



AVALIAÇÃO DE MEMBRANA MODIFICADA NA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Jumara Silva de Sousa¹, Nicole Novelli do Nascimento², Carolina Moser Paraíso³, Samara Silva de Sousa⁴, Rosângela Bergamasco⁵, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira⁶

¹Doutoranda do curso de Pós-graduação de Engenharia Química, Campus Maringá-PR, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Bolsista Capes – UEM. pg55425@uem.br

²Doutora. Pesquisadora da School of Animal Science and Food Engineering (FZEA), Campus Pirassununga, Universidade de São Paulo – USP. nicolenovelli002@gmail.com

³Doutora. Pesquisadora do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Ambiental – PBA, Campus Maringá-PR, Universidade Estadual de Maringá - UEM. carolina.moser@hotmail.com

⁴Bacharela do curso de Nutrição, Faculdade Estácio de Macapá, Campus Macapá-AP. samara01.10.ss@gmail.com

⁵Doutora, Departamento de Engenharia Química, Campus Maringá-PR, Estadual de Maringá - UEM. Pesquisadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PEQ. rbergamasco@uem.br

⁶Orientadora, Doutora, Departamento de Engenharia de Alimentos, UEM. Pesquisadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PEQ. amsvieira@uem.br

RESUMO

A produção de sucos de frutas gera grandes quantidades de subprodutos ricos em substâncias antioxidantes, capazes de reduzir o risco de doenças. Um exemplo disso são os subprodutos cítricos, que possuem altos níveis de compostos fenólicos e flavonoides. O processo de separação por membranas é uma técnica que emprega temperatura branda, o que as torna interessante para a concentração e purificação de compostos bioativos. Entretanto, a incrustação é um fator limitante. Diante disso, este estudo tem como objetivo empregar a utilização de membranas comerciais modificadas com óxido de grafeno e nanopartículas de óxido de cobre a fim de concentrar compostos bioativos. Neste estudo, a superfície da membrana foi modificada através do método assistido por pressão e os ensaios de fluxo e incrustação foram utilizados para avaliar o desempenho da membrana. Foram também realizados inicialmente a análise físico-química do extrato e do permeado quanto ao teor de fenólicos totais. Os resultados demonstram que a modificação da superfície da membrana tem influência na permeabilidade da água e do fluxo do extrato. Os dados experimentais apontam um declínio acentuado nos primeiros 10 min de filtração e um fluxo inicial de extrato de $2,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para as membranas modificadas com $\text{OG}_{1.0} + \text{CuO}_{1.0}$. A análise dos compostos fenólicos evidenciam que a membrana modificada é capaz de concentrar compostos bioativos com capacidade antioxidante.

PALAVRAS-CHAVE: nanopartículas; óxido de cobre; óxido de grafeno; resíduo.

1 INTRODUÇÃO

Resíduos agroalimentares são subprodutos provenientes do processamento e comercialização de matérias primas agrícolas que frequentemente são descartados (NIGLIO et al., 2024). A comercialização de laranja representa 50% da produção global de frutas cítricas, concentrando-se principalmente na produção de suco, o que gera cerca de 8 a 20 milhões de toneladas de resíduos de laranja a cada ano (KALOMPATSIOS et al., 2022) e resulta no aumento de resíduos.

Uma alternativa para contornar esse problema é o reaproveitamento desses resíduos agrícolas, uma vez que podem ser fontes de compostos bioativos, como compostos fenólicos (ácido fenólico, carotenoides, flavonoides), proteínas bioativas (isolado de peptídeo, aminoácido), ácidos graxos, fibras, entre outros, os quais podem ser extraídos por meio de diferentes tecnologias. (BERK et al., 2020; PATRA et al., 2022).

O processo de separação por membranas (PSM) é uma tecnologia utilizada por uma variedade de indústrias em razão de sua natureza multidisciplinar, por ser uma tecnologia limpa, de baixo consumo de energia e que pode substituir os processos convencionais (TAI



et al., 2025). O PSM consiste na separação, sob forças motrizes, as quais permitem a permeação de moléculas de soluto por meio de uma membrana permeável ou semipermeável. Dois parâmetros são preponderantes para determinar a eficiência de uma membrana, a permeabilidade e a seletividade (CHENG et al., 2023).

Na concentração e recuperação de compostos bioativos provenientes de extratos de frutas, o processo de separação por membrana é uma técnica eficiente visto que é capaz de preservar as características nutricionais dos alimentos, além de operar em temperaturas brandas utilizando um menor consumo de energia (MADRONA et al., 2019). Entretanto, durante o processo de separação, as membranas tendem a sofrer o processo de incrustação durante o tempo.

Nesse sentido, a modificação da superfície das membranas tornou-se uma alternativa para diminuir ou eliminar esse mecanismo. Em vista disso, este estudo tem como objetivo modificar a superfície de membranas de microfiltração de polietersulfona com nanopartículas de óxido de cobre e óxido de grafeno, aplicá-las para a concentração de compostos bioativos e avaliar sua eficiência quanto ao fluxo de permeado e porcentagem de incrustação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Departamento de Engenharia Química (DEQ) no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da Universidade Estadual de Maringá.

Os resíduos de laranja foram disponibilizados por uma indústria de sucos de Maringá e, em seguida, submetidos a secagem em estufa com circulação de ar (Sterilifer-Digital time) a 50 °C por 72 h, trituradas e padronizadas utilizando peneiras de 48 mesh.

Para sintetizar o óxido de grafeno (GO) foram utilizado o pó de grafite (Sigma Aldrich), persulfato de sódio ($K_2S_2O_8$, Sigma Aldrich, 99,5 %), permanganato de potássio ($KMnO_4$, Sigma Aldrich, 99,0 %), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98 %), ácido clorídrico (HCl, Merck, 37 %) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , Sigma Aldrich, 30 % em peso em H_2O). Nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) foram obtidas utilizando Nitrato de Cobre II Trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, Dinâmica, 98 %) e ácido tânico P.A. ($C_{76}H_{52}O_{46}$, Synth). Membrana de microfiltração de Polietersulfona (PES) comerciais foram adquiridas da Satorius (Goettingen, Baixa Saxônia, Alemanha) de diâmetro 47 mm, tamanho médio de poro de 0,20 μm e espessura de 165 μm , foram usadas como suporte para as modificações. Folin-cioaltea (Dinâmica) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 , Sigma Aldrich, 99,5 %) foram utilizados para análises físico-químicas.

2.1 Síntese verde de nanopartículas de óxido de cobre (CuO)

A síntese verde das nanopartículas foram realizadas utilizando o extrato de ácido tânico e soluções de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ a 0,05 M, de acordo com a metodologia definida por Vidovix et al. (2019), com modificações.

O extrato foi obtido através da imersão de 5 g ácido tânico em 100 mL de água deionizada. A solução de 0,05 M de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, previamente preparada, foi adicionada ao extrato a uma proporção de 1:2 (v/v) para a síntese verde. Em seguida, foi transferida para os reatores e submetidos a agitação constante de 150 rpm por 24 h a 25 °C em incubadora com agitação orbital (Tecnal, modelo TE-4200). Posteriormente, o material foi submetido a secagem em estufa com circulação de ar (Sterilifer-Digital time) a 100 °C por 24 h.

2.2 Preparo do extrato



A extração foi realizada em banho ultrassônico utilizando água deionizada, a uma concentração de 30 g/L. A solução foi mantida em aquecimento à 65 °C. Após a extração, o líquido foi centrifugado a 4000 rpm por 40 min para remover os sólidos insolúveis e, então, mantidos sob refrigeração para uso posterior.

2.3 Solução modificadora

O óxido de grafeno (OG) foram preparadas usando o método de Hummer modificado. Um espectrofotômetro UV-Vis em um comprimento de onda de 600 nm foi utilizado para determinar a concentração do sobrenadante. Para tornar a solução de OG carregada negativamente, o pH da solução foi ajustado para 10 com a adição de NaOH 0,1 M. As nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) sintetizadas foram adicionadas a solução de OG e a solução homogeneizada sob agitação e em seguida utilizadas na etapa de modificação da membrana.

2.4 Modificação superficial da membrana

As membranas comerciais de microfiltração PES foram modificadas e testadas em módulo de aço inoxidável conectado a um sistema de ar pressurizado.

A modificação da superfície da membrana foi conduzida através do método assistido por pressão conforme descrito por Paixão et al. (2021). Inicialmente, a membranas de polietersulfona foi adicionada no módulo de membrana com área de filtração efetiva de 11,34 cm² e uma solução de 10 mL de H₂SO₄ a 10% (v/v) foi filtrada para aumentar a hidrofiliabilidade da membrana a atenuar a incrustação. Em seguida 10 mL de solução aquosa com 12,4 mg de PEI foi filtrada. E, por fim, OG e CuONPs foram permeados em um volume fixo de 30 mL a pH 10, conforme realizado por Neto et al. (2024).

As membranas foram modificadas com 1 mg de OG e CuONPs e os parâmetros relacionados à fluxo, incrustação e concentração de compostos fenólicos foram avaliados.

2.5 Ensaio para concentração de compostos fenólicos

Todas as filtrações das membranas modificadas foram realizadas a temperatura ambiente. Inicialmente, as membranas modificadas foram compactadas por 30 min com água deionizada sob pressão de 1 bar. Em seguida, foram realizados ensaios de permeabilidade hidráulica da membrana modificada pelo fluxo de água sob diferentes pressões (1, 2 e 3 bar). O fluxo inicial da água (J₀) através da membrana foi avaliado sob pressão de 3 bar por 1 h. Alíquotas de permeado foram coletadas em intervalos de 10 min. Em seguida, avaliou-se o fluxo da solução de alimentação (J₁), e para avaliar o fluxo final (J₂) utilizou-se água nas mesmas condições de J₀ por 1 h. As amostras de permeado foram coletadas para análises posteriores e os dados de fluxo experimental foram registrados de acordo com o intervalo de filtração estabelecido. Os ensaios foram realizados em triplicata. Os dados experimentais foram registrados e o fluxo do permeado foi calculado através da equação 1, e os resultados expressos em termos de média ± desvio padrão.

$$J = \frac{m}{\rho A t} \quad (1)$$

Onde, J é o fluxo de permeado (L m⁻² h⁻¹), m é massa do permeado (kg), ρ é a densidade da água ou do extrato (kg L⁻¹), t é o intervalo de tempo da coleta de amostra do permeado (h) e A é a área de filtragem efetiva da membrana (m²).

2.6 Desempenho das membranas



O fenômeno de incrustação é o principal problema associado ao processo de separação por membrana, afetando consideravelmente sua eficiência, pois envolve o bloqueio dos poros pelas moléculas. A incrustação foi avaliada através da razão de incrustação total (R_t), razão de incrustação reversível (R_r) e razão de incrustação irreversível (R_{ir}). Os cálculos desses parâmetros foram realizados por meio das equações 2, 3 e 4.

$$R_t (\%) = \left(1 - \frac{J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$R_r (\%) = \left(\frac{J_2 - J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

$$R_{ir} (\%) = \left(\frac{J_0 - J_1}{J_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

Onde J_0 é o fluxo de permeado inicial da água, J_1 é o fluxo do extrato de resíduo de cítricos e J_2 é o fluxo da água após a passagem do extrato, todos expressos em ($L m^{-2} h^{-1}$).

A razão de recuperação do fluxo (FRR) foi calculada utilizando como parâmetro o fluxo da água, antes e após o tempo de coleta do permeado, por meio da equação 5.

$$FRR (\%) = \frac{J_2}{J_0} \times 100 \quad (5)$$

2.7 Teor de compostos fenólicos

A determinação dos compostos fenólicos totais (TPC) foi realizada utilizando o ensaio de Folin-Ciocalteu. A análise da absorbância foi realizada em espectrofotômetro (UV-vis, 5100 Metash) a uma frequência de 725 nm. O teor de compostos fenólicos foi calculado a partir da curva padrão de ácido gálico e os resultados expressos em mg de equivalente de ácido gálico (GAE) g^{-1} de extrato.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Experimentos de filtração por membranas

O desempenho das membranas avaliados a partir dos parâmetros de permeabilidade, taxa de recuperação de fluxo (% FRR) e da incrustação: total (% R_t); Reversível (% R_r) e irreversível (% R_{ir}) estão apresentados nas **Tabela 1 e 2**.

Tabela 1 – Dados dos ensaios de permeabilidade e fluxo médio de permeado da água da membrana modificada ($L m^{-2} h^{-1}$)

Pressão (bar)	MOG _{1.0} + CuO _{1.0}
1	208,83 ± 3,74
3	341,24 ± 28,33
6	625,72 ± 34,92
Permeabilidade ($L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}$)	370,81 ± 12,39

Fonte: Dados da pesquisa

A **Tabela 1** demonstra que a permeabilidade da membrana de microfiltração modificada é aproximadamente 52 vezes menor que a membrana de microfiltração



comercial ($19451,00 \pm 119,33 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, dados fornecidos pela Sartorius), o que indica que a modificação com as nanopartículas OG e CuO podem ter reduzido o tamanho efetivo dos poros, alterando a estrutura microporosa da membrana e, conseqüentemente reduzindo a permeação da água. Essa redução pode estar relacionada com a presença das nanopartículas de óxido de grafeno e CuO, pois, segundo Januário et al. (2022), o óxido de grafeno pode influenciar no fluxo de permeado e aumentar a seletividade, visto que altera rigorosamente a estrutura microporosa da membrana.

Além disso, as nanopartículas de CuO podem ter contribuído para o aumento da hidrofiliabilidade e propriedade de carga da superfície da membrana (GARCIA et al., 2021). Entretanto, o efeito da variação de massa das nanopartículas precisa ser analisado para compreender o efeito individual e sinérgico das mesmas, pois em Neto et al. (2024) em seus estudos relataram uma redução na permeabilidade da água com o aumento das nanopartículas de CuO.

Tabela 2 - Dados dos ensaios de incrustação e recuperação de fluxo das membranas modificadas

Dados dos parâmetros	MOG _{1.0} + CuO _{1.0}
% FRR	$0,73 \pm 0,25$
% R _T	$99,43 \pm 0,26$
% R _r	$0,16 \pm 0,02$
% R _{ir}	$99,27 \pm 0,25$

Fonte: Dados da pesquisa

Os resultados demonstrados na **Tabela 2** apontam que a taxa de recuperação de fluxo (% FRR) foi baixa, o que indica que as membranas não foram eficientes para esse parâmetro. No entanto, acredita-se que esse resultado pode estar relacionado com a presença de biocompostos de moléculas maiores, como de pectina, que ao longo da filtração podem ter contribuído para a incrustação da membrana, resultando também em % R_T e % R_{ir} elevadas, e baixa % R_r. Além disso, um fator a ser analisado é o efeito da redução dos poros por meio da variação das massas de nanopartículas, uma vez que estas podem ter efeito significativo no tamanho dos poros da membrana.

3.2 Desempenho do fluxo permeado

A **Figura 1** apresenta o comportamento do fluxo durante o processo de concentração dos compostos bioativos utilizando membranas de microfiltração.

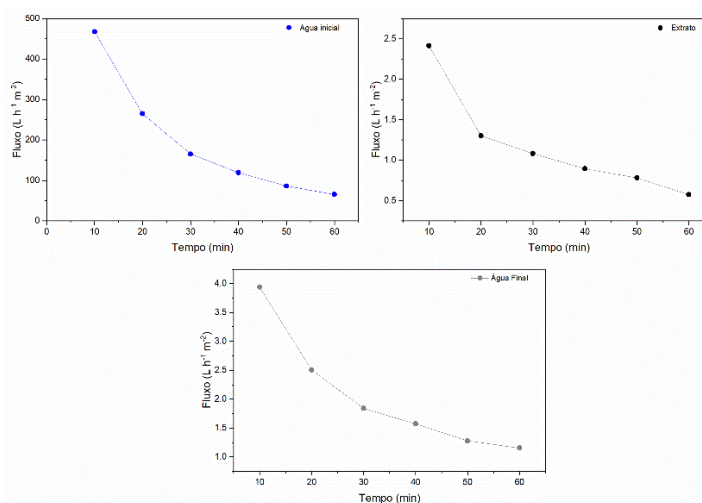


Figura 1: Fluxo de permeado para a filtração de compostos bioativos através de membranas microfiltração modificada

Fonte: Dados da pesquisa



O fluxo inicial para a filtração do extrato de resíduos de laranja utilizando a membrana modificada com $OG_{1.0} + CuO_{1.0}$ foi de aproximadamente $2,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Os dados experimentais apontam um declínio acentuado nos primeiros 10 min de filtração. Tais resultados apontam que o declínio do fluxo pode estar relacionado com o mecanismo de incrustação da membrana, um comportamento já relatado na literatura por Gallego-Ocampo et al. (2024), o qual pode ser justificado pela deposição de pectina, uma macromolécula de cadeia longa.

Além disso, o aumento da concentração e das interações entre as moléculas em solução tem como consequência a formação de um gel, o qual também contribui para a incrustação. Tal fato pode ser explicado pelo aumento da concentração no decorrer da filtração, a qual resulta em propriedades gelificantes na superfície da membrana (GIMENES et al., 2014). Nesse aspecto, uma proposta seria a aplicação de um processo prévio de filtração da membrana pura e, em seguida, a filtração com a membrana modificada para uma melhor purificação. Uma alternativa seria aumentar ou diminuir a quantidade de soluções modificadoras e avaliar esses efeitos quanto aos parâmetros de fluxo e incrustação.

3.3 Teor de compostos fenólicos

As amostras de compostos bioativos foram analisadas inicialmente quanto ao teor de fenólicos totais. Os resultados obtidos estão dispostos na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Teor de compostos fenólicos

Amostra	Folin Ciocauteu (mg de EAG g^{-1} de extrato)
Alimentação	$7,52 \pm 0,44$
Concentrado	$11,98 \pm 0,42$
Permeado	$1,45 \pm 0,26$

Fonte: Dados da pesquisa

O teor de compostos fenólicos é um parâmetro interessante para avaliar a atividade antioxidante da amostra. Neste aspecto, os resultados revelam o aumento da concentração de compostos fenólicos, quando comparados com os resultados referentes ao permeado e extrato alimentado, indicando que a membrana modificada com $OG_{1.0} + CuO_{1.0}$ tem potencial na concentração de composto bioativos com capacidade antioxidante. Entretanto, outras análises físico-química precisam ser realizadas para investigar os efeitos e desempenho da membrana modificada na concentração de compostos bioativos.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo tem como propósito investigar a potencial aplicação do processo de filtração por membranas modificadas com nanopartículas de óxido de cobre e óxido grafeno para a concentração compostos bioativos.

Diante dos resultados obtidos, observou-se que o fluxo de permeado foi de $2,5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ para as membranas modicadas com $OG_{1.0} + CuO_{1.0}$, utilizando uma pressão de 3 bar. Os ensaios de permeabilidade da água demonstraram que a membrana modificada é inferior ao da membrana comercial, o que propõe que as nanopartículas de óxido de grafeno e óxido de cobre contribuíram para a diminuição do tamanho efetivos dos poros e, concomitantemente, para a redução da permeação da água.



Em relação a desempenho das membranas, os resultados indicam uma baixa taxa de recuperação de fluxo, uma incrustação não reversível e incrustação total de 99,43%. Tais resultados podem ter ocorrido em razão da deposição da torta gelatinosa na superfície da membrana, a qual foi observada após os ensaios de filtração.

Quanto ao teor de compostos fenólicos, observou-se que o concentrado apresentou um teor de 11,98 mg EAG g⁻¹ de extrato, valor superior ao permeado, indicando a potencial capacidade das membranas modificadas na concentração de composto bioativos com capacidade antioxidante. Porém outras análises físico-químicas precisam ser realizadas para que esse parâmetro seja mais bem avaliado. Além disso, outros ensaios variando a massa de modificadores e o uso sequencial de membrana pura e modificada precisam ser empregados para avaliar o desempenho da membrana e a concentração de compostos bioativos frente aos resultados relatados.

REFERÊNCIAS

CHENG, Xi et al. Multi-scale design of MOF-based membrane separation for CO₂/CH₄ mixture via integration of molecular simulation, machine learning and process modeling and simulation. **Journal of Membrane Science**, v. 672, p. 121430, 2023.

GALLEGO-OCAMPO, Heidi Lorena et al. Influence of the pectin and cellulose on the performance of cross-flow microfiltration. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 109, p. 108-119, 2023.

GARCÍA, Andreina et al. Copper-modified polymeric membranes for water treatment: A comprehensive review. **Membranes**, v. 11, n. 2, p. 93, 2021.

GIMENES, Marcelino L. et al. Pretreatment of aqueous pectin solution by cross-flow microfiltration: Study on fouling mechanism. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 5, n. 3, p. 281, 2014.

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo et al. Membrane surface functionalization by the deposition of polyvinyl alcohol and graphene oxide for dyes removal and treatment of a simulated wastewater. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 170, p. 108725, 2022.

KALOMPATSIOS, Dimitris et al. Valorization of waste orange peels: Aqueous antioxidant polyphenol extraction as affected by organic acid addition. **Beverages**, v. 8, n. 4, p. 71, 2022.

TAI, Sue Ling et al. Polyethylene terephthalate membrane: A review of fabrication techniques, separation processes, and modifications. **Separation and Purification Technology**, v. 354, p. 129343, 2025.



MADRONA, Grasielle Scaramal et al. Purification of phenolic compounds from genipap (*Genipa americana* L.) extract by the ultrasound assisted ultrafiltration process. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 41, p. e35571, 2019.

NETO, Arnaldo Arminini et al. Comparative study of graphene oxide and copper oxide nanoparticle as surface modifiers in microfiltration membranes and adsorbents for efficient removal of textile dyes from contaminated water. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 22, p. 100954, 2024.

NIGLIO, Saverio et al. Food grade pilot scale strategy for non-thermal extraction and recovery of phenolic compounds from orange peels. **LWT**, v. 205, p. 116538, 2024.

PAIXÃO, Rebecca Manesco et al. Deposition of graphene nanoparticles associated with tannic acid in microfiltration membrane for removal of food colouring. **Environmental Technology**, 2021.

PATRA, Abhipriya; ABDULLAH, S.; PRADHAN, Rama Chandra. Review on the extraction of bioactive compounds and characterization of fruit industry by-products. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 9, n. 1, p. 14, 2022.

VIDOVIX, Taynara Basso et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Punica granatum* leaf extract applied to the removal of methylene blue. **Materials Letters**, v. 257, p. 126685, 2019.