

Otimização da ultrafiltração em modo de diafiltração para redução do teor de lactose em concentrados proteicos

Sofia Ramos Cabral

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Maria Norberta Correia de Pinho (IST)
Prof. Dr. António Pedro Louro Martins (INIAV)

Júri

Presidente: Prof. Dr. Francisco Manuel da Silva Lemos (IST)
Orientador: Prof. Dr. António Pedro Louro Martins (INIAV)
Vogal: Prof^ª. Dr^ª. Antónia Teresa Zorro Nobre Macedo (IPBeja)

Dezembro de 2015

AGRADECIMENTOS

À Professora Maria Norberta de Pinho, na qualidade de orientadora, pela oportunidade de realizar este trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e pelas suas sugestões.

Ao Professor Pedro Louro, na qualidade de co-orientador, agradeço a disponibilidade e a oportunidade de trabalhar no INIAV, proporcionando todas as condições para a concretização deste trabalho.

À Queijo Saloio por ter fornecido os soros de leite usados neste trabalho.

A todos os que me acompanharam no laboratório durante a realização dos ensaios experimentais, tanto no IST como no INIAV, agradeço a simpatia, disponibilidade e espírito de equipa com que fui recebida.

À Beatriz pela amizade, apoio e paciência inextinguíveis, em particular nestes últimos meses e sem a qual a realização desta dissertação seria impossível.

Ao Hugo por dar sentido à palavra coragem. Agradeço toda a paciência, carinho e confiança transmitidos durante os últimos anos.

À minha irmã por partilhar comigo o melhor e o pior da vida, por procurar sempre o meu bem estar e me proporcionar as melhores gargalhadas.

Aos meus pais dedico esta dissertação, à minha mãe que sempre me apoiou incansavelmente ao longo da vida e mais intensamente nesta fase, ao meu pai agradeço todo o carinho e compreensão.

A todos os que contribuíram para o meu trabalho o meu sincero obrigada.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho consistiu na separação e permeação da lactose presente em soro de leite previamente concentrado por osmose inversa, para realização futura de ensaios de fortificação de bebidas com concentrados proteicos purificados.

Foram utilizadas membranas GR95PP da *AlfaLaval*, caracterizadas por uma permeabilidade hidráulica (L_p) de 1,21 L/(h.m².bar) e um limite de exclusão molecular (*MWCO*) de 7500 Da, instaladas na *Lab-Unit M20*.

Pelo modelo de resistências em série, verificou-se que a resistência reversível, que está associada à polarização de concentração e ao depósito de material à superfície da membrana que não está quimicamente ligado a esta, é a que tem maior contribuição para a resistência total.

Estudou-se o processo de fracionamento, por ultrafiltração, do soro de leite pré-concentrado por osmose inversa, medido em termos de fluxos de permeação e rejeições aparentes, obtendo-se rejeições de 0,89 à proteína e 0,55 à lactose.

Foi desenvolvido um processo de ultrafiltração em modo de diafiltração de forma a obter no concentrado a fração proteica e no permeado a fração rica em lactose. Estudou-se tanto a influência da quantidade de diavolume adicionado assim como a influência da frequência de adição dos diavolumes, a fim de comparar as produtividades obtidas em termos de fluxos de permeação e de coeficientes de rejeição aparentes. Nos ensaios de UF em modo de DF, a adição de água permitiu aumentar o fluxo de permeação e potenciar a passagem de solutos que, de acordo com o *MWCO*, não deveriam ser retidos, neste caso, promover a permeação da lactose.

Palavras-chave: Soro de leite pré-concentrado por osmose inversa, Ultrafiltração / Diafiltração, Lactose, Proteína, Rejeição

ABSTRACT

The main objective of this work is the separation and permeation of lactose present in whey previously concentrated by reverse osmosis, to be able to do beverage fortification trials in the future, with purified protein concentrates.

By the model of resistors in series, it was found that the reversible resistance, which is associated with the concentration polarization and the material deposition on the membrane surface that is not chemically bonded to the membrane itself, is the one with the biggest contribution to the total resistance.

The process of fractionation by ultrafiltration of whey pre-concentrated by reverse osmosis was studied, measured in terms of permeation flow and apparent rejections. Rejections of 0.89 of protein and 0.55 of lactose were obtained.

A process of ultrafiltration in diafiltration mode was developed to obtain the protein fraction in the concentrated and the fraction rich in lactose in the permeate. Both the influences of the added amount of diavolume and of the frequency of diavolumes addition were studied, in order to compare the productivities obtained in terms of permeation flows and apparent rejection coefficients. In the UF in DF mode tests, the water addition allowed the permeation flow to increase and enhance the solutes passage which, according to the *MWCO*, should not be retained, in this case, to promote the lactose permeation.

Keywords: Whey pre-concentrated by reverse osmosis, Ultrafiltration / Diafiltration, Lactose, Protein, Rejection

NOMENCLATURA

A_i – coeficiente osmótico de virial de ordem i
 A_m – área superficial de membrana
 C_A – concentração do soluto A
 C_{Ab} – concentração do soluto A na alimentação
 C_{Am} – concentração do soluto A à superfície da membrana
 C_{Ap} – concentração do soluto A no permeado
 C_b – concentração do soluto no seio da solução de alimentação
 C_m – concentração do soluto à superfície da membrana
 C_p – concentração do soluto no permeado
 C_r – concentração do soluto no retentado
CPS – concentrados proteicos de soro de leite
 D_{AB} – difusividade do soluto A em solução diluída infinita
DF – diafiltração
ED – electrodiálise
 f – coeficiente de rejeição aparente ou observada
 f' – coeficiente de rejeição intrínseca
 f'' – coeficiente de rejeição real
FCV – fator de concentração volumétrico
IPS – isolados proteicos de soro de leite
 J_p – fluxo de permeação
 J_w – fluxo de permeação à água pura
 L_p – permeabilidade hidráulica
MF – microfiltração
MWCO – limite de exclusão molecular da membrana
NF – nanofiltração
NP – Norma Portuguesa
OI – osmose inversa
PEG – polietilenoglicol
pl – ponto isoeléctrico
 P_i – peso do frasco de amostra no início da contagem do tempo
 P_f – peso do frasco de amostra no final da contagem do tempo
 PM – peso molecular
PSL – proteínas de soro de leite
PSM – processos de separação com membranas
PV – pervaporação
 R – constante dos gases perfeitos
 R_f – resistência devida ao *fouling*

R_g - resistência devida à formação de camada gel
 R_{Irrev} - resistência associada à colmatação irreversível
 R_m - resistência da membrana
 R_{pc} - resistência devida à polarização de concentração
 R_{Rev} - resistência associada à colmatação reversível
 R_t - resistência total à permeação
 t - tempo de recolha de permeado
 T - temperatura
UF - ultrafiltração
 V_0 - volume inicial da alimentação
 V_f - volume final de concentrado
 V_p - volume total de permeado recolhido
 x - distância à superfície da membrana

Letras Gregas

ΔP - pressão transmembranar
 $\Delta \Pi$ - diferença de pressão osmótica da membrana
 δ - espessura da camada sub-laminar
 μ - viscosidade da solução
 μ_p - viscosidade do permeado
 μ_w - viscosidade da água pura
 π_m - pressão osmótica na interface alimentação - membrana
 π_p - pressão osmótica no permeado

ÍNDICE

Resumo	iii
Abstract.....	v
Nomenclatura	vii
1. Introdução.....	1
1.1 O soro lácteo e a importância da sua valorização	1
1.2 Processos de separação com membranas	2
1.2.1 Membranas.....	2
1.2.2 Tipos de módulos com membranas	3
1.2.3 Princípios dos PSM	5
1.2.3.1 Fluxo de permeação	5
1.2.3.2 Fator de concentração	5
1.2.3.3 Seletividade.....	6
1.2.4 Modos de operação em PSM	6
1.2.5 Processos de membranas conduzidos por pressão.....	8
1.2.6 Transferência de massa na fase fluida adjacente à membrana.....	10
1.2.6.1 Polarização de concentração	11
1.2.6.2 Colmatação (<i>Fouling</i>).....	15
1.3 Estrutura da dissertação.....	18
2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1 Soro de leite	19
2.1.1 Classificação do soro lácteo	19
2.1.2 Composição do soro lácteo	19
2.1.2.1 Proteínas.....	20
2.1.2.2 Lactose.....	21
2.1.2.3 Sais minerais e vitaminas	22
2.1.3 Aplicações do soro de leite.....	23
2.1.3.1 Soro líquido	23
2.1.3.2 Soro em pó e Concentrados de lactose.....	23
2.1.3.3 Concentrados e isolados proteicos	24
2.2 Bebidas de soro de leite	26
2.3 Aplicação dos PSM na indústria dos laticínios	28
2.3.1 Ultrafiltração.....	29
2.3.2 Osmose inversa.....	29
2.4 Diafiltração	31
2.4.1 Modos de operação	31
2.4.2 Diafiltração em modo descontínuo	32
2.5 Enquadramento e objetivos da dissertação	34

3	Parte Experimental	35
3.1	Material	35
3.1.1	Soro de Leite	35
3.1.2	Membranas	35
3.2	Instalação de permeação	35
3.3	Procedimento experimental	37
3.3.1	Procedimento e condições operatórias	37
3.3.2	Lavagem e desinfecção das membranas	39
3.3.3	Caracterização das membranas	39
3.3.3.1	Permeabilidade hidráulica à água pura	39
3.3.3.2	Limite de exclusão molecular (<i>MWCO</i>)	40
3.3.3.3	Rejeição a sais e a solutos orgânicos de referência	40
3.3.4	Métodos analíticos	42
3.3.4.1	Determinação do carbono orgânico total e da condutividade	42
3.3.4.2	Caracterização físico-química das amostras	42
4	Resultados e Discussão	45
4.1	Composição físico-química do soro de leite	45
4.2	Caracterização da membrana	46
4.2.1	Determinação da permeabilidade hidráulica	46
4.2.2	Rejeição a sais e a solutos orgânicos de referência	47
4.2.2.1	Determinação do Limite de Exclusão Molecular (<i>MWCO</i>)	48
4.3	Ultrafiltração do soro de leite	49
4.3.1	Ultrafiltração em modo de recirculação total	49
4.3.1.1	Influência da variação da pressão transmembranar no fluxo de permeação	50
4.3.2	Ultrafiltração em modo de concentração	53
4.3.2.1	Influência do FCV nos fluxos de permeação	53
4.3.2.2	Caracterização físico-química das correntes fracionadas	54
4.3.3	Avaliação preliminar da ultrafiltração em modo de diafiltração	55
4.3.3.1	Caracterização físico-química das correntes fracionadas	57
4.4	Otimização do processo de UF em modo de DF	59
4.4.1	Influência da quantidade de diavolume adicionado nos parâmetros a otimizar	59
4.4.1.1	Caracterização físico-química das correntes fracionadas	61
4.4.2	Influência da frequência da adição do diavolume nos parâmetros a otimizar	63
4.4.2.1	Caracterização físico-química das correntes fracionadas	65
5	Conclusões e Perspectivas de Trabalho Futuro	67
5.1	Conclusões	67
5.2	Perspectivas de trabalho futuro	69
7	Referências Bibliográficas	71
	Anexos	75

Anexo A.1 – Retas de Calibração.....	75
Anexo A.2 – Composição físico-química das amostras recolhidas nos ensaios de DF	77
Anexo A.3 – Lavagens e regenerações da membrana GR95PP.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos diferentes tipos de módulos usados nas operações de MF, UF, NF e OI	4
Tabela 2 – Características principais dos processos de membranas: OI/NF/UF/MF (Adaptado de Mulder 1996 e Cheryan 1998)	9
Tabela 3 – Composição típica do soro de leite bovino doce e ácido (Božanić, Barukčić, e Lisak 2014)	20
Tabela 4 – Composição das proteínas do soro de leite (Antunes 2003)	21
Tabela 5 – Composição mineral dos soros ácido e doce (Antunes 2003)	22
Tabela 6 – Composição típica dos principais produtos derivados do soro em pó (Adaptado de Kilara e Vaghela 2004 e Bylund 1995)	24
Tabela 7 – Algumas aplicações da lactose e respetiva função	24
Tabela 8 – Composição típica de concentrados e isolado proteicos (Adaptado de Kilara e Vaghela 2004 e Bylund 1995)	25
Tabela 9 – Relação entre as propriedades funcionais dos concentrados proteicos e o seu potencial de utilização (Adaptado de de Wit 1998 e Mangino 1992)	25
Tabela 10 – Composição nutricional dos sumos de fruta à base de soro de leite (adaptado de Jelen 1992)	27
Tabela 11 – Aplicações das técnicas de separação na indústria dos lacticínios (Bylund 1995)	28
Tabela 12 – Estratégias de adição de água (adaptado de Kovacs e Czermak 2013)	33
Tabela 13 – Características e condições operatórias da membrana de UF	35
Tabela 14 – Especificação dos solutos de referência utilizados na caracterização das membranas de UF	41
Tabela 15 – Composição físico-química típica do soro pré-concentrado por osmose inversa	45
Tabela 16 – Permeabilidade hidráulica da membrana GR95PP	47
Tabela 17 – Coeficientes de rejeição aparente dos solutos de referência NaCl, CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ e lactose para a membrana GR95PP	48
Tabela 18 – Coeficientes de rejeição aparente dos PEG's para a membrana GR95PP	48
Tabela 19 – Resistências da membrana (R _m), de colmatção reversível (R _{Rrev}), irreversível (R _{Irrev}) e total (R _t) para a amostra de soro de leite pré-concentrada por osmose inversa	52
Tabela 20 – Caracterização físico-química do concentrado e permeado obtidos para o FCV de 2,0054	
Tabela 21 – Teor de lactose no concentrado após ultrafiltração em modo de diafiltração	57
Tabela 22 – Composição da proteína e lactose na alimentação e do concentrado ao longo do ensaio de UF/DF	57
Tabela 23 – Variação dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e da proteína com o FCV	58
Tabela 24 – Comparação da composição físico-química dos soros pré-concentrados por osmose inversa, antes da diluição, utilizados nos ensaios do subcapítulo 4.3.3 e 4.4.1 e 4.4.2	61
Tabela 25 – Teor de lactose no concentrado após ultrafiltração em modo de diafiltração	62

Tabela 26 – Composição da proteína e lactose na alimentação e do concentrado ao longo do ensaio de UF/DF	62
Tabela 27 – Variação dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e da proteína com o FCV	62
Tabela 28 – Teor de lactose no concentrado após ultrafiltração em modo de diafiltração	65
Tabela 29 – Composição da proteína e lactose na alimentação e do concentrado ao longo do ensaio de UF/DF	66
Tabela 30 – Variação dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e da proteína com o FCV	66
Tabela 31 – Determinação da reta de calibração do NaCl	75
Tabela 32 – Determinação da reta de calibração do CaCl ₂	75
Tabela 33 – Determinação da reta de calibração do Na ₂ SO ₄	75
Tabela 34 – Determinação da reta de calibração do PEG 1000 Da	76
Tabela 35 – Determinação da reta de calibração do PEG 4000 Da	76
Tabela 36 – Determinação da reta de calibração do PEG 6000 Da	76
Tabela 37 – Determinação da reta de calibração da lactose	76
Tabela 38 – Composição físico-química das amostras recolhidos no ensaio descrito em 4.3.3	77
Tabela 39 – Composição físico-química das amostras recolhidas no ensaio descrito em 4.4.1	78
Tabela 40 – Composição físico-química das amostras recolhidas no ensaio descrito em 4.4.2	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos tipos de membranas por material e por estrutura (Adaptado de Cheryan 1998 e Strathmann 1986)	3
Figura 2 – Tipos de módulos de membranas	4
Figura 3 – Comparação esquemática entre a filtração frontal (a) e a filtração tangencial (b).....	7
Figura 4 – Principais modos de operação dos processos de separação com membranas.	8
Figura 5 – Representação esquemática de um PSM.....	8
Figura 6 – Representação esquemática do comportamento do fluxo de permeação, em função do tempo, aquando dos fenómenos de polarização e <i>fouling</i> (Adaptado de Mulder 1996).....	11
Figura 7 – Perfil de concentrações em estado estacionário, na fase fluida adjacente à membrana (sub-camada laminar) (Adaptado de Mulder 1996)	12
Figura 8 – Colmatação da membrana: (a) colmatação externa (b) colmatação interna (Kanani 2015).....	16
Figura 9 – Representação esquemática dos PSM na indústria dos lacticínios. (1) Alimentação	30
Figura 10 – Representação esquemática da diafiltração em contínuo (a) e em descontínuo (b) (Adaptado de MILLIPORE [®]).....	32
Figuras 11 e 12 – Representação esquemática da instalação <i>Lab-Unit M20</i>	36
Figura 13 – Representação esquemática da unidade básica do módulo de membranas da instalação <i>Lab-Unit M20</i>	37
Figura 14 – Fluxo de permeação à água pura (J_w) em função da pressão transmembranar para a membrana GR95PP	47
Figura 15 – Determinação do limite de exclusão molecular da membrana GR95PP	49
Figura 16 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite em função da pressão e comparação com os fluxos de permeação da água pura	50
Figura 17 – Evolução do fluxo de permeação do soro de leite com o fator de concentração volumétrico	53
Figura 18 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite (J_p) e do volume da alimentação com o tempo	56
Figura 19 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite (J_p) e do volume da alimentação com o tempo	60
Figura 20 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite (J_p) e do volume da alimentação com o tempo	64
Figura 21 – Diagrama da integração do processo de osmose inversa com o processo de ultrafiltração e nanofiltração.....	69
Figura 22 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.3.1	80
Figura 23 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.3.2	80

Figura 24 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.3.3	81
Figura 25 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.4.1	81
Figura 26 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.4.2	82

1. INTRODUÇÃO

1.1 O soro lácteo e a importância da sua valorização

De acordo com Mizubuti (1994), o soro lácteo é uma porção aquosa que se separa do coágulo durante o fabrico convencional do queijo ou da manufatura da caseína. Comumente designado por soro de leite, soro de queijo ou lactossoro, este subproduto da indústria de laticínios possui um elevado valor nutricional, conferido pela presença de proteínas com alto teor de aminoácidos essenciais, e ainda propriedades funcionais relevantes (de Wit 1998).

Devido à elevada carga orgânica do soro de leite este não pode ser depositado diretamente no solo ou nos cursos de água e, por isso, a sua reutilização elimina o problema ambiental causado pelo descarte deste efluente (Barbosa, Florentino, e Florêncio 2010). Deste modo, pode-se inferir que a utilização não racional deste subproduto constitui uma prática anti-ambiental e consequentemente anti-económica.

A necessidade de resolver o problema do impacto ambiental, causado pela produção de volumes elevados deste produto, e o reconhecimento do valor nutricional do soro lácteo fez com que a partir dos anos sessenta, com o desenvolvimento das tecnologias de membranas, se abrissem novos horizontes para valorização deste produto. De facto, a partir dessa altura, surgiu uma grande variedade de novos produtos extensivamente usados por várias indústrias, nomeadamente a indústria alimentar.

Estima-se que a produção europeia de soro lácteo, no ano de 2013, foi de 43 milhões de toneladas (Observatory 2014). Em média, para o fabrico de um quilo de queijo são necessários dez litros de leite, com recuperação de nove litros de soro (Barbosa, Florentino, e Florêncio 2010). Assim, presume-se que a geração de soro decorrente dos queijos produzidos em Portugal é relevante, com valores aproximados a 0,11 milhões de toneladas, no ano de 2013 (Observatory 2014). Posto isto, há a preocupação recorrente de gerar aplicabilidade ao lactossoro.

A realização de trabalhos que estudem a produção de derivados de soro de leite é determinante para que se explorem novas capacidades de utilização, diminuindo simultaneamente o seu impacto ambiental.

1.2 Processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas destacam-se como alternativas promissoras aos processos clássicos de separação, utilizando uma barreira seletiva, representada por uma membrana semipermeável, que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou mais espécies presentes (Mulder 1996).

A presença deste meio filtrante permite o fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo espécies de tamanho e natureza química diferentes. Estes processos permitem separar, concentrar e/ou purificar qualquer componente presente em solução utilizando como força motriz a diferença de potencial químico e/ou potencial elétrico. Como os processos com membranas são, na sua grande maioria, isotérmicos o potencial químico pode ser expresso apenas em termos de gradiente de pressão e de concentração (Habert, Piacsek, e Nobrega 2006).

Alguns dos fatores que viabilizam a aplicabilidade dos PSM são a elevada seletividade da membrana, a simplicidade de operação, o menor consumo de energia e a possibilidade de separação de componentes sem a necessidade de utilizar altas temperaturas, mudanças de fase ou alterações de pH (Habert, Piacsek, e Nobrega 2006).

1.2.1 Membranas

As membranas são estruturas que realizam permeação preferencial de um componente em detrimento de outro, funcionando como uma barreira seletiva à transferência de massa. Devem apresentar características específicas conforme a separação desejada, ou seja, a combinação de um determinado material com uma dada estrutura permite a obtenção de membranas com características de permeação adequadas às separações pretendidas (Habert, Piacsek, e Nobrega 2006).

A **Figura 1** apresenta um diagrama classificativo das membranas utilizadas em diversos processos de separação.

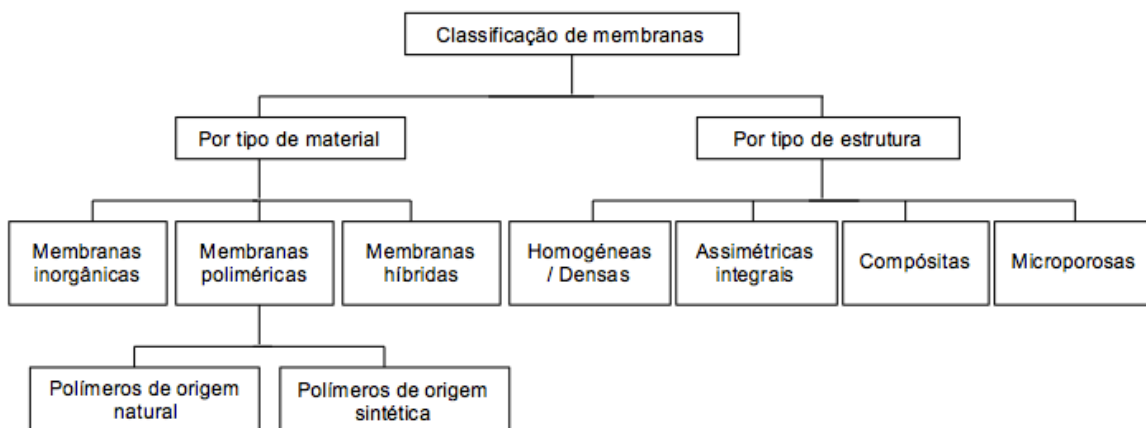


Figura 1 – Classificação dos tipos de membranas por material e por estrutura (Adaptado de Cheryan 1998 e Strathmann 1986)

Os materiais mais frequentemente utilizados no fabrico de membranas podem ser inorgânicos ou poliméricos. As membranas inorgânicas podem ser fabricadas com materiais como o vidro poroso; a grafite; porcelanas; óxidos metálicos; materiais cerâmicos; entre outros. Relativamente às membranas poliméricas, estas podem ser feitas de polímeros de origem natural, como o diacetato e triacetato de celulose, o propionato-acetato de celulose, o butirato-acetato de celulose, o metacrilato-acetato de celulose, ou fabricadas a partir de polímeros sintéticos tais como a poliamida, o poliácridonitrilo, a polissulfona e o polipropileno (Smith 2013a e Cheryan 1998).

1.2.2 Tipos de módulos com membranas

Num processo de separação por membranas, o sistema onde estas se inserem é designado por módulo de membranas. A utilização destes módulos permite a utilização à escala industrial das operações de MF, UF, NF e OI, uma vez que estes permitem configurar as membranas em arranjos compactos com uma grande área de membrana por unidade de volume.

O uso das membranas desta forma modular torna as operações de separação com membranas muito versáteis pois permite aumentar ou diminuir a área total de membrana a utilizar, conforme as necessidades requeridas (Ho e Sirkar 1992).

O módulo de membranas tem como principais funções suportar a membrana; separar fisicamente a solução de alimentação da solução que permeia através da membrana; garantir uma boa transferência de massa nos vários compartimentos e permitir o estabelecimento de uma força motriz ao processo de separação (Lewis 1996a).

A maioria dos módulos de membranas industriais podem classificar-se em quatro tipos: módulos de pratos planos; módulos tubulares; módulos enrolados em espiral e módulos de fibras ocas (**Figura 2**).

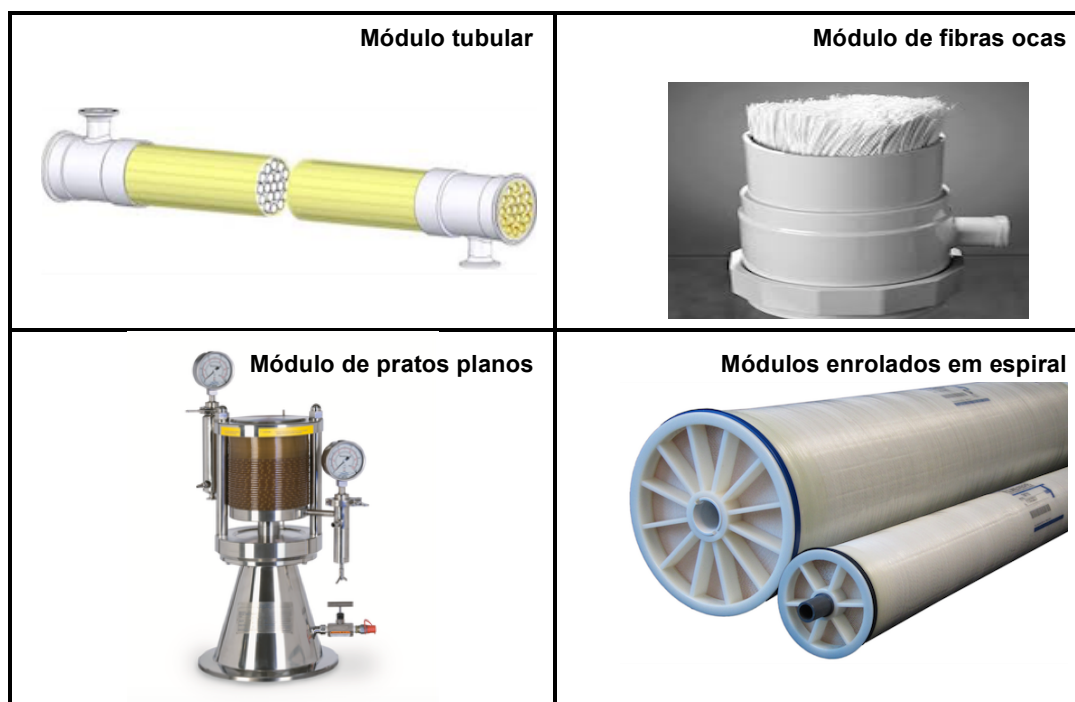


Figura 2 – Tipos de módulos de membranas

A escolha do tipo de módulo para uma determinada aplicação depende das propriedades da solução, da facilidade de limpeza das membranas, da possibilidade ou impossibilidade de sanitização, da compactação de área de membrana necessária e de outros fatores específicos relacionados com a aplicação (Ramchandran e Vasiljevic 2013).

Algumas das características dos diferentes tipos de módulos usados industrialmente nos processos de MF, UF, NF e OI estão apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 1 – Características dos diferentes tipos de módulos usados nas operações de MF, UF, NF e OI (Adaptado de Mulder 1996 e Cheryan 2007)

	Pratos planos	Tubular	Enrolados em espiral	Fibras ocas
Compactação ¹ (m ² /m ³)	100 - 400	< 300	300 – 1000	< 30000
Preço	Elevado	Muito elevado	Baixo	Muito baixo
Facilidade de limpeza	Boa	Excelente	Boa	Má
Controle de transferência de massa adjacente à membrana	Razoável	Muito bom	Razoável	Mau
Aplicações	MF tangencial, UF, NF, OI	MF, UF, NF de baixa pressão	UF, NF, OI	OI

¹Entende-se por compactação a área superficial de membrana por volume de módulo

1.2.3 Princípios dos PSM

Os PSM podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: o fluxo de permeado e a capacidade seletiva da membrana. Por serem recorrentemente utilizadas no decorrer deste trabalho apresentam-se, neste subcapítulo, algumas definições associadas aos PSM.

1.2.3.1 Fluxo de permeação

O fluxo de permeação, J_p , é definido como a quantidade de matéria que flui através da membrana por unidade de área e de tempo, sendo normalmente expresso em $L/(h.m^2)$ ou $kg/(h.m^2)$ (Mulder 1996).

$$J_p = \frac{V_p}{t \cdot A_m} \quad (1.1)$$

Na qual V_p representa o volume de permeado colectado durante o intervalo de tempo t e A_m a área superficial de membrana.

Para uma dada membrana, onde as características geométricas são fixas, o fluxo de permeação depende, principalmente, da pressão aplicada e das características do produto a ser separado, como por exemplo a viscosidade do solvente.

Este parâmetro é recorrentemente utilizado como um indicador da presença de colmatação (i.e., resistência ao fluxo de permeado) na membrana (Smith 2013b). Na ultrafiltração de soluções quimicamente complexas, como os produtos lácteos por exemplo, que apresentam diferentes tipos de macromoléculas e partículas em suspensão, deve-se considerar outras resistências ao fluxo de permeado, como será estudado posteriormente.

1.2.3.2 Fator de concentração

O fator de concentração em volume pode ser definido de acordo com a **Equação (1.2)**.

$$FCV = \frac{V_0}{V_f} = \frac{V_0}{V_0 - V_p} \quad (1.2)$$

Onde FCV é o fator de concentração volumétrico; V_0 o volume inicial da alimentação; V_p o volume total de permeado recolhido e V_f o volume final de concentrado (Lewis 1996a).

A equação acima apresentada explicita a relação entre o volume inicial da alimentação e o volume final de concentrado. Proporcionalmente, esta relação permite conhecer o grau de concentração de um soluto, durante o processo de concentração (Smith 2013b). Ressalva-se que a concentração de um soluto varia em função tanto da redução de volume, como da retenção do soluto pela membrana.

1.2.3.3 Seletividade

A capacidade seletiva da membrana, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diferentes formas.

Nos processos cuja força motriz é o gradiente de pressão, como a MF, UF, NF e OI, a seletividade, em relação a uma dada espécie, é medida através do coeficiente de rejeição. Este coeficiente é definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação e no permeado.

Assim, quando este fator é 0 a concentração da espécie em questão no permeado é igual à sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, quando este fator é 1 significa que a espécie não está presente no permeado, ou seja, ocorre retenção completa da mesma (Mulder 1996 e Habert, Piacsek, e Nobrega 2006).

1.2.4 Modos de operação em PSM

Uma das principais características dos PSM é que estes processos podem ser operados tanto em escoamento tangencial como em filtração “clássica” do tipo frontal.

Os processos de separação com membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, são por vezes denominados de “filtração tangencial”. Isto deve-se ao facto de, na maior parte dos casos, a alimentação circular tangencialmente à membrana, contrariamente à filtração clássica, em que a alimentação é administrada perpendicularmente ao filtro (**Figura 3**).

No caso de uma solução ou suspensão que é processada em modo de filtração do tipo frontal, o permeado passa através da membrana e o soluto ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na superfície da mesma, formando um bolo filtrante. Trata-se de um modo de operação fundamentalmente transiente, uma vez que a concentração do soluto próxima à membrana aumenta com o tempo e, conseqüentemente, verifica-se um aumento da resistência à filtração.

Nos processos com escoamento denominado por “filtração tangencial” a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Neste caso, o escoamento paralelo à membrana limita a acumulação do material retido sobre a mesma, ou seja, não há formação de bolo filtrante pelo que a transferência de massa é controlada pelas membranas e respetivas características (Habert, Piacsek, e Nobrega 2006). Na filtração tangencial os parâmetros de operação mais importantes são a pressão transmembranar, a temperatura e a velocidade de circulação. A pressão, sendo a força motriz do processo, tem uma influência significativa na eficiência da operação. A pressão pode, contudo, ter um papel negativo ao favorecer o transporte convectivo de solutos até à superfície da membrana, contribuindo para o aumento do fenómeno de polarização de concentração, que irá ser abordado posteriormente. A velocidade de circulação da alimentação contribui para a diminuição da polarização de concentração, ao facilitar o transporte de material junto à membrana para o seio da alimentação.

Numa última análise, salienta-se que quando o solvente se encontra puro, e sem interação com o material da membrana, o fluxo permeado, para uma dada pressão de operação, deve ser constante com o tempo, para os dois modos de operação.

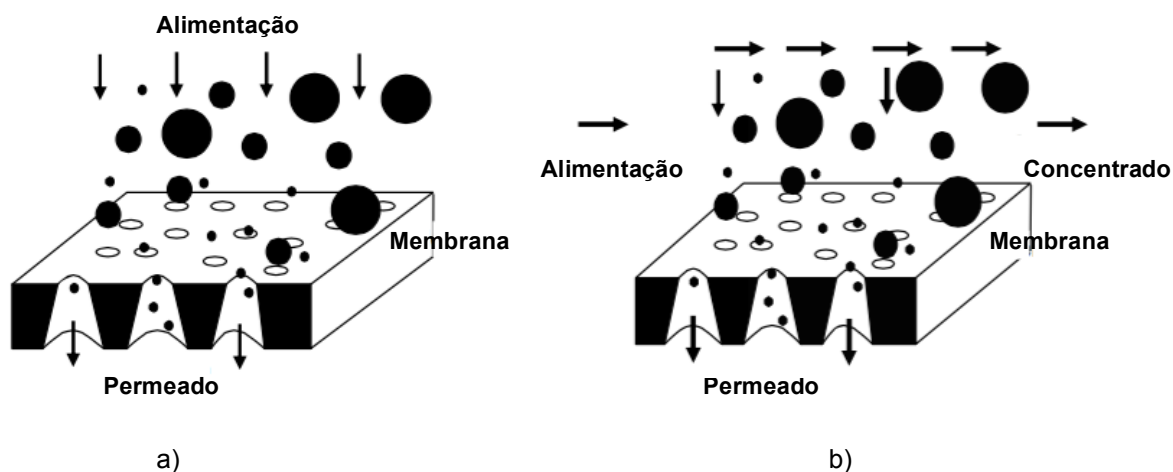


Figura 3 – Comparação esquemática entre a filtração frontal (a) e a filtração tangencial (b)

Na **Figura 4** encontram-se os principais modos de operação dos processos de separação com membranas: de recirculação total; de concentração e de diafiltração. No modo de recirculação total o concentrado e o permeado são devolvidos ao tanque de alimentação, a fim de manter a composição da alimentação constante no tempo. Este modo é principalmente utilizado à escala laboratorial pois permite avaliar a influência das condições experimentais, como a pressão transmembranar aplicada e a velocidade de circulação.

De outra forma, no modo de concentração o permeado é continuamente recolhido, aumentando, na alimentação, a concentração dos solutos rejeitados pela membrana.

O modo de operação por diafiltração consiste em adicionar um solvente puro (p.ex., água) para suprir o volume removido pelo permeado. A diafiltração é maioritariamente usado na purificação de compostos pois promove a passagem, para o permeado, dos compostos de menores dimensões (Cheryan 1998 e Smith 2013a).

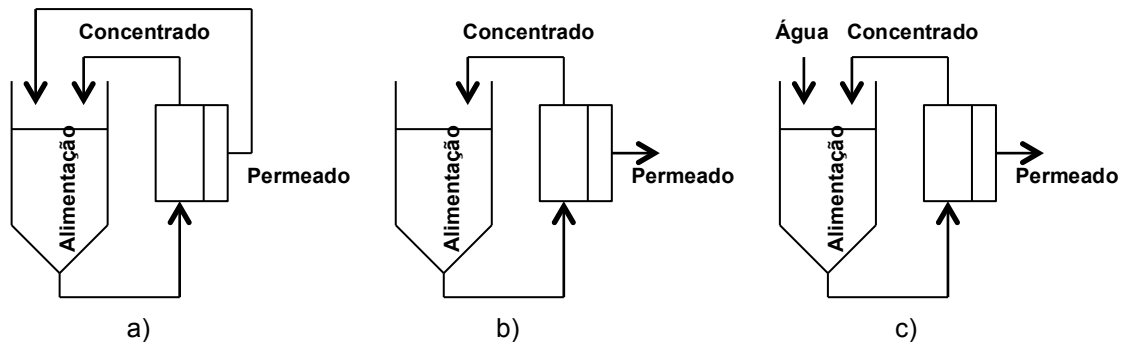


Figura 4 – Principais modos de operação dos processos de separação com membranas.
(a) Recirculação total; (b) Concentração; (c) Diafiltração

1.2.5 Processos de membranas conduzidos por pressão

Os processos de separação com membranas mais comuns são aqueles em que a força motriz de transporte é a diferença de pressão hidrostática estabelecida entre o canal da alimentação e o canal do permeado: a osmose inversa (OI), a nanofiltração (NF), a ultrafiltração (UF) e a microfiltração (MF). Nestes processos a solução de alimentação circula tangencialmente à membrana e, devido à pressão aplicada, a corrente de alimentação divide-se em duas: uma corrente de permeado que atravessa a membrana e uma corrente de concentrado/retentado que contém a porção de solução que foi rejeitada pela membrana (**Figura 5**).

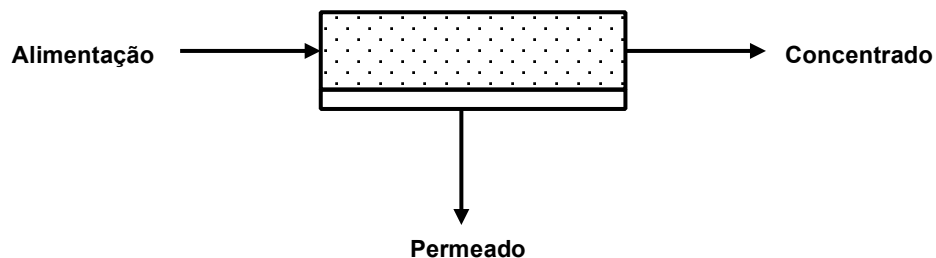


Figura 5 – Representação esquemática de um PSM

A **Tabela 2** apresenta as características principais da OI, NF, UF e MF, onde, para cada processo, deve ser dada especial atenção aos diferentes mecanismos que governam o transporte na membrana.

Tabela 2 – Características principais dos processos de membranas: OI/NF/UF/MF (Adaptado de Mulder 1996 e Cheryan 1998)

	Osmose Inversa	Nanofiltração	Ultrafiltração	Microfiltração
Diâmetro de poro (nm)	---	~1	1 - 10 ²	10 ² - 10 ⁴
Limite de exclusão molecular (Da)	10 - 10 ²	10 ² - 10 ³	10 ³ - 10 ⁶	---
Pressão transmembranar (bar)	15 - 150	5 - 40	1 - 10	<2
Mecanismo de transporte do soluto na membrana	Solução – difusão	Exclusão estereoquímica e interações electrostáticas	Exclusão estereoquímica e interações electrostáticas	Exclusão por tamanhos de partículas
Tipos de membranas utilizadas	Compósitas e assimétricas integrais	Compósitas e assimétricas integrais	Compósitas e assimétricas integrais	Microporosas
Exemplos de espécies/partículas maioritariamente retidas pela membrana	Sais monovalentes, glicose e aminoácidos	Sais polivalentes e pequenos solutos	Macromoléculas, proteínas, vírus e polissacáridos	Partículas coloidais, bactérias

A osmose inversa, também chamada de hiperfiltração, apresenta as rejeições mais elevadas de entre todos os processos de membranas. As membranas de OI rejeitam praticamente todos os solutos, incluindo pequenos solutos neutros e sais monovalentes, só existindo permeação do solvente.

A nanofiltração diferencia-se da OI pelo facto de reter mais eficazmente os iões multivalentes (p.ex., cálcio, magnésio, alumínio, sulfato) do que os iões monovalentes.

As membranas de ultrafiltração têm poros maiores que as membranas de nanofiltração e são utilizadas na clarificação de sumos e produtos fermentados (vinho, cerveja, cidra, entre outros) através da retenção de macromoléculas.

A microfiltração faz uso de membranas com diâmetros de poros compreendidos entre 0,1 e 10 µm, o que permite a retenção de sólidos em suspensão, bactérias e alguns colóides.

As diferenças principais entre a OI, NF, UF e MF estão relacionadas com a classe e tamanho das espécies que conseguem filtrar/remover. Portanto, existem vários tipos de membranas cujas características se adequam a objetivos e condições operatórias específicas. A caracterização das membranas revela-se de grande importância pois concede informação sobre os parâmetros descritivos da estrutura e da eficiência das mesmas.

O conhecimento da morfologia das membranas e a sua relação com as propriedades de transporte é importante para uma melhor compreensão dos fenómenos envolvidos nos processos de separação.

Esta caracterização deve ainda facultar dados sobre as propriedades químicas, elétricas e dos materiais que as constituem, de modo a poder prever o seu comportamento nas diversas condições de operação (Habert, Piacsek, e Nobrega 2006).

Existem várias técnicas disponíveis para a caracterização das membranas sendo que essas técnicas são aplicadas distintamente, consoante o processo de separação envolvido.

Podem distinguir-se dois tipos de métodos de caracterização morfológica de membranas de ultrafiltração: os que determinam os parâmetros relacionados com a estrutura (determinação do tamanho do poro; distribuição dos tamanhos; espessura da camada de topo e porosidade superficial) e os que determinam os parâmetros relacionados com a permeação (determinação dos parâmetros de permeação, utilizando solutos que são mais ou menos retidos pela membrana e determinação da permeabilidade hidráulica) (Mulder 1996).

O método mais simples de caracterização das membranas é o que envolve a determinação dos parâmetros relacionados com a permeação. A variável primária de caracterização de membranas é o coeficiente de permeabilidade hidráulica, que revela a sua capacidade de permeação à água pura. Este não é mais que o declive da reta que descreve a variação linear dos fluxos de permeação de água pura, em função da pressão transmembranar aplicada. Para escolher uma membrana adequada a uma operação de separação específica, os fabricantes recorrem geralmente ao conceito de limite de exclusão molecular, que é outro parâmetro de caracterização de membranas relacionado com a permeação. O limite de exclusão molecular ou *molecular weight cut-off (MWCO)* de uma membrana é normalmente definido como o peso molecular do soluto (em Da) para o qual 90% da sua massa dissolvida é retida pela membrana (Mulder 1996).

1.2.6 Transferência de massa na fase fluida adjacente à membrana

A eficiência dos PSM depende não só das características da membrana como também dos fenómenos que induzem resistências adicionais ao transporte através da membrana.

Nos PSM ocorrem alterações no desempenho da membrana que podem ser causadas por fenómenos como a polarização de concentração e a colmatação. Deve notar-se que a extensão destes fenómenos é fortemente dependente do tipo de PSM, da solução de alimentação, da membrana e das condições operatórias (Mulder 1996).

Como consequência, durante os processos com membranas verifica-se uma redução do fluxo de permeação. Esta redução é provocada tanto pela polarização de concentração como pelo *fouling*, pelo que é difícil distinguir a contribuição individual destes dois efeitos (Koh, Ashokkumar, e Kentish 2013). Segundo Mulder 1996, a polarização de concentração e o *fouling* não podem ser considerados independentes, pelo que é difícil identificar os fatores que provocam um e outro fenómeno.

A **Figura 6** descreve o impacto que estes fenómenos representam no fluxo de permeação.

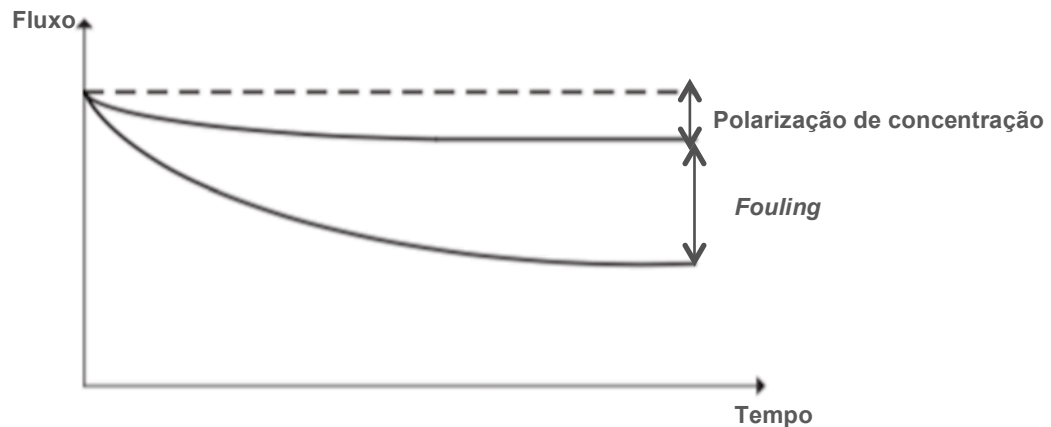


Figura 6 – Representação esquemática do comportamento do fluxo de permeação, em função do tempo, aquando dos fenómenos de polarização e *fouling* (Adaptado de Mulder 1996)

Devido à polarização de concentração, quando o estado estacionário é atingido, o fluxo que atravessa a membrana é menor do que o existente inicialmente. No entanto, este não diminui progressivamente com o decorrer do tempo e cessa quando o processo termina.

De outra forma, devido à existência de *fouling*, ocorre um declínio contínuo do fluxo mesmo após o estado estacionário ser atingido (Mulder 1996).

1.2.6.1 Polarização de concentração

Nos PSM conduzidos por gradientes de pressão a alimentação é transportada em direção à membrana, que se deixa permear pelo solvente e rejeita total ou parcialmente o soluto. O soluto retido vai-se acumulando à superfície da membrana até que, em estado estacionário, o fluxo convectivo de soluto, vindo do seio da alimentação e em direção à membrana, é equilibrado pelo fluxo de soluto através da membrana e pelo fluxo difusivo de soluto rejeitado da interface alimentação/membrana para o seio da alimentação. Esta acumulação de soluto rejeitado é habitualmente designada por polarização de concentração (Mulder 1996 e Daufin et al. 1998).

Desta situação decorre, em estado estacionário, o estabelecimento de um perfil de concentrações adjacente à superfície da membrana.

A **Figura 7** representa esquematicamente esta situação, onde C_{Ab} , C_{Am} e C_{Ap} são as concentrações do soluto A na alimentação, à superfície da membrana e no permeado, respetivamente, e δ a espessura da sub-camada laminar onde se desenvolve este perfil de concentrações de soluto.

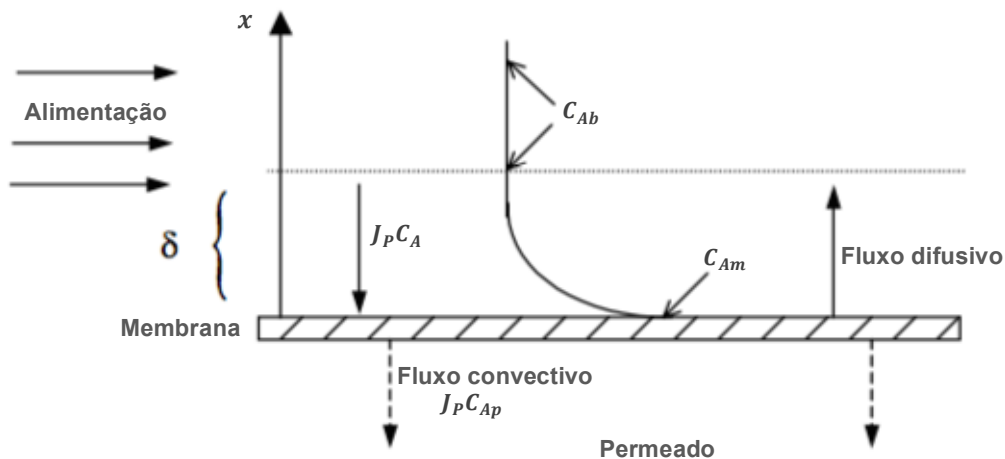


Figura 7 – Perfil de concentrações em estado estacionário, na fase fluida adjacente à membrana (sub-camada laminar)
(Adaptado de Mulder 1996)

Como resultado da polarização de concentração, os fluxos de permeação diminuem devido à camada de polarização se traduzir numa resistência adicional ao transporte. Este fenómeno, inerente a todos os processos de separação com membranas, é reversível pois os fluxos iniciais podem ser restabelecidos através de limpeza química ou mecânica (Lewis 1996b).

A polarização de concentração é mais pronunciada a pressões elevadas, baixas velocidades de circulação da alimentação e quaisquer outras condições em que a convecção de soluto para a membrana é favorecida. Assim, embora a zona de polarização não possa ser evitada, os seus efeitos, como a redução do fluxo de permeação, podem ser controlados através das condições operacionais, como por exemplo a baixa pressão e o aumento da velocidade de circulação da alimentação (Lewis 1996b e Cheryan 1998).

A quantificação da polarização de concentração é realizada por modelos de transferência de massa, que a seguir se explicitam.

Modelo do Filme

A primeira teoria proposta para explicar os mecanismos de transferência de massa em interfaces designa-se por modelo do filme, e tem sido tradicionalmente usada para descrever a transferência de massa em processos de membranas.

Este modelo assenta nas seguintes premissas:

- i. A resistência à transferência de massa na fase fluida está essencialmente localizada num filme laminar adjacente à interface, com espessura constante e igual a δ ;
- ii. Nesse filme, a transferência de massa da superfície da membrana para o seio da alimentação ocorre apenas através de difusão molecular descrita pela lei de Fick.

Um balanço de massa, em estado estacionário, a um soluto A num elemento diferencial de volume situado na camada adjacente à membrana de espessura δ , de acordo com a **Figura 7**, resulta na seguinte equação diferencial:

$$J_p C_{Ap} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} + J_p C_A \quad (1.3)$$

onde J_p é o fluxo de permeação; C_{Ap} a concentração de soluto A no permeado; D_{AB} a difusividade do soluto A em solução a diluição infinita; C_A a concentração do soluto A e x representa a distância à superfície da membrana.

A **Equação (1.3)** pode ser integrada de acordo com os seguintes pressupostos:

- i. A difusividade do soluto, D_{AB} , é constante;
- ii. A uma dada distância da entrada a concentração do soluto na alimentação, C_{Ab} , e no permeado, C_{Ap} são uniformes.

e condições fronteira:

$$\begin{aligned} x = 0, C_A &= C_{Am} \\ x = \delta, C_A &= C_{Ab} \end{aligned}$$

resultando na **Equação (1.4)**,

$$J_p = \frac{D_{AB}}{\delta} \cdot \ln \left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right) \quad (1.4)$$

O coeficiente de transferência de massa, k , dado pela teoria do filme é $k = D_{AB}/\delta$.

Rearranjando a **Equação (1.4)** obtém-se a equação geral da polarização de concentração (**Equação 1.5**).

$$\left(\frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right) = e^{\frac{J_p}{k}} \quad (1.5)$$

Embora o modelo do filme assuma a hipótese de paredes impermeáveis, a sua aplicação continua a ser válida para sistemas em que as baixas taxas de permeação não afetam o campo de velocidades da alimentação adjacente à membrana (Daufin et al. 1998 e Mulder 1996).

Modelo da Pressão Osmótica

O modelo da pressão osmótica é outro modelo recorrentemente utilizado para explicar a diminuição do fluxo de permeação. Neste modelo, a resistência à permeação é explicada pela termodinâmica da solução a filtrar.

O modelo da pressão osmótica assume que o aumento da concentração de soluto na superfície da membrana, devido à polarização de concentração, leva a um aumento significativo de pressão osmótica nessa região e, conseqüentemente, a uma diminuição tanto da pressão transmembranar efetiva como do fluxo de permeação. Considerando o efeito da pressão osmótica à superfície da membrana e na ausência de quaisquer outros efeitos, o fluxo de permeação, J_p , é dado por:

$$J_p = \frac{L_p}{\mu} \cdot (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (1.6)$$

em que, para uma solução binária, a diferença de pressão osmótica através da membrana, $\Delta \Pi$, é dada por:

$$\Delta \Pi = \pi_m - \pi_p \quad (1.7)$$

onde L_p é a permeabilidade hidráulica da membrana; μ a viscosidade da solução; ΔP a pressão transmembranar e π_m e π_p a pressão osmótica na interface alimentação / membrana e no permeado, respetivamente. Faz-se notar que o parâmetro L_p é obtido pelo declive da reta de permeação de água pura em função da pressão transmembranar.

Para soluções diluídas ideais de solutos de baixo peso molecular, a pressão osmótica pode ser calculada através da equação de van't Hoff, que estabelece que a pressão osmótica varia linearmente com a concentração de soluto, sendo inversamente proporcional ao peso molecular do mesmo.

$$\pi = C_A \cdot \frac{RT}{PM} \quad (1.8)$$

onde C_A é a concentração soluto A; R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura e PM o peso molecular do soluto A.

Para soluções não-ideais a linearidade da variação de π vs C_A não se verifica, podendo o cálculo da pressão osmótica ser feito através da teoria de McMillan-Mayer. Esta teoria estabelece que a pressão osmótica de um soluto varia com a sua concentração de acordo com:

$$\pi = \frac{RT}{PM} \cdot \left(C_A + \sum_{i=2}^n A_i \cdot C_A^i \right) \quad (1.9)$$

onde A_i é o coeficiente osmótico de virial de ordem i .

A obtenção dos coeficientes de virial para todos os solutos não é fácil, pelo que, normalmente, se recorre a uma simplificação da **Equação (1.9)**, para a seguinte expressão:

$$\pi = a \cdot C^n \quad (1.10)$$

onde a e n são constantes características para um dado soluto, que se encontram disponíveis na literatura.

Para concentrações elevadas de macromoléculas ou para efeitos de polarização de concentração muito acentuados o efeito da pressão osmótica não deve ser negligenciado. A bibliografia sobre as pressões osmóticas de soluções de macromoléculas e a sua variação com a concentração não é abundante, pelo que muitas vezes é necessária a sua determinação experimental (Mulder 1996, Cheryan 1998, Daufin et al. 1998).

1.2.6.2 Colmatação (*Fouling*)

Define-se por colmatação ou *fouling* a deposição ou adsorção indesejável de solutos dissolvidos, ou partículas suspensas ou coloidais na membrana. A deposição dessas partículas pode ocorrer na superfície (colmatação externa) e nos poros (colmatação interna) da membrana, modificando a sua estrutura e as propriedades de separação da mesma (**Figura 8**) (Daufin et al. 1998).

O transporte da solução através da membrana é perturbado por esta resistência adicional, para além da resistência do fenómeno de polarização de concentração, já supracitado, e da própria membrana.



Figura 8 – Colmatação da membrana: (a) colmatação externa (b) colmatação interna (Kanani 2015)

Existem múltiplos mecanismos associados à colmatação que, na prática, estão geralmente presentes em simultâneo, embora não tenham todos a mesma importância. De entre esses mecanismos destacam-se a adsorção dos compostos constituintes do fluido de alimentação à superfície da membrana; a deposição de matéria por convecção e a deposição de partículas por geleificação, desnaturação agregação ou reação (Daufin et al.1998).

Os fatores que contribuem para o aparecimento da colmatação podem ser agrupados em três categorias: as propriedades físico-químicas da alimentação (p.ex., a concentração dos sais e o pH); as propriedades da membrana (p.ex., a hidrofobicidade e o tamanho do poro) e as condições de operação (p.ex., a pressão transmembranar, a velocidade do fluxo e a temperatura) (Kanani 2015).

No processamento do soro de leite, os complexos proteína – proteína, proteína – cálcio, proteína – lípido e a precipitação de fosfato de cálcio são os principais responsáveis pela colmatação das membranas (Ramchandran e Vasiljevic 2013).

Devido à complexidade da colmatação, os métodos utilizados na sua prevenção ou redução apenas podem ser descritos de uma forma generalizada, pois cada sistema requer um tratamento específico. De entre os mecanismos que visam a redução deste fenómeno destacam-se o pré-tratamento da solução de alimentação (p.ex., tratamento térmico; ajuste de pH; entre outros) e a limpeza das membranas (p.ex., limpeza química ou mecânica) (Mulder 1996).

A quantificação da colmatação é realizada por modelos de transferência de massa, como o modelo das resistências em série.

1. Modelo das resistências em série

O modelo de resistências em série considera que, além da resistência intrínseca da membrana, os fenómenos de polarização de concentração, a adsorção de solutos na superfície ou na parede dos poros e a formação de camada gel, por exemplo, contribuem como resistências adicionais à

permeação (Cheryan 1998). A influência deste conjunto de fenômenos depende do tipo de processo de membrana e do fluido alimentado.

De acordo com Habert, Piacsek, e Nobrega 2006 o inverso da permeabilidade hidráulica é uma medida da resistência que o meio oferece ao transporte. Assim, se alimentarmos água pura ao processo, o fluxo de permeação, J_w , em função da pressão transmembranar aplicada, ΔP , é descrito de acordo com a seguinte expressão:

$$J_w = \frac{\Delta P}{\mu_w \cdot R_m} \quad (1.11)$$

onde R_m é a resistência intrínseca da membrana e μ a viscosidade da água pura.

Para outros fluidos de alimentação que não água pura, a **Equação (1.11)** pode ser aproximada por uma resistência efetiva total, que considera os efeitos de todas as resistências supracitadas.

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu_p \cdot (R_m + R_{pC} + R_g + R_a)} \quad (1.12)$$

onde R_m é a resistência intrínseca da membrana; R_{pC} é a resistência devida à polarização de concentração; R_g a resistência devida à formação da camada gel e R_a a resistência devida a fenômenos de adsorção.

Este modelo é usado apenas para a previsão dos fluxos de permeação, sendo, em geral, ignoradas as repercussões que a adsorção tem na seletividade da própria membrana (Cheryan 1998, Koh, Ashokkumar, e Kentish 2013, Daufin et al.1998).

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se subdividida em seis capítulos cujos conteúdos são:

Capítulo 1. Introdução do Trabalho

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Capítulo 3. Parte Experimental

Capítulo 4. Resultados e Discussão

Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas de trabalho futuro

Capítulo 6. Referências Bibliográficas

No *Capítulo 1* é introduzido o tema do trabalho, através de uma breve descrição da matéria-prima e da importância do seu tratamento. Este capítulo introduz também os processos de separação com membranas (PSM). A par disto, é feita uma introdução aos fenómenos que estão diretamente ligados ao desempenho dos PSM, nomeadamente a polarização de concentração dos solutos e a colmatação. Neste âmbito, é efetuado uma descrição dos modelos de transferência de massa na fase fluida adjacente à membrana.

No *Capítulo 2* apresentam-se os fundamentos teóricos e o enquadramento do tema abordado face ao estado atual dos conhecimentos. Neste capítulo procede-se à revisão da composição do soro de leite assim como da sua incorporação em bebidas. É também feita a revisão bibliográfica da aplicação da diafiltração.

No *Capítulo 3*, correspondente à Parte Experimental, é apresentada uma descrição do equipamento utilizado, dos procedimentos experimentais seguidos e dos métodos analíticos empregues.

No *Capítulo 4* são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Primeiramente são apresentados os resultados da caracterização da matéria-prima. Ainda no âmbito da caracterização, são apresentados os resultados da caracterização das membranas, nomeadamente a permeabilidade hidráulica, o *MWCO* e a rejeição a solutos de referência.

Apresentam-se ainda os resultados experimentais relativos aos ensaios de permeação por ultrafiltração e ultrafiltração em modo de diafiltração.

No *Capítulo 5* faz-se referência às conclusões decorrentes do estudo e, no seguimento destas, são expostas as perspectivas futuras para a continuação do desenvolvimento do tema.

O *Capítulo 6* apresenta a bibliografia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No contexto deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica relativamente à composição do soro de leite, assim como à sua utilização em bebidas de soro de leite. É apresentada a revisão de literatura relativamente à utilização dos PSM na indústria dos laticínios e nomeadamente na concentração de soro de leite com controlo do teor de lactose.

2.1 Soro de leite

2.1.1 Classificação do soro lácteo

Segundo Prazeres, Carvalho, e Rivas (2012), o soro lácteo é um líquido opaco de cor amarelo-esverdeado que resulta da precipitação e remoção da caseína do leite nos processos de fabricação de queijo. O sabor (ligeiramente doce ou ácido) e a sua constituição dependem do tipo de coagulação do leite e do processo de fabrico do queijo. Estes dois tipos de soro lácteo são definidos por referência ao seu pH final, o qual depende do modo de coagulação do leite.

Entende-se por soro ácido aquele que resulta da coagulação das caseínas devido a processos de fermentação microbiana da lactose do leite (acidificação biológica) ou através da adição de ácidos orgânicos ou minerais (acidificação química), até ao pH isoelectrico das caseínas. De outra forma, o soro doce resulta da coagulação da caseína por ação da quimosina ou de outras enzimas coagulantes da caseína (coagulação enzimática). (Castro-Rosas et al. 2012; Kosseva et al. 2009).

O soro ácido ($\text{pH} \leq 5,1$) é obtido a partir do fabrico de queijos do tipo *Cottage* e *Ricotta* enquanto que o soro doce ($\text{pH} \geq 5,6$) é obtido a partir do fabrico de queijos como o *Cheddar*, *Mozzarella* e *Edam* (Gallardo-Escamilla, Kelly, e Delahunty 2005).

As diferenças de acidez e de conteúdo mineral, entre os dois tipos de soro, são responsáveis pelas diferentes propriedades físico-químicas que o soro apresenta.

2.1.2 Composição do soro lácteo

Os principais componentes do lactossoro doce ou ácido, além da água, são: lactose (cerca de 70-72% do total de sólidos), proteínas de soro de leite (aproximadamente 8-10%) e sais minerais como o cálcio, o fósforo, o magnésio e o zinco (aproximadamente 12-15%).

As diferenças mais significativas entre os dois tipos de soro são relativas ao conteúdo mineral, à acidez e à composição da fração de proteína de soro de leite (Castro-Rosas et al. 2012; Kosseva et al. 2009).

Algumas características do soro são afetadas por fatores como a composição do leite, o tratamento a que o leite é submetido (p.ex., aquecimento, centrifugação, homogeneização), o tipo de queijo produzido, o processo de fabrico do queijo e o tratamento aplicado ao soro após estar separado do coalho (pasteurização, pré-concentração e remoção de partículas de caseína). Todos estes fatores influenciam significativamente as características funcionais dos diversos produtos obtidos a partir do lactossoro.

Na **Tabela 3** apresenta-se a composição típica dos soros doce e ácido.

Tabela 3 – Composição típica do soro de leite bovino doce e ácido (Božanić, Barukčić, e Lisak 2014)

Componente	Soro ácido	Soro doce
Sólidos totais (%m/m)	6,5	6,4
Água (%m/m)	93,5	93,7
Gordura (%m/m)	0,1	0,5
Proteínas (%m/m)	0,8	0,8
Lactose (%m/m)	4,9	4,9
Cinza (%m/m)	0,8	0,5
Ácido láctico (%m/m)	0,4	0,1

As características dos principais componentes do soro de leite são determinantes nos processos de separação e, por isso, serão estudadas com maior detalhe nos subcapítulos que se seguem.

2.1.2.1 Proteínas

As proteínas são formadas por combinações de aminoácidos em diversas proporções e cumprem funções estruturais, reguladoras, de defesa e de transporte nos fluidos biológicos.

As proteínas presentes no soro de leite têm funcionalidades diferentes no seu estado *in natura* comparativamente a quando sujeitas a tratamento físico-químico ou enzimático, devido às várias estruturas conformacionais que possuem e/ou adquirem (Antunes 2003).

Segundo o autor Antunes (2003), as características nutricionais e funcionais das proteínas do soro estão relacionadas com a sua estrutura e função biológica.

A quantidade de proteínas presentes no lactossoro equivale a cerca de 20% do total de proteínas encontradas no leite, sendo que esta percentagem pode variar em função da raça do gado, da ração fornecida e do país de origem.

As proteínas do soro de leite apresentam estrutura globular constituída por algumas pontes de dissulfureto, que conferem um certo grau de estabilidade estrutural. A fração proteica do soro é constituída por β -lactoglobulina (β -Lg), α -lactoalbumina (α -La), albumina do soro bovino (BSA), imunoglobulinas (Ig's), entre outras proteínas. Estas frações podem variar em tamanho, peso molecular e função, o que concede às proteínas do soro características especiais. De entre as proteínas constituintes da fração proteica, a β -lactoglobulina e a α -lactoalbumina são as que, por

norma, representam a maior concentração das proteínas totais do soro (aproximadamente 70% da fração proteica). Em termos quantitativos, a β -Lg está presente numa gama de 45 a 57% e a α -La com valores compreendidos entre 15 a 25% da fração proteica (Haraguchi, De Abreu, e De Paula 2006).

Apresenta-se na **Tabela 4** a composição das proteínas do soro de leite.

Tabela 4 – Composição das proteínas do soro de leite (Antunes 2003)

Proteínas do soro	% (m/m)
β -lactoglobulina (β -Lg)	0,29
α -lactoalbumina (α -La)	0,13
Caseína do soro	0,21
Albumina do soro bovino (BSA)	0,06
Imunoglobulinas (Ig's)	0,06
Lactoferrina	0,02

Estas macromoléculas do lactossoro têm, no seu conjunto, um perfil em aminoácidos próximo dos padrões de necessidades recomendados, de acordo com as exigências qualitativas e quantitativas estabelecidas pela FAO/WHO (*Food and Agriculture Organization e World Health Organization*).

À sua composição associa-se a sua boa digestibilidade, o que confere a estas proteínas um valor biológico elevado quando comparado com outras proteínas alimentares.

Além das propriedades nutricionais, as proteínas do soro do leite são conhecidas pela versatilidade das suas propriedades funcionais nos produtos alimentares, que contribuem para que estes obtenham uma determinada característica (Kilara e Vaghela 2004).

2.1.2.2 Lactose

A lactose é um hidrato de carbono característico do leite, constituído pelos monossacarídeos D-galactose e D-glicose.

Este dissacarídeo é o composto sólido presente em maior quantidade no soro, representando, em base seca, cerca de 70% do total de sólidos. Geralmente, quanto maior for o teor de sólidos do soro de leite maior é o rendimento em lactose (Harper 1992).

A lactose apresenta-se sob a forma de dois anómeros, α -lactose e β -lactose, resultantes da reação entre a α ou β -glicose com a β -galactose. No soro de leite existem, naturalmente, duas formas diferentes de lactose α -monohidratada e a lactose β , cujas proporções podem variar em função das condições de temperatura e pH (Holsinger 1988).

Este componente do soro de leite tem sido amplamente utilizado na indústria alimentar, em particular no fabrico de fórmulas infantis para aumentar o teor em lactose do leite. A par da indústria alimentar, a lactose é utilizada na indústria farmacêutica, nomeadamente na preparação de comprimidos, conferindo-lhes compressibilidade, fluidez e dureza (Audic, Chaufer, e Daufin 2003).

A lactose, na sua forma natural, pode também ser utilizada como um substrato para processos de fermentação, originando produtos como as bebidas lácteas fermentadas (Holsinger 1988).

Apesar de a lactose constituir uma fonte de energia, a sua aplicabilidade no fabrico de alguns alimentos, como os gelados e o leite condensado, pode ser condicionada devido à sua baixa solubilidade, cristalizando em concentrações elevadas (Audic, Chaufer, e Daufin 2003). Outra das limitações associadas a este hidrato de carbono é a intolerância manifestada por alguns indivíduos, embora, de um ponto de vista biológico, a lactose constituir, quer para os seres humanos quer para um conjunto numeroso de animais, a única fonte de galactose, a qual é um dos componentes dos tecidos nervosos (Fox e McSweeney 1998).

A lactose é, simultaneamente, o principal componente do soro e um dos principais responsáveis pelas elevadas cargas orgânicas presentes neste produto. Por este motivo, a sua recuperação torna-se fundamental e carece de estudos que a tornem viável.

2.1.2.3 Sais minerais e vitaminas

Os sais minerais que compõem o soro lácteo são o potássio, o sódio, o magnésio, o cálcio, os cloretos, o fósforo, entre outros elementos em quantidades vestigiais (Antunes 2003).

O soro é também portador da maioria das vitaminas presentes no leite como a vitamina B12, vitamina B6, riboflavina (vitamina B2), retinol (vitamina A), vitamina C e tiamina (vitamina B1) (Miller, Jarvis, e McBean 2007).

Neste subcapítulo, é particularmente importante referir que os sais minerais presentes no leite representam um papel determinante no processamento e armazenamento dos produtos derivados do leite, devido à influência que desempenham na conformação e estabilidade das proteínas do leite (Fox e McSweeney 1998).

A composição mineral dos soros ácido e doce apresenta diferenças significativas, ilustradas na **Tabela 5**.

Tabela 5 – Composição mineral dos soros ácido e doce (Antunes 2003)

Sais minerais	Soro ácido	Soro doce
Cinza (mg/kg)	7,333	5,252
Fósforo (mg/kg)	649	412
Cálcio (mg/kg)	1,251	466
Potássio (mg/kg)	1,485	1,455
Sódio (mg/kg)	528	505
Cloretos (como NaCl) (mg/kg)	2,208	2,195

2.1.3 Aplicações do soro de leite

Nas últimas décadas, o estudo da utilização do soro tem sido intensificado para que essa matéria-prima possa ser aplicada no desenvolvimento de novos produtos, como alternativa racional de aproveitamento de um resíduo.

Na indústria alimentar, o soro de leite pode ser utilizado na sua forma líquida, concentrado proteico, concentrado de lactose ou em pó. Aproximadamente 50% da produção mundial de soro de leite é tratada e adicionada em diversos produtos alimentares, dos quais 45% é usado na forma líquida, 30% na forma em pó de soro de leite, 15% como concentrado de lactose e 10% como concentrados proteicos (González Siso 1996).

2.1.3.1 Soro líquido

Das aplicações do soro de leite supracitadas, a utilização de soro na sua forma líquida é a mais problemática por este soro ter associado um elevado custo de transporte e ser suscetível de deterioração durante o seu armazenamento, devido aos seus componentes intrínsecos e à sua elevada percentagem em água (Miller, Jarvis, e McBean 2007).

O soro líquido pressupõe a sua rápida utilização e, por isso, o seu interesse é prioritário em unidades com produção de queijo que detenham o equipamento para separação dos componentes principais do soro gerado (p.ex., unidade de ultrafiltração), permitindo a reintrodução do soro nos seus próprios processos. Outras aplicações consistem na sua utilização como adubo para os campos ou como ração para animais.

2.1.3.2 Soro em pó e Concentrados de lactose

Relativamente ao soro em pó, este é obtido pela remoção de água do soro, permanecendo todos os outros constituintes nas mesmas proporções relativas presentes no soro original (Jelen 2009).

Esta forma de apresentar o soro apresenta algumas vantagens, tais como: o grande tempo de armazenamento, conservando a sua qualidade; a redução dos custos de transporte associados e a garantia de um aumento da qualidade de outros produtos, por permitir ser misturado e/ou modificado, servindo a propósitos específicos (Miller, Jarvis, e McBean 2007).

O soro em pó pode ser modificado / fracionado e, dependendo do processo a que este é submetido (p. ex., desmineralização), tem características diferentes do soro em pó que lhe deu origem.

A **Tabela 6** sumariza as características dos principais produtos resultantes do fracionamento do soro em pó.

Tabela 6 – Composição típica dos principais produtos derivados do soro em pó (Adaptado de Kilara e Vaghela 2004 e Bylund 1995)

Produto	Proteína (%)	Lactose (%)	Gordura (%)	Sais (%)	Humidade (%)
Soro em pó	10-15	63-75	1,0-1,5	8,2-8,8	3,5-8,0
Soro em pó com teor de lactose reduzido	18-24	52-58	1,0-4,0	11,0-22,0	3,0-4,0
Soro em pó desmineralizado	11-15	70-80	0,5-1,8	1,0-7,0	3,0-4,0

A utilização dos concentrados de lactose, obtidos a partir do permeado do soro resultante da UF, é outra alternativa que acrescenta valor ao soro lácteo. Este componente é utilizado por várias indústrias, em particular, as indústrias alimentar e farmacêutica. A **Tabela 7** resume algumas das aplicações da lactose, e respetiva função.

Tabela 7 – Algumas aplicações da lactose e respetiva função

Aplicações da lactose	Função	
Lacticínios	Leites aromatizados e leites concentrados	Redução da quantidade de açúcar adicionado, mantendo o sabor; diminuição do teor de aroma
	logurtes	Redução do tempo de fermentação
	Queijos	Menor tempo de fabricação e melhoria do rendimento
	Gelados	Substituição do leite pelo soro (vantagem económica)
Bebidas de fruta e instantâneas	Fins terapêuticos; menor sabor adocicado; acentua o aroma e melhora a dispersão	

2.1.3.3 Concentrados e isolados proteicos

Durante as últimas décadas, a procura do soro de leite começou a aumentar devido aos benefícios que as proteínas constituintes oferecem. No entanto, a concentração destas proteínas no soro líquido é reduzida pelo que se introduziram etapas de concentração, para que as suas propriedades funcionais fossem realçadas. Atualmente, a maior parte do soro é processado por processos de separação com membranas obtendo-se anualmente 5×10^8 kg de concentrados proteicos de soro, a nível mundial (McIntosh et al. 1998).

Os concentrados proteicos de soro de leite (CPS) são obtidos pela remoção de constituintes não proteicos do soro de tal modo que o produto final seco contenha, pelo menos, 25% de proteína. Em

geral, os CPS apresentam conteúdo proteico variável, entre 25 a 89% (proteína/extrato seco) e contêm alguma lactose, gordura e sais minerais

Os CPS são amplamente usados como ingrediente funcional para realçar as características de coagulação, geleificação e emulsificação dos produtos.

Os concentrados proteicos de pureza mais elevada (entre 90 a 95%) designam-se por isolados proteicos de soro (IPS) (Kilara e Vaghela 2004). Os IPS contêm gordura e lactose em quantidades muito pequenas, sendo muitas vezes isentos desses dois componentes.

Tanto os CPS como os IPS podem ser classificados com base na sua composição, embora sejam geralmente agrupados de acordo com o seu conteúdo de proteína (em base seca), como se apresenta na **Tabela 8**.

Tabela 8 – Composição típica de concentrados e isolado proteicos (Adaptado de Kilara e Vaghela 2004 e Bylund 1995)

Produto	Proteína (%)	Lactose (%)	Gordura (%)	Sais (%)	Humidade (%)
CPS 35	34-36	46-52	3,0-4,5	6,5-8,0	3,0-4,5
CPS 50	50-52	33-37	5,0-6,0	7,5-8,5	3,5-4,5
CPS 65	63-65	20-23	5,0-6,0	3,0-7,0	3,5-4,5
CPS 80	80-82	4-8	4,0-4,8	3,0-4,0	3,5-4,5
IPS	>90	0,5-1,0	0,5-1,0	2,0-3,0	3,5-4,5

(%) Percentual mássico expresso em base seca

As propriedades funcionais dos concentrados podem ser adaptadas para se adequarem a diferentes aplicações, tornando os CPS mais atraentes como ingredientes proteicos. A **Tabela 9** estabelece a relação entre os alimentos e as propriedades funcionais que os CPS lhes podem conferir, em função do seu grau de pureza.

Tabela 9 – Relação entre as propriedades funcionais dos concentrados proteicos e o seu potencial de utilização (Adaptado de de Wit 1998 e Mangino 1992)

Propriedade funcional	Sector alimentar	(%) de proteína nos CPS
Viscosidade	Sobremesas	CPS 35
Solubilidade	Bebidas	CPS 35
Emulsificação	Café; sopas; alimentos infantis	CPS 85
Formação de espumas	Confeitaria	CPS 35
Formação de géis	Produtos lácteos	CPS 65
Elasticidade	Panificação	CPS 65
Coesão e adesão	Produtos em pasta	CPS 85
Absorção de água e gordura	Produtos de carne	CPS 85

(%) Percentual mássico de proteína, expresso em base seca

Em virtude dos benefícios já supracitados, os concentrados proteicos de soro adquirem um valor comercial entre 3 a 10 vezes superior ao do soro em pó, por conferirem ao produto maior especificidade a nível funcional e pelo seu excelente valor nutritivo (Mangino 1992).

2.2 Bebidas de soro de leite

A utilização do soro de leite através da sua incorporação em bebidas é uma das alternativas viáveis para o reaproveitamento deste subproduto, sendo o seu interesse comercial crescente nas últimas décadas. Este interesse deve-se à simplicidade do processo de produção e às excelentes propriedades funcionais dos componentes do soro de leite, que ampliam a sua utilização. As propriedades funcionais das proteínas de soro de leite conferem um valor biológico elevado a estas macromoléculas. A estas propriedades funcionais associam-se algumas vantagens tecnológicas relativas à utilização de proteínas de soro de leite em bebidas, tais como: a sua elevada solubilidade numa vasta gama de pH (3-8); o seu sabor suave, que não altera o sabor original da bebida; e a sua capacidade emulsificante (Antunes 2003).

As principais bebidas comerciais que contêm soro de leite são os sumos de fruta (p.ex., sumos naturais); as bebidas alcoólicas (p.ex., cervejas, vinhos e licores); as bebidas gaseificadas (p.ex., refrigerante de sumo de fruta) e as bebidas lácteas fermentadas (p.ex., iogurtes) e não fermentadas (p.ex., leite aromatizado). De entre estas alternativas, a adição de soro de leite em bebidas alcoólicas é a alternativa menos aceite pelo consumidor. Em contrapartida, a incorporação de soro de leite em sumos de fruta é a mais apelativa pois permite melhorar a composição nutricional destes produtos, sem alterar significativamente a sua aparência ou sabor.

A fabricação de bebidas de fruta que têm, entre outros componentes, soro de leite previamente processado, tem emergido nas últimas décadas, devido à sua boa aceitação sensorial e às suas qualidades nutritivas.

Alguns dos problemas associados à fabricação deste produto estão relacionados com a solubilidade das proteínas do soro, a turbidez e a interferência de alguns componentes adicionados à bebida na qualidade do produto final (p.ex., a inclusão de vitaminas para promover o apelo ao consumo).

A solubilidade das proteínas do soro de leite é influenciada principalmente pelo pH e, por isso, o ajuste do pH do produto final deve ser controlado. Para minimizar a precipitação das PSL é necessário garantir que o valor de pH seja inferior a 4,5, que corresponde ao ponto isoelétrico (pI) da α -lactoalbumina. A um valor de pH muito baixo do valor do pI as proteínas do soro de leite são altamente solúveis, sendo que à medida que o pH se aproxima do pI é mais provável ocorrer desnaturação das PSL.

Os sabores cítricos são preferenciais na elaboração destas bebidas dado que o soro de leite, em particular o soro ácido, é harmonizável com frutas como a laranja. Neste caso, a gama de pH que potencia o aroma da bebida situa-se entre 3,6 e 3,8 (Jelen 1992).

A **Tabela 10** apresenta a composição nutricional de alguns sumos de fruta à base de soro de leite. O produto A é composto por soro de leite e 10% de sumo de maçã e limão. O produto B é composto por soro de leite e 25% de sumo de frutas variadas (laranja, ananás, maçã). O produto C é composto por soro de leite e 15% de sumo de manga.

Tabela 10 – Composição nutricional dos sumos de fruta à base de soro de leite (adaptado de Jelen 1992)

	Composição		
	Proteína (g/100g)	Hidratos de carbono (g/100g)	Minerais (g/100g)
Produto A	0,33	7,3	0,13
Produto B	0,95	13,5	n.a
Produto C	0,70	8,5	0,50

n.a - Informação não disponível

Uma característica típica destes produtos é o seu baixo teor em proteína quando comparado com o teor de hidratos de carbono. Este elevado teor de hidratos de carbono é resultado da presença de lactose no soro de leite. A intolerância manifestada por alguns indivíduos à lactose pode comprometer a viabilidade deste tipo de produtos, que apresenta elevado teor deste hidrato de carbono.

Para além dos sumos de fruta que contêm soro de leite, existem outras bebidas de soro que estão disponíveis comercialmente, como os produtos lácteos, as bebidas gaseificadas, entre outros. Como resultado da diversificação dos produtos lácteos, os leites aromatizados (i.e., bebidas lácteas não fermentadas) são um segmento de destaque. Um exemplo deste tipo de produtos é o leite achocolatado, que é uma mistura de soro de leite (aproximadamente 70%), leite (aproximadamente 20%), açúcar e cacau. A sua composição nutricional média é de 2,1 g/100g de proteína, 1,0 g/100g de gordura e 13,1 g/100g de sólidos totais.

As bebidas gaseificadas que contêm 1/3 de soro de leite apresentam a composição nutricional típica de 0,1 g/100g de proteína face a 9,3 g/100g de hidratos de carbono, dos quais, 1,0 g/100g são lactose (Jelen 1992). No entanto, Holsinger (1978) estudou a fortificação de bebidas gaseificadas com 1% de concentrados proteicos de soro (i.e., bebidas gaseificadas que não são à base de soro de leite), sendo o CPS composto por 81,4% de proteína e 20% de lactose, permitindo manter a cor e o sabor da bebida, durante 203 dias de armazenamento à temperatura ambiente.

Atualmente, as proteínas do soro de leite têm uma forte posição no mercado de nutrição desportiva, uma vez que as bebidas proteicas compõem uma parcela considerável e crescente no mercado de alimentos funcionais. Este tipo de bebidas devem não só fornecer uma fonte pura de proteínas como possuir uma quantidade mínima de gordura e lactose. Neste âmbito, os CPS com elevado conteúdo proteico (i.e., CPS 80%) e os IPS são preferenciais na produção deste tipo de bebidas (Cribb 2005).

De uma forma geral, as bebidas adequadas para desportistas devem conter uma concentração entre e 6-8 g/100 g de hidratos de carbono e pelo menos 2 g/100g de proteína.

2.3 Aplicação dos PSM na indústria dos lacticínios

Industrialmente, o soro pode ser processado por diversas técnicas, nomeadamente: filtração; centrifugação; evaporação; secagem; processos de separação com membranas, entre outros (Mizubuti 1994).

A separação com membranas é uma escolha adequada na indústria dos lacticínios, nomeadamente no fracionamento do leite e/ou soro, permitindo extrair componentes com atividades biológicas, funcionais e nutricionais de interesse. Neste contexto, entre os processos de separação com membranas, a ultrafiltração é um processo de separação privilegiado para separar a fração proteica do soro de leite, que fica retida pelas membranas de UF, da fração rica em lactose, que é permeada através das membranas constituindo assim o permeado (Yee, Wiley, e Bao 2007).

Algumas das aplicações dos PSM na indústria dos lacticínios estão relacionadas com a produção de concentrados e isolados proteicos de soro de leite; a concentração e desmineralização de soro para redução de custos energéticos; a padronização de proteína do leite destinado à produção de queijos com a finalidade do aumento do rendimento, entre outros. Cada processo de separação permite obter propósitos diferentes, que se encontram sucintamente descritos na **Tabela 11**.

Tabela 11 – Aplicações das técnicas de separação na indústria dos lacticínios (Bylund 1995)

Osmose Inversa (OI)	Nanofiltração (NF)	Ultrafiltração (UF)	Microfiltração (MF)
<ul style="list-style-type: none"> Concentração de soluções por eliminação de água (p.ex., desidratação do soro de leite); 	<ul style="list-style-type: none"> Concentração dos componentes orgânicos por desmineralização parcial (p. ex., dessalinização do soro de leite) 	<ul style="list-style-type: none"> Concentração de moléculas e macromoléculas (p. ex., concentração das proteínas no leite e no soro); Padronização do teor de proteínas, gorduras e sólidos totais 	<ul style="list-style-type: none"> Separação de macromoléculas e redução de microrganismos (p. ex., fracionamento de proteínas; redução do teor de gordura do soro de leite)

Com a percepção de que a separação do soro de leite nas suas frações permitia a utilização óptima deste subproduto, o estudo das tecnologias com membranas ampliou-se, sendo destacado nesta subsecção os processos de ultrafiltração e osmose inversa.

2.3.1 Ultrafiltração

A ultrafiltração é a técnica que, sobretudo à escala industrial, apresenta melhor desempenho na separação/concentração de proteínas.

A ultrafiltração é um processo de membranas conduzido por pressão no qual os solutos macromoleculares de uma solução ou as partículas coloidais de uma suspensão são separados de um solvente, normalmente água. Para que ocorra essa separação, as membranas de ultrafiltração têm de possuir diferentes permeabilidades aos vários componentes de uma solução ou suspensão. Os mecanismos de transporte associados a este tipo de processo são a exclusão molecular e a difusão, sendo fortemente influenciados pela natureza da corrente de alimentação. No caso de esta corrente conter material coloidal ou com propensão para a absorção à membrana ocorrem fenómenos de polarização de concentração e colmatção, que alteram os mecanismos de transporte associados à UF, sendo por isso necessário a compreensão de interações proteína-membrana (Mulder 1996).

Particularmente, a ultrafiltração do soro de leite é limitada principalmente pela polarização de concentração e colmatção de membranas (Cheryan 2007). Neste caso, estes fenómenos ocorrem devido à acumulação, na superfície e estrutura interna da membrana, de substâncias macromoleculares ou partículas coloidais, tais como: proteínas, gorduras, sais minerais (cálcio e fosfato) e microrganismos.

Comercialmente, a UF tem múltiplas aplicações na indústria dos laticínios, nomeadamente na concentração do lactosoro até 20% de sólidos ou para a remoção seletiva da lactose e sais (Fellows 2000); para pré-concentrar o permeado rico em lactose, obtido a partir da produção de concentrados proteicos de soro de leite, para produção de lactose (Ramchandran e Vasiljevic 2013); entre outros.

Embora a ultrafiltração esteja tradicionalmente associada à separação/concentração de proteínas e biomacromoléculas na indústria alimentar e farmacêutica, atualmente a sua aplicabilidade é transversal a vários sectores industriais, como por exemplo na produção de água para consumo humano e no tratamento e recuperação de águas residuais industriais.

2.3.2 Osmose inversa

A osmose inversa é o processo preferencial para a separação de sais e moléculas orgânicas com massa molecular mais baixa (solutos que passam livremente através de membranas de UF, por exemplo) e pressão osmótica elevada presentes nas correntes líquidas, sem modificar a sua forma molecular (Ho e Sirkar 1992).

O transporte preferencial deve-se a mecanismos de solução/difusão. As membranas utilizadas neste processo têm uma camada ativa muito densa e, por isso, as pressões de operação têm de ser bastante mais elevadas do que as utilizadas na MF e UF (Mulder 1996). A pressão de operação

deste processo depende da pressão osmótica da alimentação. Quando se aplica, na solução mais concentrada uma pressão superior à pressão osmótica, o potencial químico do solvente na solução concentrada será maior do que o potencial químico do solvente puro ou do solvente na solução mais diluída. Neste caso, o solvente desloca-se da solução mais concentrada para a solução mais diluída, denominando-se este mecanismo por osmose inversa (Lonsdale 1986).

Esta é uma opção viável para dessalinização, desmineralização da água e desalcoholização de bebidas, por exemplo. A par das opções citadas, os processos de OI também encontram aplicação na indústria dos laticínios, nomeadamente na remoção da água do soro de leite; na pré-concentração do soro de leite, da lactose e de proteínas do soro; no tratamento de efluentes da indústria dos laticínios (Ramchandran e Vasiljevic 2013).

A **Figura 9** representa esquematicamente o padrão do fluxo nos vários processos de separação utilizados na indústria dos laticínios, assim como algumas características a que lhes estão associadas.

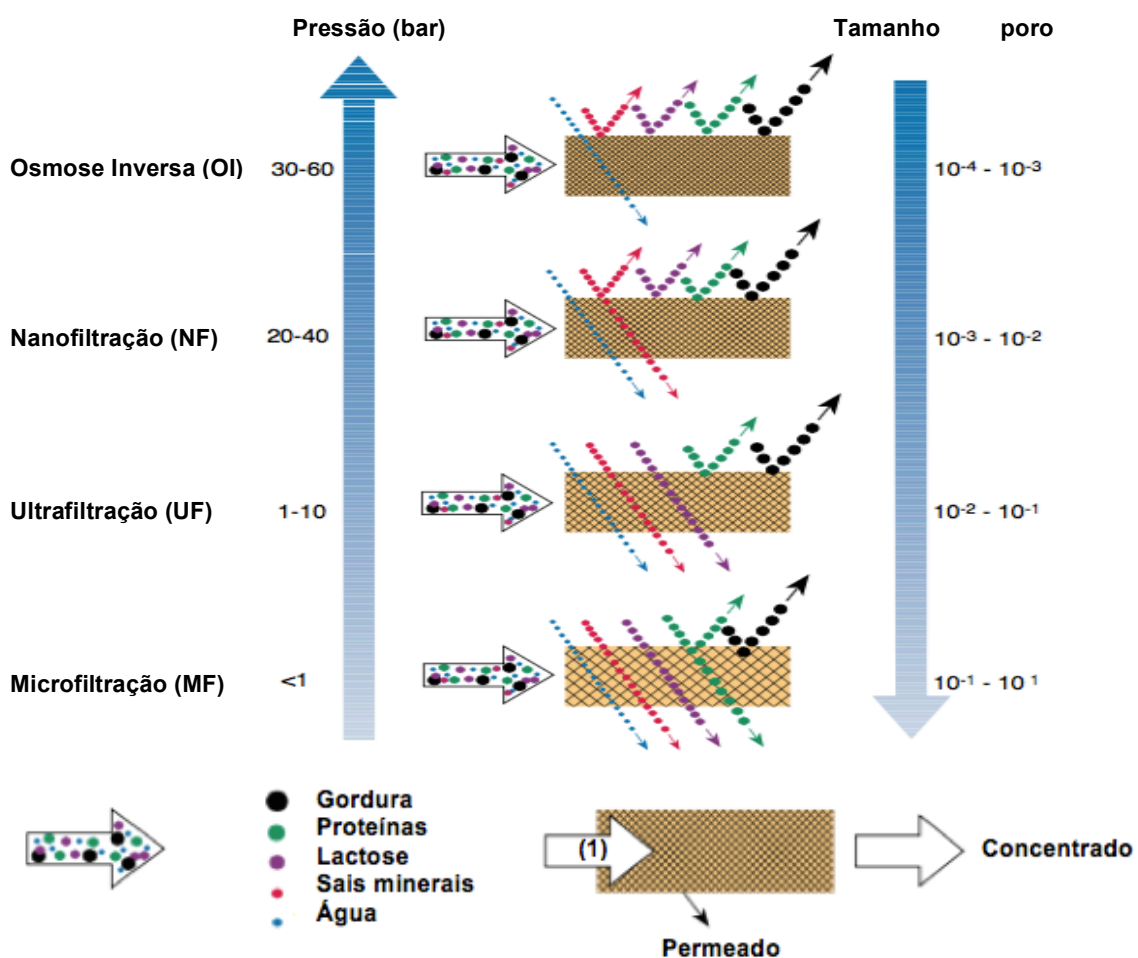


Figura 9 – Representação esquemática dos PSM na indústria dos laticínios. (1) Alimentação (Adaptado de Bylund 1995)

2.4 Diafiltração

Nas aplicações industriais, os processos de separação com membranas, tais como a MF, NF, UF e OI, podem ser conduzidos no modo de operação designado por diafiltração. Esta técnica promove a remoção de contaminantes de menor massa molar, a partir das soluções que os contêm, através da adição de um solvente puro (p.ex., água) (Yee, Wiley, e Bao 2007).

O principal fator que limita os processos de separação com membranas é o declínio do fluxo de permeação com o tempo (Mulder 1996). Este feito ocorre, essencialmente, devido à concentração de soluto sobre a membrana, fenómeno comumente designado por polarização de concentração, e às incrustações (*fouling*). Ao operar em modo de DF, além da minimização destes fatores que afetam os processos de separação, ocorre uma redução significativa do custo e do tempo de vida útil associado às membranas (Lewis 1996b).

2.4.1 Modos de operação

Os dois modos principais de operação da diafiltração são: a diafiltração em modo contínuo e a diafiltração em modo descontínuo (**Figura 10**). Na DF em modo contínuo, as correntes de concentrado e permeado são continuamente recolhidas enquanto ocorre adição de um solvente puro (p.ex., água pura). Na DF em modo descontínuo, ou também designada por diafiltração *batch*, o permeado é recolhido enquanto o concentrado é reciclado de volta ao tanque de alimentação. A remoção dos contaminantes de menor peso molecular é efetuada através da adição de uma solução tampão ou água pura no tanque de alimentação, existindo várias estratégias possíveis de adição de água (Kovacs e Czermak 2013).

Pode-se assim inferir que a DF em modo descontínuo é um processo dinâmico, onde a composição da alimentação é função do tempo, enquanto a DF em modo contínuo é um processo em estado estacionário, onde a composição da corrente do concentrado é constante.

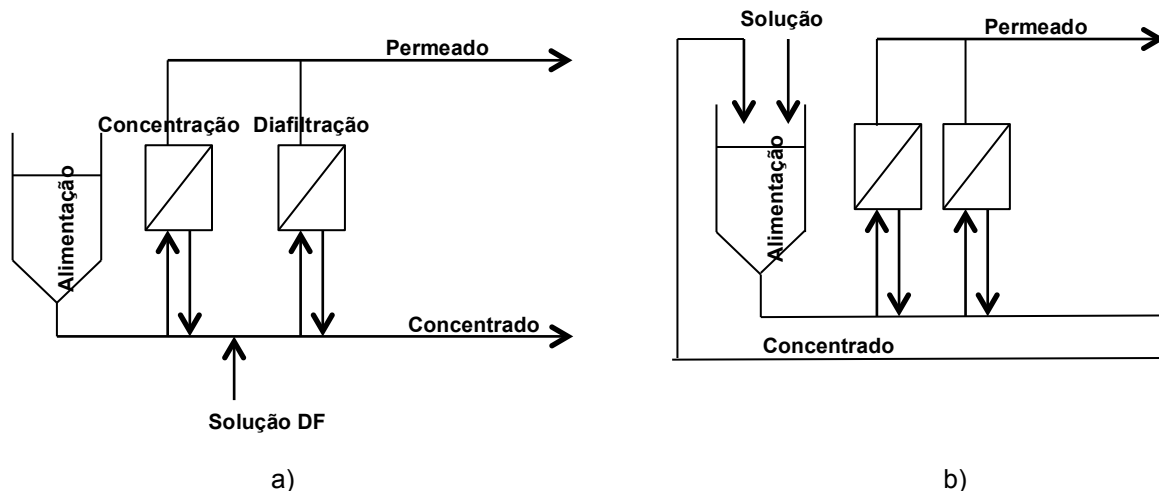


Figura 10 – Representação esquemática da diafiltração em contínuo (a) e em descontínuo (b) (Adaptado de MILLIPORE[©])

A operação em descontínuo é a configuração mais simples e que requer a menor área de membrana para atingir uma dada separação por unidade de tempo. De outra forma, a operação em contínuo é usual em sistemas com grandes capacidades de produção e requerem uma área de membrana elevada. Neste contexto, a operação em modo *batch* é mais eficiente pois a elevada área de membrana associada à operação em contínuo provoca uma acentuada variação longitudinal da velocidade média de circulação e da concentração de soluto.

2.4.2 Diafiltração em modo descontínuo

Por neste trabalho se estudarem processos que funcionam em descontínuo, esta subsecção fará uma abordagem sobre a estratégia de adição da solução de diafiltração neste modo de operação.

Existem várias formas de adicionar a solução de diafiltração (normalmente água pura) ao tanque de alimentação. A escolha da estratégia de adição adequada é um aspeto crítico na operação em modo descontínuo, pois afeta tanto o tempo do processo como o consumo de água pura.

As estratégias de adição mais comuns são explicadas de seguida na **Tabela 12**:

Tabela 12 – Estratégias de adição de água (adaptado de Kovacs e Czermak 2013)

Estratégia	Conceito
Diluição a volume constante (CVD)	O diavolume é adicionado continuamente ao tanque de alimentação, a uma taxa igual à taxa à qual o permeado é removido
DF tradicional (TD)	Emprega uma etapa de diluição a volume constante (CVD) que é precedida e/ou seguida de uma etapa concentração
Diluição a volume variável (VVD)	O diavolume é adicionado continuamente ao tanque de alimentação a uma taxa inferior à taxa à qual o permeado é removido
Pré-concentração e DF a volume variável (CVVD)	Consiste em duas etapas consecutivas: concentração do soluto até um valor intermediário seguida de uma etapa de diluição a volume variável (VVD)
DF com diluição sequencial (SDD)	Ocorre uma etapa de diluição da solução seguida de uma etapa de concentração. Estas etapas de diluição-concentração são repetidas até se obter a concentração desejada de um determinado soluto. A taxa de adição do diavolume é independente da taxa à qual o permeado é recolhido
DF com volume dinâmico (DVD)	O volume de água a adicionar é alterado ao longo do processo de modo a que optimize, simultaneamente, o consumo de água, o rendimento do produto e os custos de energia associados

2.5 Enquadramento e objetivos da dissertação

A realização desta dissertação visa contribuir para a melhoria do conhecimento atual sobre a aplicabilidade do soro de leite, explorando a capacidade de utilização do mesmo para produção de concentrados proteicos com controlo do teor de lactose.

A revisão bibliográfica realizada apresenta na **Tabela 8** concentrados proteicos com uma larga gama de composições em proteína e lactose. A sua versatilidade em termos de propriedades funcionais e de adaptabilidade a diferentes aplicações (**Tabela 9**) contrasta com a escassa informação de aplicabilidade em bebidas de soro de leite (subcapítulo 2.2).

O objetivo principal deste trabalho é propor uma alternativa de aplicabilidade de concentrados de soro de leite em bebidas. Estes concentrados proteicos, que têm a particularidade de serem provenientes de uma unidade industrial de osmose inversa, com teores elevados de lactose, são objeto de ultrafiltração em modo de diafiltração para redução do teor de lactose e sais.

O alcance deste objetivo pressupõe os seguintes objetivos parciais:

1. A caracterização de uma membrana de ultrafiltração através de parâmetros quantitativos, designadamente a permeabilidade hidráulica, o limite de exclusão molecular e a rejeição a solutos de referência, como a lactose e os sais;
2. O estudo da influência das condições operatórias, nomeadamente a pressão transmembranar, nos fluxos de permeação, em modo de recirculação total;
3. A caracterização do soro de leite concentrado por osmose inversa;
4. A otimização do processo de ultrafiltração em modo de diafiltração em termos de produtividade e de redução do teor de lactose e sais nos concentrados. Isto significa correlacionar o volume e a frequência de adição de água com a maximização dos fluxos de permeação e a minimização dos teores de lactose e sais nos concentrados obtidos.

O alcance deste objetivo permite a incorporação das duas correntes de osmose inversa na operação de ultrafiltração/diafiltração com vista à obtenção de um processo limpo de valorização de soro de leite.

3 PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental desenvolvido nesta dissertação decorreu, simultaneamente, no campus Alameda do Instituto Superior Técnico e no INIAV, Polo do Lumiar, no campus do IAPMEI.

Neste capítulo são apresentadas as diversas etapas envolvidas neste estudo, tais como: a composição físico-química do soro de leite pré-concentrado por osmose inversa proveniente da empresa Queijo Saloio, S.A.; a realização de ensaios de ultrafiltração com soluções de referência com o objetivo de caracterização da membrana; a ultrafiltração e a diafiltração do soro pré-concentrado por osmose inversa e a caracterização físico-química dos permeados e concentrados obtidos.

3.1 Material

3.1.1 Soro de Leite

O soro de leite pré-concentrado por osmose inversa, em estudo neste trabalho, foi gentilmente cedido pela Queijo Saloio (Ponte de Rol, Torres Vedras, Portugal). Esta matéria-prima é proveniente do fabrico de queijos a partir de mistura de leites de cabra, vaca e ovelha.

Ao lactossoro, a ser utilizado posteriormente nos ensaios de ultrafiltração, foi adicionada uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio, conhecida comercialmente como água oxigenada, para conservação do mesmo, conforme o procedimento adotado de Campbell et al. (2012).

Posteriormente, a matéria-prima foi refrigerada a 4 °C, em câmara de refrigeração.

3.1.2 Membranas

Os ensaios de ultrafiltração foram realizados com membranas planas, comercializadas pela firma *Alfa-Laval*, designadas por GR95PP. Na **Tabela 13** estão indicadas algumas características e condições operatórias destas membranas, definidas pelo fabricante.

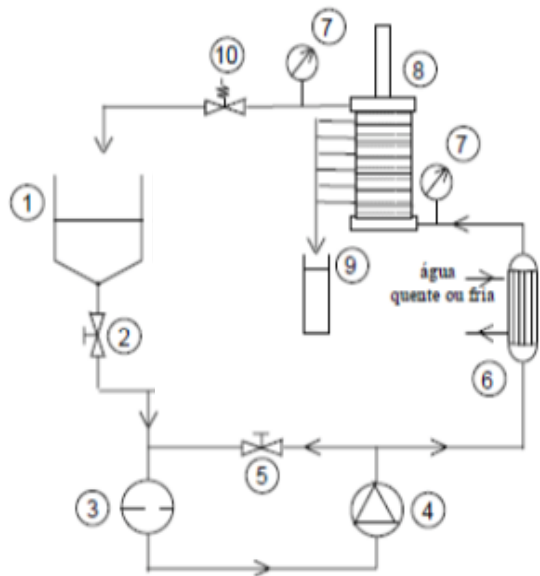
Tabela 13 – Características e condições operatórias da membrana de UF

Referência da membrana	Material	MWCO (Da)	Fabricante	Condições operatórias		
				pH	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
GR95PP	<i>Polyethersulphone</i>	2000	<i>Alfa-Laval</i>	1 – 13	1 – 10	0 - 75

3.2 Instalação de permeação

Para efetuar os ensaios de permeação recorreu-se à instalação piloto *Lab-Unit M20*, fornecida pela DSS, que tem uma área superficial de membrana que varia entre 0,036 e 0,72 m².

Devido à sua grande versatilidade, esta instalação permite efetuar ensaios de MF, UF, NF e OI, que operam a gamas de pressões distintas e, por isso, são fornecidos dois conjuntos de manómetros com sensibilidade adequada para trabalhar a baixas pressões (MF e UF) e a pressões elevadas (NF e OI).



Figuras 11 e 12 – Representação esquemática da instalação *Lab-Unit M20*

Legenda: 1- Tanque de alimentação; 2- Válvula reguladora de caudal; 3- Filtro de segurança da bomba; 4- Bomba de alta pressão; 5- Válvula de *by-pass*; 6- Permutador de calor; 7- Manómetro; 8- Módulo de pratos planos; 9- Recolha de permeado; 10- Válvula reguladora de pressão.

O sistema onde as membranas se inserem, isto é, o módulo de membranas, apresenta uma geometria de pratos planos (*plate and frame*), em que as membranas se agrupam aos pares, assentando cada uma delas na parte superior e inferior de um mesmo prato coletor de permeado. Cada prato coletor é separado por espaçadores, que funcionam como câmaras de alimentação, de 0,50 mm de altura. Estes espaçadores estão divididos em 30 canais de forma a proporcionar um escoamento uniforme e, conseqüentemente, favorecem a transferência de massa na camada adjacente à membrana. Ressalva-se que a membrana tem sempre a camada porosa assente no prato coletor e a camada ativa virada na direção do espaçador. Entre cada membrana e o prato coletor foi adicionado papel de filtro de modo a proteger a mesma.

Esta instalação possui um sistema hidráulico que permite comprimir o módulo de pratos planos, tornando-os estanques. O esquema destas secções é apresentado na **Figura 13**.

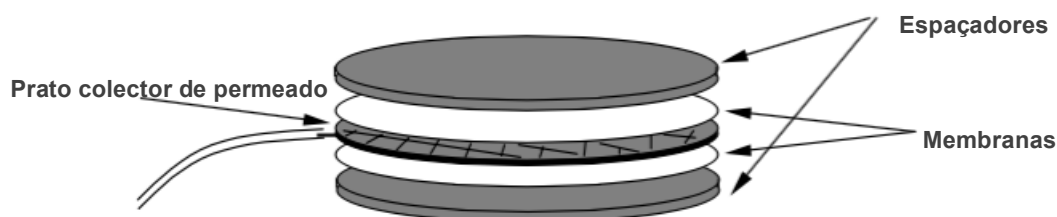


Figura 13 – Representação esquemática da unidade básica do módulo de membranas da instalação *Lab-Unit M20*

3.3 Procedimento experimental

3.3.1 Procedimento e condições operatórias

As membranas, previamente submetidas a uma imersão em água para remover os vestígios de aditivos usados durante o seu fabrico, foram montadas no módulo e comprimidas, de acordo com as especificações indicadas no Manual do Fabricante. Posteriormente, foram lavadas com água desionizada de qualidade adequada, funcionando a instalação em modo de recirculação total (isto é, o permeado e o concentrado são devolvidos ao tanque de alimentação), durante uma hora, a baixas pressões, velocidade máxima de circulação e a uma temperatura compreendida entre 30 e 55 °C. Efetuou-se ainda uma nova lavagem com uma solução de hidróxido de sódio, com um intervalo de pH compreendido entre 8,5 e 10,5. Por último, de modo a garantir que o pH da corrente de permeado é igual ao da corrente de concentrado, repetiu-se o ciclo de lavagem das membranas com água desionizada.

Em seguida à lavagem, e antes de se proceder à caracterização da membrana, realizou-se a compactação das membranas. A compactação é executada através da imposição de uma pressão maior do que a pressão de operação, de modo a minimizar possíveis alterações da estrutura das membranas durante os ensaios, devido à pressão, e que se possam refletir no decréscimo do fluxo de permeado nos ensaios posteriores. Esta etapa consiste em permear água desionizada, em modo de recirculação total, num período de três horas, a uma pressão 20% superior à pressão de operação máxima a utilizar nos ensaios posteriores.

O procedimento geral de utilização da instalação *Lab-Unit M20* obedece às seguintes etapas: arranque da instalação; estabilização das condições operatórias; período de recolha das amostras e paragem da instalação, que são sucintamente abordadas de seguida.

Antes de proceder ao arranque da instalação, deve-se garantir que tanto o tubo de recolha de permeado como o tubo relativo à alimentação se encontram desbloqueados e devidamente colocados (i.e., em modo de recirculação total). É também necessário assegurar que tanto a água de refrigeração da bomba como as válvulas reguladora de caudal (5) da **Figura 11**), reguladora de

pressão ((10) da **Figura 11**) e válvula do tanque de alimentação ((2) da **Figura 11**) em uso estão totalmente abertas.

No arranque da instalação, a válvula reguladora de pressão é parcialmente fechada, com três voltas completas, para evitar a ocorrência de danos estruturais na membrana. Posteriormente, coloca-se a bomba em funcionamento e ajusta-se o caudal de circulação, fechando, lenta e gradualmente, a válvula reguladora de caudal. Deve notar-se que, no caso de esta válvula estar completamente fechada opera-se com o caudal máximo de operação. A pressão do sistema deve ser ajustada, através da válvula reguladora de pressão, até atingir o valor de pressão requerido. Por fim, liga-se a água de refrigeração do permutador de calor ((6) da **Figura 11**), de modo a que a temperatura da alimentação não exceda os 25 °C.

No período de estabilização das condições operatórias o permeado é recirculado para o tanque de alimentação durante, pelo menos, 30 minutos para que as condições operatórias, tais como o caudal de circulação da alimentação, pressão, temperatura e as concentrações das correntes de alimentação e de permeado, sejam estabilizadas.

Após estabilização, procede-se o período de recolha das amostras onde o permeado é recolhido para um frasco de amostra devidamente etiquetado e previamente pesado, cronometrando o tempo de permeação e registando a temperatura. No final do período de recolha, pesa-se cada frasco de amostra que contém o permeado. Estes registos permitem determinar o fluxo de permeação, através da **Equação (3.1)**.

$$J_P = \frac{(P_f - P_i)}{t \cdot A_m} \quad (3.1)$$

Onde J_P é o fluxo de permeação; P_i e P_f são os pesos do frasco de amostra no início e no fim da contagem do tempo, respetivamente; t é o tempo de recolha do permeado e A_m é a área superficial de membrana.

Nesta etapa, adverte-se para o facto do volume de permeado recolhido ser função do volume mínimo necessário para efetuar as análises pretendidas e do volume máximo que possa ser retirado sem que ocorram variações significativas da concentração da solução de alimentação.

O processo de ultrafiltração envolveu a realização de ensaios tanto em modo de recirculação total, em que o concentrado e o permeado são recirculados para o tanque de alimentação, como em modo de concentração, em que o permeado é continuamente recolhido, o que permite a concentração da solução da alimentação. Relativamente a este último modo de operação, observa-se um decréscimo de volume de alimentação com o tempo, aquando da recolha do permeado.

Após a operação é realizado um ciclo de lavagem e limpeza, com a instalação em funcionamento, de acordo com procedimento adequado, que será posteriormente abordado no subcapítulo 3.3.2.

Por fim, realça-se que entre a recolha das amostras e a análise das mesmas, estas foram conservadas no frigorífico, a 4 °C, sendo posteriormente analisadas à temperatura ambiente (20 a 25 °C).

A última etapa do procedimento geral diz respeito à paragem da instalação. Nesta fase, é necessário reduzir, gradualmente, a pressão do sistema e o caudal de circulação, para proteção da morfologia das membranas, abrindo as válvulas reguladora de pressão e reguladora de caudal, respetivamente. Desliga-se então o motor da bomba e a água de refrigeração.

3.3.2 Lavagem e desinfeção das membranas

O procedimento de lavagem e desinfeção das membranas permite restituir as características do fluxo de permeação (pelo menos 90% do fluxo inicial de permeação) e de retenção da membrana, assim como prevenir o desenvolvimento de microrganismos no sistema. Estas etapas foram realizadas respeitando os limites de pressão, temperatura, pH e concentrações indicados pelo fabricante, para o tipo de membranas utilizado.

A lavagem é efetuada em modo de recirculação total com água desionizada de qualidade adequada (i.e., com condutividade inferior a 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a aproximadamente 40 °C e durante, pelo menos, duas horas.

Caso este método de lavagem não se revele eficaz, ou seja, se não se verificar a recuperação da permeabilidade hidráulica inicial após oito horas de lavagem com água desionizada, recorre-se ao uso de detergentes. Estes agentes químicos devem ser compatíveis com o material de que é feita a membrana e devem ser escolhidos de acordo com as substâncias que compõem a alimentação. A concentração do reagente e o tempo de limpeza são dois parâmetros importantes face à resistência química da membrana. Os limites das condições normais de operação (pressão, temperatura e fluxo) não devem ser excedidos durante a operação de limpeza, a fim de evitar danos irreversíveis na membrana. Assim sendo, aplicou-se uma solução de Ultrasil 10, 0,1% durante 15 minutos e a 40 °C (**Anexo A.3**).

3.3.3 Caracterização das membranas

O método utilizado para a caracterização das membranas em estudo está relacionado com os parâmetros de permeação da membrana, uma vez que este método é simples e não pressupõe a utilização de equipamentos sofisticados.

A caracterização das membranas envolveu a determinação da permeabilidade hidráulica à água pura, do limite de exclusão molecular (*MWCO*) e das taxas de rejeição a solutos de referência, sendo esses parâmetros descritivos da morfologia e eficiência das membranas.

Enfatiza-se, no entanto, que a caracterização da membrana foi efetuada com conhecimento prévio da informação disponibilizada pelo fabricante (*AlfaLaval*).

3.3.3.1 Permeabilidade hidráulica à água pura

O parâmetro mais simples de caracterização de uma membrana é o coeficiente de permeabilidade hidráulica, L_p , que revela a sua capacidade de permeação à água pura. Este coeficiente de caracterização da membrana equivale ao declive da reta que descreve a variação linear dos fluxos de

permeação de água pura em função da pressão transmembranar aplicada, com ordenada na origem nula. Por outra forma, pode-se inferir que este coeficiente de permeabilidade hidráulica corresponde à variação de volume de permeado (neste caso, água pura) por unidade de tempo, de área superficial de membrana e de pressão aplicada. Na permeação da água pura através da membrana, o fluxo de permeação é dado pela seguinte equação:

$$J_w = \frac{L_p}{\mu} \cdot \Delta P \quad (3.2)$$

Onde J_w é o fluxo de permeação à água pura; L_p a permeabilidade hidráulica; μ a viscosidade da água e ΔP a pressão transmembranar aplicada.

3.3.3.2 Limite de exclusão molecular (MWCO)

O limite de exclusão molecular (“*molecular weight cut-off*” - MWCO) da membrana permite quantificar a seletividade da membrana através do perfil de rejeição aos solutos padrão. Estes solutos, cuja rejeição pela membrana é superior a 90%, devem apresentar estrutura semelhante ao composto a reter e peso molecular conhecido.

A determinação do MWCO exige o conhecimento prévio dos coeficientes de rejeição aparente dos solutos de referência, f . Neste trabalho, a obtenção desta variável foi efectuada com base nas análises de carbono orgânico total (COT) às soluções de alimentação e permeado.

Posteriormente, representa-se graficamente $\log(f/(1-f))$ em função dos pesos moleculares dos solutos de referência, nomeadamente os polietilenoglicóis (PEG) e dextrans, sendo o MWCO retirado da intersecção desta reta com a reta $\log(f/(1-f)) = 1$, correspondente ao peso molecular do soluto que é rejeitado a 90,9%.

Nos ensaios para a determinação do limite de exclusão molecular das membranas de ultrafiltração são utilizadas soluções aquosas de solutos orgânicos de referência, como os PEG 1000, 4000 e 6000 (Tabela 14).

3.3.3.3 Rejeição a sais e a solutos orgânicos de referência

A capacidade de uma membrana rejeitar preferencialmente um soluto é designada por seletividade. Esta capacidade de separação é normalmente quantificada em termos de rejeição, sendo definidos três tipos de coeficientes de rejeição: a rejeição observada ou aparente (f), a rejeição intrínseca (f') e a rejeição real (f''). O coeficiente de rejeição aparente, definido de acordo com a **Equação (3.3)**, é determinado experimentalmente e depende da membrana, do soluto, da pressão transmembranar aplicada e das condições hidrodinâmicas do sistema.

$$f = \frac{C_b - C_p}{C_b} \quad (3.3)$$

A equação acima apresentada relaciona a rejeição aparente (f) com as concentrações do soluto no seio da solução de alimentação (C_b) e no permeado (C_p).

A acumulação de soluto à superfície da membrana leva a que a sua concentração na alimentação adjacente à membrana seja C_m e não o seu valor C_b no seio da alimentação. Por esta razão, define-se o coeficiente de rejeição intrínseca, f' :

$$f' = \frac{C_m - C_p}{C_m} \quad (3.4)$$

Designando-se C_m como a concentração de soluto à superfície da membrana. Por ser difícil de determinar experimentalmente, o valor de C_m é obtido normalmente a partir de modelos de transporte. A rejeição intrínseca é função da membrana, do soluto e da pressão transmembranar aplicada.

O coeficiente de rejeição real, f'' , só depende da membrana e do soluto e corresponde ao limite da rejeição intrínseca para situações onde o mecanismo convectivo de transporte é o único a atuar.

Nestes ensaios de rejeição a solutos utilizam-se soluções aquosas de sais, como o NaCl, Na₂SO₄ e CaCl₂, soluções aquosas de solutos orgânicos de referência, como os PEG 1000, 4000 e 6000 e uma solução com um soluto orgânico de baixo peso molecular, a lactose (**Tabela 14**).

Tabela 14 – Especificação dos solutos de referência utilizados na caracterização das membranas de UF

Soluto	Fórmula	Peso Molecular (Da)	Marca
PEG 1000	HO(C ₂ H ₄ O) _n H	950 - 1050	Merck / para síntese
PEG 4000		3500 - 4500	
PEG 6000		5000 - 7000	
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	Panreac / 99,0%
Sulfato de sódio	Na ₂ SO ₄	142,04	Scharlau / 99,0%
Cloreto de cálcio	CaCl ₂	110,98	Merck / 99,5%
Lactose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342,30	Merck / para fins bioquímicos

Após a realização dos ensaios de permeação a solutos de referência recorreram-se a métodos analíticos para a determinação quantitativa do teor de solutos.

A quantificação dos solutos macromoleculares (PEG) e da lactose foi efetuada através da análise de carbono orgânico total (COT) enquanto que a quantificação dos sais foi determinada por condutimetria, tendo-se traçado previamente as retas de calibração necessárias para a conversão da condutividade em concentração (**Anexo A.1**).

3.3.4 Métodos analíticos

3.3.4.1 Determinação do carbono orgânico total e da condutividade

A determinação do carbono orgânico total (COT) das soluções foi feita num analisador de carbono Dohrmann, modelo DC-85A. Este aparelho permite análises numa gama que vai dos 4 aos 3500 ppm de COT, sendo o erro associado a cada medida de 2 ppm de carbono. Este analisador é constituído por três partes: o forno, que opera a 800 °C, o detetor de infravermelhos e o integrador.

O procedimento de análise consiste na injeção de 40 µL de amostra no forno, onde se dá a conversão de todo o carbono orgânico em CO₂, sendo depois esse CO₂ arrastado até ao detetor de infravermelhos. O sinal enviado pelo detetor é processado pelo integrador, sendo a concentração de carbono da amostra dada por comparação com o valor obtido com 40 µL de padrão de ftalato ácido de potássio 2000 ppm de carbono. O valor final de carbono de cada amostra é obtido subtraindo ao valor de carbono obtido o valor de carbono obtido para o branco. O branco consiste na determinação do teor de COT da água desionizada utilizada para fazer as soluções aquosas, seguindo o mesmo procedimento usado para as amostras.

As determinações de condutividade foram feitas utilizando um condutímetro Crison, modelo 525, sendo todas as medidas efetuadas a 25 °C. Este aparelho cobre uma gama de condutividades que vai dos 0.00 aos 199.9 mS/cm.

Antes de se efetuarem as análises a constante da célula do aparelho foi ajustada com uma solução padrão de KCl 0,01M a 25 °C.

3.3.4.2 Caracterização físico-química das amostras

A caracterização físico-química das amostras do soro de leite, dos concentrados e dos permeados obtidos através da UF e UF/DF, foi realizada com base nas definições que a seguir se explicitam e que se encontram detalhadas nas normas indicadas. Deve notar-se que, dado não existirem normas portuguesas específicas para a caracterização do soro de leite, adaptaram-se as normas referentes ao leite.

As determinações efetuadas foram: pH; acidez; sólidos totais; azoto total e proteína bruta; matéria gorda; cloretos; cinza; lactose e sais minerais como o cálcio, o magnésio, o fósforo, o potássio e o sódio.

Neste trabalho, em cada amostragem recolheu-se um volume de 100 mL para análises físico-químicas, que foram transportadas em malas térmicas até ao laboratório.

I. pH

O pH é um parâmetro influente como medida de precaução pois permite o conhecimento do comportamento do soro, evitando que se exceda a gama de pH permitida nas membranas, durante

os ensaios experimentais. É também um parâmetro de caracterização do soro e de sinalização do procedimento de fabrico de queijo de onde é originário.

A determinação do pH corresponde à diferença de potencial entre dois eléctrodos, sendo as análises efetuadas num potenciómetro de bancada, da marca Metrohm, à temperatura de referência de 25 °C.

II. Acidez

Denomina-se por acidez o volume de solução alcalina normal necessário para neutralizar os ácidos livres contidos em 1 dm³ de soro de leite, com base na NP - 470 (1983).

III. Sólidos Totais

Os sólidos totais, ou resíduo seco, são o conjunto das substâncias determinadas ponderalmente após evaporação. De acordo com a NP – 475 (1983), procede-se à secagem em estufa a 101 ± 1°C de uma determinada quantidade de soro de leite até obtenção do mínimo de massa, antes de se verificar o aumento de massa devido à oxidação.

IV. Azoto total e proteína bruta

O teor em proteína bruta foi obtido a partir da determinação do azoto total, multiplicando a concentração deste pelo fator convencional de 6,38, de acordo com a NP – 1986 (1991).

O azoto total foi determinado segundo a técnica de Kjeldahl. De acordo com esta técnica, ocorre, primeiramente, a mineralização do azoto pelo ácido sulfúrico concentrado, na presença de um catalisador. Posteriormente, procede-se à alcalinização dos produtos da reação, sucedendo-se a destilação e titulação do amoníaco libertado, para obtenção do teor de azoto total.

V. Matéria gorda

A matéria gorda, também designada por conjunto de substâncias lipídicas, foi determinada pelo método de Gerber, de acordo com a NP – 469 (1983). Este método promove a separação da matéria gorda da amostra, por centrifugação, no butirómetro, após ataque do soro pelo ácido sulfúrico. Esta separação é facilitada pela adição de uma quantidade reduzida de álcool isoamílico.

A centrifugação da amostra foi efetuada numa centrifuga da Gerber Instruments, modelo SK-120, em butirómetros de leite.

VI. Cloretos

Define-se por teor em cloretos no soro de leite a quantidade de iões de cloro expressa em percentagem de cloreto de sódio, determinado através do método volumétrico de argentimetria, segundo o processo de Charpentier-Volhard, e de acordo com a NP – 471 (1983).

VII. Cinza e elementos minerais

Entende-se por cinza do soro, o resíduo mineral obtido por incineração, segundo a NP – 477 (1983). Neste processo ocorre a evaporação do soro de leite à secura, seguido de calcinação do resíduo a 450 °C e respetiva pesagem. O resíduo de cinza foi suspenso numa solução de ácido clorídrico (6N), a quente, e os elementos minerais foram doseados na solução, após filtração, no Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva (INIAV), por ICP-OES (Thermo, Unicam, mod. IRIS Intrepid II XSP Radial).

VIII. Lactose

O teor de lactose foi obtida por cálculo, de acordo com o balanço seguinte:

$$Lactose = Sólidos\ totais - Proteína - Cinza - Matéria\ gorda \quad (3.5)$$

Nos ensaios com solutos de referência, a lactose foi determinada através da análise de carbono orgânico total (COT) uma vez que a concentração de lactose utilizada nestes ensaios é baixa, o que não se verifica nos ensaios realizados com as amostras de soro de leite.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição físico-química do soro de leite

O soro de leite utilizado neste estudo foi caracterizado em termos físico-químicos, encontrando-se a respetiva caracterização na **Tabela 15**.

Tabela 15 – Composição físico-química típica do soro pré-concentrado por osmose inversa

Parâmetro	Soro OI ¹
pH	6,07
Sólidos totais (g/100g)	16,72
Gordura (g/100g)	0,30
Proteínas (g/100g)	2,00
Lactose (g/100g)	13,08
Cinza (g/100g)	1,34

Fósforo (mg/100g)	104
Cálcio (mg/100g)	110
Potássio (mg/100g)	398
Sódio (mg/100g)	111
Magnésio (mg/100g)	23
Cloretos (mg/100g)	340

¹ Soro pré-concentrado por osmose inversa

Por análise desta tabela, o soro concentrado por osmose inversa, é doce (pH próximo de 6.0) pelo que a sua composição deve ser comparada com o soro bovino doce, que consta na **Tabela 3**.

Faz-se notar que o soro em estudo foi previamente concentrado por osmose inversa pelo que é expectável que a sua composição seja muito diferente da composição típica do soro de leite inteiro, apresentada na Revisão Bibliográfica deste trabalho.

Esta comparação permite confirmar que o soro de leite concentrado por osmose inversa é mais rico em sólidos totais (16,72 g/100g) relativamente ao soro bovino integral (6,4 g/100g), principalmente devido à sua maior riqueza em proteína bruta (2,00 g/100g em relação a 0,8 g/100g do lactossoro bovino doce) e lactose. O teor de lactose obtido para este soro, 13,08 g/100g, é bastante superior ao valor típico de 4,9 g/100g, referenciado na bibliografia. Relativamente à matéria gorda, o valor típico de 0,5 g/100g é semelhante ao do presente soro que foi concentrado por osmose inversa (0,30 g/100g), perfeitamente compatível com o facto de o soro ser desengordurado, por centrifugação, antes de sofrer o tratamento por osmose inversa.

Em relação à composição mineral observa-se que o potássio é predominante no lactossoro analisado.

Estes resultados podem ser explicados pelo facto do processo de osmose inversa permitir apenas a passagem de água e de alguns sais. Aquando do processo de OI, os componentes do soro de leite como a lactose, as proteínas e a gordura são rejeitados, tornando o soro mais concentrado, sendo este o efeito mais evidente a partir dos resultados obtidos.

Evidentemente que, a par do soro em estudo ter sido previamente concentrado por osmose inversa, como já referido, o facto de este soro não ser apenas proveniente de leite de vaca, mas sim de uma mistura de vaca, cabra e ovelha pode ser outro motivo que pode explicar a acentuada diferença entre os valores típicos do soro bovino e os apresentados. Estas diferenças verificadas poderiam ainda estar relacionadas ou com a composição do leite de origem e/ou com os processos de fabrico do queijo, do qual resultou o soro de leite. O efeito de qualquer destas causas potenciais não constituiu, no entanto, objetivo deste trabalho pelo que não é possível nem aconselhável efetuar comparações a este nível, tanto mais que o efeito da concentração por OI se sobrepõe às restantes possibilidades.

4.2 Caracterização da membrana

Para caracterizar as membranas comerciais utilizadas nos ensaios de ultrafiltração foram efetuados ensaios de caracterização com água pura e solutos de referência. A partir dos resultados obtidos nestes ensaios, foram determinados os valores de três parâmetros característicos: a permeabilidade hidráulica (L_p), o limite de exclusão molecular ($MWCO$) e a rejeição a sais e solutos de referência.

4.2.1 Determinação da permeabilidade hidráulica

A permeabilidade hidráulica (L_p) foi determinada a partir da variação linear dos fluxos de permeação de água pura, J_w , com a pressão.

Os fluxos de permeação, apresentados na **Figura 14**, foram obtidos para uma gama de pressões entre 1,5 e 8 bar, à temperatura de 25 °C, à velocidade máxima de circulação e para uma área superficial de membrana de 0,072 m².

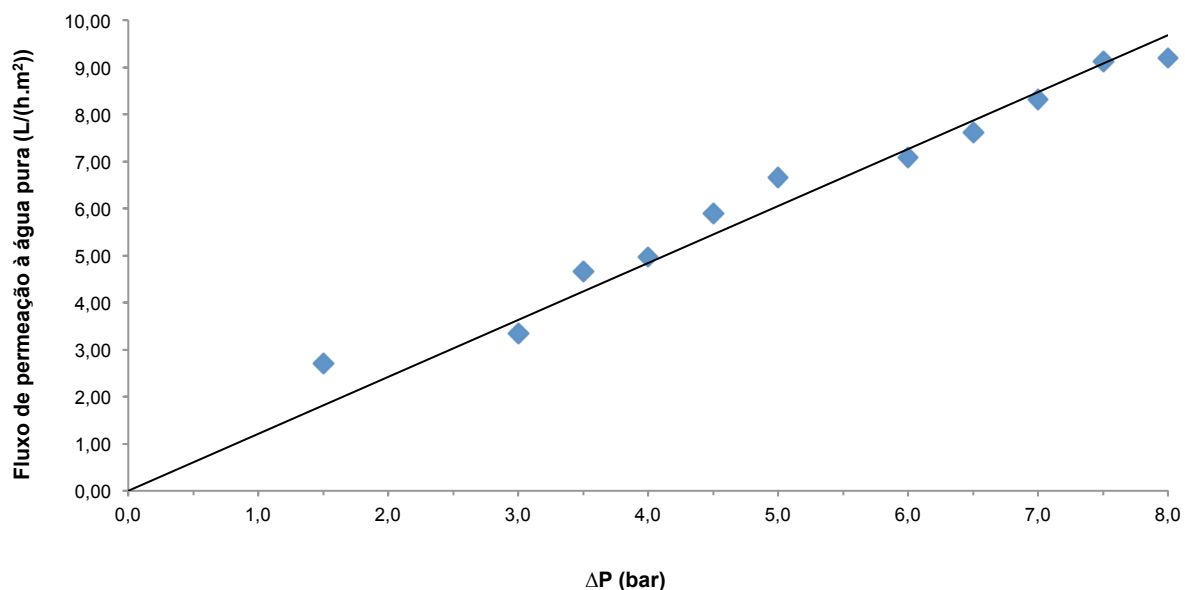


Figura 14 – Fluxo de permeação à água pura (J_w) em função da pressão transmembranar para a membrana GR95PP Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Caudal máximo de circulação.

Tabela 16 – Permeabilidade hidráulica da membrana GR95PP

	Reta de regressão	L_p (L/(h. m ² . bar))
Água pura	$J_w = 1,21 \cdot \Delta P$ $R^2 = 0,96$	1,21

4.2.2 Rejeição a sais e a solutos orgânicos de referência

Este parâmetro da caracterização da membrana GR95PP envolve o estudo da permeação de soluções diluídas de sais monovalentes e bivalentes (NaCl, CaCl₂ e Na₂SO₄) e de solutos orgânicos (lactose).

Os coeficientes de rejeição aparente para os vários solutos de referência foram calculados a partir das correspondentes concentrações nos concentrados e permeados recolhidos experimentalmente, conforme o procedimento já descrito anteriormente.

Estes ensaios foram realizados à pressão de 4 bar, à temperatura de 25 °C, ao caudal máximo de circulação e para uma área superficial de membrana de 0,072 m².

Os resultados obtidos, em termos de rejeições aparentes, estão apresentados na **Tabela 17**.

Tabela 17 – Coeficientes de rejeição aparente dos solutos de referência NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ e lactose para a membrana GR95PP
 Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 4 bar; Velocidade máxima de circulação; Concentração do soluto: 500 ppm.

Soluto	<i>f</i> (%)
NaCl	13
CaCl ₂	0,47
Na ₂ SO ₄	70
Lactose	18

Os resultados obtidos mostram que a membrana GR95PP apresenta uma rejeição aparente para os sais NaCl e CaCl₂ bastante inferior à rejeição aparente obtida para o sal Na₂SO₄. Relativamente ao soluto orgânico (i.e., à lactose) esta membrana apresenta uma rejeição significativa, atípica para uma membrana de ultrafiltração.

4.2.2.1 Determinação do Limite de Exclusão Molecular (*MWCO*)

Para determinar o limite de exclusão molecular (*MWCO*) da membrana foram efetuados ensaios de permeação com soluções aquosas de solutos de referência. Como solutos de referência foram usados polímeros não carregados eletricamente (neutros) com diferentes pesos moleculares, nomeadamente os polietilenoglicóis (PEG's) de peso molecular crescente, na gama de 1000 a 6000 Da.

Os coeficientes de rejeição aparente para os solutos de referência foram calculados a partir das correspondentes concentrações nos concentrados e permeados recolhidos experimentalmente, conforme o procedimento já descrito anteriormente.

Estes ensaios de permeação foram realizados à pressão de 4 bar, à temperatura de 25 °C, ao caudal máximo de circulação e para a área superficial de membrana de 0,072 m². A concentração dos solutos de referência utilizados é de 500 ppm.

A **Tabela 18** apresenta os coeficientes de rejeição aparente obtidos experimentalmente na permeação dos solutos de referência, PEG's de peso molecular crescente, na membrana GR95PP.

Tabela 18 – Coeficientes de rejeição aparente dos PEG's para a membrana GR95PP
 Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 4 bar; Velocidade máxima de circulação; Concentração do soluto: 500 ppm.

Soluto (Da)	<i>f</i> (%)
PEG 1000	46
PEG 4000	79
PEG 6000	83

Neste trabalho, o *MWCO* de uma membrana é, por definição, o peso molecular de um soluto rejeitado a 91% pela mesma. Através da representação gráfica dos valores de $\log(f/(1-f))$ em

função do peso molecular e efetuando uma regressão linear aos pontos obtidos, o valor de *MWCO* é dado pela intersecção desta reta com a reta horizontal correspondente a $\log (f / (1 - f)) \cong 1$. Deste modo, o *MWCO* para a membrana GR95PP é de 7500 Da.

A **Figura 15** ilustra este procedimento para a referida membrana.

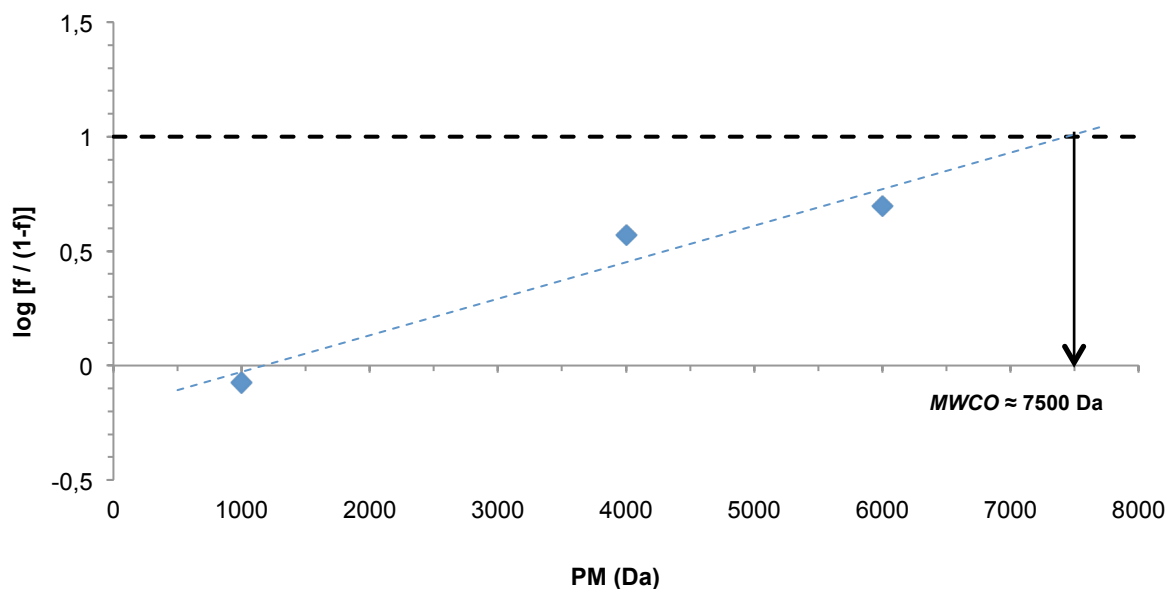


Figura 15 – Determinação do limite de exclusão molecular da membrana GR95PP
Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 4 bar; Velocidade máxima de circulação.

O limite de exclusão molecular obtido para a membrana de ultrafiltração é diferente do valor indicado pelo fabricante (*vide Tabela 13*). Esta diferença poderá ser devida à utilização de condições experimentais distintas e/ou a diferentes métodos de determinação, os quais não são indicados no catálogo do fabricante.

4.3 Ultrafiltração do soro de leite

Neste subcapítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos durante a ultrafiltração do soro de leite, tanto em modo de recirculação total como em modo de concentração.

4.3.1 Ultrafiltração em modo de recirculação total

Os ensaios de ultrafiltração em modo de recirculação total tiveram o intuito de estudar a influência da pressão transmembranar na eficiência da permeação do soro de leite. Nestas circunstâncias, com base nos resultados obtidos neste ensaio selecionou-se as condições experimentais apropriadas, ou seja, a pressão transmembranar adequada para a realização dos ensaios em modo de concentração e em modo de diafiltração.

4.3.1.1 Influência da variação da pressão transmembranar no fluxo de permeação

A variação dos fluxos de permeação com a pressão transmembranar aplicada encontra-se representada graficamente na **Figura 16**, assim como a sua comparação com os fluxos de água pura. Este ensaio de permeação foi efetuado a 25°C e à velocidade máxima de circulação. A velocidade de circulação deverá ser máxima no sentido de minimizar a polarização de concentração, facilitando o transporte difusivo do fluido da superfície da membrana para o seio da alimentação, e conseqüente minimização da perda de eficiência das membranas.

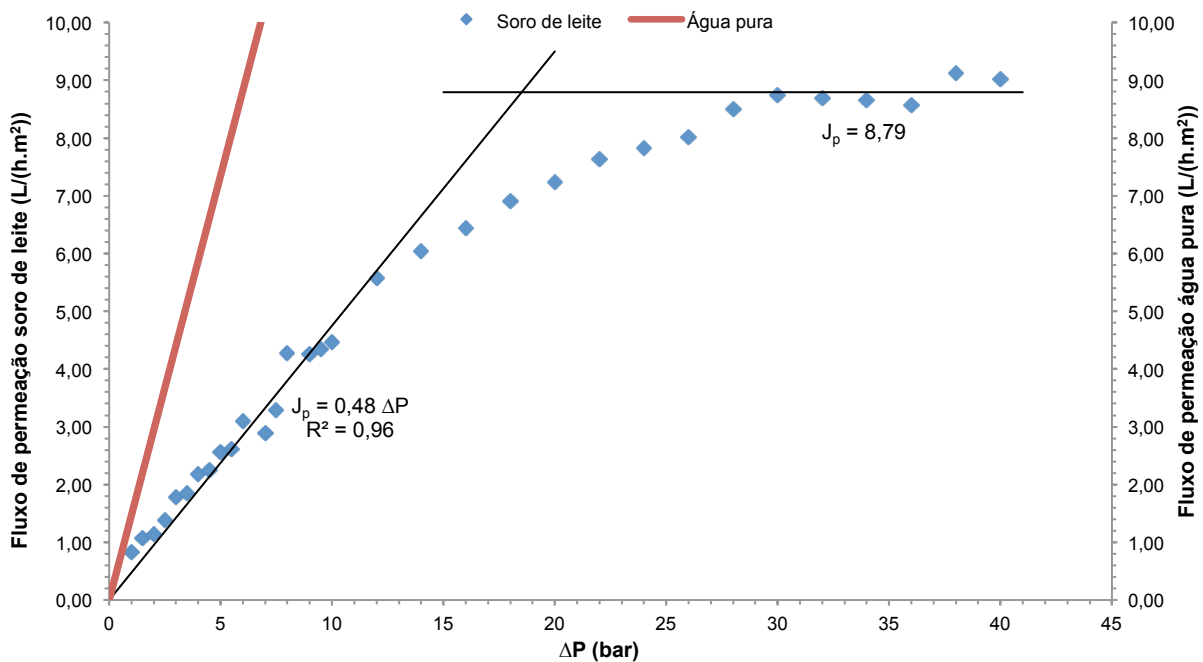


Figura 16 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite em função da pressão e comparação com os fluxos de permeação da água pura

Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Velocidade máxima de circulação.

Verifica-se que o fluxo de permeação aumenta com a pressão transmembranar aplicada e que a relação entre o fluxo de permeação do soro de leite e a pressão transmembranar é linear até aos 10-12 bar. A partir desse valor e até 30 bar, verifica-se que o acréscimo do fluxo de permeação com o aumento da pressão é cada vez menor, ou seja, averigua-se um desvio à linearidade. A partir dos 30 bar, constata-se que se atinge um patamar limite de 8,79 L/(h.m²). Deste modo, pode-se inferir que variação do fluxo de permeação do soro de leite com a pressão transmembranar aplicada apresenta um comportamento assintótico linear para baixas pressões em que $J_p = 0,48 \cdot \Delta P$ e um patamar limite de $J_p = 8,79$ para pressões a partir de 30 bar. Este ensaio permite concluir que existe uma tendência para a colmatação de membranas e conseqüente redução da produtividade, devido à diminuição do declive da reta do fluxo de permeação transmembranar, para gamas de pressões mais elevadas.

Observa-se que os fluxos de permeação do soro de leite são sempre inferiores, no intervalo de pressões analisado, e se afastam cada vez mais dos correspondentes fluxos de água pura à medida que a pressão aumenta, indicando existirem resistências à transferência de massa além da resistência intrínseca da membrana. Deste modo, o desvio ao fluxo de permeação à água pura é consequência do fenómeno de polarização de concentração e/ou outros fenómenos que ofereçam resistência à transferência de massa. O estudo das resistências à transferência de massa foram analisadas pelo modelo das resistências em série. Este modelo baseia-se na seguinte equação:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (4.1)$$

onde R_t representa a resistência total à permeação através da membrana. Considerou-se que a resistência total resulta de uma série de resistências constituídas pela resistência da membrana, R_m , e pela resistência causada pela colmatção, dividida em duas contribuições: a resistência da colmatção reversível, R_{Rev} , e a resistência da colmatção irreversível, R_{Irrev} .

$$R_t = R_m + R_{Rev} + R_{Irrev} \quad (4.2)$$

A resistência da membrana corresponde à resistência que a membrana oferece à passagem da água pura. O valor deste parâmetro é obtido a partir da permeabilidade hidráulica:

$$R_m = \frac{1}{L_p \cdot \mu_w} \quad (4.3)$$

onde μ_w corresponde à viscosidade da água pura a 25 °C. A viscosidade da água considerada nos cálculos foi de $1,003 \times 10^{-3}$ Pa.s.

A resistência total, R_t , é obtida através do fluxo de permeação do soro de leite:

$$R_t = \frac{\Delta P}{J_p \cdot \mu_p} \quad (4.4)$$

onde μ_p corresponde à viscosidade do permeado, que foi tomada como igual à viscosidade da água a 25 °C.

A resistência correspondente à colmatção reversível, R_{Rev} , representa a resistência devida à polarização de concentração e à acumulação de solutos à superfície da membrana, mas não ligados quimicamente a esta. Esta resistência desaparece quando se deixa de aplicar pressão no sistema e se faz passar água, removendo os materiais existentes à superfície da membrana.

A resistência irreversível, R_{Irrev} , corresponde à colmatção causada por compostos adsorvidos à superfície ou no interior dos poros da membrana. Esta resistência não pode ser eliminada pela

passagem de água pois os compostos encontram-se quimicamente ligados ao material da membrana, sendo necessários meios térmicos e/ou agentes químicos para eliminá-la e restabelecer o fluxo original da membrana.

No final do ensaio de ultrafiltração do soro de leite faz-se circular água à temperatura ambiente tangencialmente à membrana à pressão mínima (aproximadamente 1 bar) e caudal de circulação máximo. Procede-se então à determinação do fluxo de permeação com água pura, J_w^* . A partir desse valor calcula-se a resistência total após a lavagem, R_t^* :

$$R_t^* = \frac{\Delta P}{J_w^* \cdot \mu_w} \quad (4.5)$$

O valor de R_t^* corresponde à soma da resistência intrínseca à própria membrana e da resistência irreversível, R_{Irrev} , que não foi removida pela circulação de água.

Deste modo, o valor de R_{Irrev} é obtido pela diferença entre R_t^* e a resistência da membrana, R_m . O valor da resistência reversível, R_{Rev} , é obtido pela diferença entre a resistência total, R_t , e a soma de R_m e R_{Irrev} .

Na tabela abaixo apresentam-se os resultados obtidos das diferentes resistências à permeação do soro de leite pré-concentrado por osmose inversa.

Tabela 19 – Resistências da membrana (R_m), de colmatação reversível (R_{Rev}), irreversível (R_{Irrev}) e total (R_t) para a amostra de soro de leite pré-concentrada por osmose inversa

$R_m \times 10^{14} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_{Rev} \times 10^{14} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_{Irrev} \times 10^{13} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_t \times 10^{14} \text{ (m}^{-1}\text{)}$
2,97	4,27	3,18	7,55

Verifica-se que a resistência irreversível associada à adsorção de material na membrana é a que tem menor contributo na resistência total. Esta resistência está relacionada com a dimensão dos poros da membrana de UF, sendo que quanto maior for a dimensão destes poros maior o acesso dos solutos de elevado peso molecular ao seu interior, resultando num fenómeno de adsorção interna nos poros com consequente diminuição do fluxo de permeação.

De outra forma, é a resistência reversível, associada à polarização por concentração e ao depósito de material à superfície da membrana, que possui o maior contributo na resistência total, embora a resistência da própria membrana não seja negligenciável.

No sentido de minimizar a polarização de concentração, os ensaios subsequentes serão efetuados à velocidade máxima de circulação e a uma pressão de 12 bar. Esta pressão situa-se na região onde o fluxo de permeação varia linearmente com a pressão e, por isso, estabelece o compromisso da ocorrência de um fluxo de permeação mais elevado, evitando a zona onde os fenómenos de polarização e colmatação tendem a ser muito mais acentuados.

4.3.2 Ultrafiltração em modo de concentração

Para além dos ensaios em modo de recirculação total, foram efetuados ensaios em modo de concentração, ou seja, com a recolha do permeado e recirculação do retentado ao tanque de alimentação. Estes ensaios destinam-se ao estudo da evolução dos fluxos de permeação com o fator de concentração assim como a análise dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e proteína.

4.3.2.1 Influência do FCV nos fluxos de permeação

A influência do fator de concentração sobre os fluxos de permeação foi estudada através da realização de um ensaio ultrafiltração em modo de concentração.

Para este ensaio utilizaram-se 5L de soro de leite pré-concentrado por osmose inversa, concentrando-se até um fator de 2,00. Este ensaio foi realizado nas condições operatórias selecionadas, ou seja, à pressão transmembranar de 12 bar, à velocidade máxima de circulação e à temperatura de 25 °C.

A evolução dos fluxos de permeação durante a concentração do soro de leite encontra-se representada na **Figura 17**.

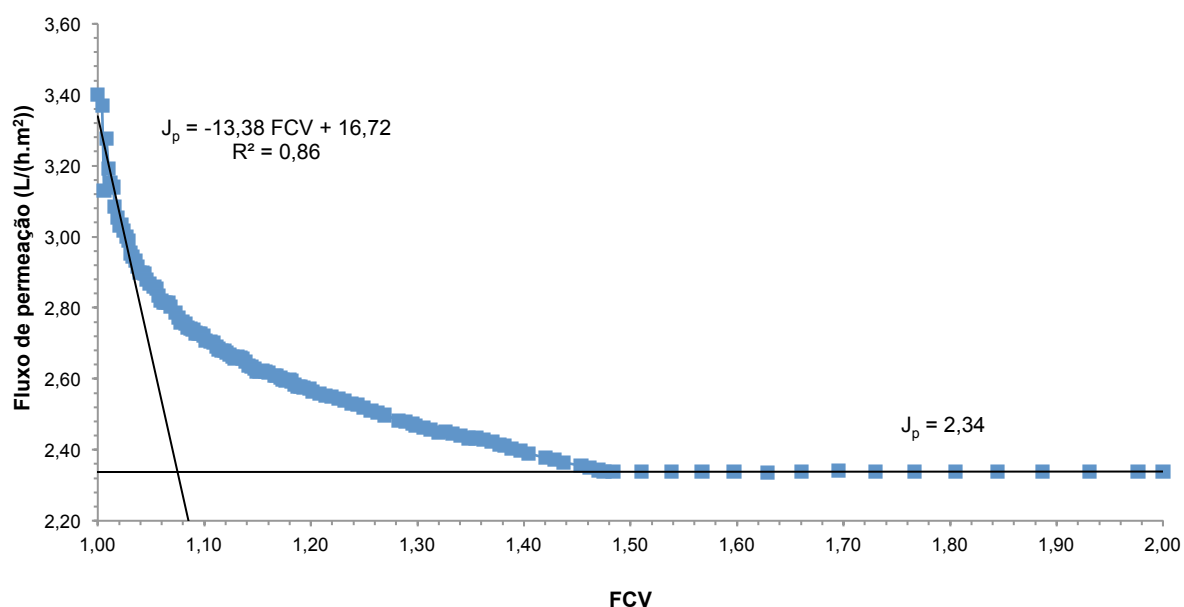


Figura 17 – Evolução do fluxo de permeação do soro de leite com o fator de concentração volumétrico
Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Velocidade máxima de circulação.

Conforme é possível observar, o fluxo de permeação apresenta um declínio acentuado no início do ensaio de concentração. Após esta fase inicial verifica-se um decréscimo do fluxo de permeação com o aumento do FCV, sendo que este estabiliza num valor constante (2,34 L/(h.m²)) a partir de um fator de concentração volumétrico próximo de 1,50.

Assim, pode-se inferir que a variação do fluxo de permeação do soro de leite com o fator de concentração volumétrico apresenta um comportamento assintótico linear para um FCV inferior a

1,05 em que $J_p = -13,38 \cdot FCV + 16,72$ enquanto para o FCV superior a 1,50 o fluxo de permeação é constante, $J_p = 2,34$.

Esta diminuição dos fluxos de permeação com o fator de concentração em volume é característica dos ensaios em modo de concentração e é consequência dos fenômenos de polarização de concentração e/ou de colmatação das membranas, sendo maior a intensidade destes fenômenos à medida que aumenta a concentração.

4.3.2.2 Caracterização físico-química das correntes fracionadas

A quantificação da concentração do soro de leite foi efetuada através da caracterização físico-química tanto do concentrado como do permeado. Para tal, recolheram-se amostras do concentrado e do permeado para o fator de concentração volumétrico em estudo, nos quais se analisou, entre outros, os teores em lactose, proteína bruta e sólidos totais.

Os resultados experimentais decorrentes da caracterização encontram-se na **Tabela 20**.

Tabela 20 – Caracterização físico-química do concentrado e permeado obtidos para o FCV de 2,00

Parâmetro	Concentrado	Permeado
pH	5,89	---
Sólidos totais (g/100g)	18,32	7,63
Gordura (g/100g)	0,55	0
Proteínas (g/100g)	2,81	0,28
Lactose (g/100g)	13,96	6,05
Cinza (g/100g)	1,00	1,30
Fósforo (mg/100g)	96	59
Cálcio (mg/100g)	101	46
Potássio (mg/100g)	364	408
Sódio (mg/100g)	125	114
Magnésio (mg/100g)	21	11
Cloretos (mg/100g)	328	389

O objetivo principal deste ensaio é promover o aumento da concentração em proteína no concentrado. Atendendo a que a solução de alimentação, após um período de estabilização de 30 minutos, apresenta uma concentração proteica de 2,00 g/100g (*vide Tabela 15*) pode-se inferir, pela análise dos dados da tabela acima apresentada, que o ensaio descrito leva à concentração deste soluto.

O aumento da concentração de sólidos totais, no retentado, ocorre porque os componentes permeáveis vão sendo removidos e a concentração da proteína passa a ter um contributo maior nos sólidos totais.

Esta caracterização permite obter os coeficientes de rejeição aparente, determinados através da **Equação (3.3)**, dos solutos presentes no lactossoro, para o fator de concentração de 2,00. Determinou-se que o coeficiente de rejeição aparente da proteína é, aproximadamente, 89%. Este valor indica-nos que a membrana apresenta elevada capacidade seletiva para esta espécie, ocorrendo retenção da mesma. O coeficiente de rejeição à lactose é elevado ($f \cong 55\%$) e, muito embora a concentração deste soluto não tenha aumentado significativamente durante o ensaio de concentração (i.e., de 13,08 g/100g para 13,96 g/100) a sua concentração quer na alimentação quer no retentado é muito elevada. Isto ocorre possivelmente devido à incorporação da lactose na solução à medida que as concentrações dos solutos aumentam ao longo do ensaio.

No prosseguimento do objetivo principal desta dissertação no desenvolvimento de um processo para obtenção de concentrados proteicos com um teor reduzido de lactose irá ser estudada a ultrafiltração em modo de diafiltração do soro de leite previamente concentrado por osmose inversa.

4.3.3 Avaliação preliminar da ultrafiltração em modo de diafiltração

A purificação do soro de leite concentrado por OI foi conduzida em modo de diafiltração, promovendo a passagem de lactose para o permeado.

Numa primeira avaliação preliminar que teve como objetivo sistematizar os ensaios posteriores, procedeu-se à diluição da solução de alimentação (i.e., soro pré-concentrado por osmose inversa) com água desionizada. Para tal, adicionou-se 1L de água aos 5 L de lactossoro presentes no tanque de alimentação e operou-se em modo de recirculação total durante 30 minutos, para estabilização da solução.

Posteriormente, procedeu-se à concentração dos 6 L de solução diluída de soro de leite à pressão transmembranar de 12 bar e ao caudal máximo de circulação.

Durante o ensaio, adicionou-se 20% de água desionizada, em relação ao volume de soro de leite observado no tanque de alimentação, quando ocorreu um decaimento de 16% e 4% do fluxo de permeação, que corresponde aos FCV de 1,05 e 1,25, respetivamente. Estas adições ocorreram após 0,68h e 2,79h de ensaio e correspondem à adição de 1,15 e 1,19 L de água pura, respetivamente.

Na estratégia adotada de adição de água, isto é, diluição repetida da solução de alimentação seguida por etapas de concentração, a etapa de diluição representa um aumento repentino do volume presente no tanque de alimentação. O passo de concentração subsequente reduz o volume da alimentação.

Estes ciclos de diluição - concentração, com adição de água a intervalos regulares, foram repetidos até se obter um valor de fluxo de permeação praticamente constante, o que corresponde a um fator de concentração volumétrico de 2,10.

A evolução do fluxo de permeação e do volume de alimentação com o tempo encontra-se representada na **Figura 18**.

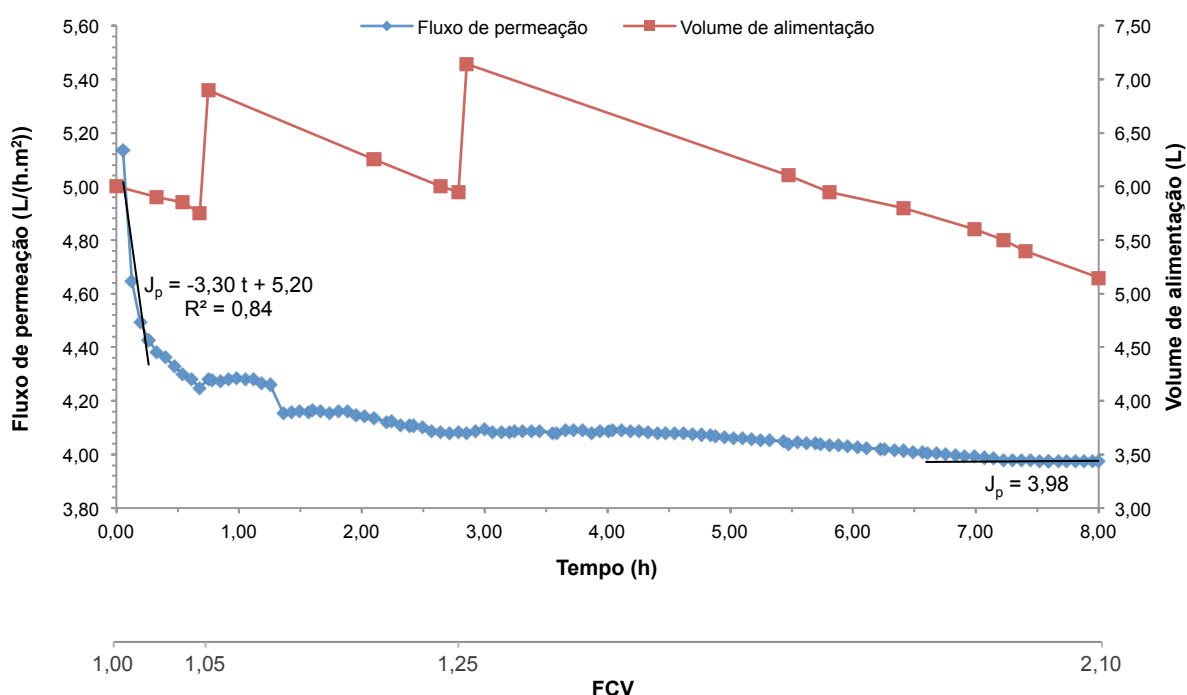


Figura 18 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite (J_p) e do volume da alimentação com o tempo. Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: $0,072 \text{ m}^2$; Temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Pressão 12 bar ; Velocidade máxima de circulação.

Comparativamente à **Figura 17**, constata-se que a diluição do lactossoro (i.e., adição de água desionizada antes do início do ensaio) provoca o aumento do fluxo de permeação, no primeiro instante da etapa de concentração (o aumento do fluxo observado, para o FCV de 1,00, foi de 51% em relação ao fluxo correspondente obtido no ensaio apresentado na secção 4.3.2).

Todavia, com o decorrer do ensaio verifica-se que o fluxo decresce acentuadamente para um fator de concentração volumétrico baixo (FCV menor do que 1,10). Este decréscimo é semelhante ao verificado no ensaio de ultrafiltração em modo de concentração, isto é, a variação do fluxo de permeação com o fator de concentração, até ao FCV de 1,05, é idêntica.

A variação do fluxo de permeação do soro de leite com o tempo apresenta um comportamento assintótico linear até 0,236 h em que $J_p = -3,30 \cdot t + 5,20$.

Embora as adições de água não permitam a recuperação do fluxo obtido inicialmente, estas adições sucessivas de água garantem a obtenção de um fluxo final ($3,98 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ para o FCV de 2,10) superior ao fluxo final obtido no ensaio de concentração estudado no subcapítulo 4.3.2 ($2,34 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ para o FCV de 2,00). A par disso, permitem que o fluxo não diminua significativamente ao longo do ensaio.

4.3.3.1 Caracterização físico-química das correntes fracionadas

Tendo em vista a quantificação do teor de lactose durante o processo de UF/DF, efectuou-se a caracterização físico-química da amostra da alimentação inicial e dos concentrados ao longo do ensaio, nomeadamente para os FCV de 1,05, 1,25 e 2,10.

Os resultados destas determinações encontram-se na **Tabela 21**. O soro pré-concentrado por osmose inversa apresentava um teor de lactose de 10,73 g/100g.

A composição dos restantes parâmetros obtidos na caracterização físico-química encontra-se no **Anexo A.2**.

Tabela 21 – Teor de lactose no concentrado após ultrafiltração em modo de diafiltração

Parâmetro	FCV	Concentrado
Lactose (g/100g)	1,05	8,28
	1,25	7,31
	2,10	6,80

Observa-se que a adição de água pura provoca a diminuição da concentração de lactose no retentado com o aumento do fator de concentração volumétrico. A redução do teor de lactose verificada para o FCV de 2,10 foi de 37%.

Com base nas composições das correntes de alimentação e dos respetivos concentrados obtidos ao longo do ensaio (**Tabela 22**), calcularam-se os coeficientes de rejeição aparente da proteína e da lactose a partir do modelo matemático que descreve o processo em modo descontínuo. Ressalva-se que, por não terem sido recolhidas amostras de alimentação aquando das adições dos diavolumes, optou-se por determinar a composição das mesmas por aproximação, tendo em conta o fator de diluição.

Tabela 22 – Composição da proteína e lactose na alimentação e do concentrado ao longo do ensaio de UF/DF

Parâmetro	FCV	Alimentação	Concentrado
Proteína (g/100g)	1,05	1,55	1,61
	1,25	1,22	1,49
	2,10	0,82	1,48
Lactose (g/100g)	1,05	8,14	8,28
	1,25	6,85	7,31
	2,10	6,03	6,80

O ponto de partida de análise para uma operação em descontínuo é a formulação de um balanço global ao sistema. A variação do volume de alimentação, V , ao longo de um tempo, t , deve-se à saída de permeado, J , através da área de permeação, A , que é descrita pela **Equação (4.6)**:

$$-\frac{dV}{dt} = J \cdot A \quad (4.6)$$

O balanço ao soluto conduz à seguinte equação:

$$-\frac{d(VC_r)}{dt} = J \cdot A \cdot C_p \quad (4.7)$$

onde C_r e C_p são a concentração de soluto no rejeitado e no permeado, respetivamente.

Em processos de membranas conduzidos por pressão é razoável assumir que o coeficiente de rejeição, f , é independente do fator de concentração. Assumindo esta hipótese e tendo em consideração as equações anteriormente apresentadas obtém-se:

$$V \frac{dC_r}{dV} = f \cdot C_r \quad (4.8)$$

A separação e integração entre $V = V_o$ e $V = V_f$ da **Equação (4.8)** conduz à seguinte expressão:

$$C_r = C_a \cdot \left(\frac{V_o}{V_f}\right)^f \quad (4.9)$$

que pode também ser descrita por:

$$C_r = C_a \cdot (FCV)^f \quad (4.10)$$

onde C_a é a concentração do soluto na alimentação, V_o é o volume inicial da alimentação e V_f o volume final de concentrado.

A variação destes coeficientes com o fator de concentração encontra-se na **Tabela 23**.

Tabela 23 – Variação dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e da proteína com o FCV

FCV	Rejeição aparente	
	Proteína	Lactose
1,05	0,74	0,33
1,25	0,89	0,29
2,10	0,80	0,16

Os resultados apresentados indicam que a rejeição à lactose tende a diminuir com o aumento do fator de concentração. Relativamente aos valores de coeficiente de rejeição à proteína, estes tendem a aumentar com o aumento do FCV, embora se verifique que, para o fator de concentração final, a rejeição à proteína diminuiu, o que poderá ser devido a erros experimentais na determinação das concentrações de proteína.

Comparativamente aos resultados obtidos no ensaio em modo de concentração do subcapítulo 4.3.2, pode-se inferir que este ensaio de ultrafiltração em modo de diafiltração promove a diminuição do coeficiente de rejeição aparente da lactose, para fatores de concentração semelhantes. Isto é, o coeficiente de rejeição da lactose obtido no ensaio de concentração descrito pela **Figura 17** é 55% enquanto o obtido neste ensaio de diafiltração é de 16%, para os fatores de concentração de 2,00 e 2,10, respetivamente.

Assim, pode-se concluir que a diafiltração aumentou a permeação da lactose, diminuindo a retenção deste soluto sem comprometer a seletividade da membrana à proteína, ocorrendo retenção quase completa da mesma.

4.4 Otimização do processo de UF em modo de DF

O processo de UF/DF deve ser otimizado de modo a evitar o decréscimo acentuado do fluxo de permeação e para que a concentração do componente de menor peso molecular, neste caso a lactose, no retentado seja minimizada. A otimização em causa deverá ocorrer com a restrição temporal máxima de 8 horas de ensaio, sendo a operação interrompida quando se verifica que o fluxo de permeação é praticamente constante.

Esta otimização foi efetuada com base nos ensaios de UF em modo de concentração (ensaio do subcapítulo 4.3.2) e de diafiltração (ensaio do subcapítulo 4.3.3).

4.4.1 Influência da quantidade de diavolume adicionado nos parâmetros a otimizar

No primeiro ensaio de otimização pretendeu-se estudar a influência da quantidade de água adicionada no fluxo de permeação e no coeficiente de rejeição aparente à lactose

Analogamente ao descrito no ensaio preliminar de UF/DF, procedeu-se à diluição do soro pré-concentrado por osmose inversa com água desionizada. Para tal, adicionou-se 2L de água aos 5L de lactossoro presentes no tanque de alimentação e operou-se em modo de recirculação total num período de estabilização de 30 minutos

Posteriormente, procedeu-se à concentração dos 7 L de solução diluída de soro de leite à pressão transmembranar de 12 bar e ao caudal máximo de circulação.

Durante o ensaio, adicionou-se 40% de água desionizada, em relação ao volume observado no tanque de alimentação, quando ocorreu um decaimento de 16% do fluxo de permeação. Esta adição ocorreu para o fator de concentração volumétrico de 1,25 e corresponde à adição de 2,4 L de água.

A operação foi interrompida para um fator de concentração de 1,55, ou seja, quando o fluxo de permeação tendeu a estabilizar (ao fim de 6h, aproximadamente).

A evolução do fluxo de permeação e do volume da alimentação com o tempo na **Figura 19**.

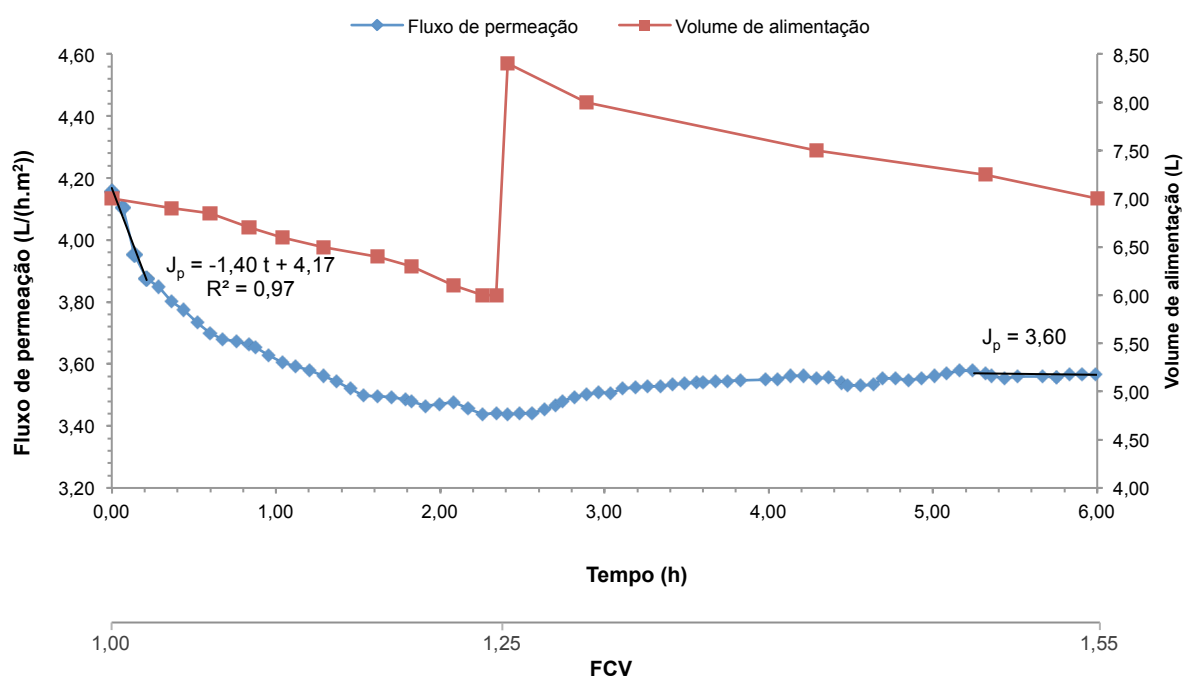


Figura 19 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite (J_p) e do volume da alimentação com o tempo
Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Velocidade máxima de circulação.

À semelhança do ensaio anterior, assiste-se a um decréscimo do fluxo de permeação no início deste ensaio. A variação do fluxo de permeação do soro de leite com o tempo apresenta um comportamento assintótico linear até 0,233 h em que $J_p = -1,40 \cdot t + 4,17$. Constata-se que, para o mesmo intervalo de tempo, o declive de J_p em função de t deste ensaio é menor que o declive observado para a relação linear do ensaio de avaliação preliminar da UF/DF. Por outro lado, o decréscimo do fluxo de permeação com o fator de concentração, até ao valor de FCV de 1,05, é menor neste ensaio do que o decréscimo verificado no ensaio de ultrafiltração em modo de concentração.

A adição de uma quantidade maior de diávolume faz com que o decréscimo inicial seja menos abrupto, atingindo-se 16% de redução do fluxo de permeação após 2,5 horas, enquanto no ensaio preliminar verificou-se que a mesma redução ocorre apenas após 0,68 h.

Após a adição de água desionizada averigua-se um ténue aumento do fluxo de permeação com o decorrer do ensaio, que tende a estabilizar no valor 3,60 L/(h.m²). Ressalva-se que, embora a adição de água não permita recuperar o fluxo obtido no início do ensaio, esta adição interrompe o decréscimo do fluxo de permeação.

Numa última análise, observa-se que este ensaio de UF em modo de DF permite obter um fluxo inicial de permeação superior ao fluxo inicial de permeação obtido no ensaio descrito em 4.3.2. No entanto, verifica-se que o fluxo de permeação inicial deste ensaio é menor que o fluxo de permeação inicial do ensaio apresentado no subcapítulo 4.3.3. Esta diferença poderá estar relacionada com a diferença de composição entre os soros utilizados nos dois ensaios. O soro utilizado neste ensaio era consideravelmente mais rico em lactose, proteína, sólidos totais e gordura do que o soro utilizado no ensaio descrito em 4.3.3 (**Tabela 24**), o que provoca maior intensidade dos fenómenos de polarização por concentração e/ou colmatação de membranas.

Tabela 24 – Comparação da composição físico-química dos soros pré-concentrados por osmose inversa, antes da diluição, utilizados nos ensaios do subcapítulo 4.3.3 e 4.4.1 e 4.4.2

Parâmetro	Soro OI A ¹	Soro OI B ²
pH	5,33	6,07
Sólidos totais (g/100g)	14,59	19,24
Gordura (g/100g)	0,25	0,50
Proteína (g/100g)	2,40	3,70
Lactose (g/100g)	10,73	13,65
Cinza (g/100g)	1,21	1,39

Fósforo (mg/100g)	100	97
Cálcio (mg/100g)	104	93
Potássio (mg/100g)	332	336
Sódio (mg/100g)	123	113
Magnésio (mg/100g)	19	19
Cloretos (mg/100g)	322	376

A¹ – soro pré-concentrado por osmose inversa utilizado no ensaio de avaliação preliminar da UF/DF (subcapítulo 4.3.3)

B² – soro pré-concentrado por osmose inversa utilizado nos ensaios de otimização da UF/DF (subcapítulos 4.4.1 e 4.4.2)

4.4.1.1 Caracterização físico-química das correntes fracionadas

A variação dos teores de lactose causada pela diafiltração do soro de leite é apresentada na **Tabela 25**. A composição dos restantes parâmetros obtidos na caracterização físico-química encontra-se no **Anexo A.2**.

O procedimento adotado foi análogo ao anteriormente supracitado, ou seja, recolheram-se amostras da alimentação inicial e dos concentrados ao longo do ensaio, nomeadamente para os FCV de 1,25 e 1,55.

O soro previamente concentrado por osmose inversa apresentava um teor de lactose de 13,65 g/100g.

Tabela 25 – Teor de lactose no concentrado após ultrafiltração em modo de diafiltração

Parâmetro	FCV	Concentrado
Lactose (g/100g)	1,25	11,27
	1,55	9,53

Observa-se que, neste ensaio, a ultrafiltração em modo de diafiltração provoca a diminuição do teor de lactose no concentrado com o aumento do FCV, ocorrendo uma diminuição de 30% deste soluto no final do ensaio. Comparativamente ao ensaio preliminar de UF/DF, verifica-se que a redução do teor de lactose, para o FCV de 1,25, nesse ensaio é de 32% enquanto no presente ensaio, para o mesmo valor de FCV, a redução é de apenas 18%.

Com base nas composições das correntes de alimentação e dos respetivos concentrados obtidas ao longo do ensaio (**Tabela 26**), e de acordo com o modelo anteriormente apresentado na secção 4.3.3.1, calcularam-se os coeficientes de rejeição aparente da proteína e da lactose. Por não terem sido recolhidas amostras de alimentação aquando da adição do diavolume optou-se por determinar a composição da mesma por aproximação, tendo em conta o fator de diluição.

Tabela 26 – Composição da proteína e lactose na alimentação e do concentrado ao longo do ensaio de UF/DF

Parâmetro	FCV	Alimentação	Concentrado
Proteína (g/100g)	1,25	1,63	1,85
	1,55	1,09	1,49
Lactose (g/100g)	1,25	10,83	11,27
	1,55	9,09	9,53

A variação destes coeficientes com o fator de concentração encontra-se representada na **Tabela 27**.

Tabela 27 – Variação dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e da proteína com o FCV

FCV	Rejeição aparente	
	Proteína	Lactose
1,25	0,56	0,18
1,55	0,73	0,11

Comparativamente ao ensaio preliminar de UF/DF, a adição de uma quantidade maior de água pura causa uma diminuição maior do coeficiente de rejeição à lactose, para um fator de concentração volumétrico mais baixo. O aumento do fator de concentração volumétrico resulta na diminuição do coeficiente de rejeição à lactose. No entanto, verifica-se que a rejeição aparente à proteína é inferior à obtida no ensaio anterior, para o FCV de 1,25. Estas rejeições mais baixas de proteína representam perda para o permeado desta macromolécula, concluindo-se que o aumento da quantidade de água desionizada adicionada não se traduz num aumento de produtividade.

4.4.2 Influência da frequência da adição do diavolume nos parâmetros a otimizar

Neste ensaio pretendeu-se estudar a influência da frequência da adição da água desionizada no fluxo de permeação e nos coeficientes de rejeição aparentes.

Inicialmente realizou-se a diluição de 3 L de soro pré-concentrado por osmose inversa, que se encontrava no tanque de alimentação, através da adição de 0,60 L de água desionizada, sucedendo-se um período de estabilização de 30 minutos em modo de recirculação total.

O ensaio em modo de concentração ocorre à pressão transmembranar de 12 bar e ao caudal máximo de circulação. No decorrer do ensaio adicionaram-se 20% de água desionizada, em relação ao volume de soro observado no tanque de alimentação, após 10, 20, 30 e 40 minutos, onde se adicionou 0,68, 0,78, 0,88 e 1,00 L de água desionizada, respetivamente.

O ensaio terminou para um fator de concentração volumétrico de 1,32, após 2 horas, com o fluxo de permeação praticamente constante.

A evolução do fluxo de permeação e do volume da alimentação com o tempo encontra-se na **Figura 20**.

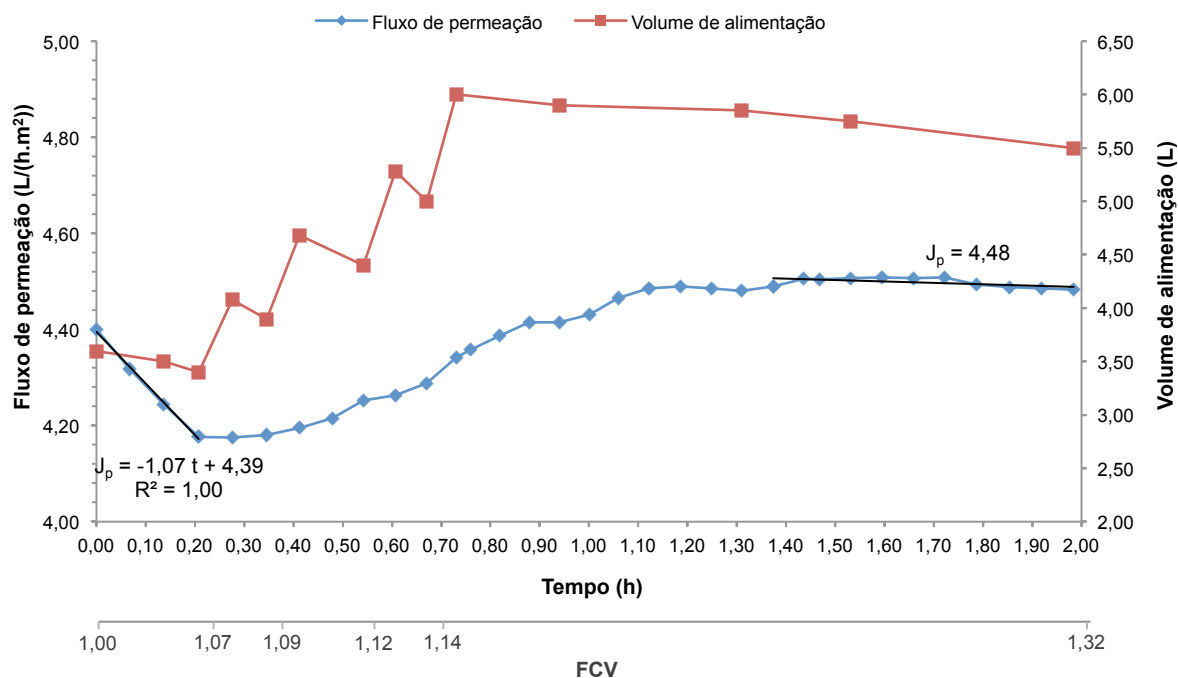


Figura 20 – Variação do fluxo de permeação do soro de leite (J_p) e do volume da alimentação com o tempo. Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: $0,072 \text{ m}^2$; Temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$; Pressão 12 bar ; Velocidade máxima de circulação.

Neste ensaio, as sucessivas adições de água, num período de tempo curto, não só interrompem o decréscimo do fluxo de permeação como promovem o seu aumento.

A variação do fluxo de permeação do soro de leite com o tempo apresenta um comportamento assintótico linear até $0,210 \text{ h}$ em que $J_p = -1,07 \cdot t + 4,39$. Através da análise dos declives das regiões lineares, pode-se inferir que o decréscimo do fluxo de permeação neste ensaio é bastante inferior ao decréscimo verificado no ensaio de avaliação preliminar da UF/DF, para um intervalo de tempo semelhante. Constata-se ainda que, para um intervalo de tempo semelhante, o declive de J_p em função de t deste ensaio é menor que o declive observado para a relação linear do ensaio descrito em 4.4.1. Comparativamente ao ensaio de ultrafiltração em modo de concentração, verifica-se que o decréscimo do fluxo de permeação com o fator de concentração, até ao valor de FCV de $1,05$, é bastante menor neste ensaio.

Observa-se que a estabilização do fluxo num valor constante ($4,48 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$) dá-se a um tempo menor (após $1,2 \text{ h}$ de ensaio) em comparação com os ensaios anteriores, obtendo-se um fluxo final de permeação superior ao fluxo inicial.

Verifica-se que este ensaio de UF em modo de DF permite obter um fluxo inicial de permeação superior ao fluxo inicial de permeação obtido no ensaio descrito em 4.3.2. Todavia, o fluxo de permeação inicial neste ensaio é mais baixo que o obtido no ensaio de avaliação preliminar da DF. Este fato está relacionado com o teor de solutos do soro de leite utilizado neste ensaio, o mesmo soro pré-concentrado por osmose inversa usado no ensaio anterior (*vide Tabela 24*), que é significativamente superior ao soro de leite utilizado no ensaio de avaliação preliminar.

4.4.2.1 Caracterização físico-química das correntes fracionadas

Neste ensaio, a par dos supracitados, pretende-se estudar a seletividade à lactose e à proteína, a qual é determinada através dos coeficientes de rejeição aparente destes dois solutos.

Analogamente ao efetuado nos ensaios anteriores, recolheram-se amostras da alimentação inicial e dos concentrados para os fatores de concentração de 1,07, 1,09, 1,12, 1,14 e 1,32 de modo a proceder à caracterização físico-química das mesmas. Os resultados destas determinações encontram-se na **Tabela 28**. O soro previamente concentrado por osmose inversa apresentava um teor de lactose de 13,65 g/100g.

A composição dos restantes parâmetros obtidos na caracterização físico-química encontra-se no **Anexo A.2**.

Tabela 28 – Teor de lactose no concentrado após ultrafiltração em modo de diafiltração

Parâmetro	FCV	Concentrado
Lactose (g/100g)	1,07	10,79
	1,09	9,08
	1,12	7,71
	1,14	6,49
	1,32	5,68

A partir dos resultados presentes na **Tabela 28**, verifica-se que ocorre uma diminuição do teor de lactose no concentrado, com o aumento do fator de concentração volumétrico. No final deste ensaio, que se dá a um valor de FCV mais baixo comparativamente aos ensaios 4.3.3 e 4.4.1, obtém-se uma redução do teor de lactose maior. Isto é, neste ensaio para o FCV de 1,32 obtém-se uma redução de 58% do teor de lactose, enquanto no final do ensaio de avaliação preliminar, para o FCV de 2,10, a redução é de 37%. Relativamente ao ensaio que estuda a influência da quantidade de diavolume adicionada a redução do teor deste soluto foi de apenas 30%, para o FCV de 1,55.

Com base nas composições das correntes de alimentação e dos respetivos concentrados obtidas ao longo do ensaio (**Tabela 29**), e de acordo com o modelo anteriormente apresentado na secção 4.3.3.1, calcularam-se os coeficientes de rejeição aparente da proteína e da lactose. Por não terem sido recolhidas amostras de alimentação aquando da adição dos diavolumes optou-se por determinar as composições da mesma ao longo do ensaio por aproximação, tendo em conta o fator de diluição.

Tabela 29 – Composição da proteína e lactose na alimentação e do concentrado ao longo do ensaio de UF/DF

Parâmetro	FCV	Alimentação	Concentrado
Proteína (g/100g)	1,07	1,92	2,02
	1,09	1,56	1,68
	1,12	1,37	1,52
	1,14	1,29	1,46
	1,32	1,13	1,49
Lactose (g/100g)	1,07	10,54	10,79
	1,09	8,90	9,08
	1,12	7,55	7,71
	1,14	6,35	6,49
	1,32	5,40	5,68

A variação destes coeficientes com o fator de concentração encontra-se representada na **Tabela 30**.

Tabela 30 – Variação dos coeficientes de rejeição aparente da lactose e da proteína com o FCV

FCV	Rejeição aparente	
	Proteína	Lactose
1,07	0,70	0,34
1,09	0,88	0,23
1,12	0,90	0,18
1,14	0,95	0,17
1,32	0,98	0,18

Verifica-se que o coeficiente de rejeição à proteína aumenta enquanto a rejeição à lactose diminui com o aumento do FCV.

Observa-se que o aumento do fator de concentração volumétrico resulta na diminuição do coeficiente de rejeição à lactose.

As adições sucessivas de água pura, em intervalos de tempo curtos, permitem obter rejeições à proteína elevadas e tendencialmente crescentes, o que é indicativo de que a retenção a este soluto é quase total.

Comparativamente aos resultados obtidos no ensaio de avaliação preliminar da UF/DF (subcapítulo 4.3.3), observa-se um perfil de rejeição à lactose semelhante ao verificado neste ensaio.

Conclui-se ainda que as adições sucessivas de água pura permitem obter coeficientes de rejeição à proteína mais elevados quando comparados com as rejeições obtidas no ensaio 4.4.1.

Pode-se inferir que a adição de sucessivos diavolumes, num espaço temporal reduzido, restringe o efeito da colmatação das membranas, aumentando a permeação da lactose.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

5.1 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho consistiu no fracionamento do soro de leite previamente concentrado por osmose inversa, através de uma sequência integrada de UF e UF em modo de diafiltração de forma a obter no concentrado a fração proteica e no permeado a fração rica em lactose.

Numa primeira fase procedeu-se à caracterização das membranas comerciais GR95PP utilizadas nos ensaios de ultrafiltração, tendo em conta a permeabilidade hidráulica (L_p), as rejeições a solutos de referência e o limite de exclusão molecular ($MWCO$). A membrana em estudo apresentou uma permeabilidade hidráulica de 1,21 L/(h.m².bar) e um valor de $MWCO$ de 7500 Da.

De seguida avaliou-se de que modo a pressão transmembranar aplicada influencia a eficiência de permeação do soro de leite pré-concentrado por osmose inversa, realizando o ensaio em modo de recirculação total. Conclui-se que a variação do fluxo de permeação do soro de leite com a pressão transmembranar aplicada apresenta um comportamento assintótico linear para baixas pressões e um patamar limite para pressões a partir de 30 bar. Optou-se por operar a 12 bar nos ensaios subsequentes, por este valor se situar na zona onde o fluxo de permeação varia linearmente com a pressão, mais próxima dos correspondentes fluxos de água pura o que permite aumentar o tempo de vida útil das membranas, apesar desta escolha não dever depender só deste fator.

Deste modo, seria interessante a realização de ensaios de ultrafiltração em modo de concentração a pressões inferiores (na gama de pressões entre 1 a 12 bar) a fim de comparar as produtividades obtidas, em termos de fluxo de permeação. O ensaio de UF em modo de recirculação total indicou existirem resistências à transferência de massa além da resistência intrínseca da própria membrana. Através do modelo das resistências em série, concluiu-se que a resistência total à transferência de massa é de $7,55 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$, para o soro pré-concentrado por osmose inversa. É de salientar que o maior contributo na resistência total advém da resistência reversível ($4,27 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$), que está relacionada com a polarização de concentração e com a acumulação de solutos à superfície da membrana que não estão quimicamente ligados a esta. A segunda maior resistência é intrínseca à própria membrana e toma o valor de $2,97 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$. A resistência irreversível, que corresponde à colmatção causada por compostos adsorvidos à superfície ou no interior dos poros da membrana, é que menos contribui para a resistência total, e tem o valor de $3,18 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$.

Realizou-se um ensaio de UF em modo de concentração que permitiu concluir que, nas condições operatórias selecionadas, o coeficiente de rejeição aparente à proteína, para o fator de concentração em estudo (i.e., FCV de 2,00), é elevado ($f \cong 0,89$), o que indica que a membrana apresenta elevada capacidade seletiva a esta macromolécula. Relativamente ao coeficiente de rejeição à lactose, este toma o valor de 0,55 para o FCV de 2,00. Embora a concentração deste soluto não tenha aumentado significativamente durante o ensaio de concentração, a sua concentração quer na alimentação quer

no retentado é muito elevada. Isto deve-se possivelmente à incorporação da lactose na solução, à medida que as concentrações dos solutos aumentam ao longo do ensaio.

Nos ensaios de ultrafiltração em modo de diafiltração a adição de água permitiu aumentar o fluxo de permeação e potenciar a passagem de solutos que, de acordo com o *MWCO*, não deveriam ser retidos, ou seja, promover a permeação da lactose.

Numa avaliação preliminar de UF em modo de DF verificou-se que a diluição do lactossoro permitiu aumentar o fluxo de permeação inicial. Relativamente às rejeições à lactose e à proteína, observou-se que o coeficiente de rejeição à lactose baixou para 0,16 para o FCV de 2,10, sem comprometer a rejeição à proteína, quando comparado com o coeficiente de rejeição obtido no ensaio de UF em modo de concentração (i.e., 0,55 para o FCV de 2,00).

Com base nos ensaios de UF em modo de concentração e de avaliação preliminar de UF em modo de DF, estudou-se a influência da quantidade de água pura adicionada e da frequência da adição dos diavolumes nos fluxos de permeação e nos coeficientes de rejeição aparente da proteína e da lactose. No ensaio que visou estudar a influência da quantidade de água adicionada verificou-se que, comparativamente ao ensaio de UF em modo de concentração, a adição de água pura permitiu aumentar o fluxo de permeação inicial. No entanto, quando comparado ao fluxo inicial obtido no ensaio de avaliação preliminar da UF/DF, o fluxo inicial de permeação obtido neste ensaio é mais baixo. Este facto poderá estar relacionado com a composição dos soros utilizados nestes dois ensaios. Relativamente aos coeficientes de rejeição aparente, concluiu-se que a adição de uma maior quantidade de água pura provoca uma diminuição da rejeição aparente à proteína, quando comparado com o ensaio de avaliação preliminar de UF/DF, o que se traduz numa perda desta macromolécula para o permeado.

No ensaio que pretendeu estudar a influência da frequência de adição dos diavolumes verificou-se que, comparativamente ao ensaio de UF em modo de concentração, a adição de água pura em tempos curtos permitiu aumentar o fluxo de permeação inicial. No entanto, e analogamente ao primeiro ensaio de otimização da diafiltração, quando comparado ao fluxo inicial obtido no ensaio de avaliação preliminar, o fluxo inicial de permeação obtido neste ensaio é mais baixo. Este facto poderá estar relacionado com a composição dos soros utilizados nestes dois ensaios. Relativamente aos coeficientes de rejeição aparente, concluiu-se que a rejeição à proteína aumenta enquanto a rejeição à lactose diminui, com o aumento do FCV. Salienta-se que a rejeição da proteína é praticamente total neste ensaio.

5.2 Perspectivas de trabalho futuro

Como perspectivas de continuação deste trabalho há a salientar:

- Integração do processo de osmose inversa com o processo de ultrafiltração numa única etapa, utilizando os permeados de osmose inversa como soluções de diafiltração para o processo de UF em modo de DF, de uma forma expedita (**Figura 21**).
- Estudo da recuperação da lactose presente nos permeados de ultrafiltração, através da nanofiltração, tendo em vista a redução do teor de matéria orgânica e conseqüentemente a minimização do impacto ambiental. Sugere-se ainda o estudo da valorização da lactose recuperada, através da sua incorporação em bens de valor acrescentado na indústria dos laticínios (**Figura 21**).

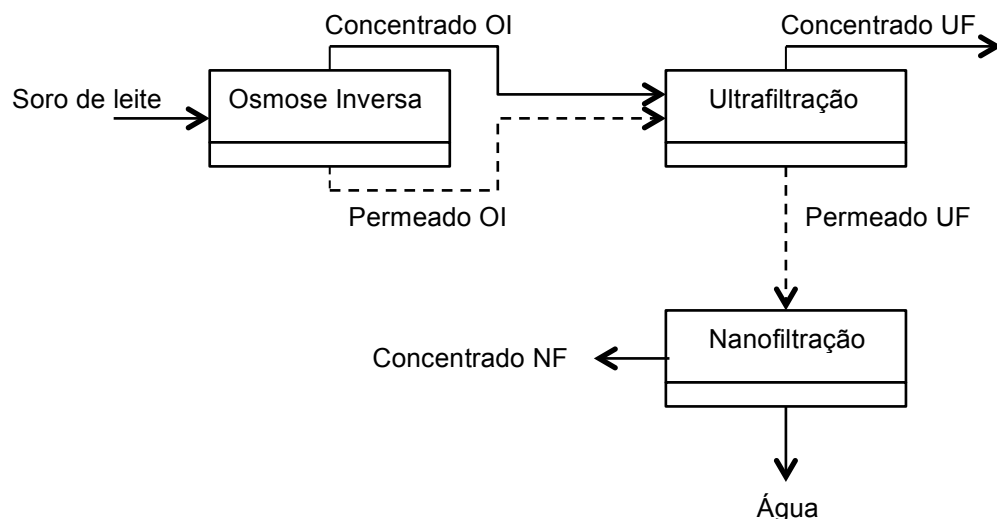


Figura 21 – Diagrama da integração do processo de osmose inversa com o processo de ultrafiltração e nanofiltração

- Formulação de uma bebida fortificada com o concentrado proteico purificado obtido no processo de UF em modo de diafiltração.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Antunes, A.J. 2003. *Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino*. Editado por Manole. São Paulo.
- Audic, Jean-Luc, Bernard Chaufer, e Georges Daufin. 2003. «Non-food applications of milk components and dairy co-products: A review.» *Lait*, n. 83: 417–38.
- Barbosa, A. S.;, E. R.; Florentino, e I. M. Florêncio. 2010. «Utilização do soro como substrato para produção de aguardente: estudo cinético da produção de etanol.» *Revista Verde De Agroecologia E Desenvolvimento Sustentável* 5 (1): 7–25.
- Božanić, Rajka, Irena Barukčić, e Katarina Lisak. 2014. «Possibilities of whey utilisation.» *Journal of Nutrition and Food Sciences* 2 (7): 1–7.
- Bylund, G. 1995. *Dairy processing handbook*. Tetra Pak Processing Systems.
- Campbell, R E, E J Kang, E Bastian, e M a Drake. 2012. «The use of lactoperoxidase for the bleaching of fluid whey.» *Journal of dairy science* 95 (6). Elsevier: 2882–90.
- Castro-Rosas, J., W.J. Guerrero-Rodríguez, J. Rodríguez-Miranda, J.B. Páez-Lerma, e C.a. Gómez-Aldapa. 2012. «Optimization of thermal protein precipitation from acid whey.» *Journal of Food Processing and Preservation*, 1–6.
- Cheryan, Munir. 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. 2.^a ed. USA: CRC Press.
- Cheryan, Munir. 2007. «Membrane concentration of liquid foods.» Em *Handbook of Food Engineering*, editado por D. R. Heldman e D. B. Lund, 2.^a ed., 553–99. NY: CRC Press.
- Cribb, P. J., A. Bienvenue, e A. da Camara. 2005. «Whey proteinin sports nutrition.»
- Daufin, G., F. René, e P. Aimar. 1998. *Les separations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, Paris.
- de Wit, J.N. 1998. «Nutritional and functional characteristics of whey proteins in food products.» *Journal of Dairy Science* 81 (3). Elsevier: 597–608.
- Fellows, P.J. 2000. *Food Processing Technology*. Editado por CRC. 2.^a ed. Woodhead Publishing Limited.
- Fox, P., e P. McSweeney. 1998. *Dairy Chemistry and Biochemistry*. 1.^a ed. New York: Thomson Science.
- Gallardo-Escamilla, F J, a L Kelly, e C M Delahunty. 2005. «Sensory characteristics and related volatile flavor compound profiles of different types of whey.» *Journal of Dairy Science* 88 (8). Elsevier: 2689–99.
- González Siso, M. I. 1996. «The biotechnological utilization of cheese whey: a review.» *Bioresource Technology* 57 (1): 1–11.
- Habert, A. C., C. B. Piacek, e R. Nobrega. 2006. *Processos de Separação por Membranas*. Editado por COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro.
- Haraguchi, Fabiano Kenji, W. C. De Abreu, e Heberth De Paula. 2006. «Whey protein: composition, nutritional properties, applications in sports and benefits for human health.» *Revista de Nutrição* 19 (4): 479–88.
- Harper, W. James. 1992. «Lactose and lactose derivatives.» Em *Whey and Lactose Processing*, editado por J.G. Zadow, 318–54. New York: Elsevier Science Publishers, LTD.

- Ho, W.S.W., e K.K. Sirkar. 1992. *Membrane Handbook*. 2.^a ed. NY: Champan & Hall.
- Holsinger, V. H. 1978. «Fortification of soft drinks with protein from cottage cheese whey.» Em *Nutritional Improvement of Food and Feed Proteins*, editado por Mendel Friedman. USA.
- Holsinger, V. H. 1988. «Lactose.» Em *Fundamentals of Dairy Chemistry*, editado por N.P. Wong, 3.^a ed., 279–342. NY.
- Jelen, P. 1992. «Whey cheeses and beverages.» Em *Whey and Lactose Processing*, editado por J. G. Zadow, 157–90. New York: Elsevier Science Publishers, LTD.
- Jelen, P. 2009. «Dried whey, whey proteins, lactose and lactose derivative products.» Em *Dairy Powders and Concentrated Products*, editado por A. Y. Tamime, 255–66. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Kanani, D. 2015. «Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation.» Em *Membrane Processing for Dairy Ingredient Separation*, editado por K. Hu e J. Dickson, 1.^a ed., 67–85. Wiley Blackwell.
- Kilara, A., e M. N. Vaghela. 2004. «Whey proteins.» Em *Proteins in Food Processing*, editado por R.Y. Yada, CRC Press. Cambridge.
- Koh, L.L.A, M. Ashokkumar, e S.E. Kentish. 2013. «Membrane fouling, cleaning and disinfection.» Em *Membrane Processing. Dairy and Beverage Applications*, editado por A. Y. Tamime, 73–106. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Kosseva, Maria R., Parmjit S. Panesar, Gurpreet Kaur, e John F. Kennedy. 2009. «Use of immobilised biocatalysts in the processing of cheese whey.» *International Journal of Biological Macromolecules* 45 (5): 437–47.
- Kovacs, Zoltan, e Peter Czermak. 2013. «Diafiltration.» Em *Encyclopedia of Membrane Science and Technology, 3rd Volume*, editado por Eric M. V. Hoek e Volodymyr V. Tarabara. USA: Wiley.
- Lewis, M.J. 1996a. «Pressure activated membrane processes.» Em *Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries: Principles and Applications*, editado por A.S. Grandison e M.J. Lewis, 65–94. UK: Woodhead Publishing Limited.
- Lewis, M.J. 1996b. «Ultrafiltration.» Em *Separation Processes in the Food and Biotechnology Industries: Principles and Applications*, editado por A.S. Grandison e M.J. Lewis, 97–139. UK: Woodhead Publishing Limited.
- Lonsdale, H.K. 1986. «Reverse osmosis.» Em *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, editado por P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, e M.N. de Pinho, 307–41. USA.
- Mangino, M. E. 1992. «Properties of whey protein concentrates.» Em *Whey and Lactose Processing*, editado por J. G. Zadow, 232–65. New York: Elsevier Science Publishers, LTD.
- McIntosh, G H, P J Royle, R K Le Leu, G O Regester, M a Johnson, R L Grinsted, R S Kenward, e G W Smithers. 1998. «Whey proteins as functional food ingredients.» *International Dairy Journal* 8 (5-6): 425–34.
- Miller, Gregory D, Judith K. Jarvis, e Lois D McBean. 2007. *Handbook of Dairy Food and Nutrition*. Editado por CRP Press. 3rd ed. USA.
- Mizubuti, Ivone Yurika. 1994. «Soro de leite: composição, processamento e utilização na alimentação.» *Semina: Ci. Agr., Londrina* 15 (1): 80–94.
- Mulder, Marcel. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2.^a ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

- Observatory, Milk Market. 2014. «Annual production series of dairy products», n. October.
- Prazeres, Ana R., Fátima Carvalho, e Javier Rivas. 2012. «Cheese whey management: a review.» *Journal of Environmental Management* 110. Elsevier Ltd: 48–68.
- Ramchandran, L., e T. Vasiljevic. 2013. «Whey processing.» Em *Membrane Processing. Dairy and Beverage Applications*, editado por A. Y. Tamime, 193–207. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Smith, K. 2013a. «Commercial membrane technology.» Em *Membrane Processing. Dairy and Beverage Applications*, editado por A. Y. Tamime, 52–71. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Smith, K. 2013b. «Development of membrane processes.» Em *Membrane Processing. Dairy and Beverage Applications*, editado por A. Y. Tamime, 1–15. UK: Blackwell Publishing Ltd.
- Strathmann, H. 1986. «Synthetic membranes and their preparation.» Em *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, editado por P.M. Bungay, H.K. Lonsdale, e M.N. de Pinho, 1–38. USA.
- Yee, Kevin W K, Dianne E. Wiley, e Jie Bao. 2007. «Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: operability under constant operating conditions.» *Journal of Membrane Science* 290 (1-2): 125–37.

ANEXOS

Anexo A.1 – Retas de Calibração

A.1.1 Reta de calibração do cloreto de sódio

Tabela 31 – Determinação da reta de calibração do NaCl

Concentração (g/L)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Reta de calibração
0,00	4,38	$[\text{NaCl}] = 0,0005 \cdot \text{Condutividade}$ $R^2 = 0,999$
0,56	1061	
0,83	1697	
1,31	2600	
1,62	3170	
2,13	4200	

A.1.2 Reta de calibração do cloreto de cálcio

Tabela 32 – Determinação da reta de calibração do CaCl_2

Concentração (g/L)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Reta de calibração
0,00	1,6	$[\text{CaCl}_2] = 0,0007 \cdot \text{Condutividade}$ $R^2 = 0,999$
0,61	865	
0,98	1384	
1,26	1888	
1,60	2290	
2,02	2910	

A.1.3 Reta de calibração do sulfato de sódio

Tabela 33 – Determinação da reta de calibração do Na_2SO_4

Concentração (g/L)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Reta de calibração
0,00	3,9	$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,0007 \cdot \text{Condutividade}$ $R^2 = 0,995$
0,53	881	
0,86	1377	
1,21	1898	
1,60	2450	
2,01	2940	

A.1.4 Retas de calibração dos PEG

Tabela 34 – Determinação da reta de calibração do PEG 1000 Da

Concentração (g/L)	TOC ¹ (mg/L)	Reta de calibração
0,00	6,38	
0,61	324,60	
1,00	575,57	$[PEG_{1000}] = 0,0019 \cdot TOC$
1,37	790,30	
1,71	898,87	$R^2 = 0,991$
2,18	1116,33	

¹Carbono orgânico total

Tabela 35 – Determinação da reta de calibração do PEG 4000 Da

Concentração (g/L)	TOC ¹ (mg/L)	Reta de calibração
0,00	5,78	
0,61	351,73	
1,05	593,73	$[PEG_{4000}] = 0,0018 \cdot TOC$
1,26	712,10	
1,72	943,93	$R^2 = 0,998$
2,07	1122,67	

¹Carbono orgânico total

Tabela 36 – Determinação da reta de calibração do PEG 6000 Da

Concentração (g/L)	TOC ¹ (mg/L)	Reta de calibração
0,00	6,61	
0,61	353,70	
0,95	544,83	$[PEG_{6000}] = 0,0018 \cdot TOC$
1,19	672,73	
1,74	965,10	$R^2 = 0,999$
2,00	1097,00	

¹Carbono orgânico total

A.1.5 Retas de calibração da lactose

Tabela 37 – Determinação da reta de calibração da lactose

Concentração (g/L)	TOC ¹ (mg/L)	Reta de calibração
0,00	6,46	
0,78	346,30	
0,94	394,87	$[Lactose] = 0,0023 \cdot TOC$
1,13	449,00	
1,61	706,93	$R^2 = 0,993$
2,03	865,63	

¹Carbono orgânico total

Anexo A.2 – Composição físico-química das amostras recolhidas nos ensaios de DF

Tabela 38 – Composição físico-química das amostras recolhidos no ensaio descrito em 4.3.3

Parâmetro	FCV	Alimentação	Concentrado
Sólidos totais (g/100g)	1,05	10,81	10,97
	1,25	8,94	9,75
	2,10	7,62	9,18
Gordura (g/100g)	1,05	0,20	0,20
	1,25	0,20	0,20
	2,10	0,20	0,20
Cinza (g/100g)	1,05	0,92	0,88
	1,25	0,67	0,75
	2,10	0,57	0,70
Fósforo (mg/100g)	1,05	64	72
	1,25	46	49
	2,10	32	50
Cálcio (mg/100g)	1,05	69	77
	1,25	51	54
	2,10	36	55
Potássio (mg/100g)	1,05	281	266
	1,25	224	209
	2,10	177	194
Sódio (mg/100g)	1,05	84	87
	1,25	60	63
	2,10	44	65
Magnésio (mg/100g)	1,05	14	14
	1,25	11	11
	2,10	8	11
Cloretos (mg/100g)	1,05	261	225
	1,25	188	200
	2,10	164	176

Tabela 39 – Composição físico-química das amostras recolhidas no ensaio descrito em 4.4.1

Parâmetro	FCV	Alimentação	Concentrado
Sólidos totais (g/100g)	1,25	14,05	14,19
	1,55	11,14	12,14
Gordura (g/100g)	1,25	0,40	0,30
	1,55	0,30	0,30
Cinza (g/100g)	1,25	1,19	0,77
	1,55	0,66	0,82
<hr/>			
Fósforo (mg/100g)	1,25	91	66
	1,55	62	65
Cálcio (mg/100g)	1,25	89	66
	1,55	64	63
Potássio (mg/100g)	1,25	297	212
	1,55	192	223
Sódio (mg/100g)	1,25	101	72
	1,55	65	69
Magnésio (mg/100g)	1,25	16	12
	1,55	10	13
Cloretos (mg/100g)	1,25	279	237
	1,55	176	176

Tabela 40 – Composição físico-química das amostras recolhidas no ensaio descrito em 4.4.2

Parâmetro	FCV	Alimentação	Concentrado
Sólidos totais (g/100g)	1,07	13,91	14,05
	1,09	11,49	11,94
	1,12	9,90	10,30
	1,14	8,53	8,87
	1,32	7,33	7,91
Gordura (g/100g)	1,07	0,35	0,35
	1,09	0,30	0,30
	1,12	0,25	0,25
	1,14	0,20	0,20
	1,32	0,20	0,20
Cinza (g/100g)	1,07	1,10	0,89
	1,09	0,74	0,88
	1,12	0,73	0,83
	1,14	0,69	0,71
	1,32	0,595	0,55
Fósforo (mg/100g)	1,07	84	43
	1,09	36	37
	1,12	31	67
	1,14	56	60
	1,32	50	44
Cálcio (mg/100g)	1,07	83	29
	1,09	24	28
	1,12	23	65
	1,14	54	60
	1,32	50	42
Potássio (mg/100g)	1,07	293	210
	1,09	184	175
	1,12	153	210
	1,14	184	187
	1,32	164	119
Sódio (mg/100g)	1,07	90	66
	1,09	55	61
	1,12	50	74
	1,14	62	70
	1,32	58	56
Magnésio (mg/100g)	1,07	17	6
	1,09	5	6
	1,12	5	13
	1,14	12	11
	1,32	10	8
Cloretos (mg/100g)	1,07	279	237
	1,09	176	237
	1,12	176	237
	1,14	176	237
	1,32	176	176

Anexo A.3 – Lavagens e regenerações da membrana GR95PP

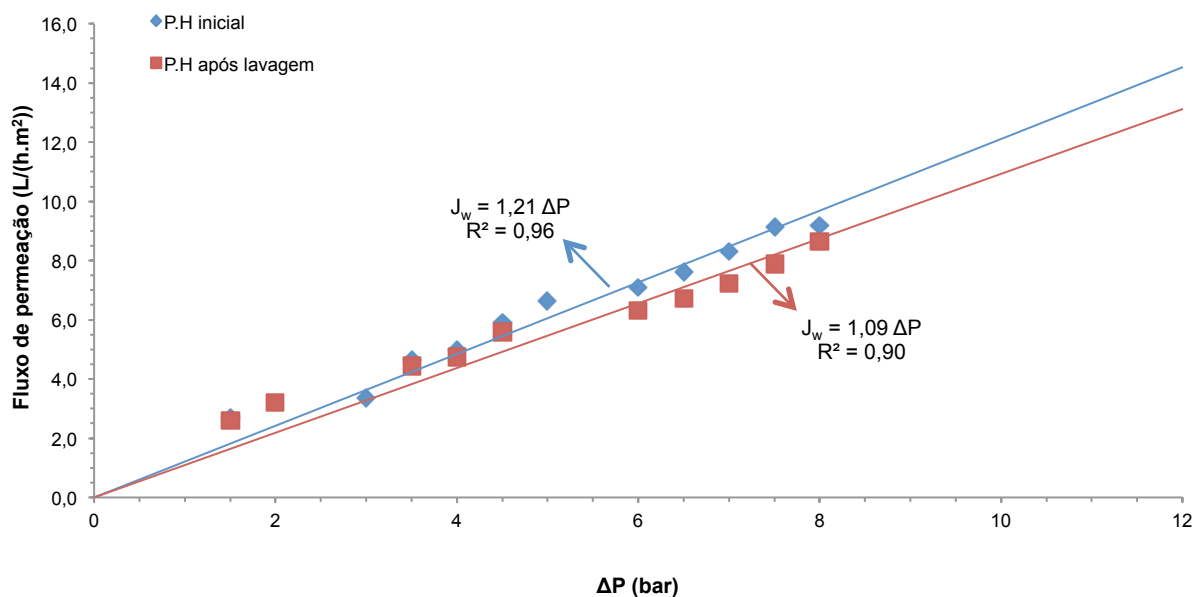


Figura 22 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.3.1
Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Velocidade máxima de circulação.

Efetuada a devida lavagem, a membrana GR95PP apresenta uma permeabilidade hidráulica de 1,09 L/(h.m².bar) (**Figura 22**).

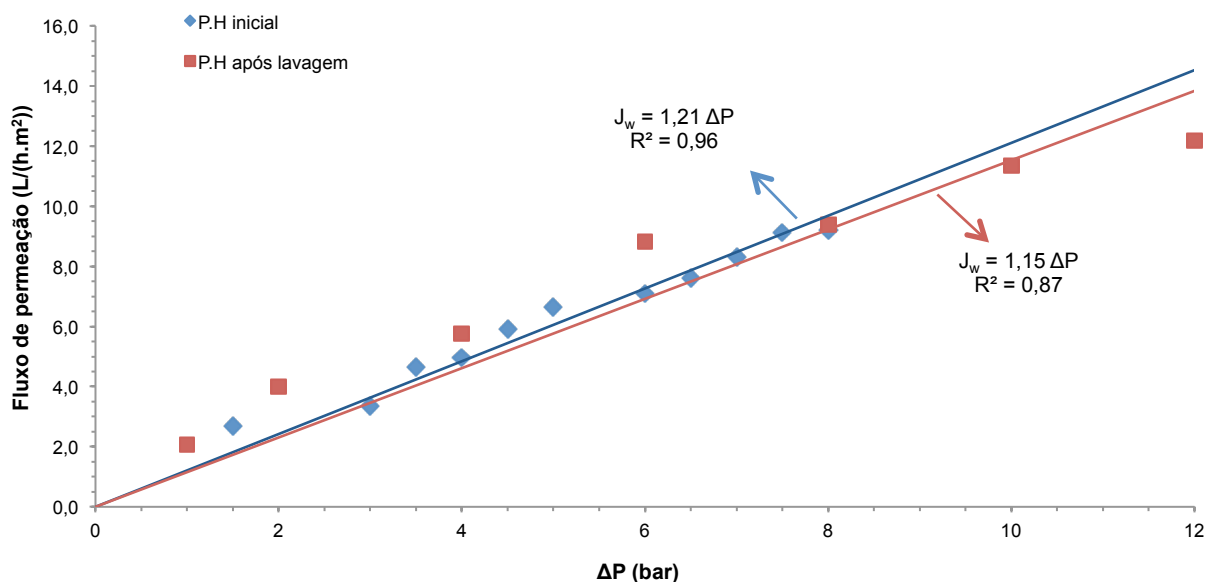


Figura 23 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.3.2
Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Velocidade máxima de circulação.

Efetuada a devida lavagem, a membrana GR95PP apresenta uma permeabilidade hidráulica de 1,15 L/(h.m².bar) (**Figura 23**).

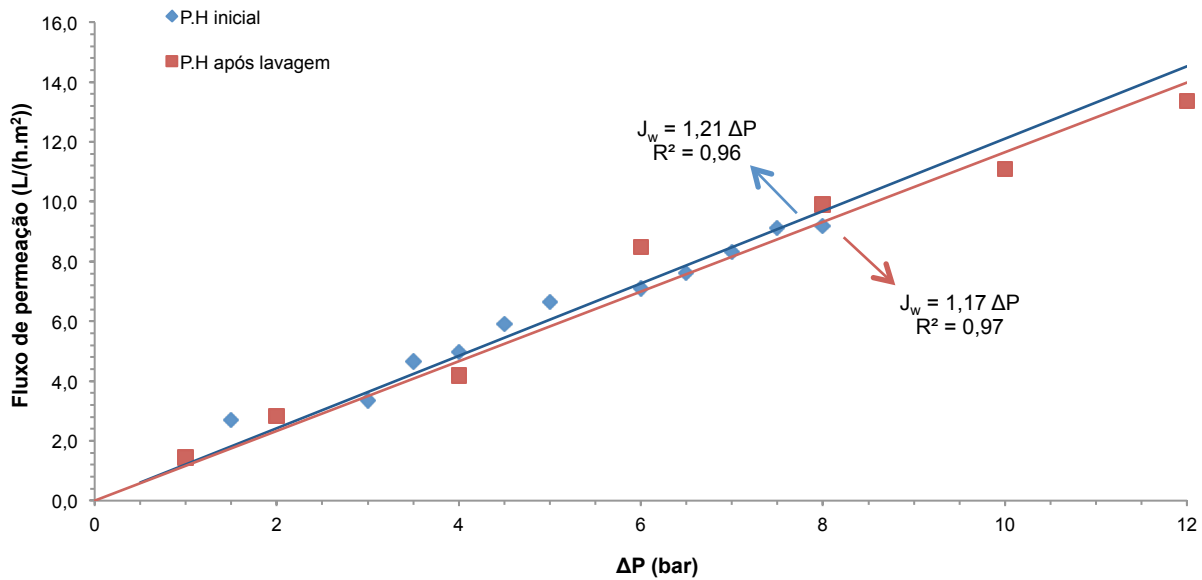


Figura 24 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.3.3
 Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Caudal máximo de circulação.

Efetuada a devida lavagem, a membrana GR95PP apresenta uma permeabilidade hidráulica de 1,17 L/(h.m².bar) (**Figura 24**).

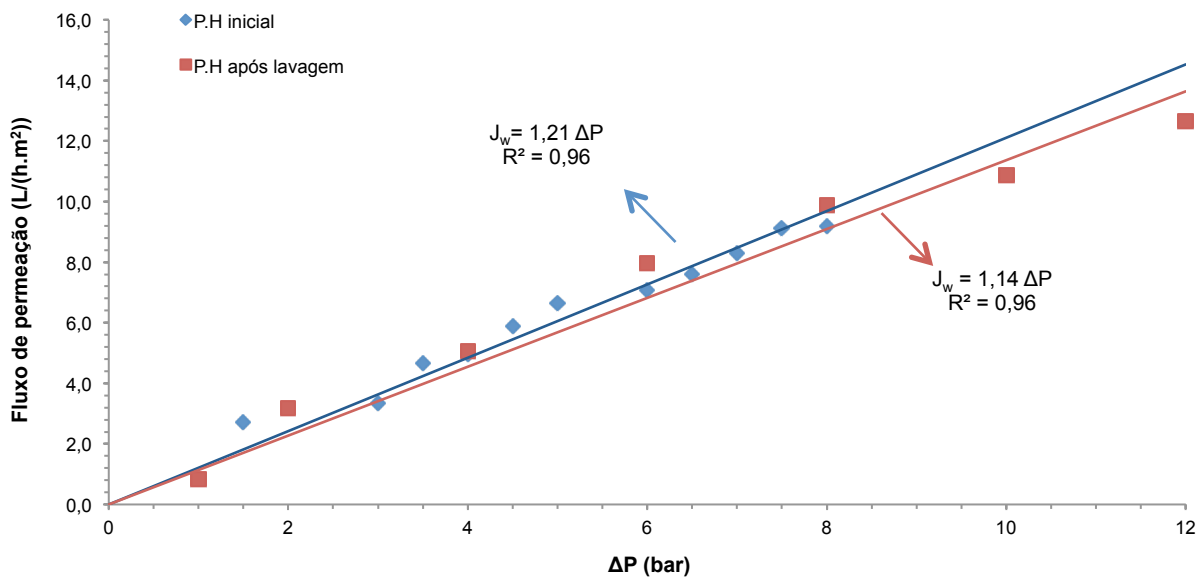


Figura 25 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.4.1
 Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Velocidade máxima de circulação.

Efetuada a devida lavagem, a membrana GR95PP apresenta uma permeabilidade hidráulica de 1,14 L/(h.m².bar) (**Figura 25**).

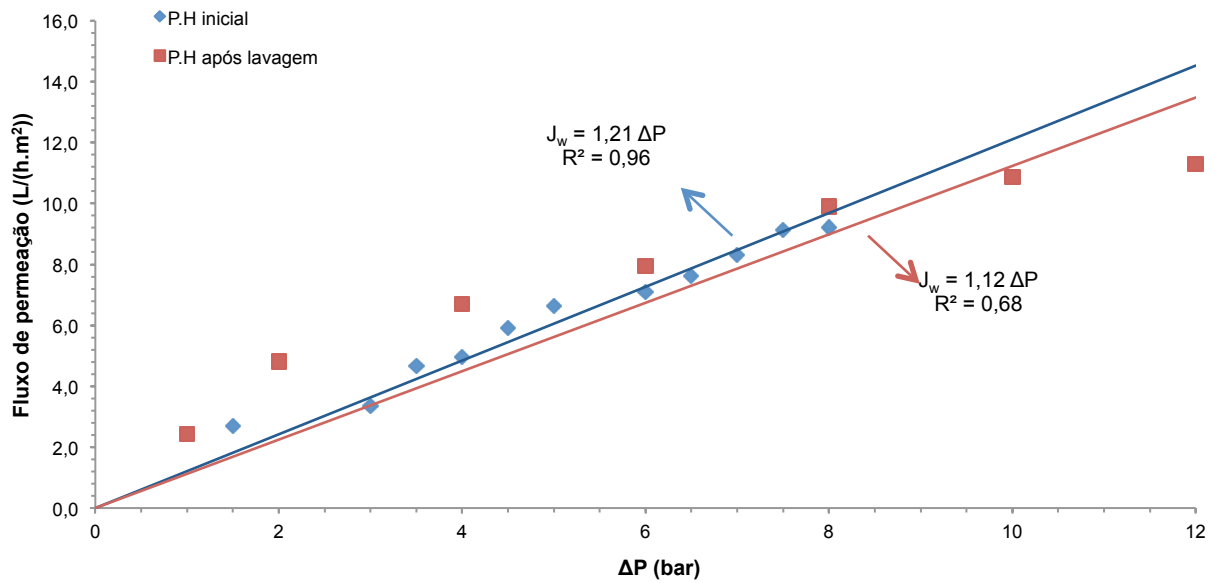


Figura 26 – Fluxo de permeação da água pura em função da pressão transmembranar após o ensaio 4.4.2
 Instalação *Lab-Unit M20* – Área superficial de membrana: 0,072 m²; Temperatura 25 °C; Pressão 12 bar; Caudal máximo de circulação.

Efetuada a devida lavagem, a membrana GR95PP apresenta uma permeabilidade hidráulica de 1,12 L/(h.m².bar) (**Figura 26**).