



FRACIONAMENTO DOS COMPONENTES DO SORO DE LEITE ATRAVÉS DA TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Camila Baldasso¹, Gabriel S.Silveira¹, Ligia D.F.Marczak¹ Isabel C.Tessaro¹

¹ Laboratório de Separação por Membranas

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: camila@enq.ufrgs.br

Resumo: A identificação de alternativas para um adequado aproveitamento do soro de leite é de fundamental importância em função de sua qualidade nutricional e funcional, do seu volume e de seu poder poluente. Ao mesmo tempo, o processamento do soro em produtos diversos proporciona ganhos às indústrias, reduz os gastos com tratamento de efluentes e diminui os danos ambientais. Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho é a melhoria da utilização do soro de leite pelas indústrias através do fracionamento dos seus componentes (proteína, lactose, sais e água) através de processos de separação por membranas. A partir de uma solução de soro de leite, tratada por ultrafiltração associada à diafiltração obteve-se duas correntes: o concentrado, com alto teor proteico e o permeado, composto de lactose e sais. O permeado foi tratado com sistemas de membranas (eletrodialise - ED) para obter uma fração rica em lactose, com baixas concentrações de sais. O efluente final, água e sais – oriundos dos processos anteriores, foi tratado com osmose inversa (OI) visando a recuperação de água livre de sais resultando desta forma em um descarte mínimo de efluentes.

Palavras-chave: soro de leite, ultrafiltração, eletrodialise, osmose inversa.

1. Introdução

O soro de leite é produzido indiretamente na produção de queijo em grandes volumes; é encarado como efluente por muitas indústrias brasileiras, e se não for tratado gera um sério problema ambiental.

Na produção de cada quilograma de queijo, partindo de 10 litros de leite, são gerados em média 9 litros de soro. Permanecem no soro cerca de: 52% dos sólidos totais, 94% da lactose, 96% das proteínas solúveis e 38% dos minerais do leite. Quando encarado como efluente gera um alto custo para o seu tratamento, pois possui uma elevada demanda biológica de oxigênio (DBO) superior a 60.000 mg.O₂.L⁻¹. E, se não for tratado representa o principal poluidor dos laticínios. A concentração e a qualidade dos componentes do soro justifica que esse produto possa ser utilizado como fonte de matéria-prima, e, por isso, vêm despertando o interesse das indústrias. Portanto, o fracionamento dos constituintes do soro representa uma alternativa que permite a utilização dos nutrientes de maior importância comercial presentes neste subproduto e minimiza a geração de efluentes deste ramo da indústria.

Os Concentrados de Proteínas do Soro (CPS) têm uma vasta aplicação na indústria alimentar pela funcionalidade que as proteínas podem conferir aos alimentos (RICHARDS, 2002). Entretanto, a manufatura

de CPS não resolve o problema da utilização do soro porque o permeado ainda contém uma grande quantidade de lactose e de sais, caracterizando uma elevada carga orgânica, assim, um tratamento adicional no permeado é necessário. Os minerais de leite podem ser usados para fortificação de alimentos e bebidas com cálcio. A lactose pode ser utilizada para diversos processos biotecnológicos, como componente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos.

Os processos de separação por membranas (PSM) existentes na atualidade permitem extrair do leite e/ou do soro seus diversos componentes com atividades biológicas, funcionais e nutricionais interessantes, pois não envolvem elevadas temperaturas no processo, o que contribui para a preservação das características de elementos termolábeis, como os em questão.

LEITE *et al.* (2006) relatam que os PSM estão sendo utilizados desde a década de setenta na indústria de laticínios. BRANS *et al.* (2004) fizeram um estudo sobre o fracionamento do leite utilizando membranas, e concluíram que esta tecnologia é uma escolha adequada para o fracionamento do leite, pois muitos dos seus componentes podem ser separados por diferenças de tamanho. A ultrafiltração (UF), por exemplo, é uma tecnologia que pode ser aplicada na indústria de laticínios para o processamento do leite integral, semi-desnatado ou desnatado, sendo inclusive utilizada, segundo ERDEM *et*

al. (2006), CHEANG e ZYDNEY (2003), GUADIX *et al.* (2004) e AKOUM *et al.* (2004), na separação de lactose do leite, na padronização do valor nutricional de diferentes tipos de leite, na concentração do leite para a fabricação de queijos, na recuperação de proteínas, na pré-concentração do leite para a produção de iogurte e no fracionamento de proteínas do leite.

CHOLLANGI e HOSSAIN (2006) examinaram o fracionamento do efluente da indústria leiteira rico em lactose e proteína usando membranas de UF. Segundo BUTYLINA *et al.* (2006), a UF e a nanofiltração (NF) podem ser aplicadas no processamento de leite a fim de aumentar a quantidade de proteína no concentrado de proteína do leite.

Processos como eletrodialise (ED) e osmose inversa (OI) também encontram aplicações na indústria leiteira. Segundo STRATHMANN (2001), na indústria de laticínios, a ED pode ser largamente empregada por possibilitar a separação de eletrólitos em processos como a desmineralização do soro de leite. GREITER *et al.* (2004) compararam o desempenho de uma unidade de ED com uma de troca iônica na desmineralização do soro e relataram o melhor desempenho da primeira técnica em relação à separação de íons e o menor consumo de energia no processo. Conforme YADA (2004) e GRANDISON e LEWIS (1996), uma importante aplicação da ED na indústria de laticínios é o fracionamento de proteínas baseado no seu ponto isoelétrico.

A OI, de acordo com BRANS *et al.* (2004), é usada na remoção de água do soro. GIRALDO-ZUÑIRA *et al.* (2004) indicam que a OI pode ser usada na pré-concentração ou concentração do leite e do soro, da lactose e de proteínas do soro, e, também pode ser utilizada no tratamento de efluentes da indústria de laticínios.

Existem algumas alterações no desempenho dos PSM que podem ser causadas por diversos fatores, tais como a polarização por concentração e o *fouling*. Todos estes fatores induzem a resistências adicionais ao transporte através da membrana no lado da alimentação. A extensão destes fenômenos é fortemente dependente do tipo de PSM e da solução de alimentação.

BRANS (2006) enfatiza em seu trabalho que na produção de CPS ou de isolados proteicos do soro (IPS) utilizando PSM, o controle do *fouling* é crucial, porque todas as proteínas são retidas, e a formação da “torta” e de uma camada gel ocorrem facilmente. As características do processo devem ser monitoradas para não prejudicar a eficiência e seletividade do sistema. Na produção de IPS, por exemplo, a seletividade é muito importante, porque a pureza determina o valor comercial dos produtos, especialmente para aplicações farmacêuticas.

De acordo com LEITE *et al.* (2006) a UF pode ser usada para se obter concentrados de proteínas a partir do soro de queijo, que posteriormente serão adicionados a iogurtes, queijos, carnes processadas, alimentos infantis e bebidas. A microfiltração (MF) serve para controlar o conteúdo de gordura do soro de queijo antes da UF, e remover microrganismos do leite e do soro de queijo sem necessidade da alta temperatura de pasteurização.

REKTOR e VATAI (2004) aplicaram métodos de filtração por membranas para tratar o soro de queijo *Mozzarella* e encontrar uma aplicação potencial. Os autores utilizaram a MF para remover gorduras e bactérias, a NF foi usada para a concentração do soro microfiltrado, a UF foi usada para a concentração de proteínas e associada a diafiltração (DF) obtiveram proteína purificada e concentrada e, finalmente, a OI foi usada para reduzir o teor de água do soro.

ANTUNES (2003) conclui em seu trabalho que para o processo de obtenção de CPS com 80% de proteína é necessário o emprego da DF para promover uma remoção mais eficiente de lactose e sais minerais. A DF além de proporcionar a produção de um concentrado proteico mais puro, permite também melhor controle da composição final do CPS.

PAGNO *et al.* (2009) utilizaram a UF associada à DF, com o objetivo de obter CPS e caracterizar suas propriedades funcionais tecnológicas. Para isso, realizaram-se três experimentos, com volume inicial de soro de 30 L, que foram concentrados até o volume de 5 L. No Experimento 1 executaram-se 4 DF, duas de 5 L e duas de 2,5 L, obtendo-se CPS-1 com 56% de proteína. No Experimento 2, duas DF de 10 L e duas de 5 L foram realizadas, obtendo-se CPS-2 com 71% de proteína. Para o Experimento 3, os ciclos foram aumentados para 6 DF de 5 L cada, obtendo-se CPS-3 com 80% de proteína. A solubilidade dos CPS variou de 70% a 85% (40°C / pH 6,8); o índice de atividade emulsificante (I.A.E.) variou de 12 a 30 m².g⁻¹ e a estabilidade da emulsão de 7 a 16%. Índices semelhantes encontrados na literatura indicam bom potencial para utilização em formulações alimentares.

BALDASSO *et al.* (2011a) avaliaram a eficiência de membranas de MF para a obter duas frações de proteínas: uma rica em β -Lactoglobulina (β -Lg) e outra rica em α -Lactoalbumina (α -La), a partir de um CPS. Duas membranas de MF com tamanho nominal de poro de 0,1 μ m foram testadas para o fracionamento; uma com configuração plana e outra com configuração espiral. A membrana plana reteve 78% das proteínas, mas mostrou-se permeável a ambas proteínas, β -Lg e α -La. A retenção de proteína pela membrana espiral foi de 65%, e houve retenção parcial de lactose: no permeado encontrou-se cerca de 50% de α -La, o que mostra que esta proteína passou preferencialmente para o permeado.

BALDASSO *et al.* (2011b) realizaram testes de UF associadas a DF descontínua para concentrar e purificar proteínas do soro de leite. Realizaram experimentos alterando o fator de concentração volumétrica (VCF), o número e volume de água das DF. Os resultados mostraram que o processo de UF é adequado para a produção de concentrados de proteínas. Na melhor estratégia experimental, com menor FCV e com DF de menores volumes, o concentrado de proteína obtido foi superior a 70% em peso (base seca).

Todos esses fatores associados ao desenvolvimento e disseminação dos PSM na indústria de alimentos do país justifica o estudo do tema. O objetivo geral deste trabalho foi: melhorar a utilização do soro de leite pelas indústrias

de laticínios, agregar valor ao subproduto da produção de queijo, e conseqüentemente, diminuir a poluição gerada por este setor. Para tanto, foram testados diferentes processos de separação com membranas para separar os diversos componentes do soro de leite de forma a realçar as suas propriedades específicas. A partir de uma solução de soro de leite, tratada por UF associada à DF objetivou-se obter duas correntes: o concentrado, com alto teor proteico, e o permeado, composto de lactose e sais. O permeado obtido na primeira etapa do trabalho foi, tratado com sistemas de membranas (ED) para obter uma fração rica em lactose, com baixas concentrações de sais. O efluente final dos processos citados anteriormente (água e sais) é tratado com osmose inversa visando a recuperação de água e da corrente rica em sais resultando desta forma em um descarte mínimo de efluentes no processo.

2. Materiais e Métodos

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados na realização dos experimentos, os métodos analíticos para análises das amostras, e a metodologia para a realização dos seguintes experimentos:

2.1) concentração e purificação das proteínas do soro por UF;

2.2) desmineralização do permeado do soro por ED;

2.3) recuperação da água dos processos anteriores por OI.

2.1 Concentração e purificação das proteínas do soro de leite por UF

O soro de leite em pó utilizado neste trabalho é proveniente da fabricação do queijo *Mozzarella* da empresa *Brasil Foods S.A.* Para a realização dos experimentos, o soro foi reconstituído dissolvendo-se manualmente o soro em pó em água destilada em pH neutro e temperatura de 50 °C, mantendo o teor de sólidos em torno de 6%, para simular o soro *in natura*. O volume inicial de soro a ser ultrafiltrado foi de aproximadamente 0,030 m³ (0,0296 m³ de água e 1,86 kg de soro em pó). As concentrações médias iniciais e o percentual em base seca de lactose, proteína e sais foram iguais a 42 kg.m⁻³ (70%); 9 kg.m⁻³ (14%) e 10 kg.m⁻³ (16%) respectivamente; a quantidade de gordura foi considerada desprezível.

A solução foi ultrafiltrada até um FCV de 6, portanto, um volume final de concentrado proteico de 0,005 m³, e 0,025 m³ de permeado. O permeado foi recolhido para os testes de ED e OI. A pressão transmembrana (ΔP) foi mantida em 2×10^5 Pa e a vazão de alimentação média foi de $2,33 \times 10^{-4}$ m³.s⁻¹.

O CPS permaneceu no tanque e foram realizadas duas diafiltrações de 0,005 m³, seguidas de duas diafiltrações de 0,0025 m³, para realizar a purificação proteica, condições determinadas em trabalhos anteriores (BALDASSO, 2008).

O soro reconstituído foi ultrafiltrado em membrana polimérica UF-6001 de MMC de 10 kDa na configuração espiral, com espaçador de 80 milésimos de polegadas, da *Koch Membrane Systems* e área de permeação de 0,28 m².

O processo de UF foi realizado numa planta piloto *WGM-KOCH PROTOSEP IV* localizada no Laboratório de Tecnologia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o esquema completo é apresentado em BALDASSO *et al.* (2011b).

As amostras de concentrado e de permeado foram monitoradas quanto aos seguintes parâmetros: teor de sólidos totais de acordo como método apresentado em LANARA (1981); concentração de lactose determinada através do método do ácido dinitrossalicílico (DNS, segundo MILLER, 1959); concentração de proteína determinada através do método de Lowry (LOWRY *et al.*, 1951), ainda foram monitorados o pH e a condutividade elétrica. As análises de pH foram realizadas através do pHmetro *Denver Instrument UB-10*; o eletrodo utilizado é do tipo *ultra basic electrode 300729-1*. A condutividade foi acompanhada através do condutivímetro *Digimed DM-31*, com eletrodo modelo *DMC-010M*.

2.2 Desmineralização do permeado do soro de leite por ED

O permeado obtido do processo de ultrafiltração, rico em lactose e sais, foi a solução de alimentação (solução teste) para os experimentos de desmineralização por ED.

No compartimento dos eletrodos foram utilizadas soluções produzidas através sulfato de potássio (K₂SO₄), pureza analítica, *Reagentes Analíticos Dinâmica*. Com condutividades elétricas variáveis e iguais a: 3, 6, 12, 18 mS.cm⁻¹.

Os experimentos de ED foram realizados em uma unidade de bancada de ED localizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A unidade de bancada de ED é composta dos seguintes equipamentos:

- sistema de bombeamento para eletrodialise - com três bombas integradas (Invensys Brasil - BAV1003-01U);
- célula de ED de três compartimentos - confeccionada em acrílico ;
- fonte de corrente contínua - Icel Manaus - Brasil PS-6000, 0 - 30 V; 0 - 6 A.

Para realização dos experimentos de ED foram confeccionadas, em acrílico, células com três compartimentos. O compartimento intermediário era separado do anódico por uma membrana aniônica, e do compartimento catódico por uma membrana catiônica. Nessa célula, os eletrodos eram de titânio platinizado (ânodo) e de aço inoxidável 316 (cátodo).

As membranas utilizadas para a ED tinha 0,0016 m² de área em contato com as soluções de alimentação e com as soluções de eletrodos. A membrana catiônica utilizada foi a Dowex™ Marathon™ C (matriz - estireno-DVB, grupo funcional - ácido sulfônico). A membrana aniônica utilizada foi a Dowex™ Marathon™ A (matriz estireno-DVB, grupo funcional - amina quaternária), fabricadas pela *Dow Water Solutions*.

Os valores de corrente e tensão a serem utilizados foram determinados pelo método da corrente limite (COWAN e BROWN, 1959). A vazão da solução de

alimentação e da solução de eletrodos foi de $14 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. O processo foi realizado no modo batelada e em cada ensaio foram tratados $0,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de permeado do soro. No compartimento catódico e anódico circulavam $2,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ das soluções salinas. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e no mínimo em duplicata. As características de pH e condutividade elétrica das soluções de eletrodos e de alimentação foram monitoradas a cada 10 minutos. As amostras iniciais e finais da solução teste foram coletadas e avaliadas quanto ao teor de sólidos totais e a concentração de lactose. Os métodos analíticos e os equipamentos das análises foram os mesmo citados na seção 2.1.

O processo de desmineralização foi acompanhado medindo-se a condutividade elétrica da solução de permeado de soro e o teor de remoção de sais foi calculado conforme a Equação (1) sugerida por CASADEMONT *et al.* (2009):

$$DR = \frac{ke_0 - ke_t}{ke_0} \times 100 \quad (1)$$

onde, DR é a razão de desmineralização expressa em porcentagem, ke_0 e ke_t são, respectivamente, a condutividade elétrica inicial e em determinado tempo (t) do permeado de soro, expresso em $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

2.3 Recuperação da água dos processos anteriores por OI.

A solução teste tratada por OI foi a solução de eletrodos final, produzida no processo de desmineralização por ED (com elevada concentração salina e, portanto alta condutividade elétrica) a fim de recuperar uma corrente rica em sais (concentrado) e uma corrente de água para reuso (permeado). A solução consiste de sulfato de potássio, enriquecida com sais retirados do soro de leite.

Os experimentos de OI foram realizados em uma unidade de bancada de OI, localizada no Laboratório de Processos de Separação com Membranas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que está descrita esquematicamente em SILVA (2005).

A membrana de OI utilizada foi a *BW30-2514*, o módulo espiral com área de permeação é de $0,7 \text{ m}^2$ da empresa *Filmtec*.

Para realização dos testes a pressão transmembrana foi mantida em 600 kPa, a vazão de alimentação média em $6,67 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, e a temperatura em 30°C . Um volume de aproximadamente $0,005 \text{ m}^3$ de solução salina com condutividade elétrica inicial de $20 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ foi tratada por osmose inversa. Este volume era somado aos $0,003 \text{ m}^3$ de água da tubulação. Os testes de permeação foram realizados em batelada, onde o concentrado retornava para o tanque de alimentação e o permeado era recolhido.

Medidas de condutividade elétrica foram utilizadas para estimar a concentração de sais dissolvidos nas correntes de permeado e de concentrado. O condutivímetro utilizado foi o mesmo da seção 2.1.

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de UF e DF para concentrar e purificar as proteínas do soro de leite. A seguir os resultados dos testes de desmineralização do permeado através da ED são apresentados. E, finalmente, os resultados do tratamento por OI, da solução com alta concentração de sais gerada anteriormente, são apresentados e discutidos.

3.1 Concentração e purificação das proteínas do soro de leite por UF

A Figura 1 mostra o comportamento do fluxo permeado de soro de leite (J_p) em função do FCV para a etapa de UF da etapa de concentração de proteínas do soro de leite.

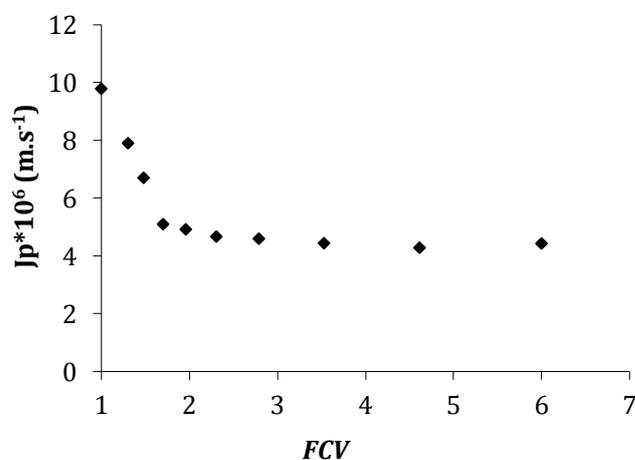


Figura 1: Fluxo permeado em função do fator de concentração volumétrico para a UF do soro reconstituído, membrana UF-6001, $T=50^\circ\text{C}$, $\Delta P=2 \times 10^5 \text{ Pa}$, vazão de alimentação média de $2,33 \times 10^{-4} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Desvio padrão médio $\pm 5\%$.

Observa-se que o fluxo permeado diminui sensivelmente (a metade do valor inicial) à medida que o fator de concentração aumenta, até um FCV de 2. O fator de concentração volumétrico máximo alcançado de 6 foi em função das limitações da unidade experimental. O FCV poderia ainda ser aumentado, se fosse possível diminuir o volume morto do equipamento, visto que o fluxo permeado não apresenta tendência a diminuir e apresentou pouca variação, entre o FCV de 2 e o de 6.

Segundo SMITH (2003), geralmente o fluxo permeado diminui com o aumento do FCV. Segundo REKTOR e VATAI (2004) e BACCHIN *et al.* (2006) quanto mais concentrada a solução de alimentação, menor o fluxo permeado; isso se deve à pressão osmótica mais elevada e ao maior acúmulo de moléculas do soluto na camada polarizada, aumentando sua espessura e, por consequência, sua resistência à permeação. Segundo ATRA *et al.* (2005), em fatores de concentração mais elevados há um depósito maior e mais denso da camada que reduz o fluxo permeado até que este alcance a condição de estado estacionário. Este comportamento pode ser observado na Figura 1, a partir do FCV igual a 2.

A Figura 2 apresenta o teor de sólidos totais (ST) em função do tempo de experimento para o concentrado e para o permeado para as etapas de concentração (UF) e

purificação (DF).

Observa-se que houve um aumento de ST na corrente de concentrado durante a UF devido principalmente ao aumento do teor de proteína. No permeado a concentração de ST é aproximadamente constante até o final da UF. O retido possui concentrações mais elevadas de ST tanto para a etapa de UF quanto na etapa de DF. Durante as DF ocorreu a redução de ST para ambas correntes, no concentrado devido à remoção de lactose e sais no permeado e devido ao efeito de diluição.

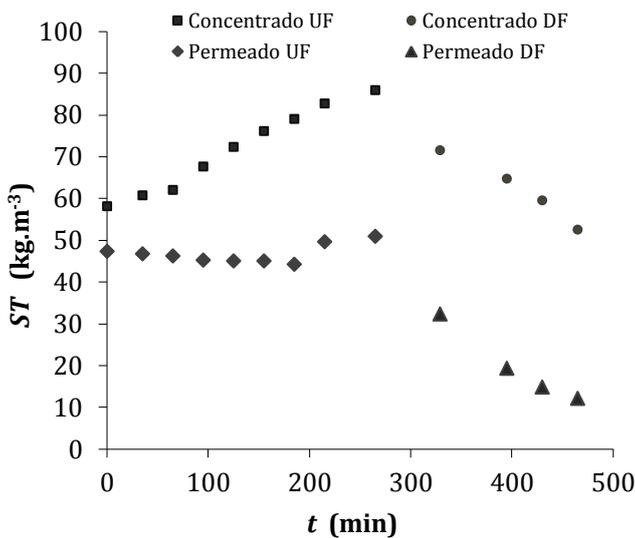


Figura 2: Concentração de sólidos totais das amostras de permeado e concentrado em função do tempo para a etapa de UF/DF, membrana UF-6001, T=50 °C, $\Delta P=2 \times 10^5$ Pa, vazão de alimentação média de $2,33 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Desvio padrão médio $\pm 6\%$.

A Figura 3 apresenta a concentração de proteína em função do tempo de experimento para o concentrado e para o permeado das etapas de concentração (UF) e purificação (DF). Analisando os resultados apresentados observa-se que a concentração de proteínas no retido aumenta ao longo do experimento de UF. A concentração inicial de proteínas é de cerca de $9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e no final da UF é cerca de $35 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

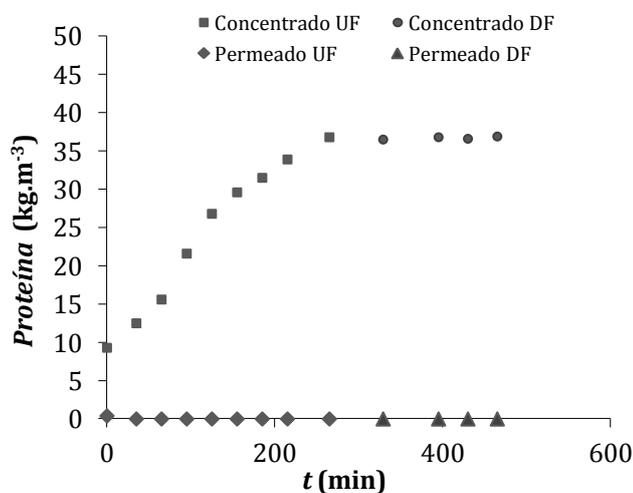


Figura 3: Concentração de proteína das amostras de permeado e concentrado em função do tempo para a etapa de UF/DF, T=50 °C, $\Delta P=2 \times 10^5$ Pa, vazão de alimentação média de $2,33 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Desvio padrão médio $\pm 5\%$.

Nota-se que a concentração de proteína durante as DF não sofre grande variação (permanece em torno de 35

$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), no entanto o teor de contaminantes, sais e lactose, diminui significativamente nas DF, o que resulta em uma purificação das proteínas. Comportamento similar é apresentado por LEITE *et al.* (2006).

A variação da concentração de lactose em função do tempo mostrou um comportamento similar ao encontrado para os sólidos totais, porque a lactose, sendo o componente mais abundante no soro, e com massa molar menor que a MMC da membrana, apresenta baixa retenção, deve permear e ter impacto decisivo no comportamento dos sólidos totais ao longo do tempo, tanto no permeado quanto no concentrado.

No permeado, durante a etapa de UF, a concentração de lactose permaneceu ao redor de $40 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; no retido iniciou com cerca de $40 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e atinge $50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ao final da etapa de UF. Quando é iniciada a DF a concentração de lactose diminui significativamente tanto no retido quanto no permeado. Ao final das quatro DF a concentração de lactose no retido atinge $15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, enquanto que no permeado a concentração de lactose fica em torno de $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, valor semelhante ao da concentração de sólidos totais, evidenciando que praticamente todo sal é removido, e todos os sólidos que estão sendo retirados no permeado correspondem à lactose.

Os dados confirmam o que alguns autores já haviam observado. REKTOR e VATAI (2004) aplicaram métodos de filtração por membranas para tratar o soro de queijo *Mozzarella* e encontrar uma aplicação potencial. Os autores utilizaram a UF para a concentração de proteínas e associada a DF obtiveram proteína purificada e concentrada. YEE *et al.* (2007) investigaram o uso de uma planta de UF multi-estágios, com produção contínua, para obter uma concentração de proteínas por volta de 80%. ANTUNES (2003) conclui em seu trabalho que para o processo de obtenção de CPS com 80% de proteína é necessário o emprego da DF para promover uma remoção mais eficiente de lactose e sais minerais. CHEANG e ZYDNEY (2004) obtiveram uma recuperação acima de 90% para as proteínas α -La e β -Lg quando a DF foi utilizada.

As concentrações médias de proteína, lactose e sais, para as soluções de soro reconstituído, concentrado proteico purificado e permeado estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Concentrações médias de proteína, lactose e sais, para o soro reconstituído, o concentrado proteico e o permeado do soro.

Produto	Proteína (kg.m ⁻³)	Lactose (kg.m ⁻³)	Sais (kg.m ⁻³)
Soro reconstituído	9	42	10
Concentrado proteico	37	15	-
Permeado	-	~ 40	11

Como pode ser visto na Tabela 1, para o soro reconstituído as concentrações médias iniciais e o percentual em base seca de lactose, de proteína e de sais eram iguais a $42 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (70%); $9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (14%), $10 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (16%), respectivamente. O concentrado proteico purificado continha em média $37 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (70% base seca) de proteína, $15 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (30%, base seca) de lactose e não apresentava presença detectável de sais. Enquanto o

permeado deste processo não continha proteína, mas era composto de 38 a 42 kg.m⁻³ de lactose (em média 78%, base seca) e 10 a 12 kg.m⁻³ (em média 22%) de sais, condutividade elétrica máxima de 6 mS.cm⁻¹ e pH em torno de 6.

3.2 Desmineralização do permeado do soro de leite por ED

O permeado gerado na UF/DF com as características apresentadas na Tabela 1 foi tratado por ED. Nesta seção inicialmente são apresentados quais foram as implicações da variação da condutividade elétrica inicial da solução eletrolítica na eficiência da ED. Na Figura 4 está apresentada a curva de densidade de corrente em função da voltagem aplicada para as soluções de K₂SO₄, para quatro condutividades elétricas iniciais distintas: 3; 6; 12 e 18 mS.cm⁻¹. Esses testes foram realizados para avaliar se a corrente limite havia sido atingida.

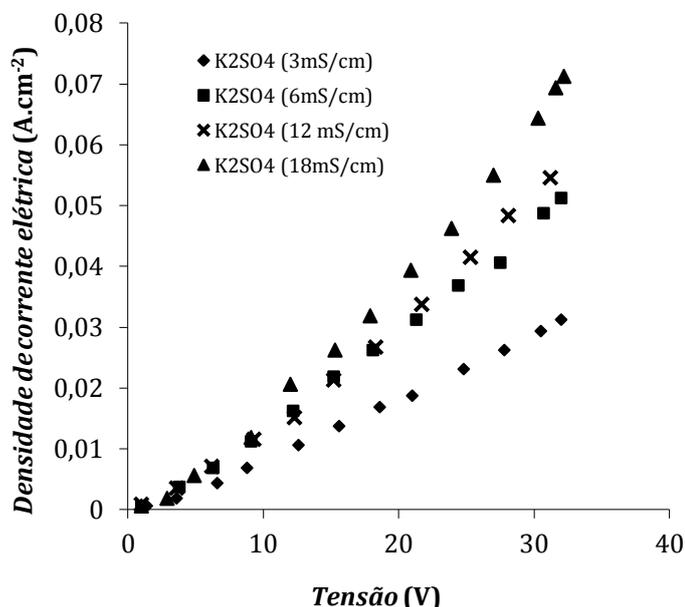


Figura 4: Densidade de corrente elétrica (corrente/área) em função da tensão, nos testes de ED, para soluções de eletrodos de sulfato de potássio com condutividades elétricas iniciais: 3; 6; 12 e 18 mS.cm⁻¹. Desvio padrão médio ± 4%.

Como pode ser observado na Figura 4 houve um aumento linear das densidades de corrente com o aumento da tensão elétrica. No entanto, as curvas não apresentaram mudança de inclinação, indicando que a corrente limite não foi atingida. Devido a este fator, decidiu-se trabalhar com a maior corrente inicial atingida a 32,2 V que variou de 0,5 A, para a solução com menor condutividade elétrica, até 1,2 A para a solução com maior condutividade elétrica.

Na Figura 5 estão apresentadas as curvas de variação de condutividade elétrica da solução que está sendo tratada (solução teste) em função do tempo de experimento, para as soluções de sulfato de potássio, com diferentes condutividades elétricas iniciais.

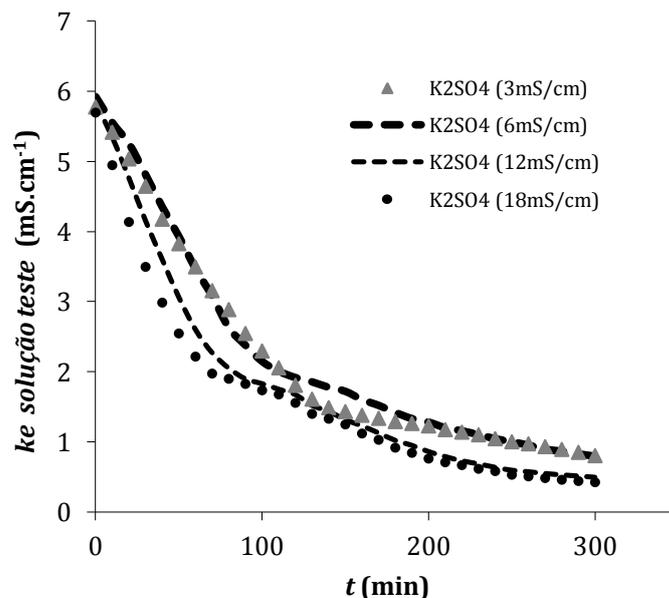


Figura 5: Condutividade elétrica da solução teste (mS.cm⁻¹ a 25 °C) em função do tempo, nos testes de ED para as soluções de eletrodos de sulfato de potássio com condutividades elétricas iniciais: 3; 6; 12 e 18 mS.cm⁻¹. Desvio padrão médio ± 5%.

Pode-se observar na Figura 5 que as soluções de K₂SO₄ que apresentaram os melhores resultados na diminuição da condutividade elétrica da solução de permeado, foram as com condutividade elétrica de 12 e 18 mS.cm⁻¹, com remoção de sais, representadas pela DR calculada através da Eq. (1) de cerca de 90%. As soluções com 3 e 6 mS.cm⁻¹ também apresentaram resultados satisfatórios, mas com desempenho inferior, ambas com a remoção de 85% de sais. As soluções de K₂SO₄ com condutividades de 12 e 18 mS.cm⁻¹ levaram 100 minutos a menos que as soluções de 3 e 6 mS.cm⁻¹ para atingir o mesmo percentual de desmineralização (~85%).

Aos 100 min de experimento, as soluções apresentaram desmineralizações que variaram entre 64 e 70%. Aos 200 minutos as desmineralizações estavam entre 78 e 86%. A maior razão de desmineralização ocorre nos primeiros momentos do experimento. Para o caso deste trabalho, nos primeiros 60 minutos ocorreu a desmineralização mais expressiva: para as soluções de 3 e 6 mS.cm⁻¹, que apresentam comportamento bastante semelhante ao longo de todo o processo, cerca de 40% da desmineralização ocorre na primeira hora; para as soluções de 12 e 18 mS.cm⁻¹, ocorrem desmineralizações de 55 e 61%, respectivamente, no mesmo período. Nos primeiros 60 minutos a razão de desmineralização tem um comportamento linear, assim como o comportamento encontrado por CASADEMONT *et al.* (2009).

O fato de a desmineralização ser mais expressiva nos primeiros momentos da ED pode ser explicado porque ocorre um aumento da resistência do sistema ao longo do tempo, devido a menor quantidade de substância iônicas na solução que está sendo desmineralizada. Além do mais, fenômenos como *fouling* e *scaling* foram observados, o que também provocou uma diminuição da eficiência do processo ao longo do tempo.

3.3 Recuperação da água dos processos anteriores por OI.

O efluente final dos processos citados anteriormente (água e sais) foi tratado com osmose inversa (OI) visando a recuperação da água do processo e da retenção da solução de sais. Na Figura 6 pode-se observar o comportamento do fluxo permeado da solução que está sendo tratada em função do tempo de experimento no sistema de OI.

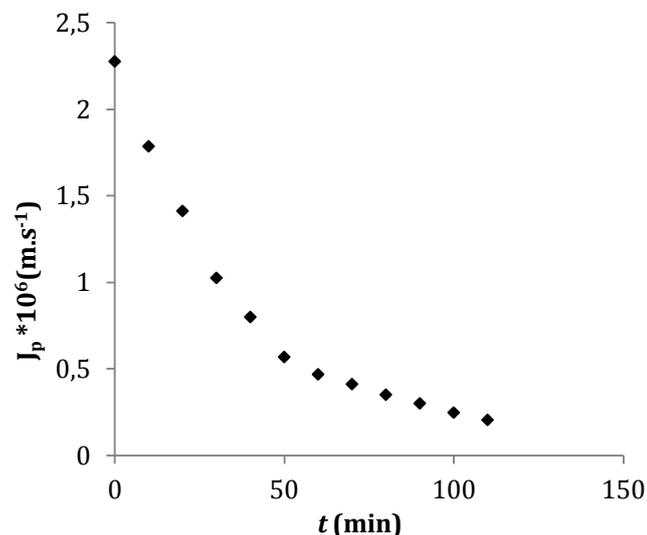


Figura 6: Fluxo da solução teste em função do tempo para a membrana de OI, T=30 °C, ΔP=6x10⁵ Pa, vazão de alimentação média de 6,67x10⁻⁵ m³.s⁻¹. Desvio padrão médio ± 5%.

O experimento foi conduzido durante 110 minutos, momento em que o fluxo permeado já estava extremamente baixo, cerca de 90% inferior ao fluxo permeado do início do experimento. O volume final no tanque de concentração (solução salina concentrada) foi de 0,95x10⁻³ m³ (+3x10⁻³ m³ do equipamento) e o volume de permeado (água) obtido foi de 3,5x10⁻³ m³. O FVC ficou em torno de 2, o que implica em uma recuperação de 50% de água para reuso.

Durante o processo de OI, à medida que a água permeia, o volume de água da corrente do retido diminui e a concentração de partículas suspensas e íons dissolvidos aumenta. A polarização por concentração pode aumentar a pressão osmótica e a queda da pressão ao longo do sistema, com conseqüente acréscimo da resistência a permeação e diminuição do fluxo permeado.

Na Figura 7 é possível observar a retenção da solução que está sendo tratada em função do tempo de experimento de OI.

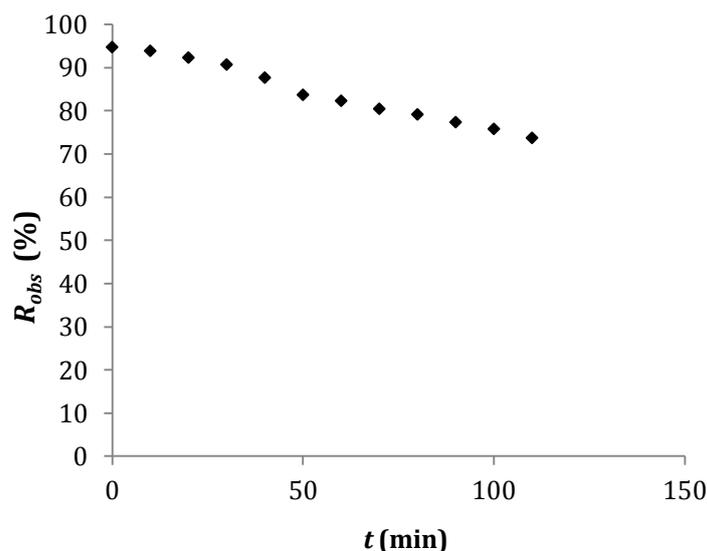


Figura 7: Retenção da solução teste em função do tempo para a membrana de OI, T=30 °C, ΔP=6x10⁵ Pa, vazão de alimentação média de 6,67x10⁻⁵ m³.s⁻¹. Desvio padrão médio ± 6%.

A retenção média ficou em 80%. No gráfico é possível observar que há um declínio da retenção observada durante o tempo de experimento. As incrustações provocadas pela precipitação de sais solúveis podem provocar uma grande queda da retenção salina, uma redução da pressão diferencial através da membrana e, conseqüentemente, do fluxo permeado. Limpezas realizadas com agentes químicos são indicadas para solubilizar esses depósitos, removendo-os da superfície da membrana e podendo promover a restauração do fluxo permeado inicial.

4. Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que os processos de separação por membranas são adequados para o fracionamento do soro de leite. Através da UF associada a DF obteve-se um concentrado proteico purificado com cerca de 70% de proteína em base seca. Utilizando a ED com soluções de eletrodos de sulfato de potássio com 12 e 18 mS.cm⁻¹ obteve-se uma purificação de lactose de cerca de 90%. E, através da OI foi possível recuperar 50% da água e 85% dos sais foram retidos. A lactose e a proteína podem ser utilizadas em indústrias alimentícias, biotecnológicas e farmacêuticas. A água recuperada pode ser incorporada em alguma etapa do processo de fracionamento. E, assim, o efluente gerado ao final do processo foi a corrente rica em sais, que em trabalhos futuros pode vir a ser tratada por outros métodos. Também, foram observados, em todos os casos, fenômenos inerentes aos processos de separação por membranas, que devem ser minimizados em trabalhos futuros para aumentar a eficiência, e, assim, ampliar e escalonar as aplicações desta tecnologia.

5. Referências

- AKOUM, O.; JAFFRIN, Y. M.; DING, L. H.; FRAPPART, M. *Treatment of dairy process waters using a vibrating filtration system and NF and RO membranes*. Journal of Membrane Science, v. 235, p. 111-122, 2004.
- ANTUNES, A. J. *Funcionalidades de proteínas do soro de leite bovino*, São Paulo: Ed. Manole, 2003.
- ATRA, R.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E.; BALINT A. *Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose*, Journal of Food Engineering, v. 67, p.325-332, 2005.
- BACCHIN, P.; AIMAR, P.; FIELD, R.W. *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*. Journal of Membrane Science, v. 281, p. 42-69, 2006.
- BALDASSO, C. *Concentração, Purificação e Fracionamento das Proteínas do Soro Lácteo através da Tecnologia de Separação por Membranas*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRGS, Porto Alegre, 2008.
- BALDASSO, C.; KANAN, J. H. C.; TESSARO, I. C. *An investigation of the fractionation of whey proteins by two microfiltration membranes with nominal pore size of 0.1 µm* International Journal of Dairy Technology. v.64, n.3, 2011a.
- BALDASSO, C.; BARROS, T.C.; TESSARO, I. C. *Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration*, Desalination v. 278, p. 381–386, 2011b.
- BRANS, G.; SCHROEN, C.G.P.H.; VAN DER SMAN, R.G.M.; BOOM, R.M. *Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges*. Journal of Membrane Science, v. 243, p. 263–272, 2004.
- BRANS, G. *Design of membrane systems for fractionation of particles suspensions*. PhD Thesis, Wageningen University, Netherlands, 2006.
- BUTYLINA, S.; LUQUE, S.; NYSTROMA, M. *Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration*. Journal of Membrane Science, v. 280, p. 418-426, 2006.
- CASADEMONT, C.; SISTAT, P.; RUIZ, B.; POURCELLEY, G.; BAZINET, L. *Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration*. Journal of Membrane Science. v.328, p. 238–245, 2009.
- CHEANG, B.L.; ZYDNEY, A.L. *Separation of α-lactalbumin and β-lactoglobulin using membrane ultrafiltration*. Biotechnol. Bioeng. v.83, p. 201–209, 2003.
- CHEANG, B.; ZYDNEY, A.L. *A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate*. Journal of Membrane Science, v.231, p.159–167, 2004.
- CHOLLANGI, A.; HOSSAIN, M. *Separation of proteins and lactose from dairy wastewater*. Chemical Engineering and Processing, 2006.
- COWAN, D.A.; BROWN, J.H., *Effect of Turbulence on limiting current in electrodialysis cells*, Ind. Eng. Chem. V. 51, n. 1445, 1959.
- ERDEM, I., CIFTCIOGLU, M., HARSA, S., *Separation of whey components by using ceramic composite membranes*. Desalination, v. 189, p.87-91, 2006.
- GIRALDO-ZUÑIRA, A. D.; COIMBRA, J. S. R.; GOMES, J. C.; MINIM, L. A.; ROJAS, E. E. G.; GADE, A. D. *Tecnologias aplicadas ao processamento do soro de queijo*. Rev. Instit. Latic. Cândido Tostes, v. 59, p. 53-66, 2004.
- GRANDISON, A.S.; LEWIS, M.J. *Separation Processes in the food and Biothechnology Industries*. England, Woodhead Publishing, 287p., 1996.
- GREITER, M.; NOVALIN, S.; WENDLAND, M.; KULBE, K. D.; FISCHER, J. *Electrodialysis versus ion exchange: comparison of the cumulative energy demand by means of two applications*. Journal of Membrane Science, v. 233, p.11-19, 2004.
- GUADIX, A.; SORENSEN, E.; PAPAGEORGIU, L. G.; GUADIX, E. M. *Optimal design and operation of continuous ultrafiltration plants*. Journal of Membrane Science, v. 235, p. 131-138, 2004.
- LANARA *Métodos analíticos oficiais para controle de produtos de origem animal e seus ingredientes – II Métodos físicos e químicos*, LANARA - Laboratório Nacional de Referência Animal, Ministério da Agricultura – Secretaria de Defesa Agropecuária, Portaria 001/81 de 07/10/81.
- LEITE, Z.T.C.; VAITSMAN, D.S.; DUTRA, P.B. *Leite e alguns de seus derivados – da antiguidade à atualidade*. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 876-880, 2006.
- LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R.J. *Protein measurements with the Folin phenol reagent*. J. Biol. Chem., v.193, p.265-275, 1951.
- MILLER, G. L. *Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar*. Analytical Chemistry, v. 31, n. 3, p. 426 - 428, 1959.
- PAGNO, C. H.; BALDASSO, C.; TESSARO, I.C.; FLORES, S. H.; DE JONG, E.V. *Obtenção de concentrados protéicos de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas*. Alim. Nutr., v.20, n.2, p. 231-239, abr./jun. 2009.
- REKTOR, A., VATAI, G., *Membrane filtration of Mozzarella whey*. Desalination, v.162, p. 279-286, 2004.
- RICHARDS, N.S.P.S. *Soro Lácteo – Perpectivas Industriais e Proteção ao Meio Ambiente*. Food Ingredients, n. 17, p. 20-27, 2002.
- SILVA, M.K. *Estudo da Influência das Monocloraminas Sobre as Membranas de Poliamida na Osmose Inversa*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. UFRGS, Porto Alegre, 2005.
- SMITH, G. *Dairy Processing – Improving quality*. New York, CRC Press, 531 p., 2003.
- STRATHMANN, H. *Electrodialysis*. In: Winston Ho, W.S.; Sirkar, K.K. Membrane Handbook. Academic Publishers, London, p. 219-255, 2001.
- YADA, R.Y. *Protein in Food Processing*. England: Woodhear Publishing, 2004.
- YEE, K. W. K.; WILEY, D. E.; BAO, J. *Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operatibility under constant operating condition*. Journal of Membrane Science. v. 209, p. 125 – 137, 2007.