

- Bradford, M. M., (1976), " A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein dye-binding", *Analytical Chemistry* 72, 248-254
- Caldeira, L.E. (1984) "Síntese e Caracterização de Membranas de Acetato de Celulose para Ultrafiltração", Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ.
- Da Costa, A . R., Fane, A .G, Wiley, D. E., (1994), "Spacer characterization and drop modeling in spacer-filled channels for ultrafiltration", *Journal of Membrane Science*, 87, 79-98
- Mohr, C. M., Engelgau, D. E., Leeper, S. A., Charboneau B. L., (1989), "Membrane Application and Research in Food Processing", EG&G Idaho, Dept. of Energy.
- Youm, K. H., Fane, A. G., Wiley, D. E., (1996), "Effects of natural convection instability on membrane performance in dead-end cross-flow ultrafiltration", *J. of Membrane Science*, 116, 229-241.

## CONCENTRATION OF ACID WHEY BY ULTRAFILTRATION

ISABEL C. TESSARO, KEIKO WADA and EDUARDO G.F. FERREIRA

*Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul 90040-040, Porto Alegre-RS-Brazil*

**Abstract.** *Acid whey is a liquid byproduct of cottage cheese manufacturing and it is considered an important source of proteins that could be used for human consumption. The effective utilization of the large volumes of whey produced represents a significant challenge to the dairy industry. The most promising process to recover whey proteins is ultrafiltration. The main advantage of using ultrafiltration as a method to increase the aggregate value of cheese whey is that this process allows a variation in the concentration relationship among its several components. This work presents a study of the concentration characteristics of acid whey by means of ultrafiltration. The influence of several parameters, such as molecular weight cut off, spacer geometry, feed composition on the retention and permeate flux behavior have been investigated. In order to chose a membrane configuration with a proper retention and good operating conditions the following parameters have been analyzed during the UF experiments: hydraulic permeability, permeate flux, the total concentration of solids and protein concentrations. The experiments were performed in a UF pilot equipment, using three commercially spiral wound modules with two different molecular weight cut-of and two different spacer geometry. The present study gives a good insight on the interactions within membrane filtration in the concentration of acid whey, and a real evaluation of the possibility of using UF to concentrate acid whey in the local dairy industries.*

Observa-se nestas figuras que o fluxo permeado sofre redução com aumento da concentração de proteínas. Os efeitos de polarização de concentração e de *fouling* se sobrepõem, dificultando sua discriminação. Contudo, o primeiro ensaio realizado para cada membrana apresenta maior queda de fluxo devido principalmente à formação de *fouling*.

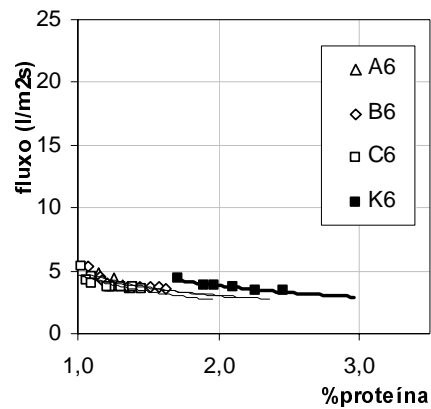


Figura 8 - Extrato seco total para a membrana UV10 experimento 6.

Considerando que todas as membranas conseguem reter toda proteína, para o propósito deste trabalho a melhor membrana é aquela que apresenta maior fluxo de permeado.

A membrana UV10 cujo, fluxo de água pura é maior do que a membrana UV5, apresentou fluxo de permeado inferior ao da UV5, durante os experimentos com soro de queijo. Acredita-se que isto ocorreu devido à proximidade do diâmetro dos poros da membrana com o diâmetro de algumas proteínas do soro que sofrem deformação, e ao entrar nos poros podem causar entupimento dos mesmos.

## 5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados possibilita a seguintes conclusões:

- Todas as membrana testadas são adequadas para concentração de proteínas do soro de queijo.
- A membrana UV5 apresenta maior fluxo em toda a faixa de concentração testada.
- O espaçador de alimentação de 43 mil mostrou-se mais eficiente do que o espaçador de 80 mil.
- A membrana UV10, com diâmetro de corte 10000 Da, não apresentou fluxo superior à membrana UV5, nos experimentos.

### *Agradecimentos*

Os autores agradecem a ELEGÊ Alimentos S.A pelo fornecimento do soro de queijo, à FAPERGS pelo financiamento do projeto e à CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

## REFERÊNCIAS

- Amiot, J., (1991), "Dairy Science and Technology", Département de science et technologie des aliments, Université Laval Québec, Canada.
- Bhattacharjee, C. e Datta, S., (1996), "Analysis of mass transfer during ultrafiltration of PEG 6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport", J. of Membrane Science, 119, 3, 9-46

Nestas figuras observa-se a redução gradual de fluxo permeado à medida que o teor de sólidos totais aumenta. Este fenômeno é um dos fatores limitantes no processo de concentração de soluções por ultrafiltração. Infelizmente, devido à pequena capacidade do tanque de alimentação, não se conseguiu atingir a concentração suficientemente elevada onde ocorreria uma redução mais acentuada de fluxo permeado. Este é o ponto limite de concentração, acima do qual o uso do processo de ultrafiltração para concentração de solução não mais é recomendado.

Pela comparação destas figuras observa-se que a membrana UV5 apresenta maior fluxo em toda a faixa de teor de sólidos testada.

Para melhor comparar o desempenho das diferentes membranas, sem a interferência da diferença na composição da amostra antes do processo, calculou-se a variação do teor de sólidos no concentrado em relação ao valor da amostra inicial. Esta variação ao longo do tempo de permeação é mostrada na Figura 5. Observa-se que a taxa de aumento é maior para a membrana UV5, seguida pela UF5, ficando por último a UV10.

#### 4.3 Variação de fluxo com teor de proteína

Como o objetivo deste trabalho é a concentração de proteínas do soro de queijo, foram escolhidas para análise as membranas que se acredita serem capazes de reter proteínas. Os tamanhos moleculares de corte das membranas utilizadas são 5000 e 10000 Da. Os resultados de variação de fluxo com o teor de proteína são apresentados nas Figuras 6, 7 e 8.

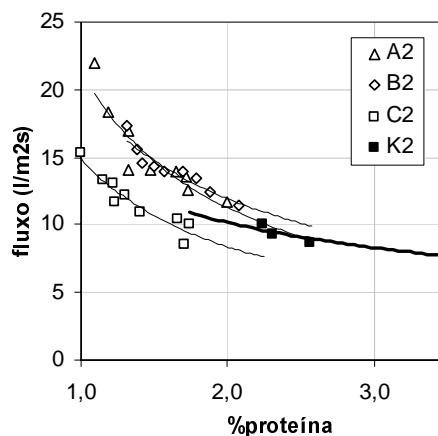


Figura 6 - Extrato seco total para a membrana UV5 experimento2.

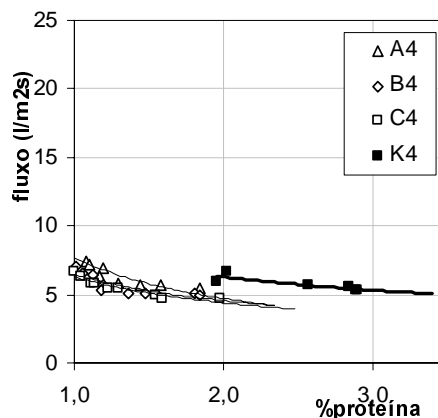


Figura 7 - Extrato seco total para a membrana UF5 experimento 4.

disto as curvas mostradas nas Figuras 2, 3 e 4 iniciam com o teor de sólidos inferiores a estes valores. Isto é devido a inevitável diluição sofrida pelo soro no sistema de ultrafiltração que se encontra, no início da operação, preenchido com água destilada. Para minimizar este efeito de diluição, uma parte da solução inicial que sai do sistema é descartada. Apesar desta providência, observa-se que ainda persiste o efeito de diluição. Para eliminar este efeito é necessário descartar uma quantidade maior de concentrado inicial, mas a pequena quantidade de solução disponível não permitiu que isto fosse realizado.

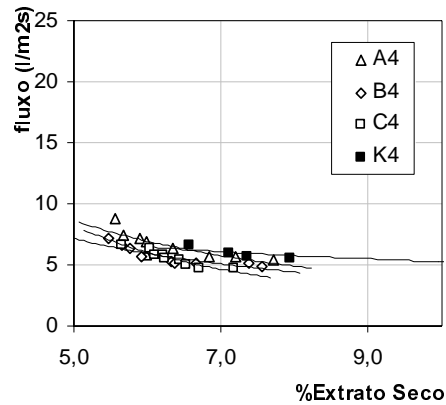


Figura 3 - Extrato seco total para a membrana UF5 experimento 4.

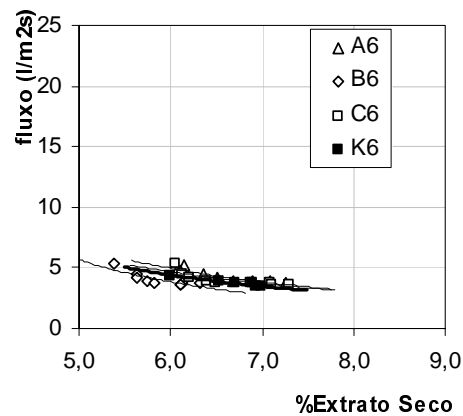


Figura 4 - Extrato seco total para a membrana UV10 experimento 6.

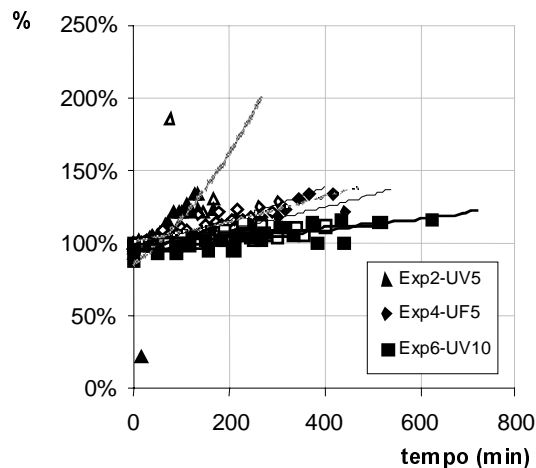


Figura 5 - Aumento percentual de extrato seco.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Fluxo de água inicial

Com o objetivo de caracterizar as diferentes membranas determinou-se o fluxo permeado com ensaios de permeação utilizando água pura para as três membranas. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2 - Fluxo de água para as membranas testadas.

Membrana	Fluxo de Água L/m <sup>2</sup> h
UV5	55,4
UF5	44,8
UV10	65,6

Embora as membranas UV5 e UF5 apresentem mesmo peso molecular de corte pode-se observar que o fluxo de água é maior para UV5. Salienta-se que a diferença no tipo de espaçador não deveria interferir neste tipo de ensaio. Observou-se, contudo que os filamentos do espaçador da membrana UF5 cobre uma área superficial maior, reduzindo, portanto a área efetiva de permeação. A membrana UV10 de peso molecular de corte maior, apresenta também um fluxo de água maior.

### 4.2. Variação de fluxo de permeado com o teor de sólidos

O procedimento industrialmente adotado para acompanhar o aumento de concentração de sólidos totais no soro é a determinação do extrato seco não volátil. Este procedimento é baseado na determinação gravimétrica do resíduo sólido após a remoção da água de uma forma lenta e gradual por evaporação. Este método apresenta a concentração do soluto em termos do peso do sólido presente sem discriminar os componentes.

Nas Figuras 2, 3 e 4 são apresentados os gráficos que mostram a variação de fluxo permeado em função do teor de sólidos totais no concentrado ao longo do processo ultrafiltração, utilizando as membranas UV5, UF5 e UV10, respectivamente.

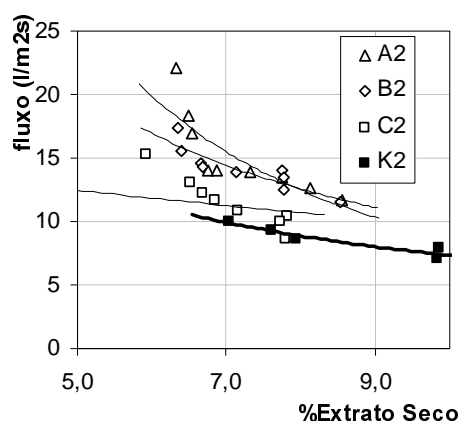


Figura 2 - Extrato seco total para a membrana UV5 experimento2.

Os experimentos K foram realizados com o soro concentrado formado pela mistura de concentrados obtidos dos experimentos A, B, e C. Este soro concentrado apresenta o teor de sólidos totais de 7,22, 6,67, 6,87 respectivamente no início dos ensaios K2, K4 e K6. Apesar

após o módulo de UF. Com o objetivo de evitar o contato do fluido de alimentação com partes mecânicas da bomba foi utilizada uma bomba diafragma Versamatic XL TPE (1), acionada por ar comprimido e provida de lubrificador de ar e regulador de pressão do ar.

Para evitar o contato de particulados com a superfície da membrana optou-se pelo uso de um filtro primário (6) localizado antes do módulo de UF, constituído de uma carcaça de aço inox marca CUNO, alojando em seu interior um cartucho de acetato de celulose com retenção de particulados na faixa de 1 micra.

A pressão do sistema foi medida através de manômetros instalados antes (M1) e depois (M2) da célula de ultrafiltração. A pressão de operação considerada foi a pressão média que ficou em 2,5 atm, e a vazão de alimentação de 11 L/min. A temperatura do soro foi mantida em 35°C através de serpentina aquecida inserida no interior do tanque de alimentação (3), pelo banho termostático (4), marca Lauda RM 20. Esta temperatura foi selecionada porque é a temperatura de saída do soro de queijo do processo de coagulação, acarretando menores gastos em estabilização térmica da corrente de alimentação. O monitoramento de temperatura foi feito após a célula de ultrafiltração através de um termopar (5). O modo de operação em batelada com recirculação total do concentrado foi adotado para o trabalho.

### **3.3 Metodologia experimental**

O volume de soro inicial foi homogeneizado e dividido em três alíquotas de 18 litros para a realização dos experimentos (A, B e C). Para cada membrana esta seqüência de experimentos foi realizada em duplicata. Com a finalidade de preencher o volume morto do equipamento com soro foram consumidos 6 L dos 18 L iniciais eliminando-se assim os efeitos de diluição. É importante salientar que para cada experimento o volume de soro a ser tratado foi mantido constante e igual a 12 L. Em cada ensaio, a solução foi concentrada até o volume final de 2,5 L.

Após cada experimento o equipamento de ultrafiltração passou por um procedimento de limpeza com água quente (45°C). Após este procedimento, efetuou-se a medida do fluxo de água nas condições de temperatura e pressão do experimento (35°C e 2,5 atm) para verificar as condições da membrana ao final do mesmo. O procedimento de limpeza após a seqüência A, B e C inclui uma limpeza alcalina, e, após a sua duplicata, uma limpeza alcalina mais sanitização com hipoclorito de sódio.

Foram coletadas simultaneamente amostras de soro da corrente de permeado e da corrente de concentrado. A coleta de amostra foi realizada a cada litro de permeado removido.

O fluxo volumétrico do permeado foi determinado através de medida do tempo para a remoção de 500 mL de permeado.

### **3.5 Métodos analíticos**

A concentração de proteína na corrente de concentrado e de permeado foi determinada pelo método de Bradford (1976). A determinação da concentração de proteína através deste método está baseada na reação entre o corante Coomassie Brilliant Blue com as moléculas de proteína. A combinação de corante com a proteína ocorre muito rápido (aproximadamente 2 minutos) e o complexo permanece estável disperso em solução aproximadamente 1 hora. O complexo corante-proteína apresenta uma alta sensibilidade na avaliação da quantidade de proteína na amostra. Este método possui a vantagem de possibilitar a determinação de proteínas em um número elevado de amostras. A leitura de absorbância foi realizada no comprimento de onda de 595nm, no espectrofotômetro CARY 1 da Varian.

Para os ensaios foram utilizadas três membranas distintas denominadas UV5, UV10 e UF5 com as seguintes características:

UV5 – peso molecular de corte de 5000 Dalton e espaçador de alimentação de 43 mil

UV10 – peso molecular de corte de 10000 Dalton e espaçador de alimentação de 43 mil

UF5 - peso molecular de corte de 5000 Dalton e espaçador de alimentação de 80 mil

A classificação dos espaçadores é em termos da altura da malha do espaçador expressa em milésimos de polegada (mil). Entre as membranas UV5 e UF5 a diferença existente é no tipo de espaçador de alimentação, enquanto que entre as membranas UV5 e UV10 a diferença está no peso molecular de corte. Portanto, a comparação dos resultados obtidos com o uso das membranas UV5 e UF5 permite a análise do efeito que o espaçador exerce sobre o processo enquanto que a comparação entre os resultados obtidos com o uso das membranas UV5 e UV10 permite a análise do efeito de peso molecular de corte.

Tabela 1. Caracterização do soro utilizado nos experimentos de ultrafiltração

Soro utilizado	Seqüência experimental	Extrato seco % w	Proteína % w	Lactose % w	pH	Condutividade (mS/cm <sup>2</sup> )
Experimento 2 Amostra 2 UV5	Exp A2	6,02	1,34	5,23	4,33	6,92
	Exp B2	6,40	1,12	4,93	4,19	7,03
	Exp C2	5,74	0,98	2,38	4,23	6,71
Experimento 4 Amostra 4 UF5	Exp A4	6,19	2,30	4,30	4,20	6,04
	Exp B4	6,00	2,45	4,51	4,21	5,84
	Exp C4	6,28	2,27	4,34	4,22	5,61
Experimento 6 Amostra 6 UV10	Exp A6	6,30	0,95	4,89	4,53	6,23
	Exp B6	5,82	1,08	4,11	4,44	6,37
	Exp C6	6,12	1,10	4,35	4,44	6,58

### 3.2 Sistema de ultrafiltração

Para a realização dos experimentos utilizou-se a unidade piloto de ultrafiltração KOCH PROTOSEP IV, apresentada esquematicamente na Figura 1.

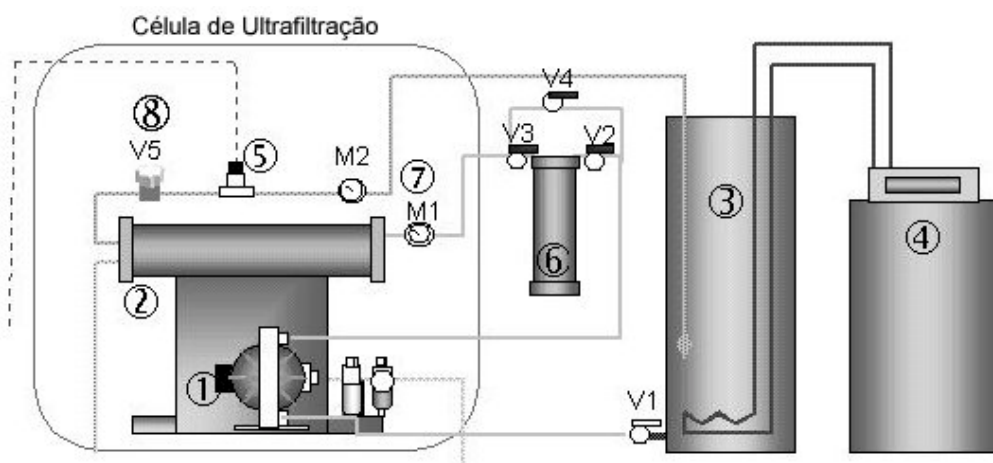


Figura 1 - Representação esquemática da unidade piloto de ultrafiltração.

O equipamento consiste basicamente de uma carcaça de 2 polegadas de diâmetro de aço inox 316 (2). A carcaça aloja um módulo de membrana espiral com 0,3m<sup>2</sup> de área. A pressão no sistema é regulada através de uma válvula de contra pressão (V5), tipo diafragma colocada

(1994). Tanto a transferência de massa, assim como queda de pressão no módulo de ultrafiltração são afetadas pela geometria dos espaçadores.

A limpeza da membrana com ácido ou substâncias cáusticas frequentemente remove o *fouling*. O sistema deve ser operado de modo a minimizar a frequência de limpeza e ainda deve-se ter o cuidado de reduzir os riscos de danos à membrana com agentes de limpeza.

Alguns trabalhos, segundo Amiot (1991), têm demonstrado que o pré-tratamento térmico do soro, por exemplo, 85°C durante 15 segundos a um pH superior a 5,8, pode melhorar muito o fluxo de permeado.

## 2. O SORO DE QUEIJO

O soro de queijo é composto principalmente de água, glicídios (lactose), protídios (proteínas) e minerais (ácidos e compostos salinos), sendo que a relação entre estes componentes depende do tipo de coagulação empregada. A forma de coagulação acarreta diferenças nas características físicas (textura, fragilidade e aparência) e composição química do coalho e do soro de queijo. As proteínas do soro de queijo são representadas em sua maioria pelas lactoalbuminas e lactoglobulinas. Diferentemente da caseína formam emulsão verdadeira no sentido que apresentam uma forte afinidade pela água. Para coagular estas proteínas não basta apenas neutralizar as suas cargas, fazendo-se necessário diminuir o grau de hidratação seja pela temperatura ou pela adição de álcool, Amiot (1991). Por esta razão as globulinas e albuminas não coagulam juntamente com a caseína pela simples redução de pH a 4,6 durante a coagulação do leite.

As propriedades físico-químicas do soro de queijo são dependentes do seu processo de obtenção existindo uma diferença básica entre a coagulação enzimática (soro doce) e a coagulação ácida (soro ácido). O soro de queijo utilizado neste trabalho provém do processo de coagulação ácida.

As proteínas são termosensíveis e se desnaturam pelo calor a temperaturas superiores a utilizada na pasteurização (~71°C).

A  $\alpha$ -lactalbumina representa 23% das proteínas do soro. Sua massa molecular é de 16.000 Dalton, é muito solúvel em água e seu ponto isoelétrico é de 4,8.

A  $\beta$ -lactoglobulina é a mais importante das proteínas do soro. Sua massa molecular é de 18.000 Dalton, mas na literatura encontra-se, as vezes, o valor de 36.000 Dalton devido à tendência de formar dímeros de cadeias polipeptídicas. Em comparação com a  $\alpha$ -lactoglobulina, é mais solúvel em soluções diluídas de sais neutros.

A albumina sérica representa em torno de 5% das proteínas do soro. É exatamente igual a albumina encontrada no soro sanguíneo. É uma proteína de massa molecular 65.000 Dalton e seu ponto isoelétrico é de 4,7.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais

O soro de queijo ácido utilizado nos experimentos de ultrafiltração foi fornecido pela ELEGÊ Alimentos. Sua composição está dentro dos padrões citados na literatura com pequenas variações nas concentrações de lactose e proteína. A Tabela 1 apresenta as principais características das amostras de soro utilizadas neste trabalho.

Nos experimentos de ultrafiltração, foram utilizadas membranas da KOCH Membranes Systems. Foram escolhidas três conformações de módulos em espiral cujas especificações e denominação estão apresentadas abaixo.



desenvolvimento de novas tecnologias capazes de transformar o problema do soro de queijo traz benefícios econômicos e ambientais.

Os processos de separação por membranas apresentam a vantagem de baixo consumo energético podendo substituir os processos convencionais de separação que envolvem um consumo elevado de energia. Além disso, o processo de ultrafiltração permite uma variação na relação de concentração entre os vários componentes do soro, devido à retenção seletiva de proteína e outros materiais coloidais, retenção parcial de compostos nitrogenados mais simples e da permeação da lactose, sais minerais, aminoácidos livres, ácido láctico e outros compostos de baixa massa molecular.

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento de diferentes membranas de ultrafiltração em módulo espiral para determinar a melhor configuração no aproveitamento industrial do soro de queijo.

As moléculas retidas no processo de ultrafiltração são as proteínas do soro e uma parte das proteoses, peptonas e do fosfato de cálcio coloidal. Como a gordura do leite está em forma de glóbulos de grandes dimensões, se não for previamente removida esta também ficará retida na membrana. O retentado do processo de concentração está, portanto, constituído de todas as proteínas e graxas do soro original e por uma parte importante das proteoses, peptonas e do fosfato de cálcio coloidal.

Os principais fatores que modificam a eficiência da membrana são os seguintes: composição da membrana, porosidade da membrana, diâmetro médio e distribuição de tamanho de poros, temperatura do soro, pressão transmembrana, pH, concentração da alimentação, modo de operação do sistema (descontínuo/contínuo), Amiot (1991).

No processo de ultrafiltração existem algumas limitações quanto ao fluxo de permeado produzido ao longo do tempo. A primeira é conhecida como polarização de concentração e a segunda é conhecida por *fouling*.

A polarização de concentração é um fenômeno hidrodinâmico que depende da taxa de remoção pela contra difusão do soluto acumulado na superfície devido à rejeição da membrana. A concentração de soluto na superfície, muito acima da concentração média, provoca redução do fluxo permeado.

O *fouling* é um fenômeno de camada limite em que os solutos se depositam na superfície e nos poros modificando a estrutura da membrana e as propriedades de separação da mesma. Na maioria dos casos o *fouling* causa um decréscimo contínuo do fluxo permeado ao longo do tempo, e como sua causa pode-se citar: adsorção, obstrução dos poros pelo material em suspensão, depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta. No caso de soluções de macromoléculas pode-se atingir uma concentração, na interface membrana/solução, suficientemente elevada, de modo a ocorrer a gelificação do solução nesta região. Solutos de baixa massa molecular como sais, por exemplo, podem atingir o seu limite de solubilidade e precipitar sobre a superfície da membrana.

A operação do sistema com velocidades tangenciais elevadas provoca uma redução na espessura da camada de polarização diminuindo a concentração na interface com a membrana, melhorando o fluxo de permeado.

O uso de pressão transmembrana não muito elevada, deve minimizar o *fouling* pois diminui o fluxo convectivo de solução em direção à superfície da membrana, além de minimizar o fenômeno de polarização por concentração. O fato de se trabalhar em pressões não muito elevadas e, portanto, com fluxos permeados menores, pode parecer uma incoerência. No entanto, os resultados, principalmente para tempos longos de operação, podem ser surpreendentemente melhores pela manutenção de um elevado fluxo médio de permeado, Bhattacharjee & Datta (1996).

O aumento da eficiência da transferência de massa em módulos de ultrafiltração é realizada através do uso de espaçadores de alimentação, Youm *et al.* (1996), Da Costa *et al.*

## CONCENTRAÇÃO DO SORO DE QUEIJO ÁCIDO POR ULTRAFILTRAÇÃO

**Isabel C. Tessaro** – isabel@enq.ufrgs.br

**Keiko Wada** – keiko@enq.ufrgs.br

**Eduardo G. F. Ferreira** – gaspar@enq.ufrgs.br

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
90040-040, Porto Alegre-RS-Brazil

***Resumo.** O soro é o subproduto líquido da fabricação do queijo, sendo considerado como uma das importantes fontes de proteínas que poderão ser utilizadas para o consumo humano. O mais promissor processo para a recuperação das proteínas do soro de queijo é o processo de ultrafiltração, que é uma filtração seletiva com base na diferença de massas moleculares dos constituintes do soro, através de membranas microporosas. Para que o processo de ultrafiltração seja competitivo é necessário o uso de membranas e módulos capazes de fornecer as características de separação desejadas com fluxo elevado de permeado, baixo consumo de energia, facilidade de operação e limpeza. Este trabalho apresenta um estudo das características de concentração do soro de queijo através da ultrafiltração. Com o objetivo de selecionar a melhor configuração de membrana com boas características de fluxo e concentração os seguintes parâmetros foram avaliados durante o processo de ultrafiltração: características da alimentação, fluxo de água da membrana, concentrações de proteína e sólidos totais. Os experimentos foram realizados em um sistema piloto, utilizando três módulos em espiral comerciais com diferentes peso molecular de corte e geometria do espaçador. Os resultados obtidos fornecem a base para a implementação do processo de ultrafiltração do soro industrialmente.*

***Palavras-chave:** Ultrafiltração, Membranas, Módulo espiral, Soro de queijo, Proteínas.*

### 1. INTRODUÇÃO

Na produção de queijo cerca de 90% do volume de leite utilizado deixa o processo na forma de soro, o qual é considerado uma importante fonte de proteína a ser utilizada para o consumo humano. A ultrafiltração vem sendo utilizada para recuperar parte desta proteína. O concentrado protéico obtido no processo de ultrafiltração é usado como aditivo em diversos produtos da indústria de laticínios com sensíveis melhorias na qualidade desses produtos, Mohr *et al.* (1989).

O panorama econômico atual exige por parte das indústrias um grande investimento na qualidade de seus produtos e serviços. Do ponto de vista econômico, o soro tratado apresenta elevado valor agregado, e seu aproveitamento industrial representa ganho econômico. O não aproveitamento traz o problema de contaminação do meio ambiente, pois se trata de um efluente com elevada DBO, exigindo das indústrias o seu tratamento antes do descarte. O