



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI - UNIVATES

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO - MESTRADO SISTEMAS AMBIENTAIS
SUSTENTÁVEIS

**APLICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS CONJUGADAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO E ELETRODIÁLISE AO SORO DE LEITE
PROVENIENTE DA INDÚSTRIA LÁCTEA PARA POSTERIOR REUSO**

Renata Oberherr

Lajeado, março de 2019

Renata Oberherr

**APLICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS CONJUGADAS DE
ULTRAFILTRAÇÃO E ELETRODIÁLISE AO SORO DE LEITE
PROVENIENTE DA INDÚSTRIA LÁCTEA PARA POSTERIOR REUSO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Sistemas Ambientais Sustentáveis – PPGSAS da Universidade do Vale do Taquari – Univates.

Prof. Dra. Simone Stülp

Lajeado, março de 2019

RESUMO

O soro do leite é um subproduto de grande relevância para indústria láctea, devido seu volume produzido, bem como sua qualidade nutricional. Surge da produção de queijo onde para cada quilograma produzido, em média dez litros de soro de leite são gerados. Esse consiste, basicamente, de 94 a 95% de água, 3,8 a 4,9% lactose, 0,8 a 1% proteínas e 0,7 a 0,8 de minerais. Devido ao valor biotecnológico do soro torna-se fundamental a utilização de tecnologias limpas para separação, concentração e purificação desses componentes do soro do leite. Um dos passos essenciais para produção de produtos biotecnológicos é a utilização de spray dryers. A presença de ácido láctico no soro (contendo íons lactato) promove produtos mais suscetíveis a absorção de umidade, devido à natureza higroscópica dos íons lactato, e isso leva a formação de aglomerados de pó que não são tolerados ao processo. Por esse motivo, que os processos de separação por membrana surgem como tecnologia limpa como importante ferramenta para separação dos componentes do soro do leite como as proteínas e lactose, como formas de valorizar esse derivado lácteo e contribuir para melhorar o meio ambiente, proporcionando ganhos para a indústria. Sendo assim esse trabalho teve objetivo de aplicar as técnicas de Ultrafiltração (UF) em sequência de Eletrodialise (ED) em escala piloto. O soro de leite (5% concentração) foi tratado duas vezes pela técnica de UF com pressão de 4 bar (vazão de 20 L h⁻¹). O permeado obtido foi submetido a técnica de ED, onde foi aplicado 12 V por um período de tempo de 4 horas. Para avaliação de UF foram avaliados parâmetros de turbidez, cor, e pH. Referente a técnica de ED, parâmetros como pH, condutividade, cálcio, sódio e concentração de ácido láctico foram avaliados. A unidade de ED foi operada com voltagem constante numa faixa de 3 a 12 V. Após os processos de UF e ED o pH permaneceu inalterado. Após o tratamento de UF a turbidez inicial foi reduzida a 99,9%. A concentração de cálcio após ED foi reduzida em 36% e a concentração de ácido láctico em 80% após UF e ED. Esses resultados apontam para uma possível combinação das técnicas de UF e ED para tratamento de soro de leite sinaliza o potencial de usar ainda mais as soluções resultantes como insumos em novas aplicações na indústria alimentícia, como a lactose.

Palavras-chave: Soro de leite, ácido láctico, Ultrafiltração, Eletrodialise

ABSTRACT

Whey is one of the by-subproducts of high added value in the dairy industry, by the expressive volume generated as well as is compounded of important nutrients. In this process, for each kilogram of cheese produced, an average of 10 liters of whey is generated. It consists, basically, of 94 to 95% water, 3.8 to 4.9% lactose, 0.8 to 1.0% protein and 0.7 to 0.8% of minerals. Due to the biotechnological value of whey, clean technologies to separate, concentrate and purify all the whey compounds. One of the main stages for the production of biotechnological products is dry out the whey using spray dryer equipment. The presence of lactic acid in whey (containing lactate ions) promotes products that are more susceptible to moisture absorption, as a consequence of, the hygroscopic behavior, which allows the formation of powdered agglomerates that cannot be tolerated in this process. The membrane separation processes (MSP) go through clean technology which play an important role in the separation of whey components, such as proteins and lactose with subsequent drying, which are ways of valorizing this dairy derivative, at the same time contributing to the environment improvement and providing gains to industries. This work aims at applying the Ultrafiltration (UF) technique, and subsequently, the Electrodialysis (ED) in pilot scale plant. The whey was reconstituted whey (5% concentration) was treated twice by the UF technique, with pressure of 4 bar (flow mode 20 L h^{-1}). The permeate obtained was submitted to the ED technique, in which 12 V were applied for 4 hours. In order to evaluate the UF, parameters as turbidity, color, and pH were used. Regarding the ED technique, parameters as pH, conductivity, calcium, sodium and lactic acid concentration were evaluated. The electrodialysis unit was operated with a constant voltage, and was tested the range of 3 to 12 V. After the UF and ED processes, the pH remained unchanged. Thereafter the UF treatment, the initial turbidity was reduced by 99.9%. In terms of parameter reduction after ED, the calcium concentration was decreased in 36.0% soon after UF and ED treatments, and the lactic acid concentration, 80.0%. These results point to the possible combination of UF and ED to treat the whey and signals the potential of further the resulting solutions as inputs in new applications in the food industry such as lactose.

Keywords: Wey protein. Lactic Acid. Ultrafiltration. Electrodialysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fluxograma simplificado da produção de queijo.....	21
Figura 2- Formas químicas D e L do ácido láctico	22
Figura 3 - Representação esquemática de um PSM.....	25
Figura 4 - Faixas de aplicação para PSM	26
Figura 5- Representação esquemática escoamento convencional	27
Figura 6 -Representação esquemática de um PSM com escoamento tangencial	28
Figura 7- Ilustração da estrutura das membranas simétricas	30
Figura 8 - Ilustração da estrutura das membranas	30
Figura 9 - Principais processos de separação por membrana	32
Figura 10 - Diagrama de UF - Sistema de separação por membranas.....	34
Figura 11 - Diagrama de UF - Sistema de separação por membranas.....	35
Figura 12- Representação esquemática do fouling na UF	35
Figura 13- Representação esquemática ED	37
Figura 14 - Curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva	41
Figura 15 - Importância da polarização de concentração e fouling na redução de permeado..	46
Figura 16 - Formas de fouling pelo acúmulo de sólidos	47
Figura 17- Etapas de desenvolvimento do trabalho.....	56
Figura 18 - Foto ilustrativa do soro de leite em pó utilizado nos experimentos.....	57
Figura 19- Foto ilustrativa da solução de soro de leite reconstituído utilizado para os experimentos UF	57
Figura 20 - Foto ilustrativa da solução sintética de ácido láctico utilizada para os experimentos de ED	58

Figura 21- Foto do sistema de bancada da planta piloto de UF	58
Figura 22- Fluxograma planta piloto Ultrafiltração	60
Figura 23- Membrana orgânica	61
Figura 24 - Organograma experimentos realizados para determinação da condição ótima de operação de UF analisando diferentes parâmetros	62
Figura 25- Esquema processo de fracionamento dos componentes do soro do leite para UF .	63
Figura 26- Esquema de ciclo de limpeza UF.....	65
Figura 27- Esquema da célula e da passagem de íons do sistema estudado.....	66
Figura 28- Esquema da célula utilizada para determinação da corrente limite	66
Figura 29- Organograma experimentos realizados para determinação da condição ótima de operação de ED analisando diferentes parâmetros	68
Figura 30- Foto ilustrativa do equipamento de bancada Eletrodialise	69
Figura 31- - Organograma da Aplicação das Técnicas de UF e ED.....	71

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1- Fluxo de permeado água versus soro de leite em diferentes pressões transmembrana	74
Gráfico 2 - Avaliação concentração de Turbidez após UF.....	76
Gráfico 3- Avaliação da concentração de Cor após UF	77
Gráfico 4- Comportamento do Fluxo de Permeado para UF em 4 bar de pressão.....	79
Gráfico 5 - Curva corrente-potencial para a solução de CaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	80
Gráfico 6- Avaliação do pH para os processos de após UF1, UF2, ED	83
Gráfico 7 - Avaliação da concentração de íons cálcio para UF1 e UF2.....	85
Gráfico 8- Avaliação da eficiência de remoção para íons cálcio e ácido láctico, após UF e ED	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição mineral do soro doce e ácido.....	23
Tabela 2- Composição média do soro doce e ácido	24
Tabela 3- Componentes e concentração do soro do leite	24
Tabela 4- Tipos de Membranas utilizadas em ED.....	39
Tabela 5- Legenda do fluxograma da planta piloto UF.....	59
Tabela 6- Características e condições operatórias para membrana de UF definidas pelo fabricante	61
Tabela 7 - Valores de média de concentração e desvio padrão para parâmetro de turbidez	75
Tabela 8 - Valores de média de concentração e desvio padrão para parâmetro de cor	76
Tabela 9 - Resultados das condições experimentais de remoção de turbidez e cor após processo de UF	78
Tabela 10 - Eficiência de Remoção Íons cálcio e sódio para diferente potenciais elétricos	81
Tabela 11- Comportamento da condutividade elétrica com o passar do tempo.....	84
Tabela 12- Eficiência de remoção para íons Cálcio no compartimento 02	86

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°C	Célsius
μm	Micron
A	Área da Membrana (m ²)
A	Amperes
Ag	Prata
AgCl	Cloreto de Prata
AMV	Membrana Selemion Aniônica
bar	Unidade de Pressão
BSA	Albumina de soro bovino
Ca ²⁺	Íons de cálcio
C _f	Concentração de Solute na Alimentação (g. L ⁻¹)
CMV	Membrana Selemion Catiônica
C _p	Concentração de Solute no Permeado (g. L ⁻¹)
CPS.	Concentrados proteicos de soro de leite
CTA	Membranas de tri acetato de celulose
D	Diálise
D	Dextrogiros
Da	Dalton
DBO5	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O ₂ . L ⁻¹)
DF	Diafiltração
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ . L ⁻¹)
E	Potencial de membrana
ED	Eletrodiálise
FVC	Fator de Concentração Volumétrico
HNO ₃	Ácido nítrico
Ital	Instituto de Tecnologias e Alimentos

Jp	Fluxo do Permeado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
KNO ₃	Nitrato de potássio
L	levógiro
M	Molar
MF	Microfiltração
MMC	Massa Molar de Corte
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NEMP	Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos
NF	Nanofiltração
NTU	Nefelometric Turbidity Unit
OH ⁻	Íons hidroxila
OI	Osmose Inversa
OR	Osmose Reversa
P	Constante de Permeabilidade da Membrana
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio
Perm1	Permeado 1
Perm2	Permeado 2
PG	Permeação Gasosa
PG	Permeação gasosa
pH	Potencial Hidrogênio
PSF	Poli(álcool-vinílico) – Membrana Polímero
PSM	Processo de Separação por Membranas
Pt/Co	Platina/Cobalto
PV	Pervaporação
PVP	Poli(vinil-pirrolidona) - Membrana Polímero
R	Resistência (%)
R	Coefficiente de rejeição
R	Retenção
Ret 2	Retentado 2
Ret1	Retentado 1
Robs	Retenção observada
ST	Sólidos Totais
STS	Sólidos Totais Suspensos

t	tempo da permeação (h)
T.I.A	Tecnologia Industrial Aplicada
UF	Ultrafiltração
UF1	Ultrafiltração
UF2	Reultrafiltração
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
UNIVATES	Universidade do Vale do Taquari
UV	Raio ultravioleta
V	Volume (L)
V	Voltagem
V ⁱⁿ	Volume inicial da Solução (L)
V ^p	Volume da solução permeada(L).
V ^R	Volume do retido (L);
ZrO ₂	Membrana cerâmica
ZrO ₂ /PSF	Membrana organomineral
α	Fator de separação
α -La	α -lactoalbumina
β -Lg	β -lactoglobulina
Δp	Pressão Transmembrana
E%	Extração percentual

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	17
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Soro de leite	19
2.2 Processos de separação por membranas (PSM)	25
2.2.1 Escoamento convencional (Dead-end)	27
2.2.2 Escoamento tangencial (Cross- flow)	27
2.2.3 Transporte através da membrana	28
2.2.4 Tipos de membrana (morfologia)	29
2.2.5 Geometria das membranas	30
2.2.6 Modos de operação	31
2.2.7 Classificação dos processos de separação por membranas	32
2.2.7.1 Ultrafiltração (UF)	33
2.2.7.2 Eletrodialise (ED)	36
2.3 Princípios e definições para PSM	43
2.3.1 Espessura	43
2.3.2 Fluxo permeado e permeabilidade hidráulica	43
2.3.3 Seletividade	44
2.4 Problemas que afetam os PSM	45
2.4.1 Polarização de concentração	45

2.4.2 <i>Fouling</i>	46
2.4.3 <i>Scaling</i>	47
2.5 Aplicação dos PSM na indústria alimentícia	48
2.5.1 Aplicação dos PSM nas indústrias de laticínios	52
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	56
3.1 Matéria prima	57
3.2 Equipamento de UF	58
3.2.1 Membrana orgânica	61
3.2.3 Ciclo de limpeza sanitização	64
3.4 Equipamento de eletrodialise (ED)	65
3.5 Aplicação das técnicas de UF e ED	70
4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
4.1 Avaliação dos parâmetros de aplicação da Técnica de Ultrafiltração	73
4.1.1 Pressão transmembrana de operação	73
4.1.2 Avaliação turbidez, cor e pH	74
4.1.3 Avaliação comportamento fluxo de permeado	78
4.2 Avaliações dos parâmetros de aplicação da Técnica de ED	80
4.2.1 Determinação da corrente limite	80
4.2.1 Avaliação de pH, remoção de íons, condutividade	81
4.3 Aplicações das técnicas de UF e ED	83
4.3.1. Avaliação de pH, turbidez, cor, condutividade	83
4.3.2 Avaliação da eficiência de remoção íons cálcio e íons lactato	85
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
REFERÊNCIAS	90

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a atividade leiteira brasileira evoluiu de forma contínua, resultando no crescimento consistente da produção, que colocou o país como um dos principais do setor no mundo (ROCHA; CARVALHO, 2018). Por se tratar de um setor de relevância, a cadeia produtiva do leite e seus derivados merecem atenção das políticas públicas específicas com propósito de apoiar e garantir manutenção do setor (MARTINS; CARNEIRO; LANA, 2018).

Sendo assim, para chamar atenção dos órgãos governamentais, a grande maioria dos produtores de leite, principalmente, os situados na região sul, se organizam em cooperativas, para melhor organizar a produção de leite, e encaminhar a matéria prima para processamento. Com isso, as cooperativas, acabam auxiliando na inclusão social e na geração de renda e emprego para os pequenos produtores, representando uma solução fundamental para o desenvolvimento dessa atividade (OLIVEIRA et. al., 2018).

As indústrias de processamento e beneficiamento lácteo são unidades fabris que processam o leite para a produção dos mais diversos derivados do leite como, por exemplo, o queijo (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001). Esse constitui em um processo de concentração do leite no qual parte dos componentes sólidos, principalmente proteína e gordura, são concentrados na coalhada enquanto as proteínas do soro, lactose e sólidos solúveis, são removidos no soro (FRACASSO; PFÜLLER, 2014).

Em termos de volume e em função das técnicas utilizadas na produção, para cada quilograma de queijo produzido pode-se gerar entre nove a doze litros de soro (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001). O soro de leite é um dos subprodutos de grande importância na

indústria laticínios tendo em vista o volume produzido e sua composição nutricional (OLIVEIRA; BRAVO; TONIAL, 2012).

Esse, é constituído de um líquido remanescente após a precipitação e remoção da caseína do leite (BOSCHI, 2006). Cerca de 90 a 95% do volume de leite produzido é utilizado para a transformação dos componentes de queijos (CHAVES et. al., 2010). O soro de leite consiste basicamente, de 94 a 95% água, lactose (4,5- 5%), proteínas solúveis (0,6-0,8%), lipídios (0,4-0,5%), e sais minerais (8- 10% do extrato seco). (RECH, 2003). Contudo, devido a sua baixa concentração de matéria sólida (6-7%), é normalmente considerado um efluente (RECH, 2003).

Por ser considerado um efluente residual pode acarretar graves problemas ambientais se descartado de forma inadequada, (OLIVEIRA; BRAVO; TONIAL, 2012) sem qualquer tipo de tratamento. Isso se justifica, devido seu elevado potencial poluidor, aproximadamente cem vezes maior que o esgoto doméstico – o que significa que a cada metro cúbico de soro não tratado diariamente equivale à poluição diária de 470 pessoas (BOSCHI, 2006).

Cabe salientar que o desenvolvimento de tecnologias limpas alinhadas soluções inovadoras podem trazer também benefícios econômicos (LEINDECKER, 2011). Isso porque, o soro do leite, pode se transformar em um interessante insumo para as indústrias de alimentos garantido desse modo, redução de custos de produção, bem como redução de emissão de poluente ambiental. (BIEGER; RINALDI, 2009).

Somado a isso, o soro de leite é considerado importante fonte de proteínas e lactose (BALDASSO, 2008). As proteínas possuem alto valor nutricional, pois contém todos os aminoácidos essenciais e a lactose por ser fonte de material energético para diversos processos biotecnológicos (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001).

De acordo com diversos autores (SALVATORE, E. et. al., 2014; DÍAZ-VERGARA, L., et. al., 2017; AGÜERO, R. et. al., 2017), dentre das alternativas atuais para o uso de soro de leite fresco e seus componentes, podemos mencionar, por exemplo, ração animal, produção de ricota, bebida láctea, concentração de soro em pó, ou na indústria farmacêutica - para produção de cosméticos (BALDASSO, 2011) e para otimização do crescimento de leveduras e bactérias de interesse biotecnológico e obtenção de polissacarídeos microbianos extracelulares (SEVERO, 1995; REVILLION; BRANDELLI; AYUB, 2000).

O soro de leite utilizado “in natura”, é uma estratégia alimentar para melhoramento no ganho de peso e redução dos custos de produção para os produtores de bovinos e suínos (BROOKS; BEAL; NIVEN, 2003). A adição do soro de leite para a alimentação animal varia desde sua forma concentrada, bem como seco incorporado na ensilagem (BROOKS; BEAL; NIVEN, 2003).

Outro ponto importante, é na área da saúde, quando do desgaste físico e muscular proveniente das atividades físicas muito intensas (PEDERSEN & HOFFMANN GOETZ, 2000). O soro de leite é uma alternativa, para recuperação pois é uma excelente fonte de proteínas proporcionar ótima retenção de nitrogênio, com melhor valor biológico e prevenir o estresse metabólico dos órgãos (HARAGUCHI et al., 2006).

Outro ponto importante a ser destacada sua aplicação na medicina como suplemento com proteínas de soro de leite a portadores do vírus HIV (MICKE. et. al., 2002) Uma parceria da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e o Instituto de Tecnologias e Alimentos (Ital) constatou um aumento de 27% do sistema imunológico de crianças portadoras do vírus. As proteínas do soro do leite também apresentam poder imuno modulador podendo, por exemplo, controlar a pressão sanguínea e atuar sobre os neurônios na formação das suas redes e sinapse (SGARBIERI, 2004).

Os processos de separação que utilizam membranas como barreira seletiva (PSM) surgiram como uma nova classe de processos que utilizam tecnologia limpa, no qual separa duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies presentes na fase (BRUM; SANTOS JUNIOR; BENEDETTI, 2009).

Essas vêm sendo utilizadas nas agroindústrias, com a finalidade de separar, purificar ou concentrar corrente diferentes de operação (LIRA, 2009). Estão baseadas na permeabilidade seletiva de um ou mais componentes através de membrana (MULDER, 1998). As moléculas de tamanho inferior ao do poro da membrana passam através dela, enquanto as de tamanho superior ficam retidas pelo efeito peneira ou por forças repulsivas da superfície da membrana (GIRALDO-ZUNIGA et al., 2004; ORDÓNEZ, 2005a, 2005b)

Particularmente, a indústria de laticínios tem sido um dos maiores campos de aplicação para recuperação e fracionamento dos componentes do leite, uma vez que não envolve mudança de fase para a concentração de soro, tornando esse processo mais econômico (LEINDECKER, 2011) sem necessidade de gastos com energia para trocas térmicas e alteração da composição

da matéria prima (BOSCHI, 2006). A alimentação separa-se, portanto, em duas correntes: o fluido que atravessa a membrana, chamado de filtrado ou permeado e o que permanece ao lado da alimentação que contém os solutos ou sólidos suspensos que foram rechaçados pela membrana, chamado de concentrado ou retentado (GIRALDO-ZUNIGA et. al., 2004; ORDÓNEZ, 2005a, 2005b).

A ultrafiltração (UF) é utilizada quando se deseja purificar e fracionar (LEINDECKER, 2011) macromoléculas permitindo que moléculas de baixa massa molar atravessem a membrana (BALDASSO, 2008). Além do mais, permite uma variação na relação de concentração entre os vários componentes do soro devido à retenção de proteína e permeação seletiva de lactose, minerais, água e compostos de baixa massa molar (BOSCHI, 2006; LEINDECKER, 2011)

A eletrodialise (ED) é uma técnica de separação por membranas, na qual transforma uma solução aquosa em duas: uma mais concentrada e outra mais diluída em eletrólitos do que a original (STRATHMANN, 2001). A aplicação de um campo elétrico tem por finalidade promover a migração dos íons na solução e através de membranas seletivas de íons por ação de uma diferença de potencial elétrico (BALDASSO, 2011). Além do mais, tem capacidade de concentração de sais a níveis elevados, com menor consumo de energia (DIEL, 2010).

Sendo assim, um dos passos essenciais para fabricar os produtos biotecnológicos subsequentes é o uso de secadores por pulverização (SAFFARI, et. al., 2014). A presença de ácido láctico em soro (contendo íons lactato) promove produtos mais suscetíveis à absorção de umidade, devido à natureza higroscópica dos íons lactato, e isso leva à formação de aglomerados de pó que não podem ser tolerados neste processo (CHEN et. al., 2016).

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi a avaliação por meio de plantas pilotos verificar a viabilidade da conjugação de técnicas acima descritas – UF, ED - para redução da concentração de ácido láctico e outros íons presentes no soro do leite.

1.1 Objetivos

Neste estudo, os objetivos dividem-se em geral e específicos.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho desenvolvido foi avaliar a combinação das técnicas de UF e ED, em unidades piloto de bancada, a partir de soro de leite proveniente da indústria láctea, para remoção de ácido láctico e outros íons do soro de leite com foco, principalmente, em aplicações biotecnológicas.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Realizar a caracterização físico-química do soro de leite;
- b) Definir as condições operacionais ótimas para os sistemas de ultrafiltração (UF), eletrodialise (ED) para que resultem em um maior fluxo permeado, com melhor eficiência de remoção dos parâmetros analisados;
- c) Avaliar a conjugação de técnicas de UF com ED nos processos de separação por membranas a fim de verificar a eficiência da conjugação dos mesmos para remoção de ácido láctico e outros íons presentes no soro do leite para aplicabilidade em processos posteriores.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura sobre as características do soro de leite dando ênfase para separação dos mais diversos componentes que integram o soro do leite como por exemplo, das proteínas solúveis, da lactose, ácido láctico e sais. Esses substratos vêm despertando o interesse das indústrias, uma vez que contém elevado valor nutritivo e funcional, podendo ser utilizados como fonte de matéria prima para outros processos industriais (BALDASSO, 2008).

Além do mais, foram abordados fundamentos teóricos sobre os Processos de Separação com Membranas (PSM) em operações que tratam da concentração, purificação e fracionamento dos componentes do soro do leite bem como fatores que afetam a eficiência das membranas. Ademais, foi realizada a revisão de trabalhos publicados nessa linha de pesquisa através do uso de tecnologias limpas onde serão abordados os seguintes processos: ultrafiltração (UF), eletrodialise (ED).

2.1 Soro de leite

O soro de leite, também conhecido como soro lácteo, soro de queijo ou lacto-soro, é um subproduto da indústria de laticínios (BALDASSO, 2008). Apesar de ser considerado um subproduto, o soro possui alto valor nutricional, conferido pela presença de proteínas com elevado teor de aminoácidos essenciais e ainda propriedades funcionais relevantes (NEVES, 2001), se tornando interessante insumo para os mais variados processos produtivos, como por exemplo, indústria alimentícia (BIEGER; RINALDI, 2009). O soro do leite, é gerado através da transformação dos componentes do leite produzindo os mais diversos derivados, entre estes o queijo (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001).

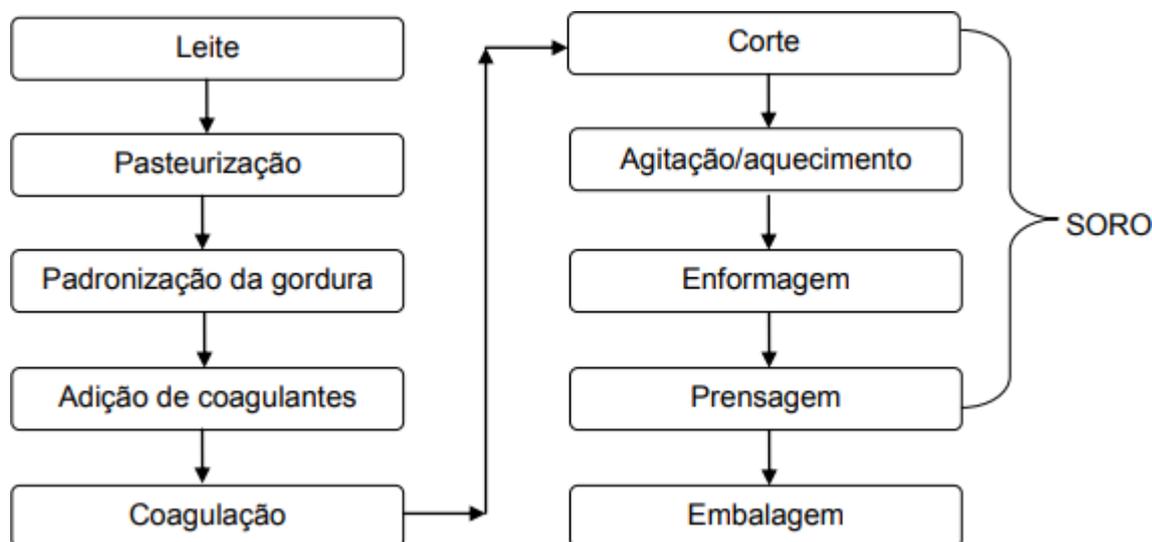
A fabricação do queijo é um método de transformação de componentes do leite em um produto de fácil conservação, menor volume, alto valor nutritivo, sabor agradável e boa digestibilidade. (GIROTO & PAWLOWSKY, 2001). No entanto, no seu processo produtivo não há conversão de cem por cento da matéria prima leite no produto final (BALDASSO, 2008). Seu rendimento pode variar entre 8,5 e 20% em função da consistência do queijo, produzindo assim, além do queijo o soro do leite um dos principais poluentes da indústria de alimentos (GIROTO & PAWLOWSKY, 2001).

Os processos de produção de queijo na sua grande maioria apresentam como etapa inicial a pasteurização, que consiste num tratamento térmico em que o leite é aquecido a temperaturas entre 70 e 80°C durante 15 a 20 segundos, com o objetivo de eliminar bactérias patogênicas e microrganismos prejudiciais à saúde (BOSCHI, 2006). Em seguida, ocorre a padronização da gordura, ou seja, a correção do índice de gordura do leite e a adição de fermento láctico, coalho e cloreto de cálcio (LEINDECKER, 2011).

A etapa seguinte é a coagulação, através da adição de coagulantes que podem ser: vegetais e microbianos, ou ácidos e coalhos de origem animal (LEINDECKER, 2011). O aumento da acidez do leite faz a caseína precipitar, formando o coalho. Após a coagulação, a coalhada é cortada e pode passar por agitação e aquecimento para acelerar a remoção do soro (BALDASSO, 2008). Em seguida, a massa remanescente (pedaços de coágulo) é enformada, o que confere o formato final do queijo. Por fim, o queijo é prensado, para expulsar o excedente de soro, e embalado (LEINDECKER, 2011).

A Figura 1 apresentada abaixo mostra que a produção de soro de leite é obtida nas operações de corte, agitação/aquecimento, enformagem e prensagem. Sua composição varia de acordo com o procedimento utilizado para a separação da coalhada, onde é possível obter o soro do leite (LEINDECKER, 2011).

Figura 1- Fluxograma simplificado da produção de queijo



Fonte: Leindecker (2011, p. 4).

O sabor do soro de leite, ligeiramente ácido ou doce, e a sua constituição depende do tipo de coagulação, bem como do processo de fabricação do queijo (BOSCHI, 2006).

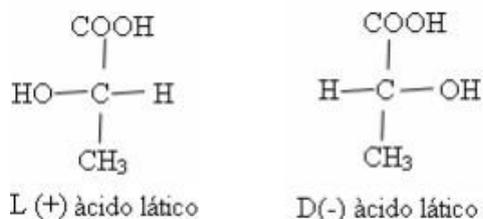
O soro doce é proveniente da coagulação enzimática do leite tem pH próximo de 6,4 (ORDOÑEZ, 2005) e 0,5% de sais (PONSANO e CASTRO-GOMEZ, 1995). No Brasil, a produção de soro é constituída quase que exclusivamente de soro doce, o qual é derivado da manufatura de queijos tipo: cheddar, provolone, mussarela, prato e suíço (SGARBIERI, 1996), além do mais o soro doce é muito utilizado em produtos de panificação, salgadinhos, sorvetes e sobremesas lácteas (PELEGRINI; CARRASQUEIRA, 2008).

Já o soro ácido apresenta em sua composição o ácido láctico é um ácido fraco, e, por ser monoprótico, apresenta um único pKa no pH 3,86 (FOX, 2003). O soro ácido tem pH de 4,5 a 4,8 e conteúdo de sais de 0,8% (PONSANO e CASTRO-GOMEZ, 1995). A precipitação da caseína ocorre com acidificação (BALDASSO, 2008). Na coagulação ácida, o pH diminui devido à conversão da lactose em ácido láctico por fermentação microbiana, ou por adição direta de ácido minerais ou orgânicos (MILLER et al., 2000).

Por causa de sua tendência em formar polímeros, o ácido láctico não pode ser encontrado em sua forma prontamente pura (JENNESS; PATTON, 1959). O ácido láctico contém um átomo de carbono assimétrico, isto é, um átomo de carbono que possui quatro grupos distintos ligados a ele. Assim o ácido ocorre nas duas formas (dextrogiro) e L (levogiro) ou na mistura das formas

D e L (racêmico) (FIGURA 2). Possui densidade de 1,206 g/ml. A forma racêmica funde a 18 °C e os D e L fundem a 28 °C (MILAGRES, 2008).

Figura 2- Formas químicas D e L do ácido láctico



Fonte: Milagres (2008, p. 7).

O soro ácido é obtido da fabricação de queijos tipo requeijão e ricota, e da fabricação de caseína comercial e tem seu consumo mais limitado, devido ao seu sabor ácido e ao elevado teor salino, (MILLER; JARVIS; MCBEAN, 2000; MIZUBUTI, 1994; BYLUND, 1995; SISO, 1996). No que se refere às aplicações industriais, o soro ácido pode ser utilizado como realçador de sabor de molhos cremosos para saladas, retentor de água, emulsificante e como fonte de cálcio (PELEGRINI e CARRASQUEIRA, 2008).

O soro de leite - líquido quase opaco e de cor amarela esverdeada - representa a porção aquosa do leite que se separa do coágulo durante a fabricação convencional de queijos ou da caseína (BOSCHI, 2006). Subproduto de relevante importância na indústria de laticínios, tendo em vista o volume produzido e sua composição nutricional (CALDEIRA et. al., 2010). Além do mais, cabe destacar que em termos de produção, para cada dez litros de leite se obtém cerca de um quilograma de queijo e em torno de nove a doze litros de soro de leite, sendo este um resíduo com altas concentrações de matéria orgânica, contendo valores expressivos em termos de sólidos totais (ROMÁN et al., 2009).

Por décadas, essa parte do leite foi desperdiçada pela indústria de alimentos. Somente a partir da década de 70, pesquisadores passaram a estudar suas propriedades (HARAGUCHI, et. al., 2006). Um dos componentes mais valiosos do soro são as proteínas (ROSSANO et. al., 2001), As proteínas são macromoléculas biológicas constituídas por uma ou mais cadeias de aminoácidos interligadas (BYLUND, 1995). Estas têm a capacidade de realizarem inúmeras funções pelo fato de apresentarem diversidade estrutural (AZEVEDO, 2015).

As proteínas do soro de leite são definidas como as que permanecem no mesmo após a coagulação das caseínas, a pH 4,6 e a 20°C (AZEVEDO, 2015). Estas são consideradas de alta qualidade nutricional e com excepcionais propriedades funcionais, podendo dar origem a uma variada gama de produtos (AZEVEDO, 2015).

Outro componente também bastante valioso é a lactose (ROSSANO *et. al.*,2001). A lactose é o principal hidrato de carbono do leite da maioria dos mamíferos, mais comumente designado por açúcar do leite (AZEVEDO, 2015). Trata-se de um dissacarídeo formado por glicose e galactose. No soro de leite, a lactose representa cerca de 70% dos sólidos totais, o que faz desta um dos componentes mais importantes e determinantes nas propriedades dos produtos obtidos a partir do soro de leite (AZEVEDO, 2015).

Além do mais, o soro do leite também é portador de sais minerais e as vitaminas (BALDASSO, 2008). As Vitaminas são substâncias químicas orgânicas requeridas pelo organismo, mas que não podem ser sintetizadas pelo corpo (FOX; MCSWEENEY, 1998), são normalmente solúveis em água, como a vitamina B₁₂, a vitamina B₆, ácido patogênico, riboflavina, tiamina, vitamina C, retinol (vitamina A) (MILLER *et al.*, 2000). Já os sais minerais maioritariamente presentes no soro de leite são o potássio, sódio, cálcio e magnésio (MILLER *et al.*, 2000).

Nas tabelas que são apresentadas abaixo (TABELA 1 e TABELA 2) estão indicadas a composição mineral do soro do leite doce/ácido, bem como, as vitaminas nele presentes, respectivamente.

Tabela 1- Composição mineral do soro doce e ácido

Composição do soro	Soro doce (mg/Kg)	Soro ácido (mg/Kg)
Cinzas Totais	5.252	7.333
Fósforo	412	649
Cálcio	466	1251
Potássio	1.455	1.485
Sódio	505	528
Cloretos (NaCl)	2.195	2.208

Fonte: Da autora, com base em Antunes (2003)

Tabela 2- Composição média do soro doce e ácido

Vitaminas	Soro doce	Soro ácido
A (IU)	30	59
C (mg)	1,5	0,9
E (mg)	0,03	0
Tiamina (B1) (mg)	0,5	0,62
Riboflavina (B2) (mg)	2,2	2,06
Piridoxina (B6) (mg)	0,6	0,62
B12 (meg)	2,4	2,5

Fonte: Da autora, adaptado de Miller, Jarvis e Mcbean (2000).

Já a Tabela 3 apresenta de forma geral a composição do soro de leite e suas concentrações.

Tabela 3- Componentes e concentração do soro do leite

COMPONENTES DO SORO DO LEITE	%
Proteínas	0,7 – 0,8
Lactose	4,4 – 4,9
Gorduras	0,02 – 0,4
Sais Minerais	0,5 – 0,8
Água	

Fonte: Da autora, adaptado de Leindecker (2011).

O soro de leite, quando considerado resíduo líquido industrial (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001), não deve ser descartado sem qualquer tipo de tratamento, isso pode acarretar danos irreparáveis ao meio ambiente, conduzindo a poluição das águas, bem como comprometendo a estrutura físico-química do solo (CHAVES, et al., 2010). Isso se justifica devido sua alta carga poluidora, pois possui uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅) de 25.000 e 120.000 mg/L (OLIVEIRA, et. al., 2012). Por apresentar alta concentração de matéria orgânica e deficiência de nitrogênio, sua estabilização por métodos convencionais de tratamento biológico é dificultada (GIROTO; PAWLOWSKY, 2001).

No entanto por ser um setor que tem grande relevância ao mercado nacional e mundial (BALDASSO, 2011), às questões relativas ao meio ambiente e seus impactos ambientais, vem se exigindo das indústrias o seu tratamento antes do seu descarte (BOSCHI, 2006). Para isso as indústrias vêm buscando alternativas para o gerenciamento para o aproveitamento adequado do soro de leite é de fundamental importância em função de sua qualidade nutricional, do volume produzido e de seu poder poluente (GIROTO e PAWLOWSKY, 2001)

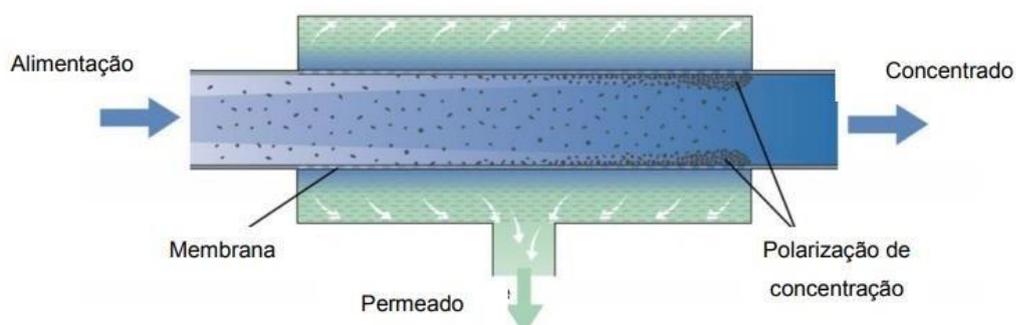
Cabe salientar que o desenvolvimento dessas tecnologias limpas gera contribuições relevantes a este setor da economia (LEINDECKER, 2011), sem necessidade de gastos com energia para trocas térmicas e alteração da composição da matéria prima (BOSCHI, 2006).

Dentre as alternativas podem ser citadas o uso do soro in natura para alimentação animal, fabricação de ricota, e de bebida láctea, concentração, produção de soro em pó, separação das proteínas e lactose com posterior secagem as quais constituem formas de valorização deste derivado lácteo (GIROTO e PAWLOWSKY, 2001).

2.2 Processos de separação por membranas (PSM)

Os processos de separação por membranas (PSM) são operações que utilizam membranas como barreiras seletivas entre duas fases concentrado/alimentação e permeado (BALDASSO, 2011), conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática de um PSM



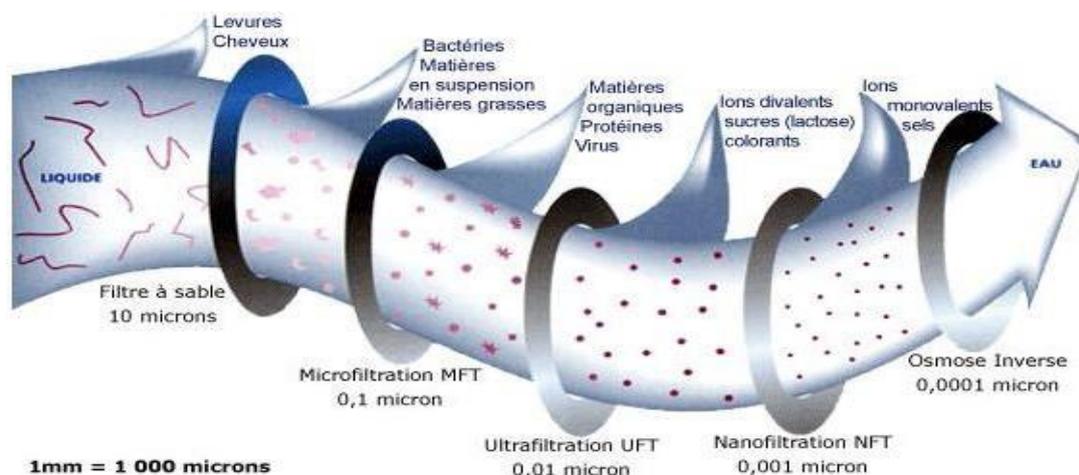
Fonte: Bylund (1995)

Elas permitem a permeação preferencial de um ou mais componentes da mistura de alimentação, a qual é administrada tangencialmente à membrana, permitindo assim a sua separação (KAMALESH, 1992), podendo ela restringir, total ou parcialmente, o transporte de

uma ou várias espécies químicas de tamanho e natureza diferente presentes na corrente a ser tratada (BALDASSO, 2011). Elas podem ainda apresentar inúmeras características, podendo ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas, espessas ou finas, de estrutura homogênea ou heterogênea, com mecanismo de transporte ativo ou passivo, entre outras (BALDASSO, 2011).

Desse modo para cada ordem de filtração de 0,0001 a 1,0 μm , há a passagem de certos constituintes, restando outros encontrados na massa de líquido filtrada, alcançando remoção de partículas que abrangem constituintes dissolvidos (METCALF; EDDY, 2003; HABERT, BORGES; NOBREGA, 2006), conforme mostra a Figura 4 apresentada abaixo. Esta interface apresenta poros muito menores em comparação aos meios filtrantes utilizados nos métodos convencionais de filtração, tais como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (METCALF; EDDY, 2003).

Figura 4 - Faixas de aplicação para PSM



Fonte: TIABRASIL (2018, texto digital).

Sendo assim, um dos principais objetivos dos PSM é a separação, a concentração e/ou a purificação de componentes presentes em uma solução utilizando como força motriz, a diferença de potencial químico ou potencial elétrico (LEINDECKER, 2011). O potencial químico é uma função que depende da diferença de concentração, pressão, temperatura (BALDASSO, 2008) Além do mais, os PSM permitem a permeação preferencial de um ou mais componentes da mistura de alimentação, a qual é administrada tangencialmente à membrana, permitindo assim a sua separação (KAMALESH, 1992).

Os PSM estão sendo largamente utilizadas nos processos de separação devidas suas vantagens mediante outros métodos, podemos citar, como exemplo, o menor consumo de

energia, visto que não ocorre mudança de fase, a permeabilidade seletiva da membrana, a simplicidade de operações e escalonamento, além de poderem ser operados em condições de temperatura ambiente e de pressão moderadas, e dependendo do processo sem a adição de insumos químicos (LEINDECKER, 2011)

Nos sistemas de PSM, basicamente, duas configurações de escoamento são utilizadas: o modo convencional (Dead-end) e o modo tangencial (Cross-flow) (BALDASSO, 2011).

2.2.1 Escoamento convencional (Dead-end)

A solução de alimentação escoia perpendicularmente à superfície da membrana, promovendo a formação de uma camada na superfície da membrana semelhante a uma torta, devido ao acúmulo das partículas retidas (BALDASSO, 2011)

O soluto acumula-se na parede da membrana, cujo fenômeno é chamado de formação de torta. Esta torta aumenta a resistência do meio filtrante e causa a diminuição do fluxo permeado de forma contínua. Este escoamento também é conhecido como filtração frontal (NOBLE; STERN, 1995).

Figura 5- Representação esquemática escoamento convencional



Fonte: Nitto (2018, texto digital).

2.2.2 Escoamento tangencial (Cross-flow)

No modo tangencial, a solução a ser filtrada é escoada paralelamente à superfície da membrana (meio filtrante), gerando o acúmulo de apenas parte das partículas retidas (BALDASSO, 2011). Após a entrada no módulo de membrana, a solução do processo divide-se em duas linhas de escoamento: a linha do permeado (perpendicular ao meio filtrante) que é parcela que passa através da membrana e consiste da solução purificada, e a linha do

concentrado (paralela ao meio filtrante) - parte que fica enriquecida com solutos ou rejeito - a corrente que fica retida pela membrana (RIPPERGER; ALTMANN, 2002).

O escoamento tangencial reduz a formação de torta e, por isso, é possível obter um fluxo permeado quase constante. Esse tipo de escoamento também é chamado de filtração tangencial ou dinâmica (RIPPERGER; ALTMANN, 2002).

Figura 6 -Representação esquemática de um PSM com escoamento tangencial



Fonte: Nitto (2018, texto digital).

É importante destacar que nos PSM não ocorre reação química ou alteração biológica dos elementos durante o processo de filtração (FAPPI, 2015). A permeabilidade das membranas é alterada por meio da modificação no diâmetro dos poros ou pela mudança nas características físico-químicas dos materiais que constituem a membrana (HABERT, et. al., 2006).

2.2.3 Transporte através da membrana

Para que ocorra a separação, é necessário um transporte através da membrana, realizado por uma força motriz (BALDASSO, 2011). A força motriz utilizada, bem como a morfologia da membrana, determina o mecanismo de transporte através desta, que pode ser convectivo e/ou difusivo (BALDASSO, 2008).

A maioria dos processos utiliza como força motriz, o gradiente de potencial químico (MF, UF, OI) – que pode ser expresso em função do gradiente de pressão, de concentração ou de temperatura – ou o gradiente de potencial elétrico (ED) (BALDASSO, 2008).

Os primeiros, mais comumente utilizados industrialmente, são denominados de processos de osmose que utilizam como força motriz gradiente de potencial químico - expresso em função da diferença de pressão, de concentração ou de temperatura (MULDER, 1996), são expressamente de fluxo convectivo (BALDASSO, 2011).

Os demais se denominam utilizam como força motriz gradiente de potencial elétrico. (MULDER, 1996), são essencialmente, difusivos (BALDASSO, 2011).

2.2.4 Tipos de membrana (morfologia)

As membranas podem ser classificadas conforme a sua natureza, biológicas ou sintéticas, sendo que estas diferem na sua estrutura e funcionalidade (MULDER, 1998). Relativamente à fase, estas podem ser sólidas ou líquidas (AZEVEDO, 2015). Para além das características mencionadas anteriormente, as membranas podem ser neutras ou podem transportar cargas negativas e/ou positivas (STRATHMANN, 1983).

Atualmente, existe uma vasta gama de membranas, que se adequam a diversas aplicações (AZEVEDO, 2015). Conforme Boschi (2006), as membranas podem ser classificadas conforme o material utilizado na fabricação, sendo elas orgânicas ou inorgânicas.

✓ Orgânicas: são produzidas a partir de polímeros sintéticos ou biológicos podem ser divididas em hidrofóbicas (politetrafluoretileno, polipropileno, polietileno) e hidrofílicas (ésteres de celulose, policarbonato, polissulfona, polietersulfona, poliamida, e a polieterimida) (BALDASSO, 2008). Havendo maior disponibilidade para comércio no mercado (BOSCHI, 2006).

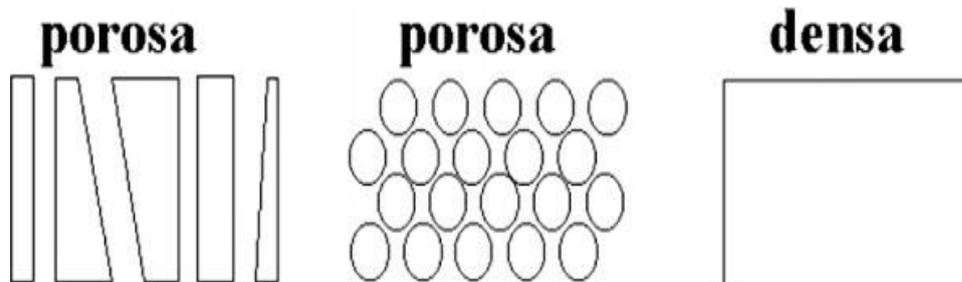
✓ Inorgânicas: essas por sua vez são produzidas com materiais cerâmicos, vítreos ou metálicos (LEINDECKER, 2011). As membranas cerâmicas são mais resistentes em termos da limpeza química, tendo um custo mais elevado, o que torna o seu emprego mais restrito (DIEL, 2010), além de suportarem elevadas temperaturas (superior à 150°C) (FAPPI, 2015). Membranas trocadoras de íons são utilizadas na eletrodialise para separar íons de soluções aquosas sob um potencial elétrico como força motriz (BAKER, 2004).

De acordo com a sua estrutura, as membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas (DIEL, 2010). Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas (simétricas) ou anisotrópicas (assimétricas), ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (BALDASSO, 2008).

✓ As membranas simétricas incluem as micro porosas e as homogêneas, além de apresentar porosidade uniforme ao longo de sua espessura e o transporte é fundamentalmente convectivo e ocorre devido à diferença de tamanho das partículas e os poros da membrana

(DIEL, 2010). A Figura 7 apresentada abaixo indica um modelo esquemático (da secção transversal) das estruturas das membranas simétricas

Figura 7- Ilustração da estrutura das membranas simétricas



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

As membranas assimétricas podem ser integrais ou compostas, apresentam uma variação de porosidade ao longo de sua espessura, podendo ser totalmente porosas ou com uma camada densa muito fina (pele) suportada pela estrutura porosa o transporte dos componentes se envolve a sorção e a difusão através do material da membrana (DIEL, 2010). Do mesmo modo Figura 8 apresentada abaixo indica um modelo esquemático (da secção transversal) das estruturas das assimétricas.

Figura 8 - Ilustração da estrutura das membranas



Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006).

2.2.5 Geometria das membranas

De acordo com Tambosi (2008), as membranas podem ser divididas em quatro configurações: planas (em placas), espiral, tubulares e fibra oca.

✓ Planas (placas): oferecem diversas configurações, a mais comum consiste em placas delgadas, recobertas em ambas as faces pelas membranas, similar ao filtro de placas (DIEL, 2010). Nessas placas existem pequenas ranhuras em que flui o permeado depois de atravessar a membrana. O permeado chega a um tubo central por onde é recolhido.

✓ Em espiral: essa é organizada por uma envoltória de membrana em torno de uma matriz a qual é conectada a um tubo perfurado. A solução a ser filtrada escoar sobre a membrana enquanto o solvente filtrado que passa pela membrana flui para um sistema coletor, por mediação de um tubo interno. Os módulos em espiral são utilizados, principalmente, nos processos de OI, PG e PV (HABERT et al. 2006).

✓ Tubular: geralmente produzida a partir de cerâmica, ou quaisquer materiais poliméricos porosos, consistem em feixes paralelos de tubos de paredes duras, porosos ou perfurados. Estes materiais têm diâmetros internos, que varia de 1/8 de polegada (3,2 mm) até aproximadamente uma polegada (2,54 cm). A solução de alimentação é pressurizada no interior dos tubos e o permeado passa através das paredes de uma extremidade a outra. Esse é recolhido na superfície externa e é agregado por dutos ou vasos específicos. Geralmente aplicado a processos de UF e MF (DIEL, 2010)

✓ Fibra oca: Com formato análogo aos elementos tubulares, apresenta na grande maioria das vezes, diâmetro menor. Como nos sistemas tubulares, o líquido de entrada sob determinada pressão e escoar sobre a superfície externa das fibras e o permeado é coletado pela parte interna das fibras ocas, geralmente diminuindo seu fluxo com o tempo de funcionamento. As principais vantagens desta configuração são a alta superfície de membrana por unidade de volume, a facilidade de operação e manutenção e o baixo consumo de energia (MULDER, 1996).

2.2.6 Modos de operação

Conforme Diel (2010), os modos de operação mais simples utilizados em PSM são: reciclo total, batelada e diafiltração.

✓ Reciclo total: modo de operação que consiste em retornar a corrente de permeado e concentrado para o tanque de alimentação. O objetivo deste modo de operação é determinar quais as melhores condições de operação do processo e as interações entre a membrana e a solução; e, também, a caracterização de membranas.

✓ Batelada: modo de operação que consiste na retirada da corrente de permeado, enquanto que a corrente de concentrado retorna para o tanque de alimentação. O objetivo principal do modo de operação batelada é a concentração de soluções. Através deste modo de operação pode ser determinado o fator de concentração.

✓ Diafiltração: modo de operação que envolve a adição de solvente (diluyente) na alimentação do sistema enquanto que o permeado é retirado. Trata-se de uma forma de “lavagem” da solução problema. O objetivo é aumentar a recuperação de soluto (concentrado) ou aumentar a pureza do permeado.

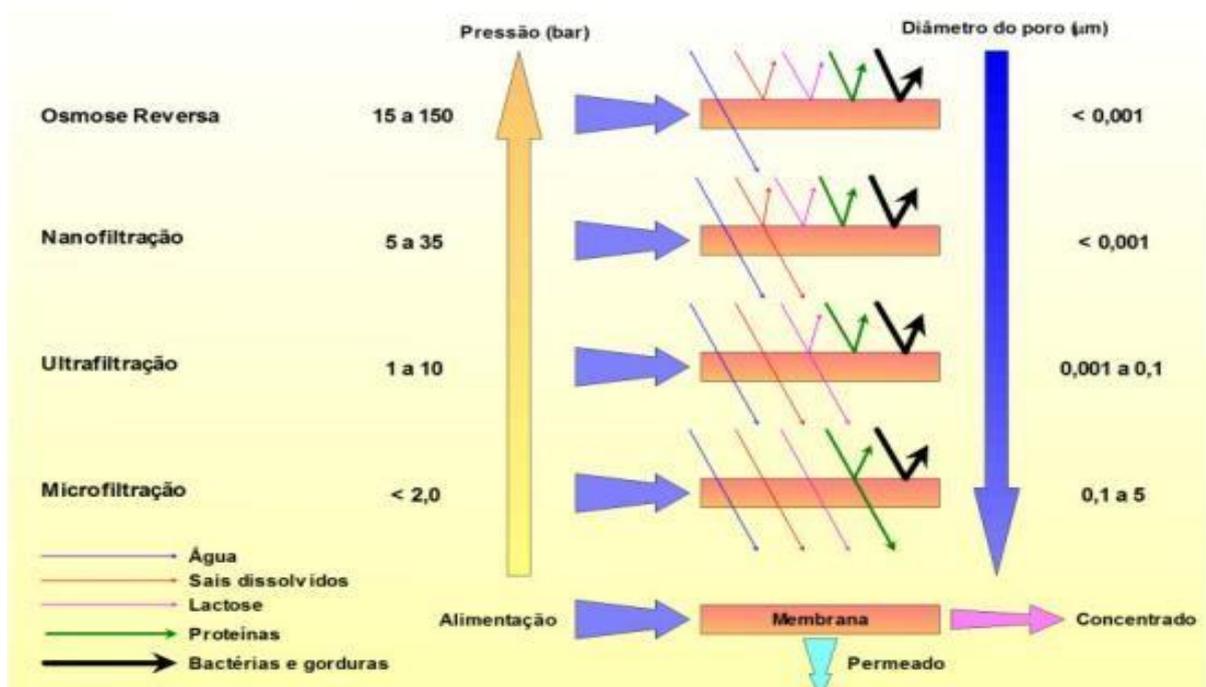
2.2.7 Classificação dos processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas que utilizam como força motriz a diferença de pressão incluem, dentre outras tecnologias a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF). (BALDASSO, 2011) Esses processos diferenciam-se, principalmente, pela estrutura da membrana e a intensidade do gradiente de pressão aplicado para ocorrer à separação da espécie desejada (MULDER, 1996).

Já os demais que utilizam como força motriz o potencial elétrico se denominam processos de diálise (D) e envolvem a eletrodialise (ED), a pervaporação (PV) e a permeação gasosa (PG) (MULDER, 1996).

A Figura 9 abaixo apresenta a faixa de tamanhos de poros das membranas para os PSM que envolvem a difusão do solvente e as faixas de pressão aplicáveis para cada processo (FAPPI, 2015).

Figura 9 - Principais processos de separação por membrana



Fonte: Mierzwa, (2007)

Entre os processos de separação por membranas serão abordados com mais detalhes nas seções seguintes o processo de Ultrafiltração e Eletrodialise, uma vez que foram os objetos de estudo deste trabalho.

2.2.7.1 Ultrafiltração (UF)

A UF é um PSM usado para concentrar ou fracionar macromoléculas, (BALDASSO, 2008). Utiliza membranas como uma barreira seletiva que filtra as partículas líquidas ou retenção de moléculas de tamanho e peso molecular maior que o diâmetro dos poros (SIVIERI, 2010). O processo de UF utiliza como força motriz gradiente de pressão (LEINDECKER, 2011).

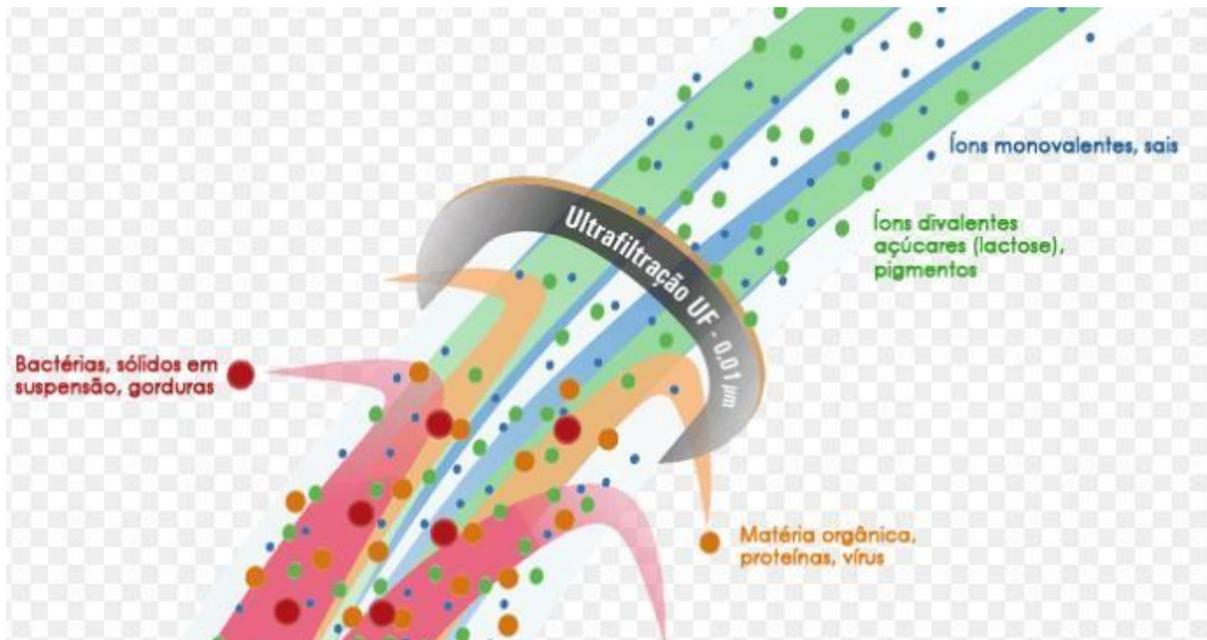
Geralmente, UF é utilizada como processo intermediário, uma vez que, uma vez que o diâmetro de poro das membranas variam entre 0,05 μm e 0,001 μm (MULDER, 1996). São especificadas comercialmente, através da sua massa molar de corte (MMC) cuja retenção de membrana é igual a 95% - a unidade de massa mais utilizada é o Dalton (Da) (BALDASSO, 2008).

As pressões adequadas de operação de UF transmembrana são inferiores a 10 bar (BOSCHI, 2006). Essas são capazes de reter partículas com massa molar entre 300 e 500.000 Da (BALDASSO, 2008). Desse modo, ficam tipicamente retidos no processo, compostos como, gorduras, emulsões, proteínas açúcares (lactose), biomoléculas, polímeros coloides (PEPPIN & ELLIOT, 2001).

A UF tem a capacidade de separar fisicamente as proteínas do soro e gordura da lactose, sais minerais como por exemplo, íons monovalentes, divalentes, (ANTUNES, 2003). Esses últimos irão constituir a solução chamada de permeado cujas partículas são de tamanho inferior aos poros da membrana; já os primeiros (proteínas, gorduras), entre outras partículas de tamanho superior ficarão retidos pela membrana e esta solução é denominada de concentrado (BRONSTEIN; MONTE ALEGRE, 1998).

A Figura 10 apresentada abaixo ilustra o sistema de separação por membranas UF.

Figura 10 - Diagrama de UF - Sistema de separação por membranas



Fonte: TIABRASIL (2018, texto digital).

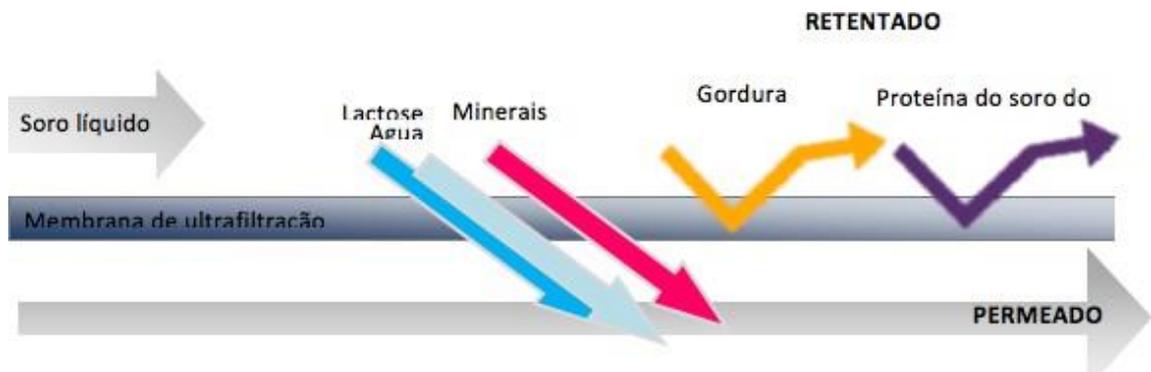
A UF se apresenta como um método alternativo bastante atraente, uma vez que não faz uso do calor e não envolve mudança de fase, o que torna o processo de concentração mais econômico (BOSCHI, 2006).

No entanto, quando necessária limpeza, as membranas de UF apresentam uma baixa resistência química e mecânica para a limpeza, o que é uma desvantagem para o processo em larga escala (LEE et al., 2016), isso confere uma substituição periódica das membranas, tendo que haver pausa no processo produtivo (CHURCHOUSE & WILDGOOSE, 1999).

Somado a isso, o custo com membranas são outro fator que acabam diminuindo sua utilização em grande escala. No entanto, esse panorama vem mudando com o passar do tempo, uma vez que as membranas estão sendo produzidas em maior escala e com tecnologias que aumentam sua vida útil (VIANA, 2004). Outro ponto a ser destacado é a resistência à adoção de novas tecnologias, quando é levado em consideração operação por um período mais longo, parâmetros chave devem ser avaliados, a finalidade de garantir o melhor comportamento da membrana ao longo do tempo e de obter dados suficientes para a elaboração de modelos confiáveis (VIANA, 2004).

A UF vem sendo empregada na indústria de laticínios, principalmente na recuperação de produtos como as proteínas do soro de queijo e no seu fracionamento (BALDASSO, 2008). A Figura 11 ilustrada abaixo mostra diagrama de UF e componentes do soro bruto que ficaram retidas na membrana de UF e a permeado (BALDASSO, 2008).

Figura 11 - Diagrama de UF - Sistema de separação por membranas

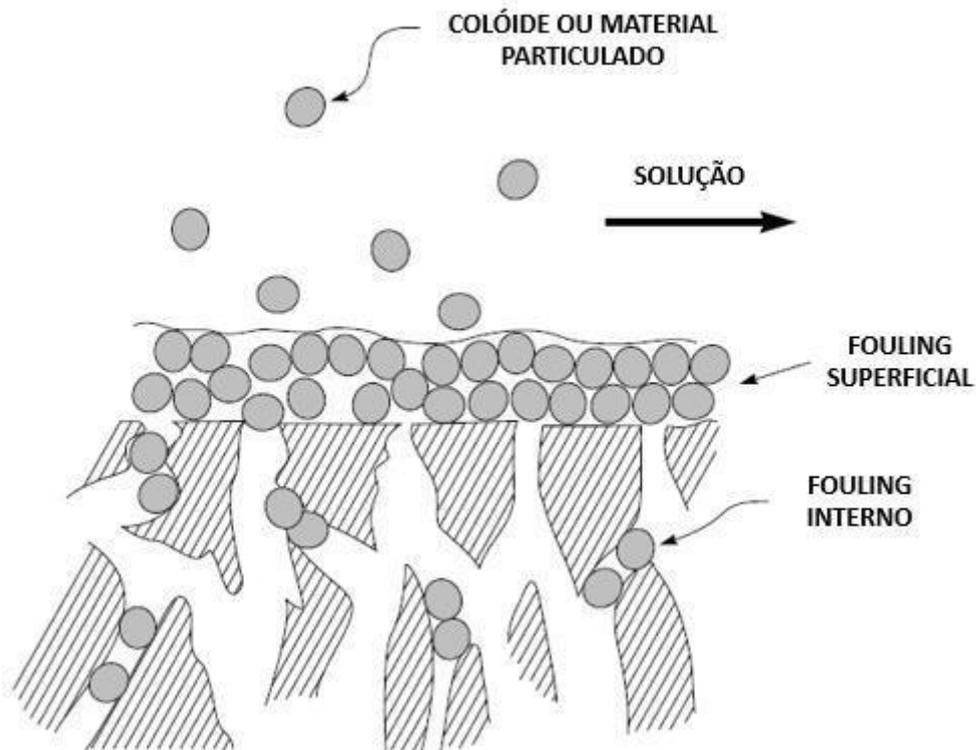


Fonte: FiB (2018, texto digital).

No entanto, um fator determinante para o desempenho da UF é a polarização de concentração, a qual provoca o *fouling* devido ao depósito de material coloidal e macromolecular na superfície da membrana (SHON et al., 2006).

Outra causa de perda permanente de fluxo permeado é a incrustação interna da membrana, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12- Representação esquemática do *fouling* na UF



Fonte: Baker (2004, p. 242).

A concentração de macromoléculas retidas na superfície da membrana aumenta com o aumento da pressão operacional, logo a permeação de macromoléculas também aumenta, diminuindo a rejeição dessas partículas pela membrana e, conseqüentemente, a sua eficiência (FILHO, 2015). Esse efeito é mais evidente em operações a baixas pressões, nos quais o aumento de pressão provoca aumento de fluxo permeado e maior efeito da polarização de concentração. Para operações a pressões elevadas, a mudança do fluxo permeado com aumento da pressão é menos pronunciada, de modo que a diminuição da rejeição por parte da membrana é menos aparente (BAKER, 2004).

2.2.7.2 Eletrodialise (ED)

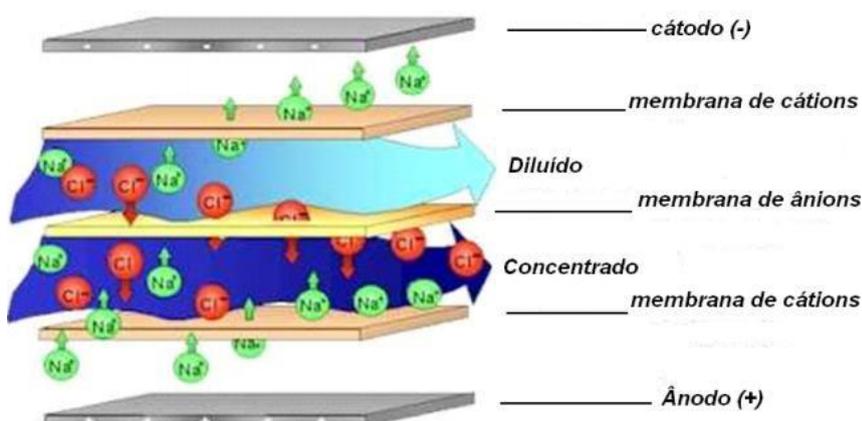
A ED se caracteriza por utilizar membranas íon-seletivas - permeáveis a determinados íons dissolvidos em solução aquosa sob efeito de um campo elétrico de corrente contínua como força motriz da separação (BALDASSO, 2011). Esse por sua vez, tem a finalidade promover a migração dos íons na solução e através da membrana, promovendo uma solução aquosa em duas outras, uma mais concentrada e outra mais diluída em eletrólitos do que a original (STRATHMANN, 2001).

Por ser um processo eletroquímico alternativo, sua primeira utilização foi na dessalinização da água do mar para produção de água potável (VALERDI-PÉREZ; IBÁÑEZ-MENGUAL, 2001). Desde então, apresenta-se como uma atividade atrativa em diversos segmentos industriais como farmacêuticos, de alimentos, tratamento de efluentes, produção de água potável, processos agrícolas, entre outros (COSTA et al., 2002), para segregação dos íons, e aplicação nos mais diversos ramos industriais

Da mesma forma que o processo de UF a técnica de ED também apresenta vantagens, já que não demanda mudança de fases o que garante economia de energia, podendo funcionar de forma contínua, não requer adição de reagentes químicos (TONGWEN, 2002), além de minimizar a geração de resíduos poluentes ao meio ambiente (TAHAIKT et al., 2004; RODRIGUES et al., 2008).

A Figura 13 apresentada abaixo representa esquema da ED.

Figura 13- Representação esquemática ED



Fonte: Rodrigues et al. (2008, p. 4).

As membranas íon-seletivas utilizadas em ED são efetivamente resinas de troca iônica em forma laminar, tendo como principal característica a propriedade de discriminar os íons migrantes pelo sinal de sua carga (BALDASSO, 2011). Esses sistemas são carregados química ou fisicamente através da fixação das cargas em matrizes poliméricas por reações de reticulação em polímeros não funcionalizados (SATA; FUNAKOSHI; AKAI, 1996).

Na membrana seletiva a cátions (são permeáveis a cátions e repelem os ânions), os ânions são fixados na matriz polimérica e a eletro-neutralidade é obtida com cátions móveis (contra-íons) nos interstícios do polímero. Os ânions móveis (co-íons) são parcialmente excluídos da matriz polimérica (BALDASSO, 2011). Devido à exclusão de co-íons na membrana trocadora de cátions, a qual transporta grupos fixos carregados negativamente, os cátions carregam toda a corrente elétrica através da membrana. Na membrana seletiva a ânions, cargas positivas são fixas sobre a matriz polimérica excluindo os cátions, assim a corrente é principalmente carregada pelos ânions (PENG et al., 2004).

Na solução ambos os íons (cátions e ânions) transportam a corrente elétrica, porém nas membranas somente um íon pode transportar a corrente, o cátion ou o ânion, dependendo do tipo de membrana. A velocidade de transporte dos íons no interior da membrana é duas vezes maior que a velocidade de transporte na solução. Esta diferença de velocidade pode ocasionar polarização na interface membrana-solução (BALDASSO, 2011).

As reações que ocorrem sobre o cátodo e o ânodo dependem da corrente aplicada e da solução com a qual os eletrodos estão em contato. No cátodo, normalmente de aço inoxidável (por ser um material de fácil aquisição e baixo custo) a reação mais comum é a formação de

hidrogênio em meio ácido e a formação de íons hidróxido em meio alcalino (BALDASSO, 2011). O cátodo também pode ser de platina, o que encarece a fabricação do *stack*, mas pode ter vantagens em relação à durabilidade do eletrodo, e diminuição de reações indesejáveis que ocorrem neste compartimento. O material do qual é feito o ânodo normalmente é o titânio platinizado, que é bastante durável, e que normalmente, não apresenta formação de componentes indesejáveis (BALDASSO, 2011).

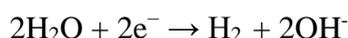
Determinadas reações que ocorrem nos eletrodos das células de ED dependem da composição, e características da solução que está em contato com os eletrodos. (QUIN et al., 2004). Por esse motivo, os compartimentos de eletrodos são independentes e não mantêm contato com as soluções de trabalho. Isso se justifica pelo fato de se minimizar as reações que podem ocorrer no cátodo e ânodo, podendo interferir na eficiência de processo, como as que ocorrem de acordo com as equações adaptadas de Magalhães (2016).

No cátodo, geralmente ocorre a reação de formação de gás hidrogênio (H_2).

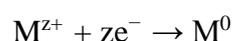
Em soluções ácidas:



Em soluções alcalinas:

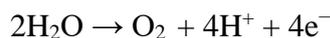


Quando existem íons metálicos dissolvidos, ocorre a eletrodeposição do metal.

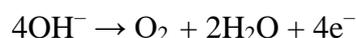


No ânodo, é comum ocorrer a reação de formação de gás oxigênio (O_2).

Em soluções ácidas:



Em soluções alcalinas:



A migração dos íons metálicos na solução é iniciada devido a aplicação de um campo elétrico, onde cada espécie iônica é responsável por parte da corrente total conduzida. Dessa

forma, a remoção dos íons durante o processo ocorre devido às diferentes mobilidades e cargas iônicas (MAGALHÃES, 2016). Pode-se afirmar que quanto menor o raio iônico de dois íons de mesma carga iônica maior sua mobilidade e remoção. Por esse motivo que quanto maior a carga da espécie iônica, maior o campo elétrico aplicado, e portanto, maior a remoção (CHRISTA, 2007).

Por conta disso, a técnica de ED vem sendo bastante utilizada para remoção de íons provenientes de metais pesados – como por exemplo – cádmio, ferro, cromo, nitrato. Esse tratamento é realizado de forma isolada ou conjugada a outros tratamentos. Isso garante economia de energia, aproveitamento desses metais como insumos em outros processos produtivos, bem como reuso (VÁSQUEZ-GARZÓN et al., 2010; RODRIGUES et al., 2008; MARDER; BERNARDES; FERREIRA, 2004; CIFUENTES et al., 2009; CHEN et. al., 2009; BOSKO et. al., 2014; WANG; ZHANG; XU, 2010).

Entre os parâmetros básicos propostos por Amado, (2006) para avaliação e controle de um sistema de ED estão a concentração, a condutividade e o pH da solução, a corrente elétrica e o potencial a ser aplicado. Para isso, torna-se fundamental o conhecimento do comportamento das membranas bem como as condições expostas pelos processos eletroquímicos para garantir a viabilidade da técnica e a eficiência (MARDER, 2007).

As membranas utilizadas no processo de ED são compostas de resina polimérica, de troca de íon. Representam barreira seletiva e permeável, o que garante a separação de duas fases, tornando uma mais concentrada que a outra (CHOI; KIM; MOON, 2001) devido a diferença de força motriz, variação de concentração, de pressão, potencial elétrico e/ou temperatura (WANG et al., 2013).

A Tabela 4 apresentada abaixo, representa os tipos de membranas utilizadas para processos de ED.

Tabela 4- Tipos de Membranas utilizadas em ED

MEMBRANAS			
TIPO	CARGA	ÍONS TRANSPORTADOS	ÍONS RETIDOS
Aniônica	Positiva	Ânions	Cátions
Catiônica	Negativa	Cátions	Ânions

Fonte: Adaptado de Magalhães (2016).

A seletividade da membrana iônica está associada a sua capacidade de permeação iônica. Os grupos funcionais ligados a matriz polimérica encontram-se em equilíbrio elétrico

com os íons móveis de carga contrária, que se encontram solvatados, chamados de contra-íons. A passagem de íons de carga elétrica idêntica aos grupos funcionais fixos, denominados co-íons, é impedida devido à repulsão eletrostática (MARTÍ-CALATAYUD, 2014).

O fenômeno que ocorre quando uma corrente elétrica atravessa uma interface a uma densidade de corrente maior que a interface pode transmitir é denominado polarização (KORZENOWSKI, 2007). Em um processo de ED, a polarização na interface da membrana decorre da migração de íons através da membrana com uma velocidade maior que o transporte de íons do seio da solução até a membrana, com um acúmulo de íons na sua superfície (MAGALHÃES, 2016).

A aplicação de altas densidades de correntes na técnica da ED é importante para a aquisição de um fluxo máximo de íons por unidade de área da membrana. Na membrana, a corrente elétrica é transportada por apenas um íon, cátion ou ânion, fator que depende da seletividade iônica da membrana, ou seja, devido a exclusão dos co-íons, a corrente é quase que exclusivamente carregada pelos contra-íons (MAGALHÃES, 2016). Já na solução, tanto cátions quanto ânions transportam a corrente elétrica. Assim, a velocidade do transporte dos íons no interior da membrana é maior que o transporte na solução (KROL et al., 1999).

A polarização ocorre na camada limite formada na interface da membrana. Esse fenômeno não ocorre no seio da solução de uma célula de ED por conta do fluxo da solução (MAGALHÃES, 2016). Caso seja aplicada uma corrente elétrica excessivamente alta, a concentração de íons na camada limite próxima à membrana tenderá a zero, uma vez que o transporte do íon no interior da membrana é maior que na solução. Já do outro lado da membrana, ocorrerá um acúmulo de íons pelo fato dos mesmos migrarem de forma mais eficiente que sua difusão para o seio da solução (BERNARDES et al., 2008).

O processo, nesse caso, passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada limite (TAKY, 1992) e o valor da densidade de corrente no qual a concentração dos íons na superfície da membrana, no lado diluído, atinge valores iguais a zero, é denominado de densidade de corrente limite (j_{lim}) e pode ser calculado através da equação abaixo (NOBLE; STERN, 1995).

$$j_{lim} = \frac{C_o D Z_j F}{\delta \left(\frac{t_i^m}{i} - \frac{t_i^s}{i} \right)}$$

Onde:

C_o Concentração do sal no seio da solução;

D Coeficiente de difusão do sal na solução;

Z_j Carga do contra-íon;

F Constante de Faraday;

δ Espessura da camada limite de difusão;

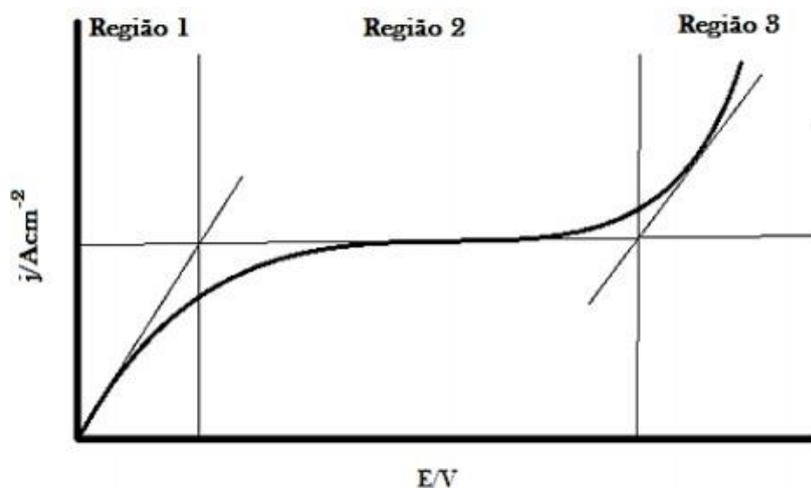
t_i^m Número de transporte do contra-íon na membrana;

t_i^s Número de transporte do contra-íon na solução.

Assim, se a densidade de corrente limite for excedida, haverá uma redução na eficiência do processo, devido a um aumento na resistência elétrica da solução. Além disso, podem ocorrer efeitos como a dissociação da água em íons H^+ e OH^- , promovendo um acréscimo no consumo de energia além de alterações no pH da solução na superfície da membrana, que ocasionam depósitos de hidróxidos metálicos na superfície da membrana, chamados de *scaling* e ainda a degradação da membrana, caso não seja resistente a ambientes agressivos, ácido ou básico (SCOTT, 1995).

Graficamente, a determinação do valor da densidade de corrente limite pode ser realizada através de curvas de polarização ou curvas corrente-potencial, que relacionam a densidade de corrente aplicada (j) com o potencial da membrana obtido (E) (TANAKA, 2013), de acordo com a, que apresenta três regiões distintas. A densidade de corrente limite será determinada através de retas traçadas tangentes às regiões ôhmica e de densidade de corrente limite na curva corrente-potencial.

Figura 14 - Curva corrente-potencial para uma membrana íon-seletiva



Fonte: adaptado de Krol, Wesling e Strathmann (1999).

Região 1 - Comportamento de um estado de quase equilíbrio na interface entre a membrana e a solução. Há uma variação próxima à ôhmica da densidade de corrente em relação ao potencial da membrana, onde a resistência do sistema pode ser atribuída ao transporte iônico no interior da membrana.

Região 2 - A densidade de corrente varia com o potencial, dando origem a um patamar que corresponde à densidade de corrente limite, onde, com o aumento da densidade de corrente, a polarização por concentração se torna mais evidente. A concentração das espécies que atravessam a membrana alcança valores próximos a zero na superfície da membrana ao diminuir bruscamente através da camada limite de difusão, ou seja, a concentração na camada limite do diluído diminui e consequentemente, a resistência aumenta.

Região 3 - Ocorre um novo acréscimo na densidade de corrente, superando o limite da corrente, possivelmente pela condução da corrente pelas espécies H^+ e OH^- da dissociação da água ou pelo fenômeno de convecção (MISHCHUK, 1998).

Um importante fator utilizado na avaliação da eficiência do processo de ED é a extração percentual ($E\%$), que indica a quantidade percentual de determinada espécie iônica transportada do compartimento do diluído para o compartimento do concentrado nas condições do experimento. O cálculo da extração percentual é usualmente realizado através da equação (JAMALUDDIN et al., 1995):

$$E\% = \frac{C_i^o - C_i^t}{C_i^o} \times 100$$

Onde:

C_i^0 Concentração de íons na solução diluída no início do experimento (mgL^{-1});

C_i^t Concentração de íons na solução diluída no instante t do experimento (mgL^{-1}).

2.3 Princípios e definições para PSM

A seguir são apresentadas algumas definições utilizadas em PSM. As equações apresentadas foram obtidas de Mulder (1996).

2.3.1 Espessura

Nas membranas que apresentam as mesmas características morfológicas, pode-se afirmar que quanto maior a espessura da camada, maior a resistência ao fluxo e menor a taxa de permeação (FILHO, 2015).

Para aumentar a resistência mecânica das membranas, elas apresentam suporte macro poroso. Sendo assim os macros poros e a camada filtrante funcionam com resistências decrescentes e em série (PELEGRIN, 2004).

2.3.2 Fluxo permeado e permeabilidade hidráulica

O fluxo permeado representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana (DIEL, 2010), e depende das propriedades da membrana, do produto a ser separado, e das condições de operação (BALDASSO, 2011). O volume que escoar através da membrana é determinado pela Lei de Darcy (BALDASSO, 2011), sendo o fluxo através da membrana (J) diretamente proporcional à variação de pressão aplicada (Δp):

$$J = P \times \Delta p$$

Onde:

P = a constante de permeabilidade e engloba a porosidade da membrana, o diâmetro e a distribuição de poros, e a viscosidade do líquido que permeia.

O fluxo pode ser definido como o volume de permeado que flui através da membrana por unidade de área e tempo:

$$J_p = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt}$$

Onde:

J_p = fluxo do permeado ($L.m^{-2}h^{-1}$);

A = área da membrana de UF (m^2);

V = volume do permeado (L);

t = tempo de permeação (h).

O inverso da permeabilidade é a medida de resistência (R) que o meio oferece ao transporte.

2.3.3 Seletividade

A seletividade de uma membrana aos solutos e ao solvente de uma determinada solução pode ser expressa por dois parâmetros: a retenção (R) ou o fator de separação (α) (BALDASSO, 2011). Para misturas aquosas diluídas, que consistem em um solvente (água, na maioria das vezes) é um soluto, é mais conveniente expressar a seletividade em função da retenção em relação ao soluto (DIEL, 2010). Nestes casos, o soluto é parcialmente, ou totalmente, retido pela membrana, enquanto que as moléculas de solvente passam livremente por ela (MULDER, 1996; HO; SIRKAR, 1992).

A retenção observada (R_{obs}) pode ser estimada pela equação abaixo:

$$R_{obs} = \frac{C_f - C_p}{C_f} = 1 - \frac{C_p}{C_f}$$

Onde:

R = coeficiente de rejeição;

C_p = concentração de soluto no permeado ($g.L^{-1}$)

C_f = concentração de soluto na alimentação ($g.L^{-1}$)

O valor de R varia entre 0 (soluto e solvente passam livremente pela membrana) e 1 (soluto sendo completamente retido).

2.4 Problemas que afetam os PSM

O desempenho da membrana pode ser causado por diversos fatores, podemos citar, por exemplo, a polarização por concentração e *fouling* (BALDASSO, 2011). Estes fatores induzem a resistências adicionais ao transporte através da membrana no lado da alimentação. A extensão deste fenômeno é fortemente dependente do tipo de PSM e da solução de alimentação (MULDER, 1996).

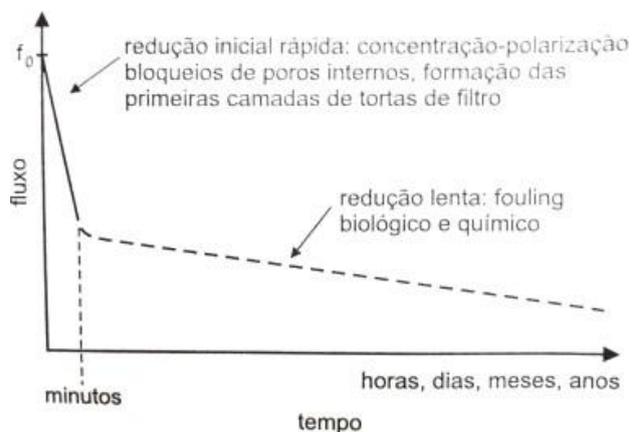
2.4.1 Polarização de concentração

A redução de fluxo em sistemas de filtração com membranas está associada também a fenômenos operacionais, tal como a polarização de concentração (FILHO, 2015). O fato das membranas permitirem a passagem preferencial de um ou mais componentes em detrimento de outros, faz com que a concentração de componentes nas proximidades da membrana seja maior que no seio do fluido e, como consequência disso, forma-se um movimento difusivo dos componentes no sentido de retornar ao seio da solução, provocando uma resistência adicional à transferência de massa do solvente, com consequente queda no fluxo permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O fenômeno da polarização de concentração é inerente a qualquer processo de transporte seletivo e é afetado pela concentração da alimentação, de forma que quanto mais concentrada, maior será o nível de polarização e, portanto, maior será o impacto sobre o fluxo permeado. Este fenômeno não inclui a formação de tortas de filtro, de camadas de gel, de sais precipitados ou de biofilmes microbianos, que são consequências secundárias da formação da camada de polarização de concentração (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; SILVA, 2009).

Durante o período inicial de operação a polarização de concentração é a principal razão da queda de fluxo permeado (FILHO, 2015), conforme mostra a Figura 15. É importante salientar que a polarização de concentração é reversível, ou seja, uma vez terminada a operação de limpeza da membrana a permeabilidade é recuperada e, além disso, pode ser controlada através do ajuste da velocidade da água de alimentação (SABLANI et al., 2001).

Figura 15 - Importância da polarização de concentração e *fouling* na redução de permeado



Fonte: Da autora, adaptado de Schneider e Tsutiyu (2001).

2.4.2 Fouling

O *fouling* ou incrustação pode ser definido como a deposição indesejável e (ir)reversível de partículas dissolvidas, suspensas ou coloidais na superfície da membrana - é a deposição de componentes da alimentação sobre a superfície da membrana e/ou dentro dos poros da membrana, que confere resistência adicional à filtração (FILHO, 2015). Este processo pode resultar em maior pressão transmembrana, para uma operação de fluxo constante, ou em menor fluxo, ao longo do tempo, em caso de operação com pressão transmembrana constante (POORASGARI et al., 2015).

Os principais fenômenos que contribuem para o *fouling* estão apresentados a seguir:

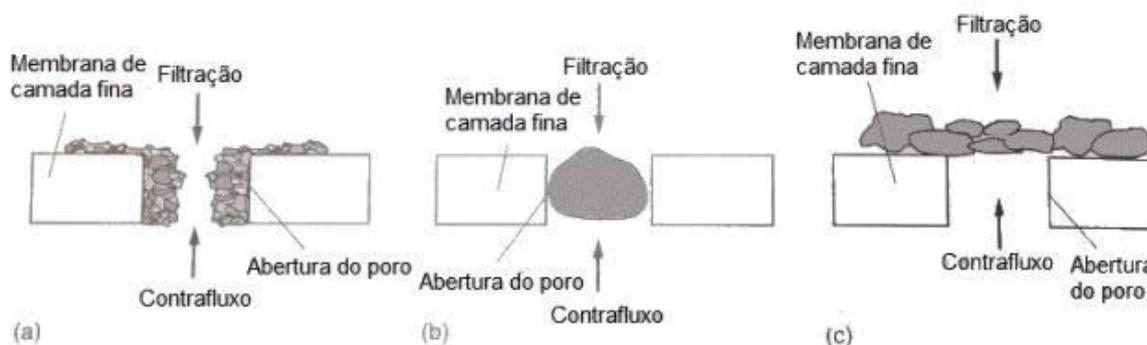
- ✓ adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros devido às interações físico-químicas com o material da membrana;

- ✓ entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão, trata-se da ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície como no interior da membrana, dependendo de sua morfologia;

- ✓ depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração (camada gel).

O *fouling* devido ao acúmulo de constituintes sobre a superfície da membrana pode acontecer devido a três fatores, conforme mostra a Figura 16: estreitamento do poro, obstrução do poro ou formação de camada de gel (FILHO, 2015).

Figura 16 - Formas de fouling pelo acúmulo de sólidos



Fonte: Da autora, adaptado de Metcalf e Eddy (2003).

Os mecanismos de estreitamento e obstrução do poro ocorrerão somente quando o material sólido for menor do que o tamanho do poro da membrana, mas caso grande parte das partículas tenham maiores dimensões que o poro da membrana, ocorrerá a formação da camada de gel (CHAE et. al., 2006).

A presença da camada de gel pode aumentar a seletividade da membrana, pois essa camada passa a atuar como membrana adicional. A camada cresce não somente pela incorporação de material particulado com diâmetro maior do que os poros da torta, mas também pela incorporação de coloides, partículas e moléculas de tamanho menor do que os poros da torta (FILHO, 2015). Em membranas de separação de material particulado, como a UF, a formação dessa camada resulta em aumento vertiginoso da resistência da membrana acompanhado de forte redução do fluxo permeado (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001; SILVA, 2009).

A formação rápida de tortas de filtro na superfície de membranas é inevitável, principalmente em módulos de filtração frontal. A operação de membranas depende, portanto, da remoção periódica das tortas de filtro, o que ocorre por processos de retrolavagem (KENNEDY et al., 1999).

2.4.3 Scaling

As incrustações da forma *scaling* ocorrem de forma inorgânica ou *fouling* mineral, que é a formação de um precipitado cristalino de sal inorgânico. Usualmente do lado da membrana aniônica onde a concentração de cátions é alta devido à polarização por concentração (BALDASSO, 2011).

O *scaling* na membrana pode ocorrer em presença de íons de cálcio e magnésio (BALDASSO, 2011). O *scaling* afeta a eficiência da ED significativamente, sendo que os materiais que precipitam na superfície da membrana necessitam ser removidos com soluções de limpeza, e a frequência dessa limpeza depende da concentração de tais materiais na solução de alimentação (STRATHMANN, 2001).

Medidas que visem à redução da incidência destes fenômenos são importantes, uma vez que o declínio de fluxo pode ser responsável por perdas econômicas. Mais importante, entretanto, é o discernimento entre os fatores causadores deste fenômeno, principalmente entre os fenômenos de polarização por concentração e *fouling* (embora ambos não possam ser considerados independentes, pois um fator - polarização por concentração pode ser o causador do outro - *fouling*) (MULDER, 1996).

2.5 Aplicação dos PSM na indústria alimentícia

Os PSM tem sido aplicados nos mais variados setores da indústria alimentar, sendo o principal mercado a indústria dos laticínios (leite, soro de leite), seguida pelas indústrias de bebidas (cerveja, sucos de fruta, vinho). Nesse contexto diversos autores realizaram estudos nessas linhas de pesquisas os quais estão apresentadas conforme mostra texto abaixo:

Afonso, Ferrer e Bórquez (2004) avaliaram a viabilidade econômica e técnica da utilização de membranas de UF e NF para a recuperação da proteína presente no efluente da produção de pescados. Os autores puderam observar que a retenção de proteína pela membrana de UF variou entre 49 e 62 %, dependendo das condições de operação; a membrana de NF reteve em torno de 66 % de proteína. Os autores concluíram, ainda, que a aplicação deste sistema em nível industrial é viável economicamente.

Reimann (2005) cita um processo resultante de sucessivos passos para obtenção do ácido láctico purificado após um processo fermentativo. Foram utilizados no estudo os processos de UF, eluição em resina de troca iônica, eletrodialise com membrana monopolar e com membrana bipolar e evaporação, e o grau de purificação do ácido láctico aumentou quando os PSM foram empregados.

Na indústria de alimentos, segundo Calle et. al., (2002), a ED é largamente empregada por possibilitar a separação de eletrólitos em processos como a desmineralização de vinhos, a neutralização ácida de sucos de frutas. Modificada a ED também é utilizada para separar

misturas de aminoácidos e proteínas. Normalmente, os aminoácidos são obtidos por hidrólise proteica e síntese microbológica e química, onde são contaminados por componentes minerais.

De acordo com Bobreshova et. al., (2002), uma alternativa de desmineralização e fracionamento de aminoácidos é o processo de ED. Elisseeva, Shaposhnik e Luschik (2002), utilizaram a ED para separar aminoácidos, produzidos por processo biotecnológico, de sais minerais e açúcar.

Também a ED tem a capacidade de concentração de sais a níveis elevados, com muito menos energia consumida do que o consumo da evaporação exigiria. Essa técnica está sendo utilizada no Japão para processar cloreto de sódio (NaCl) comestível, recuperando da água do mar e concentrando a 20% antes da evaporação. As plantas industriais são enormes, algumas com mais de 100 mil metros quadrados de membranas. A ED também é utilizada numa ampla variedade de aplicações na indústria de alimentos tais como dessalinização de soluções de proteína ou soro (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; SCOTT, 1995; PFAFFLING; ZIEGLER, 2006).

Frequentemente membranas poliméricas de UF são usadas, mas as membranas cerâmicas estão ganhando mais atenção, por causa da melhor resistência frente à limpeza e desinfecção. Alicieo et. al., (2002) estudaram a aplicação de membranas de UF na produção de óleo de soja. O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da temperatura e do gradiente de pressão no fluxo permeado através de dois tipos de membranas de UF: uma membrana tubular cerâmica e uma membrana fibra-oca polimérica. Os autores perceberam que o fluxo através da membrana tubular aumentou com o aumento da pressão, mas não variou com a temperatura; na membrana fibra-oca, por sua vez, o fluxo aumentou com o aumento de ambos os parâmetros.

Babu e Gaikar (2001) estudaram as características de membranas de UF determinantes de *fouling*. Através de experimentos de ultrafiltração de soluções de albumina de soro bovinas utilizando membranas de triacetato de celulose (CTA) e celulose regenerada (RC), foi demonstrado que as membranas de CTA eram mais vulneráveis ao *fouling* que as membranas hidrofílicas de RC. O declínio do fluxo para ambas as membranas, mais significativo no início, foi atribuído a uma polarização por concentração próxima à superfície da membrana e adsorção de proteína. O *fouling* das membranas foi caracterizado pela resistência à permeação de água pura. A resistência dos depósitos de proteína associada com as membranas CTA foi mais alta quando comparada com a resistência da proteína adsorvida nas membranas RC. Outras

conclusões dos autores foram que a presença de eletrólitos na solução de alimentação (como sais, por exemplo) aumenta o *fouling* e ocasiona uma conseqüente redução no fluxo permeado, enquanto o aumento da temperatura reduz a formação deste fenômeno. Cargas elétricas introduzidas na superfície da membrana podem reduzir a afinidade das proteínas pela superfície da membrana e, desta forma, diminuir o *fouling*.

Doyen et. al., (1996) fizeram um estudo comparativo no tratamento do leite com membranas de polímero (PSF/PVP), cerâmico (ZrO_2) e organomineral (ZrO_2/PSF). Os valores de massa molar de corte estavam entre 25 e 50 kDa. Embora a permeabilidade das membranas fosse diferente, os fluxos eram comparáveis, porque os experimentos foram realizados com pressões independentes do regime de fluxo. Em uma velocidade tangencial de 6 m.s^{-1} , foram alcançados fluxos de $5,6 \times 10^{-5}$ e $6,8 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, dependendo do fator de concentração. Os autores concluíram que o *fouling* é o fator limitante na concentração de proteína do leite e não a permeabilidade da membrana.

Bacchin, Aimar e Field (2006) fazem uma revisão sobre o fluxo crítico. Entre as suas conclusões os autores relatam que a estabilidade da solução (envolvendo pH e força iônica), assim como a concentração e a massa molar das partículas em solução são fatores relevantes para determinar o fluxo crítico. Normalmente, um aumento de pH acima do ponto isoelétrico de soluções protéicas, aumenta o fluxo crítico. Por exemplo, nas soluções de concentrados protéicos do soro e suspensões de caseinatos de sódio há um aumento do fluxo crítico com o aumento de pH.

Chan, Chen e Bucknall (2002) estudaram a determinação de um fluxo limite aparente, a partir do qual a formação de *fouling* em membranas de UF, utilizadas na separação de diferentes misturas proteicas (binárias), era relevante ao processo. O fluxo limite aparente foi determinado através da observação da linearidade da curva entre a variação de pressão e o fluxo aplicado, onde o último valor que mantinha a linearidade foi tomado como o fluxo limite aparente. Os autores perceberam, durante os experimentos, que a retenção das proteínas de maior tamanho era determinante para o fluxo limite aparente, devido à formação de uma camada dinâmica pelas partículas retidas, que causava o aumento da pressão transmembrana (ΔP).

Choi et. al., (2005) executaram experimentos bem controlados de filtração para estudar os efeitos do fluxo permeado e do escoamento tangencial no *fouling* de membranas no

tratamento de efluentes. Os resultados foram analisados pelo modelo de resistências-em-série onde a razão para o declínio do fluxo foi subdividida em adsorção, polarização por concentração, *fouling* reversível e irreversível. As experiências de filtração demonstraram que o fluxo permeado decai mais rapidamente com o aumento da concentração de alimentação e tamanho de poro de membrana, e com fluxo tangencial decrescente. Os resultados de limpeza da membrana revelaram que o declínio do fluxo permeado era predominantemente causado pelo *fouling* reversível. A autópsia das membranas sugeriu que um *fouling* irreversível havia sido formado, inicialmente pelo bloqueio de poros por pequenas partículas e mais tarde pela compactação de uma camada de incrustantes, onde a velocidade do escoamento não foi suficiente para arrastá-la, provocando, desta forma, o acúmulo de material e a diminuição do fluxo permeado.

Zydney e Pujar (1998) tratam em seu trabalho do transporte de proteínas por membranas porosas e os efeitos de interações coloidais. Eles afirmam que análises tradicionais do transporte de solutos através da membrana geralmente consideram somente as interações estéricas (baseadas no tamanho) entre o soluto e os poros, porém eles demonstram a importância de considerar interações coloidais na taxa de transporte dos solutos. Estas interações podem afetar o desempenho da membrana drasticamente, mudando as características de retenção da membrana de completamente permeável para completamente retentiva, para um determinado soluto. Para uma mistura de proteínas, os sistemas de membrana devem ser operados sob certas condições já que a magnitude das forças coloidais é diferente para proteínas diferentes. Isto é alcançado facilmente para interações elétricas operando no ponto isoelétrico (ou próximo deste) de uma das proteínas, isto pode ser usado, por exemplo, na separação de BSA e IGG em soluções a pH 4,7, próximo ao pI do BSA. Também é possível, explorar as diferenças das interações por forças de van der Waals em sistemas de membranas devido ao diferente caráter de hidrofiliabilidade/hidrofobicidade das proteínas, por exemplo, é possível aproveitar as interações entre grupos hidrofóbicos das proteínas com grupos correspondentes nas membranas.

Yunos e Field (2006) estudaram o efeito de membranas “empilhadas” para o fracionamento de proteínas. O fracionamento da proteína que usa a UF é praticável após a extensiva otimização do processo, contudo a baixa seletividade das membranas é ainda um dos fatores críticos que limitam a aplicação de sistemas da membrana ao fracionamento da proteína. O uso de membranas “empilhadas” visa melhorar a seletividade da separação conseguindo um produto puro da proteína no permeado de uma mistura binária de proteínas. Duas membranas

planas são prensadas em várias combinações e configurações sem espaçador entre elas. Foram utilizadas membranas de similares ou diferentes combinações de MMC (30, 50 e 100 kDa) em vários arranjos e proteínas com massa molar entre 10 e 70 kDa como proteínas modelo em soluções simples ou misturas binárias. As transmissões observadas de Lisozima (14 kDa) com membranas “empilhadas” de 30/30, 50/50, e 100/100 kDa são 78, 85 e 97 %, respectivamente; e estes valores são comparáveis à transmissão para o processo com a única membrana, sendo ligeiramente mais baixos. Os resultados do estudo podem ser úteis para compreender as propriedades do transporte das membranas “empilhadas” e em prever o efeito da massa molar da proteína e do tamanho do poro sobre transmissão e retenção da proteína.

Kappler e Posten (2007) estudaram o fracionamento de proteínas baseado no tamanho e na carga destas moléculas. Para tanto, fizeram uso de uma célula de eletroultrafiltração, onde é alimentada a solução contendo proteínas e um campo elétrico é aplicado visando separá-las através da carga elétrica. De certa forma é um método semelhante à eletrodialise, já que se pretende transportar as proteínas baseado na sua carga, mas ao invés de se utilizar membranas de troca iônica utilizam-se membranas com MMC adequada. Esta técnica pode ser usada para obter produtos com alto teor de pureza e tempos de separação curtos, devendo ser mais estudada para estender sua utilização para misturas multicomponentes e biomoléculas.

2.5.1 Aplicação dos PSM nas indústrias de laticínios

Nesta seção é apresentada uma revisão de trabalhos recentes sobre a utilização dos PSM na recuperação de proteínas do soro do leite e no pré-tratamento de águas residuárias.

Rezaei, Ashtiani e Fouladitajar (2011), estudaram os efeitos dos parâmetros operacionais, como o número de Reynolds e a pressão, sobre o *fouling* e sobre o fluxo permeado em membranas de MF de fluxo cruzado de soro do leite. Os autores detectaram o declínio do fluxo em relação ao tempo quando o número de Reynolds era diminuído a uma pressão constante. O mesmo comportamento foi percebido quando a pressão foi diminuída a Reynolds constante. Em outro experimento, foi observado que a resistência devido a polarização por concentração é maior para pressões maiores e Reynolds menores. Desta forma, os autores concluíram que, dentre as pressões testadas (0,5, 1, 1,5 e 2 bar) e números de Reynolds testados (750, 1250, 1750 e 2500), a condição ideal para conduzir a MF é à pressão de 1,5 bar e com o maior Reynolds, que foi igual a 2500.

Metsamuuronen, Mänttari e Nyström (2011) compararam métodos de análises para a concentração e fracionamento de proteínas do soro do leite em processos de separação por membranas de UF e comprovaram que os métodos de Lowry e absorção por UV são os mais recomendados para determinação da proteína total do soro do leite. Concluíram ainda, que o método de Lowry é mais preciso na presença de aquecimento, tensão de cisalhamento e substâncias que poderiam provocar distúrbios nas análises.

Um modelo combinado para predição de fluxo permeado durante a UF em fluxo cruzado de uma suspensão de soro do leite foi testado por Karasu et al. (2010). Com o decorrer da UF, os agregados da proteína bloqueiam os poros da membrana, reduzindo a área de permeação. Estes agregados depositados sobre a membrana vão formando um “bolo”, aumentando a resistência à filtração. O modelo combinado leva em conta estes dois fatores. Em testes realizados utilizando o modelo, observou-se a diminuição da resistência à filtração, e concluiu-se que estes modelos podem ser indicados para processos de UF.

Espina et. al., (2010) citam a separação das proteínas do leite pasteurizado desnatado usando filtração dinâmica com membranas cerâmicas e confirmaram o grande potencial destas membranas para separar as micelas de caseína por MF de leite pasteurizado. A membrana com MMC de 50 kDa testada reteve cerca de 90% da caseína.

Cassini et. al., (2009) fazem uma comparação entre membranas de 5, 20 e 50 kDa na ultrafiltração de efluentes provenientes da produção de proteína isolada de soja. A membrana de 5 kDa apresentou os melhores resultados: menor redução do fluxo de permeado ao longo do tempo (indicando uma menor ocorrência de compactação, e fenômenos de polarização por concentração e *fouling*), as percentagens de retenção mais elevadas (34% de DQO, 52% de proteína, 21% de ST e 86% de STS) e as águas residuais com a melhor qualidade final, demonstrando que o uso de membranas de UF no pré-tratamento de águas residuais de proteínas isoladas da soja é muito promissor para a redução da carga orgânica e recuperação de proteínas.

Pagno et al. (2009) utilizaram processo de ultrafiltração (UF) associada à diafiltração (DF) para obter concentrados protéicos de soro de leite (CPS) e caracterizar suas propriedades funcionais tecnológicas. Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade de utilizar a ultrafiltração na obtenção de CPS e a eficiência da DF contínua na purificação das proteínas, principalmente quando realizada em um maior ciclo de DF com pequenos volumes de água. Como o processo não utiliza altas temperaturas, pouco afetou as propriedades funcionais

tecnológicas de tais proteínas, que são mais afetadas pela sua composição de origem não protéica.

Avaliar a eficiência de duas membranas, uma plana e outra espiral, para obter duas frações, uma rica em β -lactoglobulina (β -Lg) e outra rica em α -lactalbumina (α -La) de um concentrado proteico de soro do leite usando microfiltração (MF), foi objeto de estudo de Baldasso, Kanan e Tessaro (2011). Com a membrana plana obteve-se um retido com 78% das proteínas em solução, e esta membrana mostrou-se permeável a ambas as proteínas, β -Lg e α -La. A retenção de proteína com a membrana espiral foi de 65%, e houve retenção parcial de lactose. O permeado coletado durante a concentração com a membrana espiral foi mais de 50% de α -La. Os resultados indicaram que pode ter ocorrido uma agregação das proteínas durante os experimentos, pois só houve separação parcial das proteínas em estudo.

A concentração e purificação de proteínas do soro usando UF em associação com a diafiltração (DF) também foi estudada por Baldasso, Barros e Tessaro (2011). Os resultados mostraram que a UF é o processo mais adequado para a produção de concentrados protéicos. A DF foi muito eficaz quando realizada com pequenos volumes por diversas vezes. O processo mostrou-se eficiente para a remoção de sais, pois todo o sal foi removido do concentrado na UF.

Somado a tudo isso o soro do leite também pode ser empregado na produção alimentícia a fim de aproveitar suas propriedades nutritivas e utilizar como fonte de matéria prima para produção de novos produtos tanto para consumo animal como humano.

Além do mais, o soro do leite também pode ter aplicações no desenvolvimento de produtos e benefícios à saúde. Quando do desgaste físico e muscular proveniente das atividades físicas muito intensas, o soro de leite é uma excelente fonte de proteínas podendo proporcionar uma ótima retenção de nitrogênio, com melhor valor biológico prevenindo dessa forma o estresse metabólico dos órgãos.

Outro ponto importante a ser destacada sua aplicação como suplemento com proteínas de soro de leite a portadores do vírus HIV. Uma parceria da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e o Instituto de Tecnologias e Alimentos (ITAL) constatou um aumento de 27% do sistema imunológico de crianças portadoras do vírus. As proteínas do soro do leite também apresentam poder imuno-modulador podendo, por exemplo, controlar a pressão sanguínea e atuar sobre os neurônios na formação das suas redes e sinapse.

Além dos diversos produtos que contém em suas formulações soro de leite, como bebidas lácteas, leite fermentado, sucos, ricota e pães (SANTOS; FONSECA, 2001; AZEVEDO et. al., 2010), o soro de leite tem sido usado para produção de suplemento nitrogenado para ração animal e produção de etanol com consequência da redução dos valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), otimização do crescimento de leveduras e bactérias de interesse biotecnológico e obtenção de polissacarídeos microbianos extracelulares (SEVERO, 1995; REVILLION; BRANDELLI; AYUB, 2000).

2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este capítulo tem finalidade de avaliar as condições ótimas de operação para as técnicas de UF e ED a partir do soro de leite proveniente da indústria láctea e verificar se a combinação das duas técnicas foi eficiente para remoção de ácido láctico e outro íons (corrente de permeado), para posterior aplicação biotecnológica. Os procedimentos metodológicos foram elencados em 6 etapas (FIGURA 17) as quais explicitam a aplicação e combinação dos processos de UF e ED.

Figura 17- Etapas de desenvolvimento do trabalho



Fonte: Adaptado de Magalhães (2016).

A pesquisa experimental foi realizada junto ao parque tecnológico Tecnovates no Laboratório de Geração de Resíduos e Energias Alternativas do Prédio 19 Sala 110 e também

no laboratório do Núcleo de Eletrofotoquímica e Materiais Poliméricos - NEMP localizados no campus da Universidade do Vale do Taquari (UNIVATES).

3.1 Matéria prima

O pó de soro de leite (Figura 18) utilizado neste estudo foi adquirido pela Universidade do Vale do Taquari – Univates e apresenta teor médio de 12% de proteínas e teor total de sólidos de aproximadamente 6%.

Figura 18 - Foto ilustrativa do soro de leite em pó utilizado nos experimentos



Fonte: Da autora.

Por sua vez, o soro de leite em pó foi reconstituído por dissolução manual em água destilada e temperatura de 25°C com concentração de 5%.

Figura 19- Foto ilustrativa da solução de soro de leite reconstituído utilizado para os experimentos UF



Fonte: Da autora

Já os ensaios inicialmente realizados para técnica de ED, foi com solução sintética de ácido láctico proveniente do permeado de UF, diluído com água destilada até a concentração de 500 mg/L e temperatura ambiente.

Figura 20 - Foto ilustrativa da solução sintética de ácido láctico utilizada para os experimentos de ED



Fonte: Da autora

3.2 Equipamento de UF

Os experimentos foram desenvolvidos em equipamentos de bancada com tecnologia de separação por membrana. O sistema de ultrafiltração, foi adquirido por meio de auxílio junto ao CNPQ e fabricada pela T.I.A Tecnologia Industrial Aplicada Ltda, conforme foto ilustrativa como mostra Figura 21.

Figura 21- Foto do sistema de bancada da planta piloto de UF



Fonte: Da autora

A Figura 22 apresentada abaixo mostra o fluxograma da planta piloto utilizada para técnica de UF. A Tabela 5 identifica a legenda apresentada no fluxograma bem como a descrição de cada equipamento.

Tabela 5- Legenda do fluxograma da planta piloto UF

Sigla	Descrição do Equipamento
V01	VÁLVULA 01
V02	VÁLVULA 02
V03	VÁLVULA 03
V04	VÁLVULA 04
V05	VÁLVULA 05
V06	VÁLVULA 06
V07	VÁLVULA 07
SS01	VÁLVULA DE ALÍVIO DE PRESSÃO 01
SS02	VÁLVULA DE ALÍVIO DE PRESSÃO 02
E1	TANQUE
E2	BOMBA DE DESLOCAMENTO POSITIVO
E3	TROCADOR DE CALOR
E4	TANQUE DE ARMAZENAMENTO DE ÁGUA
E5	MEMBRANA ORGÂNICA
E6	MEMBRANA MINERAL
TT01	INDICADOR TEMPERATURA
PI101	MANÔMETRO 01
PI102	MANÔMETRO 02

Fonte: da autora

O equipamento de UF constituído de tanque de tratamento com volume útil de aproximadamente 7 L, apresenta em sua composição tanto membranas minerais quanto orgânicas. Os testes para o trabalho em questão foram realizados somente com membrana orgânica.

3.2.1 Membrana orgânica

Para a execução das análises foi utilizada membrana orgânica tipo AG1812, fornecidas pela GE Water, cujas características e condições operatórias definidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 6, seguinte.

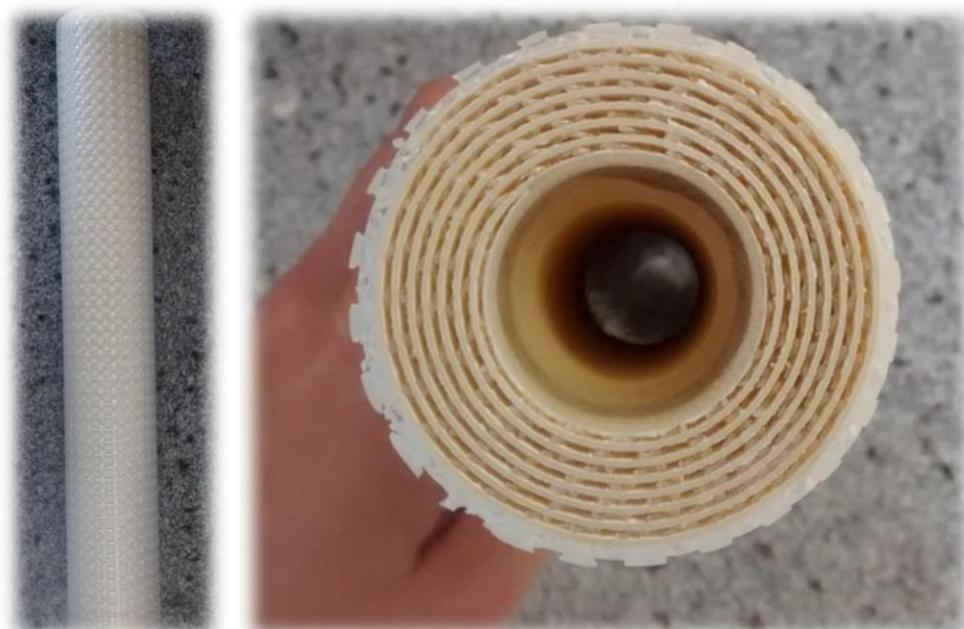
Tabela 6- Características e condições operatórias para membrana de UF definidas pelo fabricante

Referência da Membrana	Material	MWCO (KDa)	pH	Área de membrana (m ²)	Temperatura (°C)
	POLIETERSULFONA	200	2 – 10	0,37	máx 55

Fonte: Da autora

A Figura 23 apresentada abaixo demonstra a membrana que foi utilizada nos experimentos realizados.

Figura 23- Membrana orgânica



Fonte: Da autora

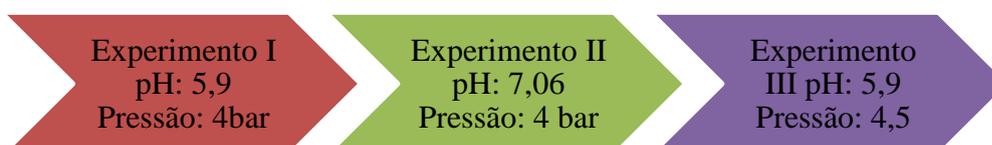
Os experimentos realizados na unidade piloto de UF foram executados em duas etapas distintas. A primeira etapa com objetivo fracionar os componentes do soro do leite, que foram separados em duas correntes permeado lactose e sais e na corrente de retentado gorduras e proteínas. A segunda etapa foi para purificar o permeado obtido para posterior aplicação na unidade de bancada de ED.

No entanto, foi necessário ter conhecimento prévio do comportamento dos efluentes no interior da planta. Primeiramente, foram realizados ensaios com diferentes pressões transmembrana (3,5 bar – 4 bar – 4,5 bar – 5 bar) - para determinar o comportamento de fluxo para água deionizada, bem como, soro de leite.

Realizada essa avaliação do comportamento do fluxo de água *versus* soro de leite, foi então necessária avaliação de outros parâmetros para complementar a condição ótima de operação da planta.

Foram então realizados ensaios conforme apresentado FIGURA 24, com pressão de 4 bar e 4,5 bar (as que apresentaram melhor desempenho de fluxo de permeado), com e sem ajuste de pH. Foi avaliada a variação de pH pelo fato desse influenciar na resistência de filtração da membrana (*fouling*) (DONG, et. al., 2006).

Figura 24 - Organograma experimentos realizados para determinação da condição ótima de operação de UF analisando diferentes parâmetros



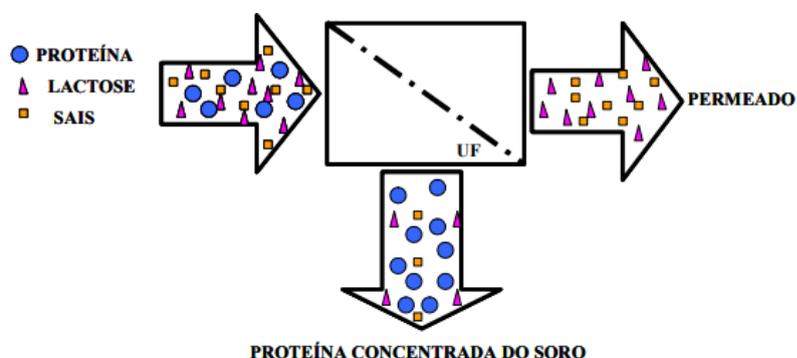
Fonte: da autora

Para recolhimento de dados qualitativos a temperatura do sistema foi mantida constante sem grandes ranges de variação, a 25°C para todo o tratamento, sendo ela controlada por um trocador de calor. A alimentação da planta foi realizada em dois modos de operação – reciclo total e batelada respectivamente.

Primeiro, a planta foi operada com modo de recirculação total, onde as correntes de concentrados e permeados, retornavam para o tanque de alimentação, até que a solução estivesse homogeneizada e a temperatura do sistema em equilíbrio térmico. Após o sistema estar em equilíbrio foram então coletadas as alíquotas do soro bruto, corrente de retentado e permeado, para posterior análise dos parâmetros avaliados. Cada teste foi realizado pelo menos três vezes para cada tratamento, totalizando nove ensaios.

A Figura 25 apresenta, de forma esquematizada, o processo de fracionamento dos componentes do soro do leite por UF.

Figura 25- Esquema processo de fracionamento dos componentes do soro do leite para UF



Fonte: Adaptado de Boschi (2006)

Da avaliação de efluente que restou na planta para tratamento, foi obtido, uma porção de 82% de soro tratado na corrente de permeado e de 18% na corrente de retentado. Esses valores mostram que a planta de UF, reduz o volume de efluente gerado na planta, reduzindo ao máximo o volume final do mesmo.

Os parâmetros avaliados para determinação das condições ótimas de UF foram pH, turbidez e cor. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Geral da Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES.

- Análise de pH:

Para avaliação de pH, foi coletada amostra de 100mL de cada corrente (soro bruto, permeado e retentado) acondicionados em Beckers de vidro, para posterior medição onde foi utilizado o medidor digital Digimed DM-20;

- Análise de Turbidez:

Para análise de turbidez também foi coletado 100mL de cada corrente (soro bruto, permeado e retentado), acondicionados em Beckers de vidro para posterior medição. Para realização das medições de turbidez foi utilizado equipamento Turbidímetro Digimed DM TU, o qual é constituído por uma fonte de iluminação, cubeta de amostra e fotodetector.

- Análise de Cor:

Para análise de coloração, será coletado 10mL de cada corrente (soro bruto, permeado e retentado) que foram acondicionados em recipiente de vidro, para posterior medição. Para realizar a medição foi utilizado o colorímetro, modelo DM-50 também da Digimed.

3.2.3 Ciclo de limpeza sanitização

Embora os sistemas de filtração em colunas minimizem o acúmulo de contaminantes na superfície da membrana, sua maioria requer limpeza química regular. O ciclo de limpeza era realizado no final de cada etapa dos experimentos.

Foi necessária a utilização da limpeza química, para melhorar a vida útil das membranas, bem como aumentar a eficiência de restauração do fluxo de permeabilidade da membrana, as características de retenção da mesma. É importante salientar que, a seleção de adequados e eficazes agentes de limpeza, foram de fundamental importância para manter a vida útil de operação da membrana.

Quando era necessário realizar limpeza e sanitização do equipamento, drenava-se o soro de leite para bombonas devidamente identificadas, para posterior descarte e então era realizado enxágue do equipamento com água deionizadas nas mesmas condições operacionais do teste realizado. Esse procedimento de lavagem do sistema era realizado até o momento em que a corrente de retentado no tanque de alimentação estivesse limpa.

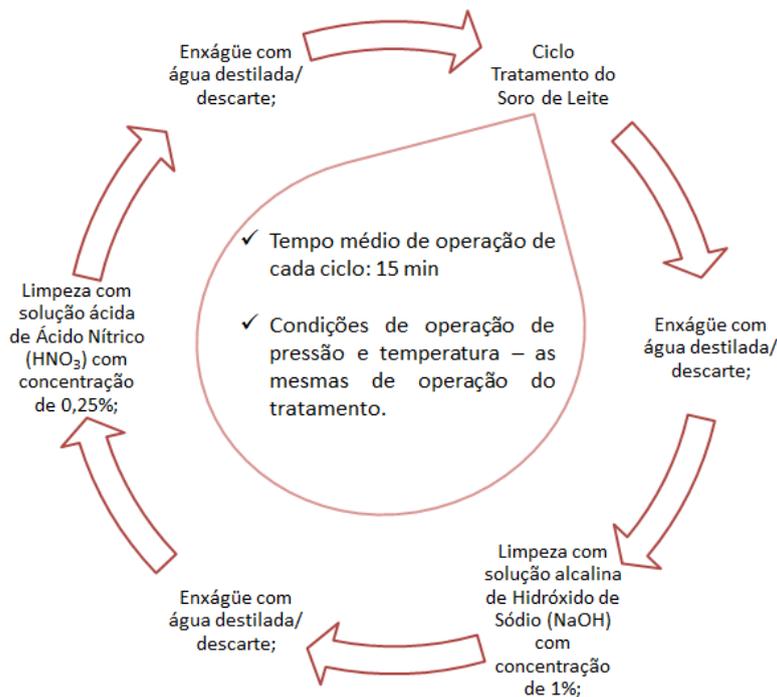
Após a recirculação de água destilada era então passada na planta de UF uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 1% nas mesmas condições de operação do soro bruto. A limpeza química é eficiente para remoção das sujeiras que ficaram depositadas na superfície das paredes do sistema, bem como aquelas depositadas na superfície da membrana, o que gera o enfraquecimento de operação.

Quando o ciclo de limpeza com solução de hidróxido de sódio terminava, as válvulas de drenagem da planta eram abertas e o resíduo alcalino era então armazenado em bombona devidamente identificada para posterior descarte. A planta de UF era então mais uma vez enxaguada com água deionizada nas mesmas condições operacionais.

Realizado enxágue a planta era então limpa com solução de ácido nítrico (HNO_3) com concentração de 0,25%. Essa etapa da limpeza será realizada para solubilizar os sais precipitados inorgânicos residuais que ainda se encontram depositados na membrana. No final do circuito da mesma forma que anteriormente citado, o resíduo ácido era então armazenado em bombonas devidamente identificada para posterior descarte.

A Figura 26 apresentada abaixo representa esquema dos ciclos de limpeza sanitização da planta piloto de UF.

Figura 26- Esquema de ciclo de limpeza UF

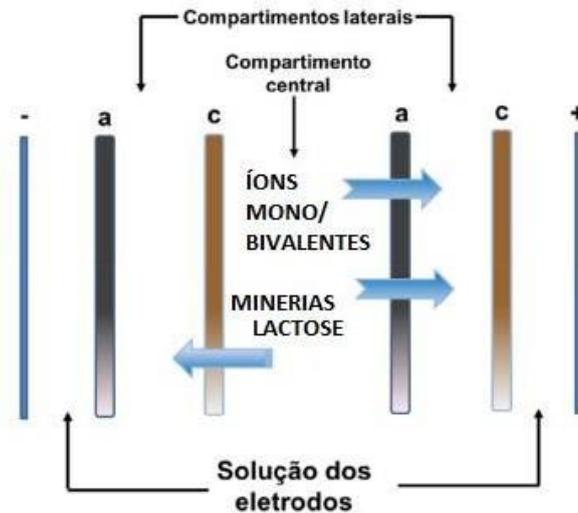


Fonte: da autora (2018)

3.4 Equipamento de eletrodialise (ED)

A Figura 27 representa esquema de funcionamento da célula de ED.

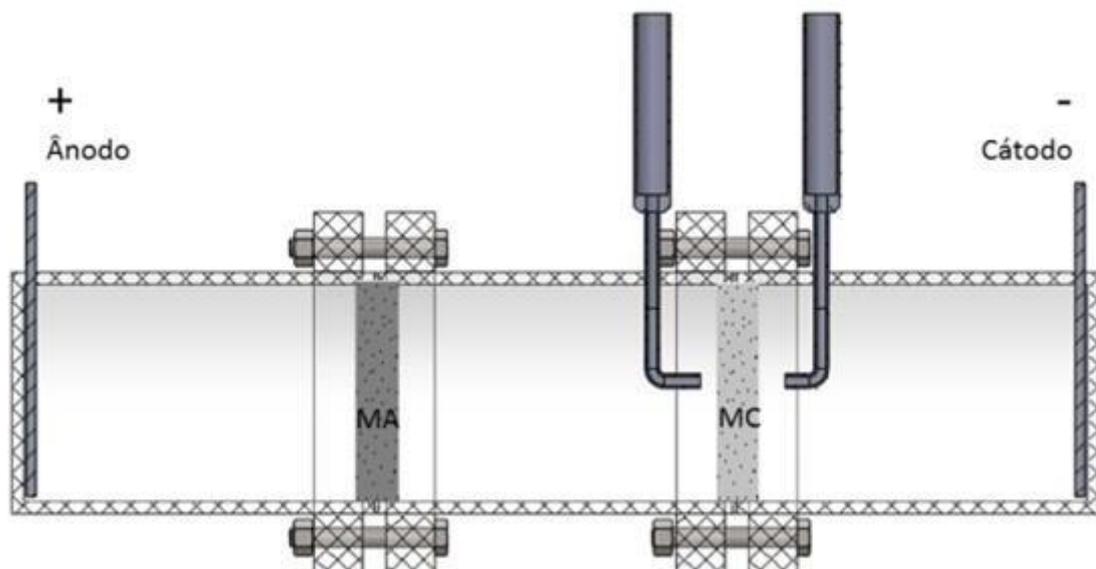
Figura 27- Esquema da célula e da passagem de íons do sistema estudado



Fonte: Magalhães (2016).

Os ensaios para determinação da corrente limite foram realizados em uma célula eletroquímica de acrílico com 3 compartimentos, conforme apresentado no esquema da Figura 28. Essa célula tem capacidade total de 600 ml, sendo 200 ml por compartimento, apresenta eletrodos com área de 8,90 cm² e são separados por membranas Selemion® AMV e CMV, aniônica e catiônica respectivamente. Os compartimentos foram preenchidos com soluções de CaCl₂ e Na₂SO₄ separadamente, ambas com concentração de 0,1 molL⁻¹.

Figura 28- Esquema da célula utilizada para determinação da corrente limite



Fonte: Magalhães (2016)

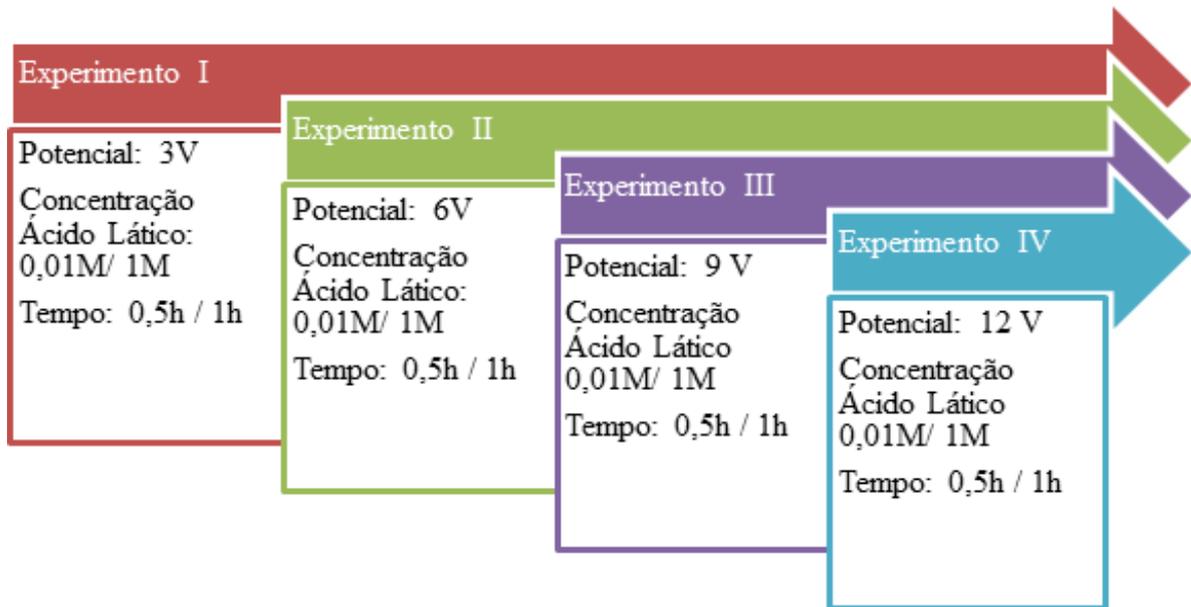
Os experimentos foram desenvolvidos à temperatura de 25°C, sem agitação e com o auxílio de quatro eletrodos, sendo dois eletrodos de referência de Ag/AgCl imersos em capilares de Luggin, dispostos próximos à superfície da membrana catiônica, além de um eletrodo de 70TiO₂/30RuO₂ DSA® como ânodo e um eletrodo de titânio De Nora como cátodo, ambos com área imersa de 12,5 cm² nas extremidades da célula.

Uma fonte de corrente constante ICEL PS-7000 (0-35 V, 0-3 A) foi utilizada para aplicação de incrementos sucessivos de corrente elétrica em intervalos de 2 minutos. Ao final de cada intervalo foram registrados dados de corrente aplicada e potencial do sistema e da membrana. A fonte de corrente foi desligada por 3 minutos para estabilização, voltando a ser ligada após esse intervalo, com um incremento de corrente em relação à anterior

As medidas do potencial foram executadas com o auxílio de um multímetro MINIPA ET-2081 que forneceu a medida da diferença de potencial entre as duas interfaces das membranas aniônica e catiônica do compartimento central. A eficiência da corrente foi avaliada através da construção de curvas de polarização, que relacionam a densidade de corrente aplicada com o potencial da membrana.

Após determinação da corrente limite de operação, foram então realizados alguns ensaios com diferentes potenciais elétricos, concentrações de ácido láctico, e tempo de operação da planta conforme mostra Figura 29, para avaliação das condições ótimas de operação do sistema. Foram avaliados os seguintes parâmetros: pH, redução da concentração de íons Ca²⁺, redução da concentração de ácido láctico, comportamento da condutividade. Para recolhimento dos dados qualitativos a temperatura do sistema foi mantida constante.

Figura 29- Organograma experimentos realizados para determinação da condição ótima de operação de ED analisando diferentes parâmetros

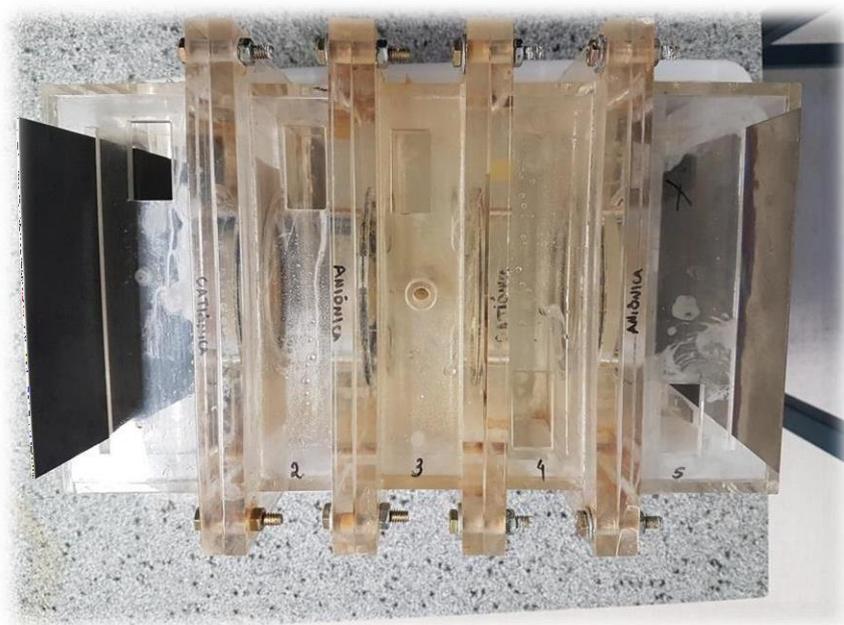


Fonte: da autora

Para determinação dos parâmetros acima citados foi então utilizada célula de ED de escala laboratorial construída em material acrílico, transparente, com cinco compartimentos separados por membranas íons seletivas. A planta de bancada apresenta volume total aproximado é de 7 L, sendo que cada compartimento apresenta volume útil de 1,4 L, sendo que o compartimento central foi adicionado o permeado da UF (após dois tratamentos) a ser tratado.

Como ânodo foi utilizado o eletrodo de titânio/rutênio (70TiO₂/30RuO₂ DSA®) e como cátodo uma placa de titânio. De nora com áreas de imersão de 189 cm². As membranas ânion e cátions seletivos são Selemion AMV e Selemion CMV, respectivamente, com uma área de 63,61 cm². Os compartimentos laterais foram preenchidos com uma solução de sulfato de sódio 0,2 mol/L como solução eletrolítica, concentração esta que foi utilizada por questões de design e resistência elétrica da célula eletro dialítica, como apresentado na Figura 30 abaixo.

Figura 30- Foto ilustrativa do equipamento de bancada Eletrodiálise



Fonte: Da autora

Neste sentido, e com objetivo de determinar a condição ótima de operação de ED, foram avaliadas as eficiências de remoção de concentração de lactato e íons cálcio presentes no soro de leite vislumbrando possibilidade de reuso posterior como insumos biotecnológicos.

As análises físico-químicas de íons Ca^{2+} , ácido láctico, análise de condutividade, foram realizadas tanto para soro bruto e retentado, bem como permeado. As análises forma realizadas no Laboratório de Química Geral da Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES.

- Análise de Cálcio

Para análise de concentração de cálcio, foi coletado 25 ml de cada efluente, estes foram acondicionados em recipiente de vidro, para posterior medição. Para realizar a medição da concentração de cálcio foram utilizados dois equipamentos: Fotômetro Digimed DM62 e também Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Perkin Elmer PinAAcle 900T), $\lambda = 422.67$ nm.

- Análise de Condutividade elétrica

A medida da condutividade elétrica é uma medida indireta da concentração de íons na solução. A condutividade elétrica foi determinada para as soluções de permeado, onde foram coletadas 10mL de amostras para leitura no equipamento. O equipamento utilizado para esta análise foi o condutímetro Módulo de Condutividade 856 Metrohm.

- Análise de Ácido Lático

Para análise de concentração de ácido lático, foi coletado 25 ml de cada efluente. Esses foram diluídos conforme necessidade para medição. Para realizar a medição da concentração de ácido lático foi utilizado A HPLC Shimadzu, LC-20AT, detector DAD: SPD M20A. O Equipamento foi deixado em vazão de 0,8 ml/min de fase móvel H₂SO₄ 0,05 M, temperatura do forno de 50°C o tempo de análise foi de 15 min. O comprimento de onda utilizado foi de 207 nm com tempo de retenção de 9,9 minutos.

3.5 Aplicação das técnicas de UF e ED

O soro do leite foi tratado duas vezes pela técnica de UF, antes de ser submetido à técnica de ED. Esse foi primeiramente passado na planta de UF para fazer a separação de seus componentes na corrente de retentado (proteínas e gordura) e na corrente de permeado (água, sais e ácido lático). A solução de permeado foi então reultrafiltrada para purificar ainda mais a nova corrente de permeado para então essa solução ser submetida a técnica de ED.

A técnica de ED então foi utilizada para reduzir as concentração de ácido lático, bem como da concentração de íons cálcio e sódio. A Figura 31 apresentada abaixo representa a ordem como as técnicas de UF e ED foram utilizadas realizadas.

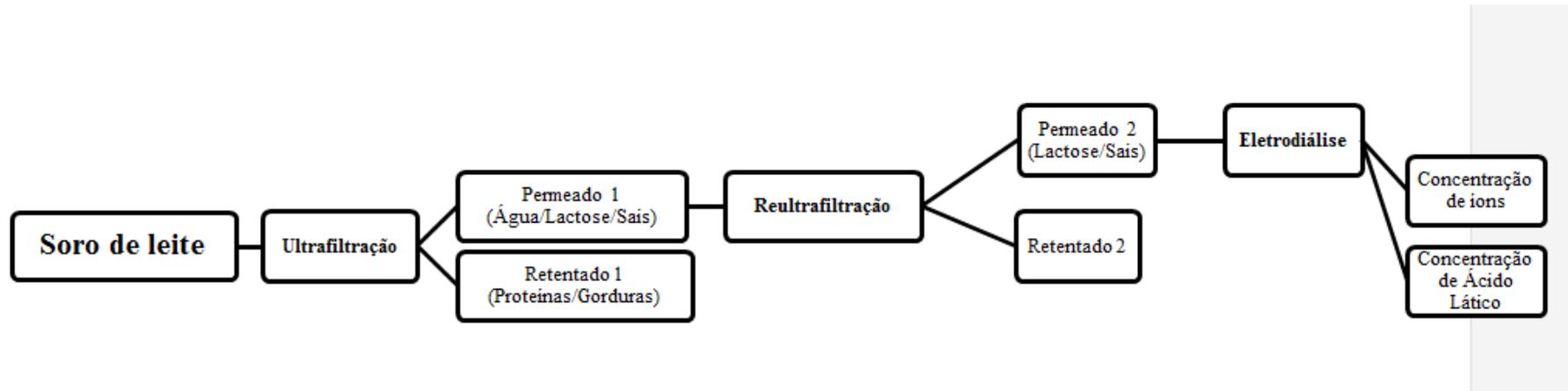
Para o processo de UF1 e UF2 foram avaliados os seguintes parâmetros:

- ✓ Variação de pH;
- ✓ Eficiência de redução de turbidez;
- ✓ Eficiência de redução de cor;
- ✓ Avaliação fluxo de permeado;
- ✓ Avaliação da concentração de ácido lático

Para o processo de ED foram avaliados os seguintes parâmetros:

- ✓ Variação de pH;
- ✓ Redução da concentração de íons cálcio;
- ✓ Redução da concentração de ácido lático;
- ✓ Redução condutividade;

Figura 31- - Organograma da Aplicação das Técnicas de UF e ED



Fonte: Da autora.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos, de acordo com a metodologia proposta e traz uma discussão que envolve a avaliação da conjugação das técnicas de UF e ED no tratamento do soro do leite. Inicialmente, foram avaliados parâmetros de pH, turbidez, cor, para determinação das condições ótimas de operação de UF, bem como eficiência de tratamento.

Posteriormente, foi realizada discussão que envolve a avaliação da técnica da ED no tratamento dos efluentes de soro de leite utilizando simulações com soluções contendo íons cálcio e ácido láctico. São apresentados os resultados referentes à determinação da corrente limite, pH, condutividade e eficiência de remoção dos íons sódio, cálcio e ácido láctico, para determinação das condições ótimas de operação de ED, bem como eficiência de tratamento.

Por fim, são apresentados e discutidos quanto os resultados do tratamento do soro do leite quando conjugada as duas técnicas de UF e ED.

4.1 Avaliação dos parâmetros de aplicação da Técnica de Ultrafiltração

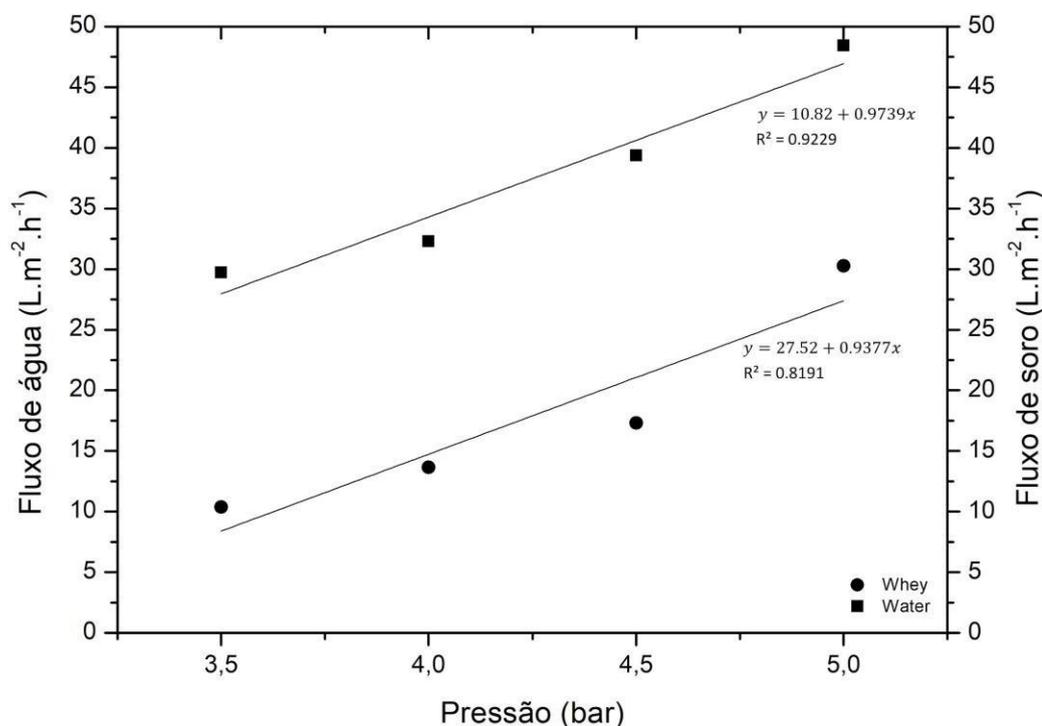
4.1.1 Pressão transmembrana de operação

Avaliação do fluxo de permeado com água deionizada *versus* soro de leite foi realizado para conhecer o comportamento do fluxo para diferentes produtos para diferentes pressões transmembrana (3,5 bar - 4 bar - 4,5 bar - 5 bar).

O Gráfico 1 mostra os fluxos de permeado para água e fluxo de permeado para soro de leite como função de pressão transmembrana. Pode-se observar que o comportamento do fluxo de água aumenta linearmente com a pressão transmembrana ($r^2=0,9229$). Nas mesmas condições de operação há diferença significativa para fluxo do soro do leite ($r^2=0,8191$) sendo esse comportamento inferior que o comportamento do fluxo da água.

Além disso, outros autores também encontraram o mesmo comportamento do fluxo do soro de leite, como é o caso de Rektor e Vatai (2004), Atra et. al., (2005) e Butylina et. al., (2006) em suas obras, ou seja, o fluxo de permeado de soro era inferior comparado com o fluxo de água nas mesmas pressões.

Gráfico 1- Fluxo de permeado água versus soro de leite em diferentes pressões transmembrana



Fonte: Da autora.

A pressão transmembrana durante o processo de ultrafiltração foi ótima em 4,0 bar. A pressão mais baixa resultou em um fluxo diminuído porque a força motriz da UF era muito baixa (MACEDO, et. al., 2011). Além disso, estudos anteriores mostram que valores de pressão mais alta levaram a um grau mais elevado de incrustação irreversível (KONRAD, et. al., 2011).

4.1.2 Avaliação turbidez, cor e pH

A turbidez está associada com a ausência de limpidez. Esta está relacionada com a concentração de material coloidal em suspensão presentes nas amostras avaliadas como, por exemplo, microrganismos, materiais orgânicos e inorgânicos (BALDASSO, 2011). Somado a isso, a solubilidade das proteínas em meio ácido, no soro do leite, são responsáveis por permitir acréscimo de viscosidade e turbidez (BALDASSO, 2008).

É apresentado como indicador de qualidade da água, o qual é expresso em NTU (Nefelometric Turbidity Unit) (BALDASSO, 2011). A turbidez é medida através do turbidímetro, comparando-se o espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o

espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por uma suspensão padrão (CORREIA, et. al., 2008).

A Tabela 7 foram apresentados os valores médios de concentração e desvio-padrão para os resultados de turbidez, avaliadas antes e após o processo de ultrafiltração.

Tabela 7 - Valores de média de concentração e desvio padrão para parâmetro de turbidez

TURBIDEZ (NTU)			
EXPERIMENTOS	SORO BRUTO	PERMEADO	RETENTADO
pH - 5,9 ΔP - 4 bar	4330 ± 468,47	224 ± 81,03	3486 ± 489,37
pH - 7,06 ΔP - 4 bar	2745 ± 175,55	208 ± 197,44	2893 ± 148,85
pH - 5,9 ΔP - 4,5 bar	3553 ± 605,88	120 ± 109,13	3153 ± 230,41

Fonte: Da autora.

Da análise da Tabela 7 foi constatado, após teste Tukey que para amostra de soro bruto e retentado não houve variação significativa entre esses resultados (ns). Já quando comparada as amostras de soro bruto com permeado, essas diferenças significativas ($p < 0,01$) entre os tratamentos. Evidenciando dessa forma que a aplicabilidade da ultrafiltração para remoção do parâmetro analisado foi eficiente sendo capazes de remover sólidos em suspensão, proteínas e gorduras do soro bruto. Inúmeros trabalhos realizados com membranas de UF comprovam sua eficiência na remoção destes constituintes (AHMADB; ISMAIL; BHATIA, 2005; WU et al., 2007; ZULAIKHA et al., 2014).

Assim como a turbidez o parâmetro cor também é um indicador de qualidade e na grande maioria das vezes estão inter relacionados (BORBA, 2001). Geralmente a cor é um indicador da presença de metais (Fe, Mn), húmus (matéria orgânica oriunda da degradação de matéria de origem vegetal), plâncton (conjunto de plantas e animais microscópicos em suspensão nas águas) dentre outras substâncias dissolvidas na água. A cor é também resultado da dispersão da luz em proteínas, gorduras, fosfatos e citrato de cálcio (BYLUND, 1995).

Na Tabela 8 estão representados os valores médios de concentração e desvio-padrão para os resultados de cor realizadas, para avaliar remoção de cor antes e após o processo de ultrafiltração.

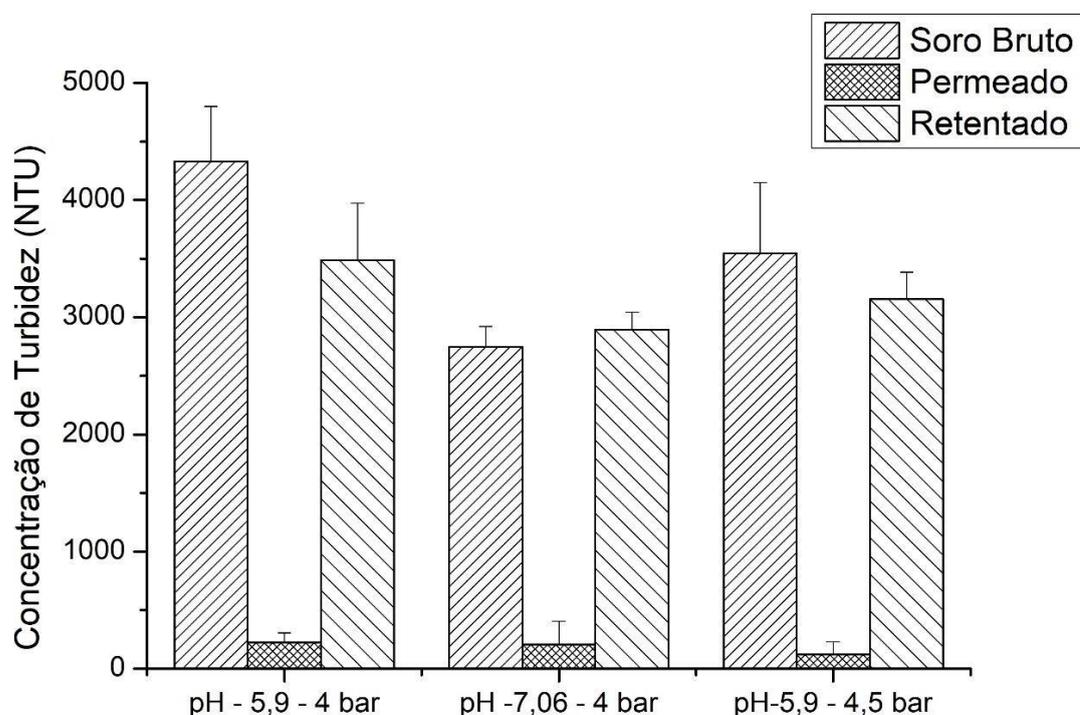
Tabela 8 - Valores de média de concentração e desvio padrão para parâmetro de cor

COLORAÇÃO (Co/Pt)			
EXPERIMENTOS	SORO BRUTO	PERMEADO	RETENTADO
pH – 5,9 ΔP – 4 bar	1160 \pm 45,46	527 \pm 44,34	1110 \pm 47,14
pH – 7,06 ΔP – 4 bar	1195 \pm 36,74	369 \pm 46,91	1170 \pm 32,66
pH – 5,9 ΔP – 4,5 bar	1163 \pm 49,89	379 \pm 72,17	1133 \pm 55,58

Fonte: Da autora.

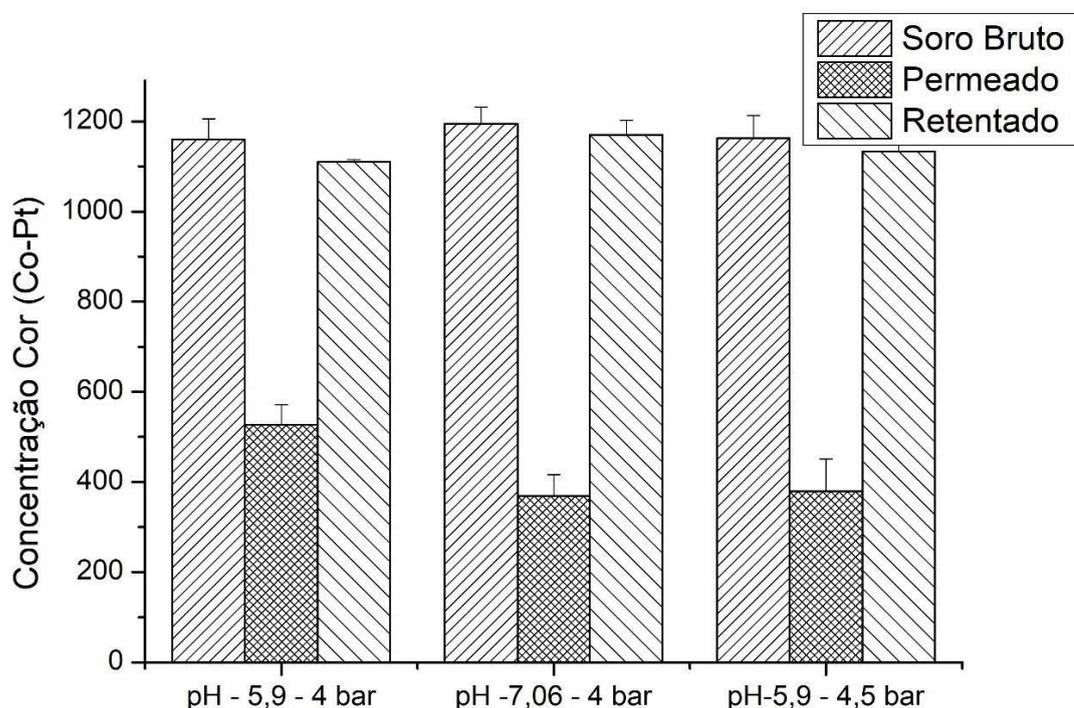
Da análise da Tabela 8 foi constatado, após teste Tukey que para amostra de soro bruto e retentado não houve variação significativa entre esses resultados. Já quando comparada as amostras de soro bruto com permeado, essas diferenças significativas ($p < 0,001$) entre os tratamentos. Evidenciando dessa forma que a aplicabilidade da ultrafiltração para remoção do parâmetro analisado foi eficiente. No Gráfico 2 e Gráfico 3 foram apresentadas avaliação da concentração de Turbidez e Cor após ultrafiltração, respectivamente.

Gráfico 2 - Avaliação concentração de Turbidez após UF



Fonte: Da autora.

Gráfico 3- Avaliação da concentração de Cor após UF



Fonte: Da autora.

Como citado anteriormente, os parâmetros de turbidez e cor estão inter relacionados e perante tratamento de água bem como de outros efluentes, são considerados indicadores de qualidade. Nos tratamentos com soro de leite, pode-se observar uma redução de turbidez na corrente do permeado na faixa de 95 a 99,23% da turbidez inicial (soro do leite). Já a cor apresentou uma eficiência de remoção na faixa de 67 a 73,81% da cor inicial.

Esses resultados estão de acordo, quando comparado com outros autores (BRIÃO, et. al., 2015; MENDES, et, al., 2014), uma vez que a remoção de turbidez é explicada pela remoção da gordura e proteínas, pois estas são responsáveis pela cor, consistência e opalescência do leite, consequentemente, a cor é também resultado da dispersão da luz em proteínas, gorduras, fosfatos e citrato de cálcio.

Neves (2001), ao avaliar o desempenho ultrafiltração (membranas de polietersulfona) no pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose, também obteve eficiência de remoção de turbidez na faixa de 99%.

Já o pH, é parâmetro importante como medida de precaução em relação à faixa de pH permitida pelas membranas. Além disso, proporciona a observação do comportamento do soro, em relação ao pH, durante os experimentos (BALDASSO, 2008), além de monitorar possíveis interferências após sua passagem durante o processo de concentração e purificação do soro.

Verificou-se que o pH não sofreu alterações durante todo o processo, quando avaliadas as três correntes do processo: soro bruto, concentrado, permeado. A estabilidade do pH é um bom indicativo de que a solução não foi degradada durante os experimentos realizados.

Sendo assim, foi avaliada a qualidade do permeado em termos de turbidez (NTU) e cor (Co-Pt). O fluxo médio de permeado e a qualidade de permeado em termos de redução de cor e turbidez são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados das condições experimentais de remoção de turbidez e cor após processo de UF

Condições (Pressão e pH)	Fluxo de Soro (L.m ⁻² .h ⁻¹)	Redução de Turbidez %	Redução Cor %
4 bar - pH 5,9	15,69	94,81	73,81
4 bar - pH 7,0	16,60	92,72	70,54
4,5 bar - pH 5,9	18,83	99,23	67,33

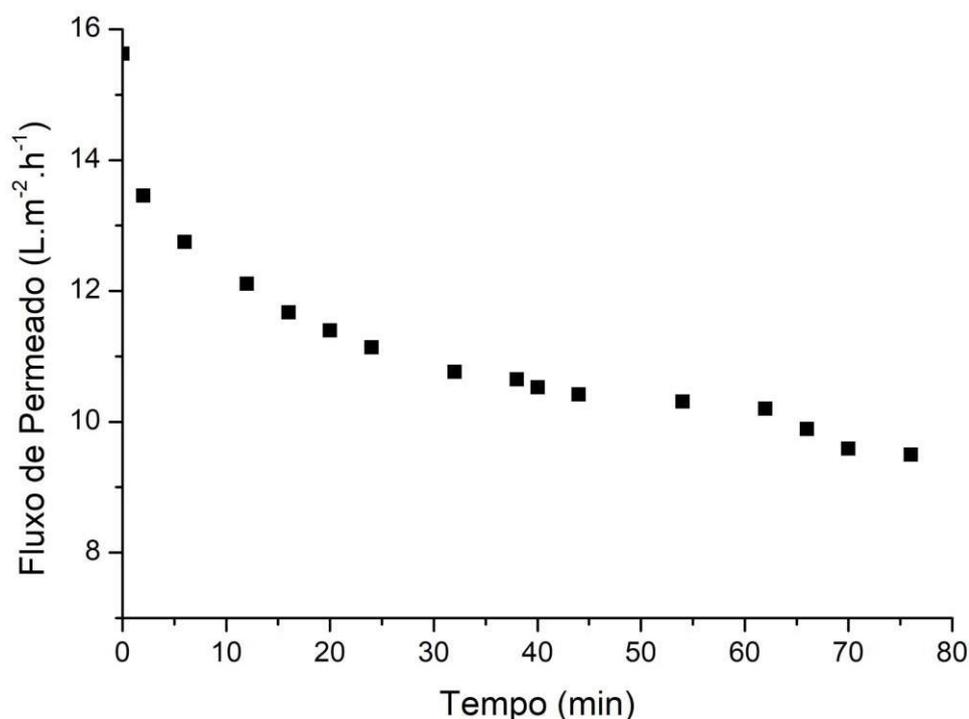
Fonte: Da autora.

Com base nos dados apresentados de turbidez, coloração, e fluxo de permeado e comparando os três parâmetros como um todo para a técnica de UF, pode-se afirmar que a melhor condição de operação da planta piloto foi a que apresentou pressão de operação de 4 bar e pH de 5,9.

4.1.3 Avaliação comportamento fluxo de permeado

Foi então, investigado o comportamento do fluxo de permeado para UF. Pode-se observar conforme Gráfico 4 que o fluxo de permeado decresce inicialmente de 15,63 L m⁻²h⁻¹, para um estado mais ou menos estável de 9,5 L m⁻²h⁻¹ após 80 minutos. Além do mais, foi observado que nos primeiros minutos de operação da planta, o fluxo de permeado sofreu uma redução de 13,94%. Isso se justifica, devido ao processo de incrustação de membrana de UF, resultando camadas de incrustações mais espessas, com o aumento de tempo de filtração, e maiores pressões de operação da planta.

Gráfico 4- Comportamento do Fluxo de Permeado para UF em 4 bar de pressão.



Fonte: Da autora.

Pode se observar que o fluxo diminui com o tempo de operação sendo que estes resultados estão de acordo com os apresentados nos trabalhos Veiga e Viotto (2001); Rao (2002), Castro e Gerla (2004); Rektor e Vatai (2004); Khider, Akretche e Labort (2004) e Prudêncio et al. (2005). A queda inicial mais acentuada foi devida à formação da camada de polarização por concentração e *fouling*. Ao longo do processo estes fenômenos podem ser agravados principalmente pelo aumento de concentração de proteínas no soro que provoca a alteração das propriedades físico-químicas e de transporte da solução. A redução de fluxo permeado é um dos fatores limitantes do processo, do ponto de vista operacional.

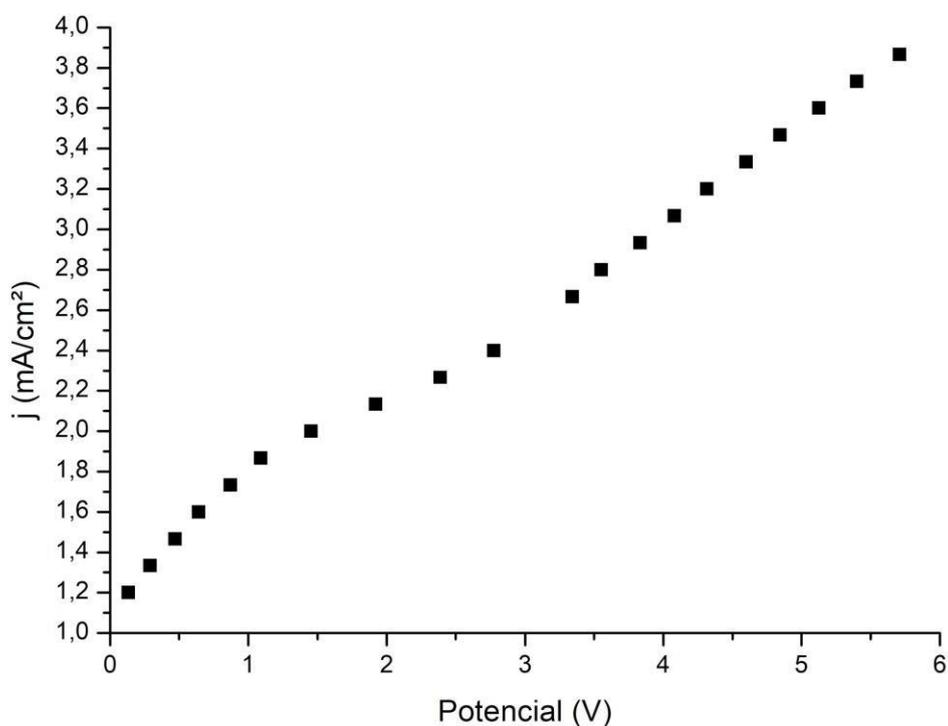
Esse mesmo comportamento de fluxo de permeado foi estudado por outros autores. Sablani et al. (2001), também observou que nos estágios iniciais do processo de separação por membrana, houve redução do fluxo de permeado, em virtude do efeito de polarização por concentração, sendo mais lenta a queda do fluxo, posteriormente. Brião e Tavares (2007) também avaliaram processos de separação por membranas e, de maneira semelhante, encontraram que fluxo permeado era estabilizado com tempos maiores de operação da planta (no caso do estudo deles esse foi estabilizado após 120 min de filtração).

4.2 Avaliações dos parâmetros de aplicação da Técnica de ED

4.2.1 Determinação da corrente limite

As correntes limites foram determinadas para as soluções de cloreto de cálcio com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a partir de curvas de polarização que relacionam a densidade de corrente aplicada com o potencial da membrana obtido, em relação à membrana catiônica. No Gráfico 5 têm-se os resultados obtidos após análise na célula de ED.

Gráfico 5 - Curva corrente-potencial para a solução de $\text{CaCl}_2 0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Fonte: Da autora.

As curvas corrente-potencial apresentaram um resultado típico com três regiões características, onde a primeira região, de correntes baixas apresenta um comportamento ôhmico do sistema solução/membrana observado pela relação linear entre a densidade de corrente e potencial, na qual a resistência do sistema pode ser atribuída ao equilíbrio no transporte iônico entre a membrana e a solução.

A segunda região se apresenta como uma região de difusão com uma variação na inclinação da curva, ocasionada por um aumento na resistência da membrana, além de valores da densidade de corrente limite.

Na terceira região, ocorre um incremento na densidade de corrente, ultrapassando o limite da corrente, onde o transporte dos íons é manifestado por acréscimos do potencial, pelo fenômeno de convecção ou ainda pela condução da corrente pelas espécies H^+ e OH^- provenientes da dissociação da água (MISHCHUK, 1998).

Através dos ensaios, foi possível determinar a corrente limite para o sistema contendo a solução de $CaCl_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo-se um valor de $0,016 \text{ A}$ e um potencial de célula de até 12 V .

4.2.1 Avaliação de pH, remoção de íons, condutividade

Inicialmente, foram realizados experimentos com solução sintética de ácido láctico. A Tabela 10 apresentada abaixo, indica a eficiência de remoção de íons cálcio e sódio para diferentes potenciais elétricos (3 V - 6 V - 12 V), para determinação das condições ótimas de operação da planta de ED. Os ensaios foram realizados com base na corrente limite, por um período de tempo de uma hora.

Tabela 10 - Eficiência de Remoção Íons cálcio e sódio para diferente potenciais elétricos

Voltagem da Célula (V)	Taxa de Remoção Íons Ca^{2+} (%)	Taxa de Remoção Íons Na^+ (%)
3	4,34	5,91
6	9,68	2,16
12	14,63	13,00

Fonte: Da autora.

Nessa avaliação, pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos utilizando voltagem de 12 V , que apresentou maior taxa de remoção de íons na faixa de $14,63\%$ e 13% , respectivamente para Ca^{2+} , Na^+ . Esses resultados para remoção de íons são bastante interessantes, conforme Chen et al. (2016), pois o mesmo, também identificou decréscimo da concentração dos íons na faixa de 15 a 20% , para o mesmo período de tratamento.

A migração de espécies iônicas, sódio, cálcio no processo de ED também foi estudada por diferentes autores, Casademont et. al., (2009), por exemplo, verificou que a concentração destes cátions diminuiu de modo linear com o tempo de experimento. Além disso, Kabay *et al.* (2003), observou que a migração foi mais rápida para íons monovalentes do que para os íons divalentes, isto se deve, provavelmente, a maior mobilidade dos íons monovalentes.

Também, após período de uma hora e 12 V, foi observado no tratamento de ED que a concentração de íons lactato foi reduzida a 36,31%. Essa redução nas concentrações de íons lactato são importantes, para processos. Posteriores, como por exemplo, secagem por pulverização. Isso se justifica pelo fato do soro ácido quando transformado em pó ser mais suscetível à absorção de umidade devido à natureza higroscópica do íon de lactato e isso leva à formação de aglomerados de pó e depósitos pegajosos dentro do secador que não podem ser tolerados em operação normal (CHEN et. al., 2016).

Já condutividade para o permeado após o tratamento de UF foi em torno de $17,4 \text{ mS.cm}^{-1}$ e após uma hora de tratamento, voltagem 12V essa foi diminuída em $15,69 \text{ mS.cm}^{-1}$. Esses resultados, indicam que houve migração de íons no interior da célula.

Já o pH para os potenciais de 3V, 6V, 12V não apresentaram variações significativas quando avaliado compartimento central. No entanto, quando avaliado, os demais compartimentos (anódicos e catódicos) para potencial de 12V, pode-se observar que houve aumento do pH devido formação de íons hidroxila (OH^-) no compartimento catódico e de íons H^+ provenientes da oxidação da água, conferindo, pH alcalino e ácido, respectivamente (QUIN, et al., 2004).

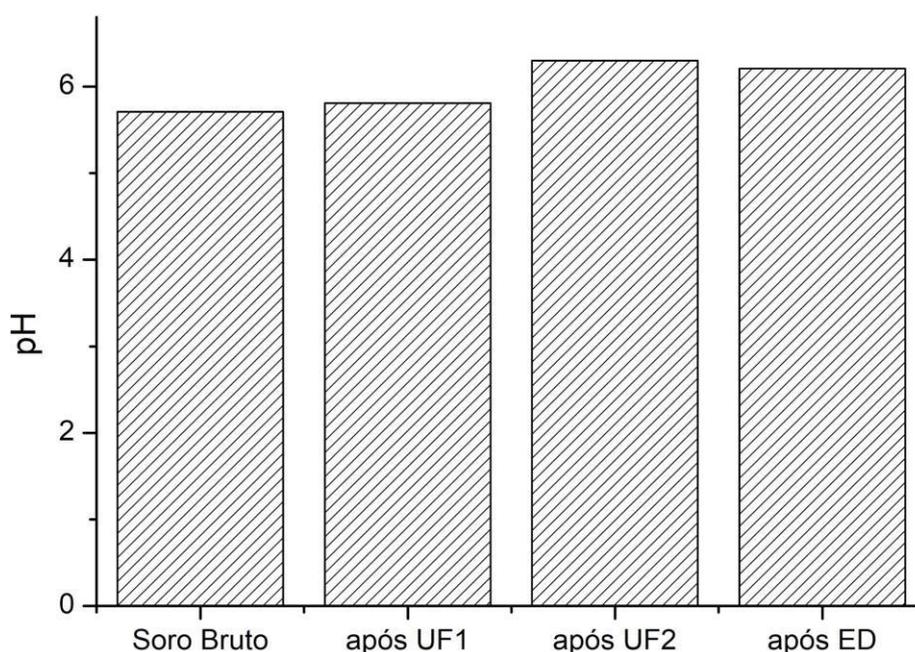
4.3 Aplicações das técnicas de UF e ED

4.3.1. Avaliação de pH, turbidez, cor, condutividade

Para os processos de após UF1, após UF2, e após ED, foi monitorada a variação de pH do soro do leite após os tratamentos, a fim de verificar possíveis alterações no decorrer do processo de concentração e purificação do mesmo.

Pode-se identificar, através do Teste Tukey para análise de variância, que pH não sofreu alterações significativas após os tratamentos, conforme mostra Gráfico 6.

Gráfico 6- Avaliação do pH para os processos de após UF1, UF2, ED



Fonte: Da autora.

Para os parâmetros de turbidez, pode-se observar que para UF1 e UF2 houve uma eficiência de remoção média de 99,47% para UF1 e 99,24% para UF2. Essa eficiência de remoção, é garantida através da remoção da gordura e proteínas, e essas por sua vez são responsáveis pela redução da eficiência de cor no efluente, que nesse caso apresentou uma eficiência de remoção de cor na faixa de 65,75% a 72,45% para perm1 e perm2, respectivamente.

O parâmetro condutividade, para o tratamento de UF, não foi avaliado, uma vez que se tem conhecimento de que a membrana não é seletiva para os sais, sendo esses componentes os que mais contribuem para a condutividade elétrica. Já para etapa de ED a condutividade foi avaliada para verificar se houve alteração das espécies eletricamente ativas, havendo desmineralização desses componentes com o passar do tempo (BALDASSO, 2011). Conforme Baldasso (2008), as soluções que apresentam grande quantidade de compostos inorgânicos conduzem eletricidade, enquanto que substâncias orgânicas não dissociadas conduzem pobremente a corrente elétrica.

Desse modo, a condutividade foi avaliada a fim de identificar a redução da concentração de sais na técnica de ED no período de quatro horas, com potencial de 12V. A Tabela 11 abaixo, apresenta o comportamento da condutividade elétrica para todo processo de ED.

Tabela 11- Comportamento da condutividade elétrica com o passar do tempo

Tempo (h)	Condutividade (mS/cm)
0	17,40
1	15,69
2	16,78
3	16,35
4	16,69

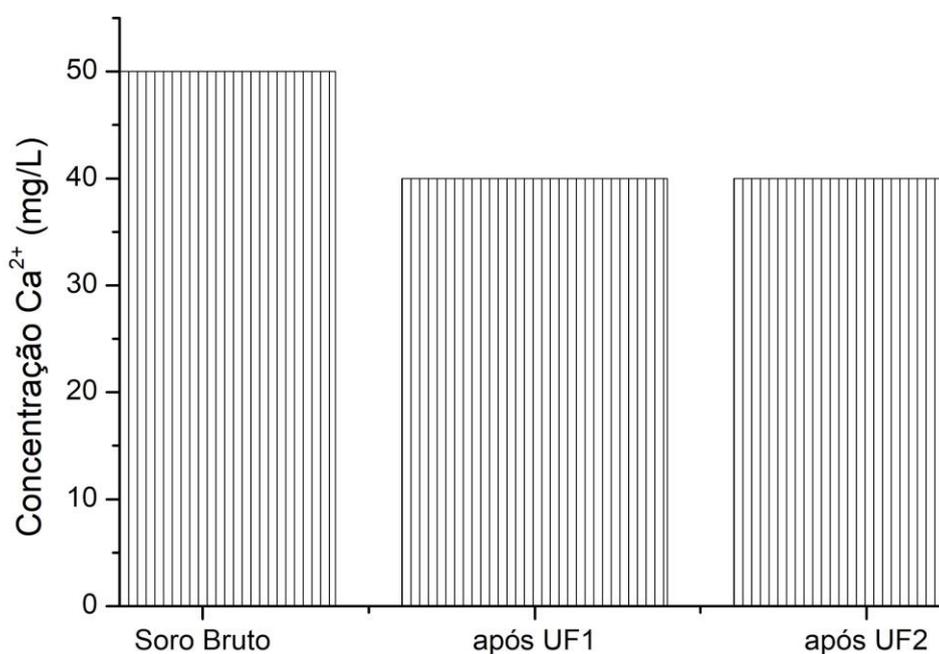
Fonte: Da autora.

Pode-se observar que houve um decaimento bastante expressivo na primeira hora de operação da planta, sendo esse mais tênue com o passar do tempo (BALDASSO, 2011). Alguns autores encontraram um comportamento semelhante aos experimentos realizados neste trabalho. Casademont et al. (2008) mostraram uma redução de condutividade elétrica acentuada e linear até 60 minutos após iniciarem os experimentos, e após este período a condutividade reduziu de forma menos acentuada. Esta redução da taxa de desmineralização ocorre no mesmo momento em que há um aumento da resistência aparente do sistema de ED.

4.3.2 Avaliação da eficiência de remoção íons cálcio e íons lactato

A avaliação da concentração de íons Ca^{2+} foi realizada para ambos processos de UF1 e UF2 a fim de verificar se houve alteração das espécies eletricamente ativas que compreendem a maioria dos sais dissolvidos após tratamento de UF em questão. Conforme Gráfico 7 a concentração média dos íons Ca^{2+} não apresentou variação significativa entres os processos, conforme análise de variância Teste Tukey ($p=0,04$). Isso se justifica pelo fato da membrana de UF não ser seletiva para esses componentes.

Gráfico 7 - Avaliação da concentração de íons cálcio para UF1 e UF2



Fonte: Da autora.

Em seu estudo, Bylund (1995), também apresenta, que os íons cálcio e fósforo, foram rejeitados pela membrana de UF. Por mais que esses componentes tenham dimensões inferiores aos poros da membrana eles acabam ligados ao complexo formado entre as micelas de caseína e gordura na forma de fosfato de cálcio.

Já em termos para avaliação da concentração de íons cálcio foi avaliado o comportamento de migração desses íons do compartimento central para o compartimento 02 (compartimento catiônico) da planta de ED. As condições de operação da planta foram num

intervalo de tempo de 4 horas com potencial elétrico de 12V e a corrente variou num range de 0,06 a 0,09 A. Inicialmente, houve uma redução mais acentuada na concentração dos íons Ca^{2+} na faixa de 60,65%, conforme Tabela 12, posteriormente, essa redução foi gradativamente, mas lenta.

Tabela 12- Eficiência de remoção para íons Cálcio no compartimento 02

Tempo (h)	Eficiência de remoção íons Ca^{2+} compartimento 2 (%)
1	60,66
2	57,61
3	42,01
4	17,07

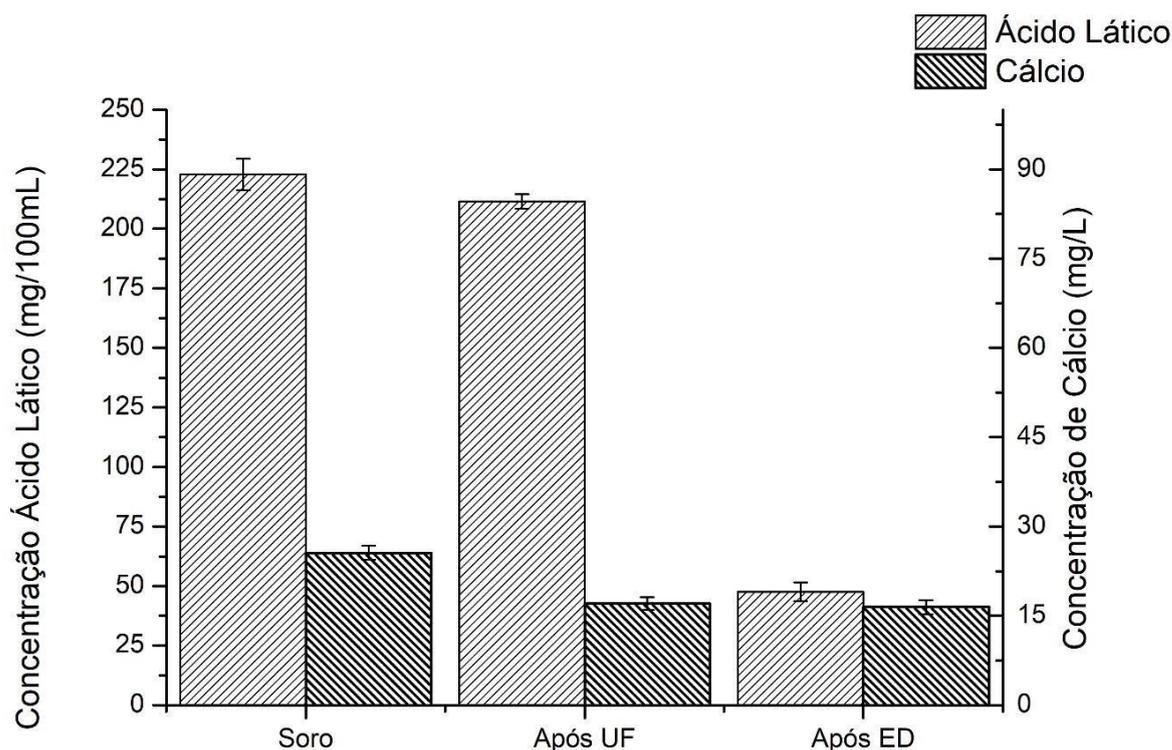
Fonte: Da autora.

Esse comportamento na fase inicial da operação de ED para remoção de íons Ca^{2+} se dá devido à maior mobilidade dos íons, menor raio iônico e maior condutividade elétrica desses íons monovalentes, conforme explica Chen et. al., (2016). Tendências semelhantes foram observadas por outros em leite desnatado e também na desmineralização do soro do leite e na recuperação de concentrado de osmose reversa, utilizando membranas semelhantes às apresentadas neste trabalho de troca catiônica e aniônica.

A migração de espécies iônicas, como potássio, sódio, cálcio e magnésio, durante o processo de ED foi estudada por Casademont et. al., (2009), os autores verificaram que a concentração destes cátions diminuiu de modo linear com o tempo de experimento. Além disso, observaram que a migração foi mais rápida para íons monovalentes do que para os íons divalentes, o que também foi apresentado por Kabay et al. (2003), isto se deve provavelmente devido a maior mobilidade dos íons monovalentes. Especula-se que o aumento de resistência aparente do sistema de ED pode ser explicado pela ocorrência de *fouling*, *scaling*, polarização por concentração, e diminuição destes cátions em solução.

O Gráfico 8 apresentado abaixo, nos mostra o comportamento da redução de íons cálcio e íons lactato após UF e ED.

Gráfico 8- Avaliação da eficiência de remoção para íons cálcio e ácido láctico, após UF e ED



Fonte: Da autora.

Pode-se observar que após o tratamento do soro de leite para ambas as técnicas os íons cálcio apresentaram eficiência de remoção na faixa de 36,31% e os íons lactato apresentaram eficiência de remoção na faixa de 80%.

A redução da concentração de ácido láctico é necessária antes que o soro ácido possa ser eficientemente processado a jusante operações da unidade de secagem por pulverização, a para processos posteriores que realizam a desmineralização de soro de leite requerem a utilização de secadores de spray dryers. Isso se justifica pelo fato do soro em pó é mais suscetível absorção de umidade (SHRESTHA.B.P et.al., 2006), e também a natureza higroscópica dos íons lactato. Essas duas características levam a formação de aglomerados de pó e o depósito pegajoso dentro do secador que são prejudiciais para o bom funcionamento do equipamento.

Quando foi avaliado migração de íons lactato do compartimento central para compartimento catiônico (compartimento 2), observa-se que nos primeiros minutos de operação

da planta essa remoção foi mais lenta, sendo detectada somente após 120 minutos de operação da planta. Como a remoção de íons lactato é função do tempo de operação da planta, isso significa quanto maior operação da planta, maior a eficiência remoção de íons lactato.

Isso se justifica pelo fato de os íons cloreto serem removidos preferencialmente do que os íons lactato pela membrana aniônica. Depois desse fenômeno toda a corrente disponível é usada para migrar os íons de lactato, alcançando assim uma remoção completa de ácido láctico dentro de 180 min (CHEN et. al., 2016).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A combinação de ambos métodos de Ultrafiltração (UF) e Eletrodialise (ED) é bastante eficiente para remoção de íons de ácido láctico e cálcio do soro do leite, através de duas etapas de UF para concentrar e purificar a lactose, antes do permeado ser submetido ao tratamento de ED por quatro horas.

Após o tratamentos, a turbidez inicial foi reduzida em 99,93%. A concentração de cálcio reduziu em 36% na solução de permeado, e a concentração de ácido láctico em 80% após UF+ED. Foi observado na técnica de UF, o fenômeno de *fouling*, o qual faz reduzir o fluxo de permeado nos processos de separação por membrana. Esse mesmo comportamento foi observado também na técnica de ED. Por sua vez, a foi observado na técnica de ED que os íons lactato foram removidos de forma mais lenta quando comparados com os íons cálcio, os quais apresentam maior mobilidade e menor raio iônico.

Com base nos resultados apresentados, é possível afirmar que a combinação das tecnologia de membranas associadas (UF+ED) são uma estratégia promissora para utilização dos componentes do soro, como insumos para produção de produtos biotecnológicos, tanto na indústria farmacêutica, como alimentícia reduzindo consideravelmente problemas ambientais nas indústrias lácteas.

REFERÊNCIAS

AFONSO, M. D.; FERRER, J.; BÓRQUEZ, R. **An economic assessment of proteins recovery from fish meal effluents by ultrafiltration.** Trends in Food Science and Technology, v. 15, p. 506-512, 2004.

AGÜERO, R.; et al. Membrane Processes for Whey Proteins Separation and Purification. **A Review Current Organic Chemistry**, v. 21, p. 1740-1752, 2017

AHMADB, A. L.; ISMAIL, S.; BHATIA, S. **Ultrafiltration behavior in the treatment of agro-industry effluent:** Pilot scale studies. Chemical Engineering Science, v. 60, p. 5385-5394, 2005.

ALICIEO, T. V. R.; et al. **Membrane ultrafiltration of crude soybean oil.** Desalination, v.148, p. 99-102, 2002.

AMADO, F. D. R. **Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso em eletrodialise no tratamento de efluentes industriais.** 2006. 124 p. Tese (Doutorado). Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

ANTUNES, A. J. **Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino.** 1. ed. Barueri: Manole, 2003. 142p.

ATRA, R. et al. Investigation of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose, **J. Food Eng.** v. 67, p. 325-332, 2005.

AZEVEDO, B. M. de B. **Ultrafiltração de Concentrados de Soro de Leite de Mistura para Fabrico de Queijão.** 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Técnico Lisboa, 2015. Disponível em:

<<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/563345090414667/dissertacao.pdf.pdf>>.

Acesso em 31 jul. 2018.

AZEVEDO, F. L. A. A. et al. Enriquecimento Nutricional de Pão de Forma com Soro de Leite em Pó. In: CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS, 27, 2010, Juiz de Fora. **Anais...** Juiz de Fora: EPAMIG/ILCT, 2010. 1 CD-ROM.

BABU, P.R.; GAIKAR, V.G. **Membrane characteristics as determinant in fouling of UF Membranes.** Separation and Purification Technology, v. 24, p. 23-34, 2001.

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.

BAKER, R. W. **Membrane technology and applications.** 2. ed. Califórnia: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BALDASSO, C. **Concentração e purificação das proteínas do soro lácteo através da tecnologia de separação por membranas.** 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BALDASSO, C. **Fracionamento dos Componentes do Soro de Leite através da Tecnologia de Separação por Membranas.** 2011. Tese (Doutorado) Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. **Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration.** Desalination, 2011.

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, 2011.

BERNARDES, A. M.; et al. Transport of zinc complexes through an anion exchange membrane. **Desalination**, v. 227, n. 1-3, p. 241-252, 2008.

BIEGER, A. RINALDI, R. N. **Reflexos do reaproveitamento de soro de leite na cadeia produtiva de leite do oeste do Paraná.** Apresentação Oral. In: 47º Congresso Sober: Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2009. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/16959081-Reflexos-do-reaproveitamento-de-soro-de-leite-na-cadeia-produtiva-de-leite-do-oeste-do-parana.html>>. Acesso em: 22 jul. 2018.

BOBRESHOVA, O. et al. Amino acids and water electrotransport through cation-exchange membranes. **Desalination**, v. 149, p. 363-368, 2002. Doi: 10.1016/S0011-9164(02)00823-8.

BORBA, L.R. Viabilidade do uso da Moringa Oleifera Lam no Tratamento Simplificado de Água para Pequenas Comunidades. 2001. 92 f. Dissertação, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.

BOSKO, M. L.; et al. Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis, **Journal of Membrane Science**, v. 451, p. 276-284, 2014.

BOSCHI, Jaqueline R. **Concentração e purificação das proteínas do soro de queijo por ultrafiltração**. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

BRIÃO, Vandre B.; TAVARES, Célia R. G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reúso de efluentes de laticínios. *Engenharia sanitária ambiental*, Vol.12, nº 2 - abr/jun 2007, p. 134-138. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v12n2/a04v12n2.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2018.

BRIÃO, V. B. et. al. ULTRAFILTRAÇÃO DE EFLUENTE MODELO E EFLUENTE INDUSTRIAL DE LATICÍNIOS. *Revista CIATEC – UPF*, vol.7, p.1-12, 2015.

BROOKS, P. H.; BEAL, J. D.; NIVEN, S. Liquid feeding of pigs. I. Potencial for reducing environmental impact and for improving productivity. **Animal Science Papers and Reports**, v.21, n.1, p.7-22, 2003.

BRONSTEIN, V.; MONTE ALEGRE, R. Estudo dos parâmetros da ultrafiltração de permeado de soro de queijo fermentado por *Lactococcus lactis* subsp. *lactis*. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 18, n. 1, p. 93-98, 1998.

BRUM, L. F. W.; SANTOS JÚNIOR, L. C. O.; BENEDETTI S. Reaproveitamento de Água de Processo e Resíduos da Indústria de Laticínios. In: 2º International Workshop - Advances in Cleaner Production. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change. **Anais...** São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/5/L.%20F.%20W.%20Brum%20-%20Resumo%20Exp.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

BUTYLINA, S.; LUQUE, S.; NYSTROMA, M. Fractionation of whey-derived peptides using a combination of UF and NF, **J. Memb. Sci.** v. 280, p. 418-426, 2006.

BYLUND, G. **Dairy Processing Handbook**. Tetra Pak Processing Systems: 427 p., 1995.

CALDEIRA, L. A., et al. Desenvolvimento de bebida láctea sabor morango utilizando diferentes níveis de iogurte e soro lácteo obtidos com leite de búfala. **Cienc Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 10, p. 2193-2198, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-84782010001000023>. Acesso em: 22 jul. 2018. Doi: 10.1590/S0103-84782010005000176.

CALLE, E. V. et al. Deacidification of the clarified passion fruit juice. **Desalination**, v. 149, p. 357-361, 2002. Doi: 10.1016/S0011-9164(02)00822-6.

CASADEMONT, C.; et al. 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.

CASSINI, A. S. et al. **Ultrafiltration of wastewater from isolated soy protein production: A comparison of three UF membranes**. *Journal of Cleaner Production*, 2009.

CASTRO, B. N., GERLA, P. E., Hollow fiber and spiral cheese whey ultrafiltration: minimizing controlling resistances, **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 495-502, 2005.

CHAE, S. et al. **Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor** (VSMBR). *Journal of Membrane Science*, v. 280, p. 572-581, 2006.

CHAN, R.; CHEN, V.; BUCKNALL, M.P. Ultrafiltration of protein mixtures: measurement of apparent critical flux, rejection performance, and identification of protein deposition. *Desalination*, v.146, p.83-90, 2002.

CHAVES, K. F.; CALLEGARO, E. D.; SILVA, V. **RO Utilização do soro de leite nas indústrias de laticínios da região de Rio Pomba-MG**. In: Congresso Nacional De Laticínios. 2010.

CHEN, G. Q. et al. Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 158, 230–237, 2016. Doi:10.1016/j.seppur.2015.12.016.

CHEN, S. S.; et al. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 30, p. 161-163, 2009.

CHOI, H. et al. **Effect of permeate flux and tangential flow on membrane fouling for wastewater treatment**. *Separation and Purification Technology*, v. 45, p. 68–78, 2005.

CHOI, J. H.; KIM, S. H; MOON, S. H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effects of membrane heterogeneity on transport properties. **Journal Colloid Interface Science**, v. 241, p. 120, 2001.

CIFUENTES, L.; et al. The use of electrodialysis for metal separation and water recovery from CuSO₄–H₂SO₄–Fe solutions. **Separation and Purification Technology**. v. 68, p. 105-108, 2009.

CORREIA, A.; BARROS, E.; SILVA, J.; RAMALHO, J. Análise da Turbidez da Água em Diferentes Estados de Tratamento. In: 8º Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional, 10, 2008, Natal – RN. Brasil. Resumos. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

COSTA, R. F. D.; et al. Evaluation of the Electrodialysis Process for the Treatment of Metal Finishing Wastewater. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 540-547, 2002.

CHRISTA, K. **Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas iônicas**. Tese (Doutorado). UFRGS, Porto Alegre, 206 p., 2007.

CURHOUSE, S.; WILDGOOSE, D. Membrane Bioreactors progress from the laboratory to full-scale use. *Membrane Technology*. n.111, 4-8 p., 1999.

DÍAZ-VERGARA, L; Encapsulated whey–native yeast *Kluyveromyces marxianus* as a feed additive for animal production, *Food Additives & Contaminants: Part A* 34 (5) (2017) 750-759. <https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1290830>.

- DIEL, J. L. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/25892/000755209.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 22 jul. 2018.
- DONG, B.Z et. al. Effect of pH on UF membrane fouling. *Desalination* 195, p. 201–208, 2006
- DOYEN, W. et al. **A comparison between polysulfone, zirconia and organo-mineral membranes for use in ultrafiltration**. *Journal of Membrane Science*. v. 113, p. 247-258, 1996.
- ELISSEEVA, G.S.; SHAPOSHNIK, V.A.; LUSCHIK, I.G. **Desmeneralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes**. *Desalination*, v. 6, n. 149, p. 405-409, 2002.
- ESPINA, V. et al. **Fractionation of pasteurized skim milk proteins by dynamic filtration**. *Food Research International*, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/foodres>. Acesso em: 29 jul. 2018.
- FAPPI, D. A. **Micro e ultrafiltração como pós-tratamento para reuso de efluentes de abatedouro e frigorífico de suínos**. 2015. 126 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2015.
- FiB**. Food Ingredients Brasil. Proteína é solução para vida saudável. Disponível em: <<http://revista-fi.com.br/artigos/proteinas-de-soro-de-leite/proteina-e-solucao-para-vida-saudavel>>. Acesso em: 30 jul. 2018.
- FILHO, M. A. C. B. 2015. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DA VAZÃO DE CONCENTRADO SOBRE O DESEMPENHO DE ULTRAFILTRAÇÃO NO PÓS-TRATAMENTO DE ESGOTOS. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária
- FRACASSO, R.; PFÜLLER, E. E. PROCESSAMENTO DO LEITE PARA A FABRICAÇÃO DO QUEIJO NA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS CAMOZZATO LTDA, SANANDUVA - RS, RAMVI, v. 01, 2014.
- FOX, P.F.; MCSWEENEY, P.L.H. **Dairy Chemistry and Biochemistry**, 1 ed., London: Thomson Science, 378 p., 1998.
- FOX, P. F.: **Advanced Dairy Chemistry, Lactose, Water, Salts and Vitamins**, 2° ed, v. 3, Chapman & Hall, p. 42-69, 2003
- GIRALDO-ZUÑIGA, A. D. et al. Tecnologias aplicadas ao processamento do soro de queijo. **Dairy Journal Bimonthly The “Cândido Tostes”**. Dairy Institute, v. 59, p. 53-66, 2004.
- GIROTO, J. M.; PAWLOWSKY, U. O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento. **Brasil Alimentos**, v. 2, n. 5, p. 43-46, 2001. Disponível em

<<http://www.signuseditora.com.br/ba/pdf/10/10%20-%20Laticinios.pdf>>. Acesso em: 22 jul. 2018.

HABERT, A. C.; BORGES, C.P; NOBREGA, C. **Processos de separação por membranas**. Série Escola Piloto em Engenharia Química. COPPE/UFRJ. Epapers, 2006, 180 p.

HARAGUCHI, F. K.; ABREU, W. C. de; PAULA, H. de. Proteínas do soro do leite: composição, propriedades nutricionais, aplicações no esporte e benefícios para a saúde humana. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 19, n. 4, p. 479-488, 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-52732006000400007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 22 Jan. 2019. Doi: 10.1590/S1415-52732006000400007.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane Handbook**, 2 ed. New York: Chapman & Hall, 1992.

JAMALUDDIN, A. K. M. et al. Salt extraction from hydrogen-sulfide scrubber solution using electro dialysis, **Journal AIChE**, v. 41, n. 5, p. 1194-1203, 1995.

JENNESS, R.; PATTON, S. **Principles of Dairy Chemistry**, Chapman & Hall, p. 224- 232, p. 95-99, 1959.

KABAY, N.; et al. Effect of feed characteristics on the separation performances on monovalent and divalent salts by electro dialysis, **Desalination**, v. 158, p. 95-100, 2003.

KAMALESH, K.S, W.S., Overview. Membrane Handbook. Springer Science+Business Media, LLC, p. 3-16, 1992.

KAPPLER, T.; POSTEN, C. **Fractionation of proteins with two-sided electroultrafiltration**. Journal of Biotechnology, v.128, p. 895-907, 2007.

KARASU K. et al. **A combined model for the prediction of the permeation flux during the cross-flow ultrafiltration of a whey suspension**. Journal of Membrane Science, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/memsci>. Acesso em 29 jul. 2018.

KENNEDY, M. et al. **Intermitent crossflushing of hollow fiber ultrafiltrations systems**. Water Supply, v. 17, p. 235-247, 1999.

KHIDER, K., AKRETCHE, D. E., LABORT, A., Purification of water effluent from a milk factory by ultrafiltration using Algerian clay support, **Desalination**, v. 167, p. 147-151, 2004.

KONRAD. G. et. al. Ultrafiltration flux of acid whey obtained by lactic acid fermentation, International Dairy Journal 22, p.73-77, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.08.005>.

KORZENOWSKI, C. **Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito na incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas**. 2007. 230 p. Tese (Doutorado) PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KROL, J. J.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H. Concentration polarization with monopolar ion-exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. **Journal of Membrane Science**, v. 162, p. 145-154, 1999.

LEE, J. S.; HEO, S. A.; JO, H. J.; MIN, B. R. Preparation and characteristics of cross-linked cellulose acetate ultra filtration membranes with high chemical resistance and mechanical strength. *Reactive and Functional Polymers journal*, v. 99, p. 114–121, 2016.

LEINDECKER, G. C. **Separação das proteínas do soro do leite in natura por ultrafiltração**. 2011. Trabalho de conclusão de graduação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Curso de Engenharia Química. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/36915>>. Acesso em: 22 jul. 2018.

LIRA, H. L. *et. al.* Microfiltração do soro de leite de búfala utilizando membranas cerâmicas como alternativa ao processo de pasteurização. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 29, p. 33-37, 2009. DOI: 10.1590/S0101-20612009000100006

MACEDO, A., DUARTE, E. PINHO, M. The role of concentration polarization in ultrafiltration of ovine cheese whey, *Journal of Membrane Science* 381, p.34-40, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.012>.

MARTINS, P.; CARNEIRO, A.; LANA, M. Leite: custos, margens e preços nos últimos meses. ANUÁRIO leite 2018: Indicadores, tendências e oportunidades para quem vive no setor leiteiro. *Embrapa*, p. 10-12, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094149/anuario-leite-2018-indicadores-tendencias-e-oportunidades-para-quem-vive-no-setor-leiteiro>. Acesso em 04 mar. 2019

MAGALHÃES, M. de L. M. **Avaliação da eficiência da eletrodialise no tratamento de efluentes provenientes do setor de gemas do Rio Grande do Sul**. Portal de Tratamento de Água. 2016. Disponível em: <<https://www.tratamentodeagua.com.br/artigo/eletrodialise-efluentes-gemas/>>. Acesso em: 22 jul. 2018

MARDER, Luciano. **Estudo de transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica através da cronopotenciometria**. 2007, 159 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MARDER, L.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 247, 2004.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C. **Determinación de las propiedades de transporte del Ni+2 através de una membrana de intercambio catiônico**. Influencia de la concentración de ácido crômico y sulfato de níquel presentes en los baños de lavado de industrias de cromado. 2010. 113 p. Dissertação (Mestrado) - Máster oficial em Seguridad Industrial y Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2010.

MENDES, P. R. A.; FARIA, L.F. F. AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS EM EFLUENTES DE LATICÍNIOS PRÉ TRATADOS POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: treatment and reuse**. 4 ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

METSAMUURONEN S.; MÄNTTÄRI, M.; NYSTRÖM, M. **Comparison of analysis methods for protein concentration and its use in UF fractionation of whey**. *Desalination*, 2011. Disponível em:<www.elsevier.com/locate/desal>. Acesso em: 29 jul. 2018.

MICKE, P.; BEEH, K.M.; BUHL, R. Effects of long-term supplementation with whey proteins on plasma glutathione levels of HIV-infected patients. *European Journal of Nutrition*, v.41, n.21, p.12-18, 2002.

MIERZWA, J. C. **Processos de separação por membranas: conceitos para uma aplicação eficiente**. São Paulo, 2007.

MILAGRES, M. P. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação da concentração real de ácido láctico em leite por cromatografia líquida de alta eficiência - exclusão de íons**. 2008. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 18 jul. 2008.

MILLER, G. D.; JARVIS, J. K.; MCBEAN, L. D. **Handbook of Dairy Products and Nutrition**, 2 ed., CRC Press LLC: Illinois, 2000.

MISHCHUK, N. A. Perspectives of the electrodialysis intensification. **Desalination**. v. 117, p. 283-296, 1998.

MIZUBUTI, I.Y. **Soro de leite: Composição, Processamento e Utilização na Alimentação**. *Semana Ciências Agrárias*, v.15, n.1, p.80-94, 1994.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 564 p., 1996.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed., Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998.

NEVES, B.S. Aproveitamento de subprodutos da indústria de laticínios. In: *Embrapa Gado De Leite. Sustentabilidade da pecuária de leite no Brasil: qualidade e segurança Alimentar*, p.97-108, 2001.

NITTO, Innovation for Customers. Sobre os princípios básicos das membranas (membranas para separação com polímeros). 2018. Disponível em: <<https://www.nitto.com/br/pt/products/group/membrane/about/>>. Acesso em: 30 jul. 2018

NOBLE, R. D.; STERN, S.A. **Membrane Separations Technology: principles and applications**. Netherlands: Elsevier Science B. V., 1995.

OLIVEIRA, S.J.M et. al., 2018 Cooperativismo de leite: compromisso com quem produz. ANUÁRIO leite 2018: Indicadores, tendências e oportunidades para quem vive no setor leiteiro. Embrapa, p. 54-56, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de>

publicacoes/-/publicacao/1094149/anuario-leite-2018-indicadores-tendencias-e-oportunidades-para-quem-vive-no-setor-leiteiro. Acesso em 04 mar. 2019

OLIVEIRA, D. F.; BRAVO, C. E. C.; TONIAL, I. B. Soro de leite: um subproduto valioso. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Paraná, v. 67, n. 385, p. 64-71, 2012.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos**: Alimentos de origem animal. Porto Alegre: Artmed Editora, 2005b.

ORDÓÑEZ, J. A. **Tecnologia de alimentos**: Componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre: Artmed Editora, 2005a.

PAGNO, C. H. et al. **Obtenção de concentrados protéicos de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas**. Rev. Alim. Nutr., Araraquara. v.20, n.2, p. 231-239, abr./jun. 2009.

PEDERSEN, B. K.; HOFFMAN-GOETZ, L. Exercise and the immune system: regulation, integration and adaptation. *Physiology Journal*, v.80, n.3, p.1055-1081, 2000.

PELEGRIN, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico**. Florianópolis, SC, 2004. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

PENG, C. et al. **Secondary potential in electro dialysis membranes and the effect on permselectivity**. *Journal Colloid and Interface Science*, v. 273, p. 256-261, 2004.

PELEGRINI, D. H. G.; CARRASQUEIRA, R. L. Aproveitamento do soro do leite no enriquecimento nutricional de bebidas. In: VII BMCFB - VII Brazilian Meeting on Chemistry of Food and Beverages, v. 7, 2008. **Anais...** São Paulo: Escola de Engenharia de Lorena da USP, 2008.

PEPPIN, S. S. L.; ELLIOT, J. A. W. Non-equilibrium thermodynamics of concentration polarization. *Advances in Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 92, p. 1 – 72, 2001.

PFAFFLING, J. R.; ZIEGLER, E. N. **Encyclopedia of Environmental Science and Engineering**. CRC Press, Boca Raton, USA, 2006.

Planta Piloto de Filtração por Membrana. TIABRASIL 2018. Disponível em: <<http://plantapiloto.com.br/>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

PONSANO, E. H. G.; CASTRO-GOMEZ, R.J.H. Fermentação de soro de queijo por *Kluyveromyces fragilis* como uma alternativa para a redução de sua capacidade poluidor. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.15, n.2, p.170-173, 1995.

POORASGARI, E. et al. Compressibility of *fouling* layers in membrane bioreactors. **Journal of Membrane Science**, v. 475, p. 65-70, 2015.

PRUDÊNCIO, E. S.; et al. Comportamento do leite de búfala (*bubalus bubalis*) desnatado submetido a microfiltração, **Dairy Journal Bimonthly** The “Cândido Tostes” Dary Institute, v. 60, p. 21- 24, 2005.

QUIN, J. J.; et al. A pilot study for reclamation of a combined rinse from a nickelplating operation using a dual-membrane UF/RO process. **Desalination**, v. 161, p. 155-167, 2004.

RAO, H. G. R. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk, **Desalination**, v. 144, p. 319-324, 2002.

RECH, R., **Estudo da produção da β -galactosidase por leveduras à partir do soro de queijo**. Rio Grande do Sul: UFRGS, 2003. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular), Centro de biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

REIMANN, W. Down Streaning of lactic acid from hydrolysate of barley after fermentantion. **Agricultural Engineering International: the CIGRE Journal**, v. 8, p. 1-15, 2005.

REKTOR, A.; VATAI, G. Membrane filtration of Mozzarella whey, **Desalination**, v. 162, p. 279-286, 2004.

REVILLION, J.P.; BRANDELLI, A., AYUB, M.A.Z. Produção de extratos de leveduras de uso alimentar a partir do soro de queijo: abordagem de elementos técnicos e mercadológicos relevantes. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.20, n.2, p.246-247, 2000.

REZAEI, H.; ASHTIANI, F.Z.; FOULADITAJAR, A. Effects of operating parameters on *fouling* mechanism and membrane flux in cross-flow microfiltration of whey. **Desalination**, 2011. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/desal>. Acesso em 29 jul. 2018.

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

ROCHA, D.T.; CARVALHO, G.R Produção brasileira de leite: uma análise conjuntural. ANUÁRIO leite 2018: Indicadores, tendências e oportunidades para quem vive no setor leiteiro. Emprapa, p. 6-8, 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1094149/anuario-leite-2018-indicadores-tendencias-e-oportunidades-para-quem-vive-no-setor-leiteiro>. Acesso em 04 mar. 2019

RODRIGUES, M. A. S.; et al. Application of photoelectrochemical electro dialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, p. 605-611, 2008.

ROMÁN, A. et al. **Partial Demineralization and Concentration of Acid Whey by nanofiltration combined with diafiltration**. **Desalination**, v.241, p. 288-295, 2009.

ROSSANO, R., D'ELIA, A., RICCIO, P., One-step separation from lactose: recovery and purification of major cheese-whey proteins by hydroxyapatite – A flexible procedure suitable for small and medium-scale preparations, *Protein Expression and Purification*, v. 21, p.165-169, 2001.

SABLANI, S. S. et al. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. **Desalination**, v. 141, p.269-289, 2001.

SAFFARI, M. et. al. Effect of lactic acid in-process crystallization of lactose/

protein powders during spray drying, *J. Food Eng.* 137 (2014) 88–94.

SALVATORE, E. *et. al.* Effect of whey concentration on protein recovery in fresh ovine ricotta cheese. *J. Dairy Sci.* v.97, p.4686–4694, 2014. <http://dx.doi.org/10.3168/jds.2013-7762>

SANTOS, M. V.; FONSECA, L. F. L. Importância e efeito de bactérias psicrotróficas sobre a qualidade do leite. **Higiene Alimentar**, v.15, n.82, p.13-19, 2001.

SATA, T.; FUNAKOSHI, T.; AKAI, K. Preparation and transport properties of composite membranes composed of cation exchange membranes and polypyrrole. **Macromolecules**, v. 28, n. 11, p. 4029-4035, 1996.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. 1ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 2001. 234 p.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 1. ed. Oxford: Elsevier Science B. V. 912 p., 1995.

SEVERO, L. M. B. **Desenvolvimento de uma Bebida Láctea a Base de Soro de Leite Fermentado**. Universidade Estadual de Londrina, Londrina: 1995.

SGARBIERI, V. C. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações, modificações**. São Paulo: Varela, 1996.

SGARBIERI, V. C. Propriedades fisiológicas-funcionais das proteínas do soro de leite. **Rev. Nutr.**, Campinas, v. 17, n. 4, p. 397-409, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-52732004000400001&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 22 jan. 2019. Doi: 10.1590/S1415-52732004000400001.

SHRESTHA, A.K. et al. Effect of lactic acid on spray drying behavior of acid-whey and study of their glass transition temperature, **J. Food Sci. Technol.** Nepal, v. 2, p. 57-62, 2006.

SHON, H. K. et al. *Fouling* ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 278, p. 232-238, 2006.

SILVA, M. K. **Biorreatores com membranas: uma alternativa para o tratamento de efluentes**. Porto Alegre, 2009. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SISO, M.I.G. The biological utilization of cheese whey: a review. **Bioresource Technology**, Essex, v.57, n.1, p.1-11, 1996.

SIVIERI, K. Filtração por membrana. In: Palestra na Universidade Federal do Paraná. 2010. **Anais...** São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://tiabrasil.com.br/literatura.php>>. Acesso em: 29 jul. 2018.

STRATHMANN, H. Electrodialysis. In: Winston Ho, W.S.; Sirkar, K.K. **Membrane Handbook**. Academic Publishers, London, p. 219-255, 2001.

STRATHMANN, H. **Synthetic Membranes and their preparation**. In P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, & M. N. de Pinho, eds. *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*. D. Reidel Publishing Company, 1983.

TAHAIKT, M. et al. Defluoridation of Moroccan ground water by electrodialysis: continuous operation. **Desalination**, v. 167, p. 357, 2004.

TANAKA, Y. **Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application**. Oxford: Elsevier, v. 12, 2013.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

Disponível em:

<<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90956/262420.pdf?sequence=1>>.

Acesso em 29 jul. 2018.

TAKY, M., et al., Polarization phenomena at the interfaces between an electrolyte solution and an ion exchange membrane: Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 336, n. 1-2, p. 171-194. 1992.

TONGWEN, X. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection-a review, **Resources, Conservation and Recycling**. v. 37, p. 1-22, 2002. Doi: 10.1016/S0921-3449(02)00032-0.

VALERDI-PÉREZ, R.; IBÁÑEZ-MENGUAL, J. Current-voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents. **Desalination**, v. 141, n. 1, p. 23-37, 2001. Doi: 10.1016/S0011-9164(01)00386-1.

VÁSQUEZ-GARZÓN, M. L.; et al. Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane. **Desalination**, p. 10062-10066, 2010.

VEIGA, P.G., VIOTTO, W. H., Fabricação de queijo Suisse por ultrafiltração de leite coagulado, Efeito do tratamento térmico do leite no desempenho da membrana. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 267-272, 2001.

VIANA, P.Z. Biorreator com membrana aplicado ao tratamento de esgotos sanitários: avaliação do desempenho de módulos de membranas com circulação externa. Tese do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2004.

WANG, M.; et al. The endowment of monovalent selectivity to cation exchange membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chitosan. **Journal of Membrane Science**, v. 442, p. 39-47, 2013.

WANG, Y.; ZHANG, X.; XU T. Integration of conventional electro dialysis and electro dialysis with bipolar membranes for production of organic acids, **Journal of Membrane Science**, v. 365, p. 294-301, 2010.

WU, T. Y. et al. **Palm oil mill effluent (POME) treatment and bioresources recovery using ultrafiltration membrane:** Effect of pressure on membrane *fouling*. *Biochemical Engineering Journal*, v. 35, p. 309-317, 2007.

YUNOS, K.F.; FIELD, R.W. Effect of sandwich configuration of ultrafiltration membranes on protein fractionation. **Desalination**, v. 199, p. 222-224, 2006.

ZULAIKHA, S. et al. Treatment of restaurant wastewater using ultrafiltration and nanofiltration membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 58-62, 2014.

ZYDNEY, A.L.; PUJAR, N.S., **Protein transport through porous membranes:** effects of colloidal interactions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 138, p. 133-143, 1998.