeito da curvatura e ajustar um modelo estatisticamente representativo, bem como realizar triplicatas para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos.

Outro aspecto relevante a ser destacado é o comportamento dinâmico das membranas em processos de separação. Propriedades como fluxo, permeabilidade e a morfologia das membranas podem sofrer alterações ao longo de cada ensaio, devido a questões como incrustação ou polarização de concentração (WANG et al., 2015; LEE et al., 2012). Essas variações ilustram o caráter desafiador da aplicação de experimentos fatoriais em processos envolvendo membranas.

Por outro lado, a adoção de experimentos fatoriais é benéfica como uma ferramenta para lidar com a complexidade do comportamento dinâmico das membranas. Isso porque, apesar dos desafios mencionados, o método fatorial permanece como uma abordagem pertinente em estudos futuros relacionados a processos de separação com membranas. Esta metodologia possibilita a avaliação de um conjunto diversificado de condições experimentais em um número relativamente reduzido de ensaios, o que pode ampliar a compreensão dos efeitos dos fatores investigados e facilitar a identificação de condições ótimas.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, foi proposta uma metodologia para preparar membranas de ultrafiltração com matriz mista, adicionando carvão ativado em sua estrutura com o intuito de produzir membranas com fluxo aprimorado e alta seletividade para a bromelina. O carvão ativado foi derivado da pirólise com CO₂ do resíduo sólido da casca de abacaxi, do qual, ainda, foi extraído o extrato contendo a bromelina, o soluto de interesse. As principais conclusões obtidas a partir dos resultados deste estudo foram:

- A ativação física com CO₂ foi eficaz para aumentar a microporosidade e a área superficial específica do carvão ativado produzido, tendo um diâmetro de poro de 1,43 nm e uma área de 220 m².g⁻¹.
- Análises de DLS e imagens MEV sugerem que o carvão ativado produzido tende a formar aglomerados, possivelmente devido ao aumento da energia superficial das partículas resultante do processo de moagem em moinho de bolas.
- Os espectros de FTIR das membranas preparadas demonstram uma similaridade entre si, indicando que a estrutura química da matriz polimérica permaneceu inalterada com a adição de carvão ativado, sem evidências de interações entre a PSF e o carvão ativado.
- A presença de PVP durante o preparo das membranas aumenta a viscosidade do banho de não-solvente, impactando a cinética de formação da membrana, enquanto o carvão ativado tende a migrar para a superfície da membrana, resultando em uma redução do ângulo de contato.
- O aumento da concentração de polissulfona na solução polimérica resulta em membranas mais hidrofóbicas.
- A inclusão de carvão ativado resultou em um aumento no fluxo e permeabilidade das membranas, devido ao incremento em sua porosidade.
- A adição de 1% de carvão ativado levou a um aumento da massa molar de corte das membranas estudadas, passando de faixas inferiores a 10 kDa para acima de 18 kDa.
- Quanto ao estudo de resistência ao transporte de massa, o baixo fluxo de BSA através das membranas, em comparação com o fluxo de água pura antes da presença do soluto, indica a tendência à incrustação de todas as membranas produzidas. No entanto, após a limpeza das membranas, houve a recuperação do fluxo de água pura, com exceção da membrana M2, sugerindo que as demais membranas puderam ter suas resistências ao transporte de massa reduzidas após a limpeza física.

- A comparação entre as membranas M2 e M3 revelou que a adição de carvão ativado resultou em um aumento do fluxo de permeado para a solução de BSA, melhorou a recuperação do fluxo. Isso indica que o carvão ativado presente na estrutura da membrana tende a reduzir a interação entre a molécula de proteína e a superfície da membrana.
- Nos ensaios realizados, nos quais o extrato da casca de abacaxi foi permeado através das membranas, observou-se que as membranas demonstraram alta seletividade para a bromelina, com recuperações superiores a 89%. Além disso, a recuperação do fluxo de água pura foi superior a 70% para todas as membranas produzidas. Esses resultados indicam que as membranas foram eficazes na retenção da bromelina, soluto de interesse, enquanto mantinham um fluxo de permeado adequado, evidenciando sua capacidade de separação seletiva no processo de ultrafiltração.
- Para a membrana M5, observou-se uma recuperação da enzima bromelina superior a 91%, acompanhada por uma perda de atividade de 15,52% e uma recuperação do fluxo hidráulico de 95%.
- A adição de 1% de carvão ativado em membranas com um teor de polímero de 15% m/m melhorou a seletividade e a recuperação da membrana durante o processo de ultrafiltração do extrato de abacaxi.
- A membrana M4, com 16% de polissulfona e 0,5% de carvão ativado, apresentou resultados comparáveis com a membrana M5 em termos de recuperação de bromelina e fluxo. A recuperação de bromelina foi de $(96 \pm 7)\%$, com um fluxo de permeado de $(12 \pm 3) \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e uma perda de atividade de $(20 \pm 10)\%$. Além disso, a recuperação do fluxo de água pura foi de $(70 \pm 19)\%$ após filtrar o extrato da casca de abacaxi.
- Testes de caracterização indicaram que a membrana M4 possui a menor massa molar de corte entre as membranas produzidas, de 10 kDa, e uma alta seletividade para a bromelina acima de 99%, mantendo-se em 96% ao filtrar o extrato da casca de abacaxi.
- Ao comparar as membranas M4 e M5 quanto ao fluxo e seletividade, sugere-se que a membrana M4 pode oferecer um desempenho semelhante à M5, enquanto aumenta a seletividade do processo.
- A metodologia foi eficaz em permitir um ajuste fino das propriedades das membranas produzidas. Revelando um potencial de uma gama de aplicações para os materiais desenvolvidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, D. C. A., DE FIGUEIREDO, K. C. S. Bromelain separation and purification processes from pineapple extract. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 2, p. 1029–1039, 2019.
- ABREU, Danielly Cristina Alves. **Desenvolvimento de membranas de afinidade para a separação de bromelina**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia – UFMG, Belo Horizonte – MG, 2019.
- ALBERTON, André Luís. Estimação de parâmetros e planejamento de experimentos: estudo de incertezas e funções de informação. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- AL-MAHBASHI, N. M. Y., KUTTY, S. R. M., JAGABA, A. H., RATHNAYAKE, U., HAGAR, H. S., AL-DHAWI, B. N. S., AL-SHAWESH, G. A. M. Optimization and characterization of paddy stalks-based activated carbon by physical activation: Box-Behnken design approach. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 38, p. 101-155, 2024.
- ALMANASSRA, I. W., JABER, L., BACKER, S. N., CHATLA, A., KOCHKODAN, V., AL-ANSARI, T., SHANABLEH, A., ATIEH, M. A. Oxidized carbide-derived carbon as a novel filler for improved antifouling characteristics and permeate flux of hybrid polyethersulfone ultrafiltration membranes. **Chemosphere**, v. 313, 2023.
- ALMEIDA, I. L., NOGUEIRA, B. G., FIGUEIREDO, K. C. S. Recuperação de bromelina de resíduos do abacaxi (*Ananas Comosus*) por meio de processos com membranas. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais (GESTA)**, v. 11, p. 162-171, 2023.
- AL-NAJAR, B., PETERS, C. D., ALBUFLASA, H., HANKINS, N. P. Pressure and osmotically driven membrane processes: A review of the benefits and production of nano-enhanced membranes for desalination. **Desalination**, v. 479, p. 114-323, 2020.
- AL-NAJAR, B., PETERS, C. D., ALBUFLASA, H., HANKINS, N. P. Pressure and osmotically driven membrane processes: A review of the benefits and production of nano-enhanced membranes for desalination. **Desalination**, v. 479, 2020.
- ARSHAD, Z. I. M., AMID, A., YUSOF, F. JASWIR, I., AHMAD, K., LOKE, S. P. Bromelain: An overview of industrial application and purification strategies. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Springer Verlag, 2014.
- AWASTHI, M. K., AZELEE, N. I. W., RAMLI, A. N. M., RASHID, S. A., MANAS, N. H. A., DAILIN, D. J., ILLIAS, R. M., RAJAGOPAL, R., CHANG, S. W., ZHANG, Z., RAVINDRAN, B. Microbial biotechnology approaches for conversion of pineapple waste in to emerging source of healthy food for sustainable environment. **International Journal of Food Microbiology**, v. 373, 2022.
- BABU, K. S.; AMAMCHARLA, J. K. Effect of bulk nanobubbles on ultrafiltration membrane performance: Physiochemical, rheological, and microstructural properties of the resulting skim milk concentrate dispersions. **Journal of Food Engineering**, v. 337, 2023.
- BAKER, R. W. Membrane technology and applications. [s.l.] J. Wiley, 2004.

BJÖRKMAN, E., STRÖMBERG, B. Release of Chlorine from Biomass at Pyrolysis and Gasification Conditions. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 1026-1032, 1997.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976.

BUTT, Hans-Jürgen, GRAF, Karlheinz, KAPPL, Michael, 2003, Physics and Chemistry of Interfaces. Wiley-VCH Verlag & Co., 2003.

CHAKRABORTY, A. J., MITRA, S., TALLEI, T. E., TAREQ, A. M., NAINU, F., CICIA, D., DHAMA, K., EMRAN, T. B., SIMAL-GANDARA, J., CAPASSO, R. Bromelain a potential bioactive compound: a comprehensive overview from a pharmacological perspective. *Life*, v. 11, n. 317, 2021.

COELHO, R. L., BARBOSA, T. A., REZENDE, D. B., FIGUEIREDO, K. C. S. CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANA DE MATRIZ MISTA PARA APLICAÇÃO EM SEPARAÇÃO DE BUTANOL DE RESÍDUOS DE ABACAXI. In: V Workshop de Tecnologias Limpas e III Jornada de Tecnologias Limpas, 2022, Salvador. Anais do V Workshop de Tecnologias Limpas e III Jornada de Tecnologias Limpas, 2022.

COLLETTI, A., LI, S., MARENGO, M., ADINOLFI, S., CRAVOTTO, G. Recent advances and insights into bromelain processing, pharmacokinetics and therapeutic uses. **Applied Sciences**, v. 11, 2021.

COLOMBA, A.; BERRUTI, F.; BRIENS, C. Model for the physical activation of biochar to activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 168, 2022.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. Biomassa para energia. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008.

DATTABANIK, S., BANIK, I., SASMAL, H., RANA, K., DAS, S., SHARKAR, D. Application of turbulence promoter in protein recovery from food wastewater by dynamic shear enhanced ultrafiltration. **Journal of Water Process Engineering**, v. 48, 2022.

DEVAKATE, R. V., PATIL, V. V., WAJE, S. S., THORAT, B. N. Purification and drying of bromelain. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 3, p. 259-264, 2009.

DIBELLA, G., DI TRAPANI, D. A brief review on the resistance-in-series model in membrane bioreactors (MBRs). **Membranes**, v. 9, n. 24, 2019.

DUBOIS, M., GILLES, K. A., HAMILTON, J. K., REBERS, P. A., SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

EMBRAPA. Abacaxi. Disponível em <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/abacaxi>>. Acesso em dezembro de 2022.

GABRIEL, Isabel Alves Pimenta. **Cinética da gaseificação com CO₂ de resíduos sólidos da indústria alimentícia**. 2022. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – Centro de Energias Alternativas e Renováveis, João Pessoa-PB, 2022.

GAMARRA, F. M. C., SANTANA, J. C. C., LLANOS, S. A. V., PÉREZ, J. A. H., FLAUSINO, F. R., QUISPE, A. P. B., MENDOZA, P. C., VANALLE, R. M., CARREÑO-FARFAN, C.,

BERSSANETI, F. T., SOUZA, R. R., TAMBOURGI, E. B. High Retention and Purification of Bromelain Enzyme (*Ananas comosus* L. Merrill) from Pineapple Juice Using Plain and Hollow Polymeric Membranes Techniques. **Polymers**, v. 14, n. 2, 2022.

GONÇALVES, Bruno José Arcanjo. Preparo e caracterização de membranas de matriz mista de polidimetilsiloxano com carvão ativado para separação de acetona, butanol e etanol de soluções aquosas por pervaporação. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA R. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda; 2006.

HARRACH, T., ECKERT, K., SCHULZE-FORSTER, K., NUCK, R., GRUNOW, D., MAURER, H. R. Isolation and Partial Characterization of Basic Proteinases from Stem Bromelain. **Journal of Protein Chemistry**, v. 14, n. 1, 1995.

HE, Y. et al. Ultrafiltration membrane fouling control by two-stage coagulant dosing with moderate pH adjustment. **Desalination**, v. 537, 1 set. 2022.

HEBBAR, U. H., SUMANA, B., HEMAVATHI, A. B., RAGHAVARAO, K. S. M. S. Separation and Purification of Bromelain by Reverse Micellar Extraction Coupled Ultrafiltration and Comparative Studies with Other Methods. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 3, p. 1010–1018, 2012.

HEBBAR, U. H., SUMANA, B., RAGHAVARAO, K. S. M. S. Use of reverse micellar systems for the extraction and purification of bromelain from pineapple wastes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4896-4902, 2008.

HEIDARINEJAD, Z., DEHGHANI, M. H., HEIDARI, M., JAVEDAN, G., ALI, I., SILLANPÄÄ. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, Springer, 2020.

HOFFMANN, E., STROOBANT, V. Mass Spectrometry: Principles and Applications. Wiley. 2007.

HOSSEINI, S. M., AMINI, S. H., KHODABAKHSHI, A. R., BAGHERIPOUR, E., VAN DE BRUGGEN, B. Activated carbon nanoparticles entrapped mixed matrix polyethersulfone based nanofiltration membrane for sulfate and copper removal from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 82, p. 169-178, 2018.

HWANG, L., CHEN, J., WEY, M. The properties and filtration efficiency of activated carbon polymer composite membranes for the removal of humic acid. **Desalination**, v. 313, p. 166-175, 2013.

KAHRS, C., SCHWELLENBACH, J. Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: a comparative study. **Polymer**, v. 186, p. 122071, 2020.

KALLEM, P., OUDA, M., BHARATH, G., HASAN, S. W., BANAT, F. Enhanced water permeability and fouling resistance properties of ultrafiltration membranes incorporated with hydroxyapatite decorated orange-peel-derived activated carbon nanocomposites. **Chemosphere**, v. 286, 2022.

- KHAN, A., SHERAZI, T. A., KHAN, Y., LI, S., NAQVI, S. A. R., CUI, Z. Fabrication and characterization of polysulfone/modified nanocarbon black composite antifouling ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 554, p. 71-82, 2018.
- LAU, W., EMADZADEH, D., SHAHRIN, S., GOH, P. S., ISMAIL, A. F. Ultrafiltration Membranes Incorporated with Carbon-Based Nanomaterials for Antifouling Improvement and Heavy Metal Removal. Em: Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications. Elsevier, p. 217-232, 2018.
- LEE, J., CHAE, H., WON, Y. J., LEE, K., LEE, C., LEE, H. H., KIM, I., LEE, J. Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 448, p. 223-230, 2013.
- LEE, J., CHOI, B., AHN, K., MAENG, S. K., SONG, K. Characteristics of flux and gel layer on microfilter and non-woven fabric filter surface based anoxic-aerobic MBRs. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 35, n. 8, p. 1389-1398, 2012.
- LEMOES, H. G., RAGIO, R. A. CONCEIÇÃO, A. C. S., VENANCIO, E. C., MIERZWA, J. C., SUBTIL, E. L. Assessment of mixed matrix membranes (MMMs) incorporated with graphene oxide (GO) for co-treatment of wastewater and landfill leachate (LFL) in a membrane bioreactor (MBR). **Chemical Engineering Journal**, v. 425, 2021.
- LEO, C. P., LEE, W. P. C., AHMAD, A. L., MOHAMMAD, A. W. Polysulfone membranes blended with ZnO nanoparticles for reducing fouling by oleic acid. **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 51-56, 2012.
- LI, K., ZHANG, D., NIU, X., LIU, M., TANG, Z., ZHONG, Y., YU, X., ZHU Y. CO₂ adsorption mechanisms on activated nano-sized biocarbons: Investigation through in situ DRIFTS, quase in situ XPS and XRD. **Separation and Purification Technology**, v. 315, 2023.
- LOPES, F. L. G., SBRUZZI, D., BARROS, K. V. G., FERREIRA, J. F., SANTANA, J. C. C., SOUZA, R. R. D., TAMBOURGI, E. B. Viability in the production of a drug extracted from Ananas comosus by a flat membrane system. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 55, n. 3, p. 465-470, 2012.
- MATAGNE, A., BOLLE, L., MAHYAOUI, R. E., BAEYENS-VOLANT, D., AZARKAN, M. The proteolytic system of pineapple stems revisited: Purification and characterization of multiple catalytically active forms. **Phytochemistry**, v. 138, p. 29-51, 2017.
- MENG, M., LI, B., ZHU, Y., YAN, Y., FENG, Y. A novel mixed matrix polysulfone membrane for enhanced ultrafiltration and photocatalytic self-cleaning performance. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 599, p. 178-189, 2021.
- MUKHERJEE, R., DE, S. Novel carbon-nanoparticle polysulfone hollow fiber mixed matrix ultrafiltration membrane: Adsorptive removal of benzene, phenol and toluene from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 229-240, 2016.
- MULDER, M. Basic principles of membrane technology. [s. l.] Kluwer Academic Publishers. Londres, 1996.
- MUQEET, M., GADHI, T. A., MAHAR, R. B., BONELLI, B. Advanced nanomaterials for ultrafiltration membranes application. Em: Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants. Elsevier, p. 145-160, 2020.

NEVES, D., THUNMAN, H., MATOS, M. A. A, TARELHO, L., GOMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 5, p. 611–630, 2011.

NOR, M. Z. M. et al. Performance of a two-stage membrane system for bromelain separation from pineapple waste mixture as impacted by enzymatic pretreatment and diafiltration. **Food Technology and Biotechnology**, v. 56, n. 2, p. 218–227, 1 abr. 2018.

NOR, M. Z. M., RAMCHANDRAN, L., DUKE, M., VASILJEVIC, T. Characteristic properties of crude pineapple waste extract for bromelain purification by membrane processing. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 11, p. 7103–7112, 2015.

NOR, M. Z. M., RAMCHANDRAN, L., DUKE, M., VASILJEVIC, T. Separation of bromelain from crude pineapple waste mixture by a two-stage ceramic ultrafiltration process. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 142–150, 2016.

NOVAES, L. C. L., EBINUMA, V. C. S., MAZZOLA, P. G., JUNIOR, A. P. Polymer-based alternative method to extract bromelain from pineapple peel waste. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 60, p. 527–535, 2013.

NOVAES, L. C. L., JOZALA, A. F., LOPES, A. M., SANTOS-EBINUMA, V. C., MAZZOLA P. G., JUNIOR, A. P. Stability, purification, and applications of bromelain: A review. **Biotechnology Progress**, v. 32, n. 1, p. 5–13, 2016.

ONU - Organização das Nações Unidas. Como as Nações Unidas apoiam os objetivos de desenvolvimento sustentável no Brasil. Disponível em <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em 16 de abril de 2024.

OTA, S., MUTA, E., KATAHIRA, Y., OKAMOTO, Y. Reinvestigation of Fractionation and Some Properties of the Proteolytically Active Components of Stem and Fruit Bromelains. **The Journal of Biochemistry**, v. 98, n. 1, p. 219–228, 1985.

PALLARÉS, J., GONZÁLEZ-CENCERRADO, A., ARAUZO, I. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. **Biomass and Bioenergy**, v. 115, p. 64–73, 2018.

PARVEEN, K., RAFIQUE, U., AKHTAR, M. J. Fabrication of polysulfone mixed matrix membrane for wastewater treatment. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 20, p. 757–774, 2022.

PEINEMANN, K. V., NUNES, S. P., GIORNO, L. Membranes for food applications. Wiley. 2010.

POLYSULFONE. Sigma-Aldrich, 2024. Disponível em <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/428302>

RAHIMPOUR, A., KEBRIA, M. S., FIROUZJAEI, M. D., MOZAFARI, M., ELLIOT, M., SADRZADEH, M. Nonsolvent-induced phase separation. In : TAVAJOHI, N., KHAYET, M. Polymeric Membrane Formation by Phase Inversion. Elsevier, p. 1–36, 2024.

RAJENDAREN, V., SAUFI, S. M., ZAHARI, M. A. K. M. The use of factorial design for levulinic acid extraction via hollow fiber supported liquid membrane. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 101, p. 101–122, 2024.

RANZ, J. P., GIL, A., CORTÉS, C., ARAUZO, I. Modeling of the Evolution of the porous structure during a physical activation process for the production of activated biocarbon : A novel low conversion approach. **Renewable Energy**, v. 224, p. 120-170, 2024.

RODA, A., FAVERI, D. M., GIACOSA, S., DORDONI, R., LAMBRI, M. Effect of pre-treatments on the saccharification of pineapple waste as a potential source for vinegar production. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 4477–4484, 2016.

RODRÍGUES-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M., GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15-23, 1995.

RODRÍGUEZ-SÁEZ, L., LANDABURU-AGUIRRE, J., MOLINA, S., GARCÍA-PAYO, M. C. Study of surface modification of recycled ultrafiltration membranes using statistical design of experiments. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, p. 100978, 2021.

RODRÍGUEZ-SÁEZ, L., LANDABURU-AGUIRRE, J., MOLINA, S., GARCÍA-PAYO, M. C. Study of surface modification of recycled ultrafiltration membranes using statistical design of experiments. **Surfaces and Interfaces**, v. 23, p. 100978, 2021.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SALEH T. A. e GUPTA, V. K. Nanomaterial and Polymer Membranes: Syntesis, Characterization, and Applications. Elsevier, 1ª Edição, Fevereiro de 2016.

SEGUÍ, L., MAUPOEY, P. F. An integrated approach for pineapple waste valorisation. Bioethanol production and bromelain extraction from pineapple residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1224–1231, 2018.

SHAHABADI, S. M. S., REYHANI, A. Optimization of operating conditions in ultrafiltration process for produced water treatment via the full factorial design methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 50-61, 2014.

SHAHABADI, S. M. S., REYHANI, A. Optimization of operating conditions in ultrafiltration process for produced water treatment via the full factorial design methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 50-61, 2014.

SHARMA, G., VIMAL, A. Bromelain: Na enzyme expanding its Horizon from food to Pharmaceutical industry. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, v. 24, p. 1715-1726, 2023.

SHERUGAR, P. RAO, S., KIGGA, M., GEORGE, S. D., ARTHI, M., DÉON, S., PADAKI, M. Insights into the mechanically resilient, well-balanced polymeric membranes by incorporating *Rhizophora mucronata* derived activated carbon for sustainable wastewater decontamination. **Chemosphere**, v. 306, 2022.

SILVA, Rafael Isidoro. Incorporação de óxido de grafeno em membranas compostas de poliamida visando a melhoria de desempenho em sistemas de osmose inversa. 2021, 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SILVESTRE, M. P. C., CARREIRA, R. L., SILVA, M. R., CORGOSINHO, F. C., MONTEIRO, M. R. P., MORAIS, H. A. Effect of pH and temperature on the activity of enzymatic extracts from pineapple peel. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 1824-1831, 2012.

SIMÕES, A. L. A., GRIPP, D. S., MAIA, G. L., JÚNIOR, J. G. E. G., RODRIGUES, M. A., CHAVES, P. M., SANTOS, T. E., FIGUEIREDO, K. C. S. Bromelain recovery from pineapple subproducts by ultrafiltration and aqueous biphasic systems: processes comparison and integration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 1, p. 175–181, 2022.

SOUZA, D. I., GIACOBBO, A., FERNANDES, E. S., RODRIGUES, M. A. S., PINHO, M. N., BERNARDES, A. M. Experimental design as a tool for optimizing and predicting the nanofiltration performance by treating antibiotic-containing wastewater. **Membranes**, v. 10, 2020.

TERA AMBIENTAL. Como a gestão de resíduos colabora com o cumprimento dos ODS da ONU. 2021. Disponível em <https://www.teraambiental.com.br/blog-da-tera-ambiental/como-a-gestao-de-residuos-colabora-com-o-cumprimento-dos-ods-da-onu>. Acesso em 16 de abril de 2024.

USHIMA, A. H., FRANÇA, G. P. Emissão de compostos clorados na combustão, gaseificação e pirólise de palha de cana-de-açúcar. **Revista IPT – Tecnologia e Inovação**, v. 2, n. 8, 2018.

VASILJEVIC, T. Pineapple. Em: Valorization of Fruit Processing By-products. [s.l.] Elsevier, p. 203–225, 2020.

WANG, C., CHEN, W., HU, Q., JI, M., GAO, X. Dynamic fouling behavior and cake layer structure changes in nonwoven membrane bioreactor for bath wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 462-469, 2015.

WANG, Z. YU, H., XIA, J., ZHANG, F. LI, F., XIA, Y., LI, Y. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 299, p. 50-54, 2012.

YOW, A. G., BOSTAN, H., YOUNG, R., VALACCHI, G., GILLITT, N., PERKINS-VEAZIE, P., XIANG, Q. LORIZZO. Identification of bromelain subfamily proteases encoded in the pineapple genome. **Scientific Reports**, v. 13, n. 11605, 2023.

ZHANG, J., NGUYEN, M. N., LI, Y., YANG, C., SCHÄFER, A. I. Steroid hormone micropollutant removal from water with activated carbon fiber-ultrafiltration composite membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 122020, 2020.

ZHAO, X., HUANG, C., ZHANG, S., WANG, C. Cellulose acetate/activated carbon composite membrane with effective dye adsorption performance. **Journal of Macromolecular Science**, v. 58, n. 12, p. 909-920, 2019.

ZHU, M., LI, D., SUN, X., GAO, C. Antifouling polysulfone membranes with an amphiphilic triblock additive. **Materials Chemistry and Physics**, v. 285, p.126108, 2022.