

**Concentração de soro de leite por Nanofiltração e secagem  
por *Spray – Drying***

**Neide Filipa Alexandre Lourenço**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

Orientadores: Prof. Dra. Maria Norberta Neves Correia de Pinho (IST)  
Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus (UFSC)

**Júri**

Presidente: Prof. Dra. Maria de Fátima Costa Farelo (IST)  
Orientador: Prof. Dra. Maria Norberta Neves Correia de Pinho (IST)  
Vogal: Prof. Dr. António Pedro Louro Martins (ISA)

**Julho de 2014**



## Dedicatória

---

Dedico o meu trabalho às pessoas que mais amo no mundo, os meus pais Valentim e Alice Lourenço. Agradeço-vos pelo gosto que me inculcaram pela busca de novos desafios, pela curiosidade relativamente ao mundo que me rodeia, pela educação e estímulos que me proporcionaram.

Mãe, obrigada pelo teu amor incondicional, por não teres deixado apagar a esperança de que a saúde voltaria e de que tenho todo um futuro à minha frente. Agradeço-te pelo esforço de me teres proporcionado mais uma experiência incrível, a nível pessoal e académico, como a de estagiar no Brasil.

Pai, onde quer que estejas eu sei que olhas e que olharás sempre por mim. Espero que estejas orgulhoso de mim. As saudades dos nossos momentos, essas são mais do que muitas.

## Agradecimentos

---

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus por me ter concedido esta oportunidade de trabalhar no seu laboratório, proporcionando todas as condições para a sua concretização, na investigação de um tema de grande importância em engenharia e também pela ajuda na minha integração.

Agradeço à prof. Dra. Maria Norberta Neves Correia de Pinho pela oportunidade de realizar este trabalho, pelas suas sugestões e apoio prestado para a concretização da presente tese.

Quero agradecer a Katia Rezzadori, por me ter acolhido tão bem na sua família, por toda a amizade, contribuíste para que o meu afastamento da família e amigos não fosse tão doloroso. Quero agradecer também ao Sérgio e Verónica dos Santos, Rosa de Cezaro e António Diomário de Queiroz por todo o apoio e por me fazerem sentir parte das vossas famílias maravilhosas.

Carla Maísa pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, pela amizade e ajuda nas deslocações à unidade de produção do queijo. Agradeço aos alunos de Iniciação científica do LABSEM: Lara Fogaça, Mariane Proner, Adailton Pickler, Anna Farias pelo apoio na realização dos ensaios experimentais e amizade. Silvia Benedetti e Fred Marques obrigada pela amizade e pelos momentos divertidos no laboratório. Às meninas do PROFI especialmente à Marlene Bampi e Marta Zotarelli, Letícia Alves da Costa e Rafael do LCP, ao Douglas Cortez do laboratório de Bioprocessos pela amizade, paciência e apoio. À professora Elane Schwinden Prudêncio e Carlise Beddin Fritzen pelo apoio na realização da secagem por *spray-drying*. Agradeço às pessoas do laboratório EngBio pela ajuda com as análises aos açúcares redutores e pelo material emprestado.

Agradeço a todas amigadas que trouxe de Florianópolis, pela companhia, apoio, trago-vos comigo no coração e espero encontrar-vos muito em breve. Muito obrigada a todos que, mesmo estando longe durante 7 meses, nunca se esqueceram de mim e nunca me fizeram sentir sozinha.

Agradeço ao meu irmão Gonçalo Lourenço, minhas tias Libânia e Graciete, prima Cidália Coelho, ao amigo Carlos Cristóvão por estarem sempre presentes e por cuidarem da minha mãe na minha ausência.

Quero agradecer a todos os funcionários do serviço de cirurgia B do Hospital Fernando da Fonseca e do Instituto Português de Oncologia de Lisboa, médicos, enfermeiros, auxiliares, uma vez que sem a vossa ajuda eu não estaria a escrever estas palavras. Continuem o vosso serviço de excelência. O meu muito obrigada por tudo o que fizeram e continuam a fazer por mim.

Agradeço ao Álvaro Duarte, meu namorado, ombro amigo, ouvinte, por toda paciência e conforto nas horas de maior ansiedade.

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

## Resumo

---

Durante décadas encarou-se o soro de leite como um resíduo industrial altamente poluente. O seu tratamento, com vista à obtenção de produtos de valor acrescentado, representa não somente ganhos económicos como minimiza os problemas ambientais graves associados ao soro de leite.

Procedeu-se à concentração de amostras de soro de leite, diferindo entre si no teor em lípidos, através de uma sequência de processos: nanofiltração com e sem diafiltração e evaporação a vácuo. Em seguida, os concentrados foram secos por *Spray-drying*.

Na nanofiltração utilizou-se uma membrana de Poliamida, modelo H2521TF, 50°C e 7 bar, Verificou-se declínio acentuado do fluxo de permeação das amostras de soro de leite magro e integral nos primeiros minutos. O soro de leite magro apresentou fluxos de permeação superiores relativamente ao soro de leite integral. No caso do soro magro o fluxo diminuiu de 23,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> para 4,8 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> e no integral passou de 15 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> para 4,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> nos primeiros 12 minutos.

A etapa de diafiltração permitiu diminuir o teor salino do concentrado, obtido por evaporação a vácuo de 8 para 2% em cinzas. Observou-se uma maior permeação dos iões monovalentes (40%) comparativamente aos divalentes (5-10%).

Pelo modelo das resistências em série verificou-se como maior contribuição a resistência devido ao fenómeno de Polarização por concentração, em 98% para ambas amostras de soro de leite.

A secagem do soro por *Spray-drying* demonstrou-se difícil. Obteve-se 14 g, 30 g e 70 g de concentrados desidratados de nanofiltração, nanofiltração/diafiltração e evaporação a vácuo, respectivamente, 1300 ml de cada concentrado.

**Palavras-chave:** Soro de leite, Nanofiltração, Evaporação a vácuo, Lípidos, *Spray-drying*.

## Abstract

---

For decades, whey was considered as a highly polluting industrial waste. Whey's treatment with the purpose of obtaining value-added products, such as protein concentrates, represents not only economic gains but also minimizes the serious environmental problems associated to whey.

The primary objective of the present thesis is the concentration of whey samples using a sequence of processes including nanofiltration, with and without diafiltration, vacuum evaporation and the drying of the protein concentrates by spray drying. We also pretend to study the influence of lipids in the flow permeation of whey.

The NF process was carried out at 50 °C and 7 bar, with a polyamide membrane, model H2521TF. It was observed a sharp decline in the flux of permeation of whey samples during the first 12 minutes. The skim milk whey showed higher permeate fluxes. The permeate flux of skim milk whey decreases from 23,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> to 4,8 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> and in the full serum 15 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> to 4.3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>

The diafiltration step reduces the salt content of the concentrate obtained by Vacuum Evaporation from 8 to 2% ash. There was a greater permeation of monovalent ions 40% compared to divalent 5-10%.

For resistances in series model was concluded that the major contribution to the mass transfer resistance is due to the concentration polarization at 98%.

The Spray-drying of concentrates showed to be difficult. It was obtained 14 g, 30 g and 70 g of powder concentrates resultant of nanofiltration, nanofiltration/diafiltration and vacuum evaporation, per 1300 ml of concentrated whey, respectively.

**Keywords:** Whey, Nanofiltration, Vacuum evaporation, Lipids, Spray-drying.

# Índice Geral

---

<b>Dedicatória.....</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimentos.....</b>	<b>IV</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>V</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VI</b>
<b>Índice Geral.....</b>	<b>VII</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de Figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Índice de Equações.....</b>	<b>XVI</b>
<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Produção de soro de leite.....	1
1.2 A questão ambiental.....	1
1.3 Enquadramento do tema e objectivos da tese.....	2
1.4 Estrutura da tese.....	3
<b>2. Revisão bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
2.1 Soro de leite.....	4
2.1.1 Composição do soro de leite.....	4
2.1.1.1 Lípidos.....	5
2.1.1.2 Proteínas.....	5
2.1.1.3 Lactose.....	6
2.1.1.4 Sais minerais e vitaminas.....	7
2.1.2 Classificação do soro de leite.....	7
2.2 Processos de Separação por Membranas (PSM).....	8
2.2.1 PSM conduzidos por pressão.....	8
2.2.2 PSM aplicados na indústria dos lacticínios.....	10
2.3 Secagem do soro de leite por Atomização ( <i>Spray-drying</i> ).....	11
2.4 Aplicações do soro de leite.....	11
2.4.1 Soro de leite líquido.....	12
2.4.2 Concentrados e isolados proteicos de soro de leite (CPS e IPS).....	12

2.5 Estado de arte.....	14
2.5.1 Conclusões.....	22
<b>3. Modelos de transporte de massa nos PSM: Força Motriz Pressão.....</b>	<b>23</b>
3.1 Transporte de compostos através da membrana.....	24
3.1.1 Modelo da Solução - Difusão.....	24
3.1.2 Modelo estereoquímico de permeação.....	25
3.2 Fenómenos de transporte na fase fluida adjacente à membrana.....	26
3.2.1 Modelo de formação do filme.....	27
3.2.2 Modelo de formação de gel.....	28
3.2.3 Modelo das Resistências em Série.....	29
<b>4. Parte experimental.....</b>	<b>32</b>
4.1 Fluxograma do trabalho desenvolvido.....	32
4.2 Matéria-prima e reagentes utilizados.....	32
4.2.1 Soro de leite.....	32
4.2.2 Reagentes utilizados.....	33
4.3 Equipamento e Montagem experimental.....	34
4.4 Procedimento experimental PSM .....	36
4.4.1 Caracterização da membrana.....	36
4.4.2 Nanofiltração do soro de leite em modo de recirculação total.....	37
4.4.3 Nanofiltração do soro de leite em modo de concentração.....	38
4.4.4 Nanofiltração/Diafiltração do soro de leite.....	39
4.4.5 Limpeza da membrana de Nanofiltração.....	39
4.4.6 Determinação das resistências pelo Modelo das Resistências em Série.....	40
4.5 Evaporação a vácuo do soro de leite.....	41
4.5.1 Breve descrição do equipamento.....	41
4.5.2 Técnica experimental.....	41
4.6 Secagem dos concentrados proteicos: Spray-drying.....	42
4.6.1 Breve descrição do equipamento.....	42
4.6.2 Técnica experimental de Spray-drying.....	43
4.7 Métodos analíticos.....	43
4.7.1 Análise de Proteína total.....	43
4.7.2 Análise de Lactose.....	43



4.7.3	Análise de Sólidos solúveis.....	43
4.7.4	Análise de cor.....	44
4.7.5	Análise de pH.....	44
4.7.6	Análise de cinzas.....	44
4.7.7	Análises de Sais minerais.....	44
<b>5.</b>	<b>Discussão de resultados.....</b>	<b>45</b>
5.1	Caracterização da Membrana de Nanofiltração.....	45
5.1.1	Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana.....	45
5.2	Nanofiltração do soro de leite em modo de recirculação total .....	46
5.2.1	Influência da variação da pressão no fluxo de permeação.....	46
5.2.2	Influência da variação da pressão na rejeição aparente de solutos.....	47
5.2.2.1	Rejeição aparente de Lactose.....	47
5.2.2.2	Rejeição aparente de Proteína.....	48
5.2.3	Influência da variação da temperatura no fluxo de permeação.....	49
5.2.4	Influência da variação da temperatura na rejeição aparente de solutos.....	50
5.2.4.1	Rejeição aparente de Lactose.....	50
5.2.4.2	Rejeição aparente de Proteína.....	51
5.3	Nanofiltração do soro de leite em modo de concentração.....	52
5.3.1	Influência do teor de lípidos no fluxo de permeação.....	52
5.3.2	Influência do aumento da concentração do soro de leite na rejeição dos solutos.....	53
5.3.2.1	Rejeição de lactose.....	53
5.3.2.2	Rejeição de Proteína.....	54
5.3.2.3	Rejeição de Sólidos solúveis.....	55
5.4	Comparação entre os concentrados obtidos por NF, NF/DF e EV.....	56
5.4.1	Teor dos concentrados em lactose, proteína e sólidos solúveis.....	56
5.4.2	Conteúdo mineral dos concentrados.....	57
5.4.3	Análise de cor dos concentrados.....	59
5.5	Secagem dos concentrados produzidos por NF, NF/DF e EV.....	61
5.5.1	Rendimento da secagem por Spray-drying.....	61
5.5.2	Teor em cinza, proteína e lactose nos concentrados em pó.....	61

5.5.3 Conteúdo mineral dos concentrados desidratados .....	62
5.5.4 Análise de cor dos concentrados desidratados.....	63
5.6 Modelo de transporte de massa: Resistências em série.....	64
<b>6. Conclusões e perspectivas futuras.....</b>	<b>67</b>
<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>69</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>76</b>

## Índice de tabelas

---

### Capítulo 2.

<b>Tabela 1</b> – Composição e proporções fixadas do leite, coalhada e soro de leite (%m/m) <sup>[16]</sup> .....	4
<b>Tabela 2</b> – Características principais das proteínas do soro de leite, nomeadamente, massa molar (kDa), ponto isoeléctrico e teor (kg/m <sup>3</sup> ) <sup>[16]</sup> .....	6
<b>Tabela 3</b> – Composição do soro de leite doce (%m/m), densidade (kg/m <sup>3</sup> ), pH e viscosidade (mPa.s) <sup>[16]</sup> .....	8
<b>Tabela 4</b> – Composição média (percentual mássico em base seca) soro de leite em desidratado, concentrado proteico de soro de leite (CPS) e isolado proteico de soro de leite (IPS) <sup>[16]</sup> .....	13

### Capítulo 4.

<b>Tabela 5</b> - Composição média das amostras de soro de leite utilizadas.....	33
<b>Tabela 6</b> – Reagentes, respectivas fórmulas moleculares, grau de pureza e fabricante.....	33
<b>Tabela 7</b> – Características da membrana de Nanofiltração. <sup>[104]</sup> .....	34
<b>Tabela 8</b> – Equipamento auxiliar e respectivas características.....	35
<b>Tabela 9</b> – Condições operatórias <i>Spray-drying</i> dos concentrados.....	43

### Capítulo 5.

<b>Tabela 10</b> - Fluxo de permeação da água pura, $J_{\text{água pura}}$ , em função da pressão $\Delta P$ . Permeabilidade hidráulica da membrana HL2521TF.....	45
<b>Tabela 11</b> – Fluxo de permeação das amostras de soro de leite, $J_p$ , em função da temperatura (T).....	49
<b>Tabela 12</b> – Teor em Lactose, proteínas e sólidos solúveis, nos concentrados resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro de leite magro (FCV 3,2).....	56
<b>Tabela 13</b> – Conteúdo mineral dos concentrados resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro de leite magro (FCV 3,2).....	57

<b>Tabela 14</b> – Análise de cor da amostra de soro de leite magro e concentrados líquidos resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) (FCV 3,2). Parâmetros CIELAB: L, a, b.....	59
<b>Tabela 15</b> – Teor em lactose, proteínas e cinzas nos concentrados em pó, resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro de leite magro (FCV 3,2) com posterior secagem por <i>spray-drying</i> . Condições operatórias: $T_{\text{entrada do ar}} = 176\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{Saída do ar}}=52\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	61
<b>Tabela 16</b> – Conteúdo mineral dos concentrados desidratados resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro de leite magro (FCV 3,2) com posterior secagem por <i>spray-drying</i> . Condições operatórias: $T_{\text{entrada do ar}} = 176\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{\text{Saída do ar}} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	62
<b>Tabela 17</b> - Análise de cor dos pós. Parâmetros CIELAB: L, a, b. NF – Nanofiltração, NF/DF – nanofiltração/diafiltração, EV – Evaporação a vácuo.....	63
<b>Tabela 18</b> – Modelo das resistências em série: Resistência intrínseca à Membrana ( $R_M$ ), Resistência devido ao <i>Fouling</i> ( $R_F$ ), Resistência devido ao fenómeno de Polarização por concentração ( $R_{PC}$ ).....	64

# Índice de figuras

---

## Capítulo 2.

<b>Figura 1</b> - Diagrama simplificado da produção de queijo, com aproveitamento do soro de leite através de processos com membranas. <sup>[15]</sup> .....	4
<b>Figura 2</b> – Sais minerais maioritários presentes no soro de leite. <sup>[26]</sup> .....	7
<b>Figura 3</b> - Processos de separação por membranas (PSM) conduzidos por aplicação de pressão. <sup>[32]</sup> .....	9
<b>Figura 4</b> – Aplicabilidade das membranas de nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI). <sup>[33]</sup> .....	10
<b>Figura 5</b> - Aplicações dos PSM conduzidos por pressão na indústria de laticínios. <sup>[37]</sup> .....	11
<b>Figura 6</b> - Aplicações do soro de leite. <sup>[45]</sup> .....	13

## Capítulo 3.

<b>Figura 7</b> - Polarização por concentração: perfil de concentrações em estado estacionário na fase fluida adjacente à membrana (Adaptado: <i>de Pinho &amp; Prazeres, 2008</i> <sup>[100]</sup> )	
<b>Figura 8</b> - Resistências ao transporte de massa em processo conduzido por pressão. Legenda: $J_p$ – Fluxo de permeação, $C_{ap}$ – Concentração soluto A no permeado, $R_{PC}$ – Resistência polarização por concentração, $R_G$ – Resistência camada gel, $R_M$ – Resistência membrana . <sup>[102]</sup> .....	30
<b>Figura 9</b> – Fluxo crítico. <sup>[103]</sup> .....	30

## Capítulo 4.

<b>Figura 10</b> – Fluxograma: etapas do trabalho realizado. Legenda: PSM – Processos de separação com membranas, NF – Nanofiltração, NF/DF – Nanofiltração/Diafiltração, EV – Evaporação a vácuo.....	32
<b>Figura 11</b> – Tratamento das amostras de soro de leite.....	33
<b>Figura 12</b> – Módulo de membrana em espiral. <sup>[105]</sup> .....	34
<b>Figura 13</b> - Unidade piloto de nanofiltração (NF). Legenda: 1 - Tanque de alimentação, 2 - Bomba, 3 - Termómetro, 4 - Membrana de NF, 5 - Manómetro de pressão, 6 – Válvula.....	35
<b>Figura 14</b> – Montagem experimental da unidade piloto de nanofiltração (NF). Legenda: 1 - Tanque de alimentação, 2 - Bomba, 3 - Termómetro, 4 - Membrana de NF, 5 - Manómetro de pressão, 6 - Válvula, 7 - Banho de água.....	36

<b>Figura 15</b> – Montagem experimental utilizada na evaporação a vácuo. Roto-evaporador da Fisatom modelo 801.....	41
<b>Figura 16</b> – a) Equipamento de Spray-dryer Büchi modelo B290. b) Diagrama esquemático dos componentes. Legenda: 1 – Entrada do gás de secagem; 2 - Aquecimento; 3 - Sensor de temperatura da entrada de ar; 4 – Atomizador de entrada dos dois fluidos; 5 – Câmara de secagem; 6 – Sensor de temperatura da saída de ar; 7 – Ciclone; 8 – Vaso de recolha do produto final; 9 – Aspirador. <sup>[108]</sup> .....	42
<b>Figura 17</b> – Diagrama referência da análise de cor. <sup>[111]</sup> .....	44

## Capítulo 5.

<b>Figura 18</b> – Fluxo de permeado resultante da nanofiltração de água pura, $J_{\text{água pura}}$ , em função da pressão aplicada, $\Delta P$ . Condições operatórias: $T_{\text{Água}} = (35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ , $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m/s}$ .....	45
<b>Figura 19</b> - Fluxo de permeado resultante da nanofiltração das amostras de soro de leite, $J_p$ , em função da pressão aplicada $\Delta P$ . Condições operatórias: $T = (40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m/s}$ ; $\Delta P = 2 - 8 \text{ bar}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	46
<b>Figura 20</b> - Coeficiente de retenção aparente à lactose, $R'_{\text{Lactose}}$ , em função da pressão aplicada, $\Delta P$ . Condições operatórias: $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m.s}^{-1}$ ; $T = (40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ; $\Delta P = 4 - 8 \text{ bar}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	47
<b>Figura 21</b> – Fluxo de permeado da nanofiltração das amostras de soro de leite, $J_p$ , em função da temperatura, $T$ . Condições operatórias: $\Delta P = 7 \text{ bar}$ , $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m.s}^{-1}$ ; $\Delta T = (30 - 55) \text{ }^\circ\text{C}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	49
<b>Figura 22</b> - Coeficiente de retenção aparente à lactose, $R'_{\text{lactose}}$ , em função da temperatura. Condições operatórias: $\Delta P = 7 \text{ bar}$ ; $\Delta T = (30 - 55) \text{ }^\circ\text{C}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	50
<b>Figura 23</b> - Fluxo de permeado resultante da nanofiltração das amostras de soro de leite magro e integral, $J_p$ , em função do tempo. Condições operatórias: $\Delta P = 7 \text{ bar}$ ; $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m.s}^{-1}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	52
<b>Figura 24</b> – Efeito da concentração por nanofiltração das amostras de soro de leite no teor de lactose. Condições operatórias: $\Delta P = 7 \text{ bar}$ ; $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	53
<b>Figura 25</b> - Efeito da concentração por nanofiltração das amostras de soro de leite por Nanofiltração no teor de proteína. Condições operatórias: $\Delta P = 7 \text{ bar}$ ; $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	54
<b>Figura 26</b> – Efeito da concentração por nanofiltração das amostras de soro de leite no teor de sólidos solúveis. Condições operatórias: $\Delta P = 7 \text{ bar}$ ; $\Delta T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Legenda: <span style="color: red;">◆</span> - Soro de leite magro, <span style="color: blue;">■</span> - Soro de leite integral.....	55

**Figura 27** - Desvio de cor dos concentrados líquidos resultantes de nanofiltração (NF), diafiltração (DF), evaporação a vácuo (EV) relativamente à amostra inicial de soro de leite magro.....60

**Figura 28** – Contribuição das diferentes resistências existentes à permeação por nanofiltração (NF) das amostras de soro de leite. Legenda:  $R_M$  - Resistência intrínseca à membrana,  $R_F$  - Resistência devido ao *Fouling*,  $R_{PC}$  – Resistência devido ao fenómeno de polarização por concentração.....65

## Índice de equações

---

### Capítulo 3.

Eq. 1.....	23
Eq. 2.....	23
Eq. 3.....	24
Eq. 4.....	24
Eq. 5.....	24
Eq. 6.....	24
Eq. 7.....	24
Eq. 8.....	24
Eq. 9.....	25
Eq. 10.....	25
Eq. 11.....	25
Eq. 12.....	25
Eq. 13.....	25
Eq. 14.....	25
Eq. 15.....	26
Eq. 16.....	26
Eq. 17.....	27
Eq. 18.....	27
Eq. 19.....	27
Eq. 20.....	28
Eq. 21.....	28
Eq. 22.....	28
Eq. 23.....	29
Eq. 24.....	29



**Capítulo 4.**

Eq. 25.....	38
Eq. 26.....	40
Eq. 27.....	40
Eq. 28.....	40
Eq. 29.....	40
Eq. 30.....	44

**Capítulo 5.**

Eq. 31.....	45
Eq. 32.....	49
Eq. 33.....	49
Eq. 34.....	49

## Lista de abreviaturas

---

PSM – Processos de separação por membranas

NF - Nanofiltração

MF - Microfiltração

UF - Ultrafiltração

NF/DF – Nanofiltração/Diafiltração

EV - Evaporação a vácuo

CQO - Carência Química de Oxigénio

UE – União Europeia

IPPC – *Integrated Pollution Prevention and control*

CPS – Concentrado proteico de soro de leite

IPS – Isolado proteico de soro de leite

FCV – Factor de concentração em volume

# 1. Introdução

---

A indústria de laticínios é responsável por uma produção elevada de resíduos sólidos e líquidos. Os efluentes produzidos constituem um problema ambiental grave, devido à sua elevada carga orgânica e difícil biodegradabilidade. É urgente o desenvolvimento de soluções, capazes de promover a minimização do seu impacto ambiental e a sua valorização, apresentando-se o tratamento do Soro de leite como uma potencial alternativa.<sup>[1-4]</sup>

## 1.1 Produção de soro de leite

Actualmente, o mercado mundial do soro de leite apresenta uma produção de 190 milhões de toneladas por ano. Os Estados Unidos da América (EUA) e a União Europeia (UE) destacam-se como os principais produtores, responsáveis por 70% da produção mundial. Na Europa é de salientar que a França, Alemanha, Holanda e Reino Unido constituem os principais países produtores, representando 92% da produção Europeia. Relativamente aos produtos de valor acrescentado derivados do soro de leite, a produção mundial atingiu os 3,2 milhões de toneladas em 2012.<sup>[5]</sup>

De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Queijo (ABIQ), actualmente o país produz 850.000 toneladas de queijo por ano. Estima-se que, em média, por cada quilograma de queijo fabricado sejam produzidos oito litros de soro. O Sindicato das Indústrias de Laticínios de São Paulo (Sindileite), estima que actualmente o Brasil tenha capacidade para produzir 115.000 toneladas de soro em pó por ano, contudo produz apenas 40.000 toneladas e importa cerca de 28.000 toneladas.<sup>[6]</sup>

Na literatura não é facilmente encontrada informação recente sobre a produção de soro de leite em Portugal. No entanto, de acordo com dados de 2001, estima-se que a produção global de soro de leite seja de 500.000 - 560.000 toneladas por ano. O volume de soro líquido passível de recolha e posterior valorização, a nível de Portugal Continental corresponde a 60% da produção de queijo. A partir da análise dos dados estatísticos de produção e da informação disponibilizada pela indústria, estima-se que a produção média de soro em pó, em Portugal continental, seja de 6.000 toneladas por ano.<sup>[7]</sup>

## 1.2 A questão ambiental

A descarga de soro de leite não tratado nos cursos de água pode conduzir a danos ambientais graves, por exemplo, a eutrofização do meio aquático devido à elevada **Carência Química de Oxigénio** (CQO). A carga poluente CQO do soro de leite pode atingir entre 60.000-80.000 mg<sub>O<sub>2</sub></sub>-L<sup>-1</sup>.<sup>[8]</sup>

O teor elevado de nutrientes presentes no soro de leite favorece a proliferação de microrganismos, responsáveis pelo consumo de quantidades elevadas de oxigénio. O desequilíbrio verificado entre a oferta e a procura de oxigénio, na zona de descarga, provoca o desaparecimento da fauna e flora dos meios aquáticos. Desde 24 de Setembro de 1996 que o Conselho da UE classifica o soro lácteo como um resíduo contaminante. A sua descarga é regulamentada pela Directiva 2010/75/EU, respeitante à prevenção e controle integrado da contaminação.<sup>[9]</sup>

A UE estabelece a regulamentação que actividades industriais e agrícolas, às quais está associado um índice de poluição elevado têm obrigação de respeitar, sendo denominadas por *Integrated pollution prevention and control* (IPPC). Em Portugal, no domínio das regras de protecção ambiental, a situação do sector dos lacticínios é particularmente apreensiva e urgente. Neste contexto, desenvolveu-se uma Estratégia Nacional para os Efluentes Agro-pecuários e Agro-industriais, na qual foi avaliada a carga poluente dos sectores pecuários, com vista à definição de prioridades para o seu tratamento.<sup>[10]</sup>

O aproveitamento do soro de leite ainda não é realizado à escala mundial, muito embora, a sua abordagem como um resíduo industrial esteja a ser abandonada. A possibilidade de recuperação e tratamento tem sido alvo de inúmeros estudos, visando a melhoria da separação dos seus constituintes, concentração e purificação.<sup>[2][8][11][12]</sup>

Assim, através do processamento do soro é possível promover a diminuição do problema ambiental e facultar à indústria de lacticínios, uma matéria-prima capaz de conduzir ao desenvolvimento de novos produtos. As normas ambientais e as qualidades associadas ao soro de leite incentivaram os pesquisadores, a considerá-lo um produto de futuro na indústria alimentar.<sup>[13]</sup>

### **1.3 Enquadramento do tema e objectivos da tese**

É evidente a importância do estudo de alternativas para o aproveitamento adequado do soro de leite, permitindo a minimização da questão ambiental e a obtenção de ganhos. Em suma, são inúmeras as utilizações que têm sido propostas para o aproveitamento da componente orgânica do soro de leite, com a separação dos seus constituintes por processos envolvendo membranas, concentração e secagem.

A utilização de membranas como uma tecnologia limpa e de baixo consumo energético, relativamente aos processos convencionais, apresenta um potencial elevado de recuperação de água e desenvolvimento de novos produtos alimentares ou de outros. O trabalho desenvolvido pretende contribuir para a optimização do processo de nanofiltração no processamento de amostras de soro de leite. Como objectivos parciais salientam-se:

1. O estudo da influência do teor de lípidos no processo de nanofiltração das amostras de soro de leite e das condições operatórias, temperatura e pressão, nos fluxos de permeado;
2. A avaliação dos fenómenos envolvidos na diminuição do fluxo de permeado, resistências ao transporte de massa, pelo modelo das resistências em série;
3. A rejeição da membrana de nanofiltração a nível de sólidos solúveis, proteína, lactose, sais minerais;
4. Estudo da secagem dos concentrados de soro de leite através da técnica de *spray-drying*.

## 1.4 Estrutura da tese

A presente tese encontra-se organizada em seis capítulos:

- ✓ Capítulo 1: Introdução;
- ✓ Capítulo 2: Revisão bibliográfica;
- ✓ Capítulo 3: Modelo de transporte de massa nos PSM: Força motriz pressão;
- ✓ Capítulo 4: Parte experimental;
- ✓ Capítulo 5: Discussão de resultados;
- ✓ Capítulo 6: Conclusões e perspectivas futuras.

O tema do trabalho é introduzido no **Capítulo 1**, descrevendo-se sucintamente a matéria-prima e a importância do seu tratamento. No **Capítulo 2** apresenta-se uma revisão bibliográfica incidente na composição do soro de leite, na aplicação do processo de nanofiltração ao soro de leite e nas possibilidades da sua utilização.

O transporte de massa (solutos) através da membrana e na fase adjacente à membrana é abordado no **Capítulo 3**.

A parte experimental, **Capítulo 4**, engloba a descrição dos materiais, procedimentos experimentais e métodos analíticos utilizados. A apresentação dos resultados experimentais, bem como a sua discussão encontra-se no **Capítulo 5**.

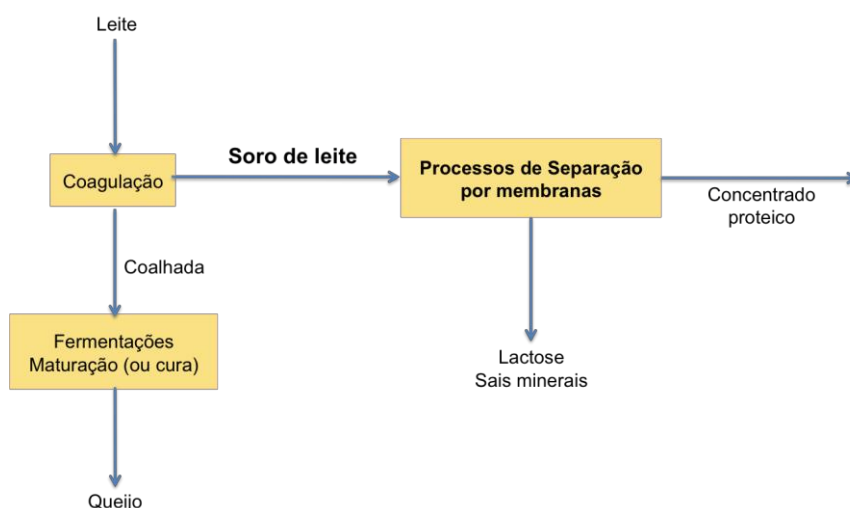
Por último, no **Capítulo 6** mencionam-se as conclusões decorrentes do estudo e as perspectivas futuras para a continuação do desenvolvimento do tema.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1 Soro de leite

Do fabrico de queijo obtém-se como subproduto uma fase aquosa designada por **soro de leite**, **soro de queijo**. É libertado durante a precipitação da caseína do leite, através de coagulação ácida ou enzimática. Representa entre 85 a 95 % do volume de leite utilizado na produção do queijo e contém 55% dos sólidos existentes no leite.<sup>[14]</sup>

A **Figura 1** esquematiza, sucintamente, as principais etapas envolvidas no processo produtivo de queijo, com o aproveitamento do soro através de processos com membranas.



**Figura 1** - Diagrama simplificado da produção de queijo, com aproveitamento do soro de leite através de processos com membranas.<sup>[15]</sup>

#### 2.1.1 Composição do soro de leite

A composição do leite e a distribuição dos seus componentes na coalhada e no soro encontra-se na **Tabela 1**.

**Tabela 1** – Composição e proporções fixadas do leite, coalhada e soro de leite (%m/m).<sup>[16]</sup>

Soluto	Leite (% m/m)	Coalhada (% m/m)	Soro de leite (% m/m)
Água	87,1	6	94
Sólidos totais	12,9	48	52
Caseína (micelas)	2,6	96	4
Proteínas do soro	0,7	4	96
Lípidos	4,0	94	6
Lactose	4,6	6	94
Sais minerais	0,7	62	38

O leite é composto por proteínas (caseínas e proteínas do soro), lactose, gorduras, sais minerais, entre outros. Como constituintes maioritários destaca-se a lactose, lípidos e caseínas. No queijo permanecem as caseínas e a gordura, que constituem a base da coalhada. As proteínas do soro distinguem-se das caseínas, uma vez que, não coagulam na presença de ácidos nem por acção de enzimas (como por exemplo a quimosina e renina). Assim, ao longo da coagulação das caseínas, as proteínas do soro e 94% de lactose do leite permanecem em solução.<sup>[16]</sup>

O soro de leite caracteriza-se como sendo um produto nobre devido ao seu teor em proteínas solúveis ricas em aminoácidos essenciais e devido à presença de lactose e sais minerais. As proteínas do soro lácteo apresentam um valor nutricional elevado relativamente a outras fontes proteicas, tais como, os ovos, peixe e carne.<sup>[17]</sup>

#### **2.1.1.1 Lípidos**

Os lípidos encontram-se presentes no leite na forma de pequenos glóbulos, suspensos na fase aquosa. Cada glóbulo está envolvido por uma camada formada por um componente da gordura denominado por fosfolípídeo. Essa camada forma uma membrana que impede a união de todos os glóbulos. Desse modo, a gordura do leite é mantida na forma de suspensão.<sup>[18]</sup>

A maior parte da gordura do leite é constituída por triglicerídeos, que são formados por ácidos gordos ligados ao glicerol. A percentagem de gordura do leite serve para transportar vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), colesterol e outras substâncias solúveis em gordura, como os carotenóides (pró-vitamina A).<sup>[18]</sup>

A concentração de gordura no leite varia geralmente entre 3,5 e 5,3%, em razão de diferenças entre raças, estágio da lactação e de acordo com a alimentação dos animais.<sup>[18]</sup> Relativamente ao soro de leite o seu teor em lípidos varia entre 0,4 e 0,5 %m/v.<sup>[19]</sup>

#### **2.1.1.2 Proteínas**

O teor em proteínas do soro varia entre 0,7 e 1,2% m/v, relativamente, à composição média do soro de leite, representando entre 20 a 25% do total de proteínas presentes no leite. A fracção proteica do soro é constituída por um grupo de proteínas globulares, tais como,  $\beta$ -lactoglobulina,  $\alpha$ -lactoalbumina, albumina de soro bovino (ASB ou BSA), imunoglobulinas, lactoferrina, entre outras.<sup>[16]</sup>

Na **Tabela 2** apresentam-se as características principais das proteínas do soro de leite, tais como, a sua massa molar (kDa), ponto isoeléctrico e teor ( $\text{kg/m}^3$ ).

**Tabela 2** – Características principais das proteínas do soro de leite, nomeadamente, massa molar (kDa), ponto isoelétrico e teor (kg/m<sup>3</sup>).<sup>[16]</sup>

Proteína	Massa molar (kDa)	Ponto isoelétrico	Teor (kg/m <sup>3</sup> )
β-lactoglobulina	18,3	5,2	2,0-4,0
α-lactoalbumina	14,1	4,2-4,8	0,6-1,7
ABS ou BSA	69,0	4,7-4,9	0,1-0,4
Imunoglobulina	15,0-160,0	5,5-8,3	0,6-1,0
Lactoferrina	78,0	9	0,1
Peptona	4,1 - 80,0	3,3 – 3,7	1,4
Lactoferrina	78,0	9,0	0,1
Lactoperoxidase	89,0	9,5	0,02
Glicomacropéptido	7,0	-	0,01

As proteínas do soro são de natureza globular e caracterizam-se por apresentar uma maior solubilidade em água do que as caseínas.<sup>[16]</sup> As caseínas podem ser obtidas a partir do soro de leite através de precipitação ácida no ponto isoelétrico (pH 4,6, 20 °C), por coagulação enzimática (34 °C, 40-60 minutos) através da quimosina ou através por coagulação mista.<sup>[20]</sup>

As proteínas β-lactoglobulina e α-lactoalbumina constituem entre 70 a 80% das proteínas do soro de leite e encontram-se presentes no soro de leite em fracções de 55% e 25%, respectivamente. A β-lactoglobulina é a proteína maioritária do soro de leite bovino, ovino e caprino. A cadeia da proteína β-lactoglobulina apresenta diversos pontos de ligação através dos quais pode ligar-se a minerais (cálcio e zinco), vitaminas lipossolúveis, lípidos.<sup>[21-23]</sup>

As proteínas do soro de leite bovino constituem uma excelente fonte de aminoácidos essenciais. De acordo com *Baldasso, 2010*<sup>[16]</sup>, a fracção proteica do soro contém 56,8 mg aminoácido/g proteína, comparativamente a 36,0 mg aminoácido/g proteína apresentada pela proteína de referência (albumina do ovo). Quando comparadas com o isolado proteico de soja e com a clara de ovo desidratada, as proteínas de soro contêm níveis elevados de leucina e lisina, assim como, são uma boa fonte de aminoácidos constituídos por enxofre, nomeadamente, cisteína e metionina.

### 2.1.1.3 Lactose

A Lactose, principal hidrato de carbono do leite, é um dissacarídeo composto pelos monossacarídeos D-galactose e D-glicose. No leite integral, a lactose é responsável por 40% da totalidade dos sólidos existentes e por 54% no desnatado. No soro de leite, a lactose constitui o sólido presente em maior quantidade, em média 70% considerando a base seca.<sup>[21]</sup>

O teor de lactose tanto no leite como no soro lácteo varia consoante a raça do animal produtor do leite e do processo de fabrico do queijo.<sup>[22]</sup>



A lactose constitui uma fonte de energia e como tal, pode ser utilizada em diversos processos biotecnológicos e na indústria alimentar. Constitui um componente essencial na produção de produtos de leite fermentado. Apresenta aplicações na indústria farmacêutica, visto que confere compressibilidade, fluidez e dureza na confecção de comprimidos e na produção de cosméticos.<sup>[22]</sup>

#### 2.1.1.4 Sais minerais e vitaminas

O leite apresenta na sua composição como sais minerais fosfatos, citratos, cloretos, sulfatos, carbonatos, bicarbonato de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Também se encontram outros elementos em quantidades menores, tais como, cobre, ferro, silício, zinco e iodo. Os elementos principais desempenham um papel importante na nutrição, no processamento e armazenamento dos produtos derivados de leite, devido à sua influência na conformação e estabilidade das proteínas do leite.<sup>[24]</sup>

O soro de leite apresenta como sais minerais maioritários o potássio, sódio, cálcio e magnésio (**Figura 2**). O soro de leite contém a maioria das vitaminas presentes no leite e solúveis em água, nomeadamente vitaminas: B12, B6, C, A, riboflavina, tiamina.<sup>[25]</sup>



**Figura 2** – Sais minerais maioritários presentes no soro de leite.<sup>[26]</sup>

#### 2.1.2 Classificação do soro de leite

A composição do soro encontra-se relacionada com o tipo de queijo fabricado. A sua classificação em soro doce ou ácido está relacionada com o método utilizado para a coagulação do leite. As principais diferenças, entre os dois tipos de soro, encontram-se no seu conteúdo mineral e pH. Entende-se por soro ácido aquele que resulta da precipitação ácida das caseínas e o soro doce por coagulação enzimática.<sup>[27]</sup>

Na produção do soro ácido, a precipitação das caseínas é obtida através da acidificação a pH inferior a 5,1. Na coagulação ácida, o pH baixa devido à conversão da lactose em ácido láctico, por fermentação microbiana ou por adição directa de ácidos minerais ou orgânicos. Como resultado obtém-se um soro com um pH entre 4,3 e 5,1. O soro de leite ácido é produzido, essencialmente, a partir da produção de queijo *Cottage*, *Ricotta*.<sup>[25]</sup>

O soro de leite doce é o mais predominante e resulta da produção de queijos: *Cheddar*, Suíço, *Provolone* e *Mozzarella*. A coagulação enzimática é realizada a pH superior a 5,6.<sup>[25][28]</sup> Apresenta usualmente um teor em lactose mais elevado, enquanto o soro ácido demonstra uma maior concentração em sais minerais. Esta diferença prende-se com o processo de fermentação, uma vez que, uma fracção de lactose é convertida em ácido láctico durante a formação da coalhada.

Relativamente ao conteúdo proteico, ambos os tipos de soro de leite apresentam um teor semelhante para a maioria das proteínas. O soro de leite ácido é constituído por uma maior quantidade de cálcio e fósforo, devido à solubilização do complexo Cálcio-Fósforo existente nas micelas de caseína a pH ácido.<sup>[20]</sup> Na presente tese, o soro de leite estudado é proveniente do fabrico de queijo *Mozzarella* e como tal opta-se por apresentar somente a composição do soro de leite doce (**Tabela 3**).

**Tabela 3** – Composição do soro de leite doce (%m/m), densidade (kg/m<sup>3</sup>), pH e viscosidade (mPa.s).<sup>[16]</sup>

Parâmetro	Fracção (%m/m)
Água	93 - 95
Sólidos totais	5,5 - 6,5
Lactose	3,8 - 5,0
Proteína	0,7 - 1,2
Cinzas	0,38 - 0,54
Propriedade	
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	1021 - 1023
pH	6,21 - 6,70
Viscosidade (mPa.s)	1,10

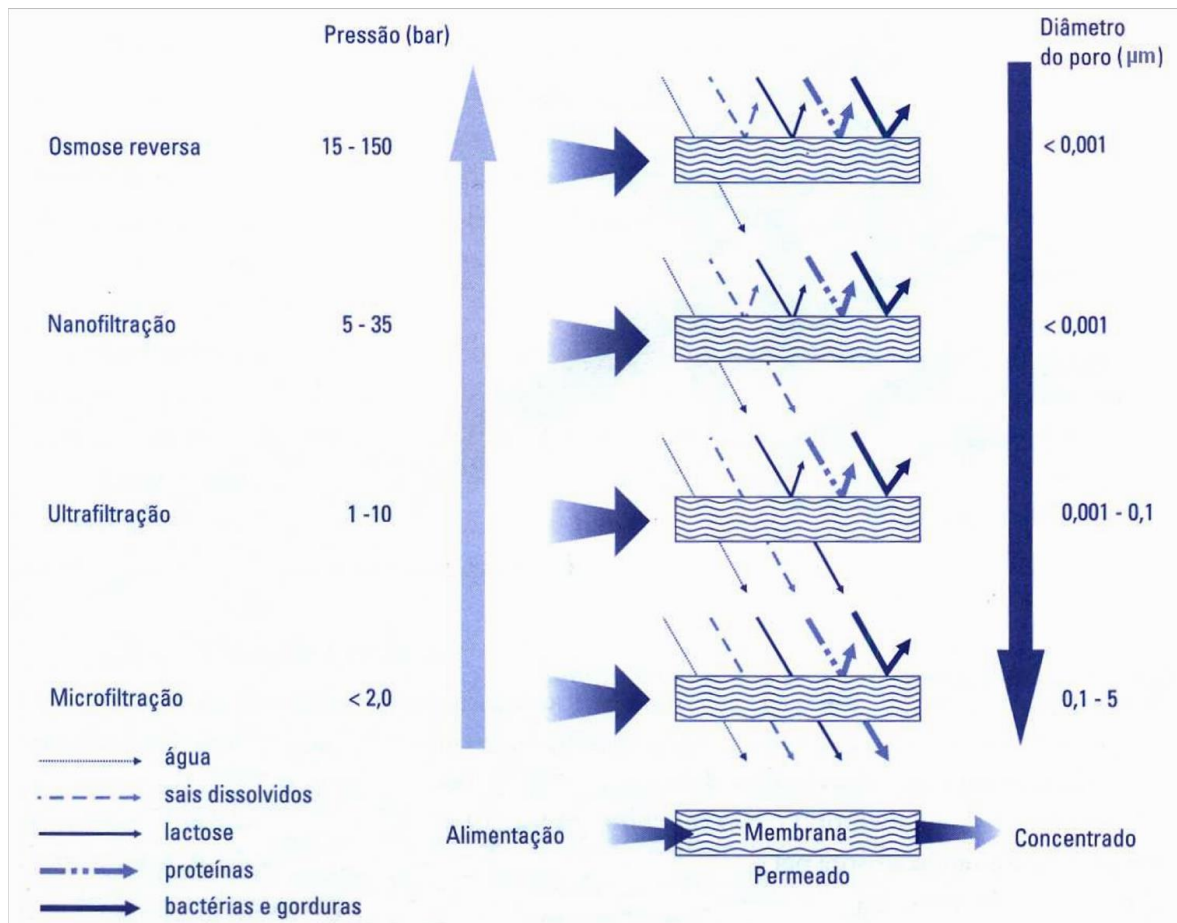
## 2.2 Processos de Separação por Membranas (PSM)

Os Processos de Separação por membranas (PSM) possuem uma barreira selectiva, representada por uma membrana semipermeável, permitindo a permeação preferencial de um ou mais componentes, levando à sua separação, purificação ou concentração.<sup>[28]</sup> As membranas devem apresentar características específicas consoante a aplicação pretendida, existindo membranas adequadas para separar substâncias de um vasto espectro de dimensões.<sup>[29,30]</sup>

### 2.2.1 PSM conduzidos por pressão

Os PSM utilizam como força motriz, o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial eléctrico. Como os processos são geralmente isotérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos de gradiente de pressão e de concentração.<sup>[31]</sup>

Na **Figura 3** apresentam-se resumidamente algumas das características associadas aos PSM conduzidos por pressão.

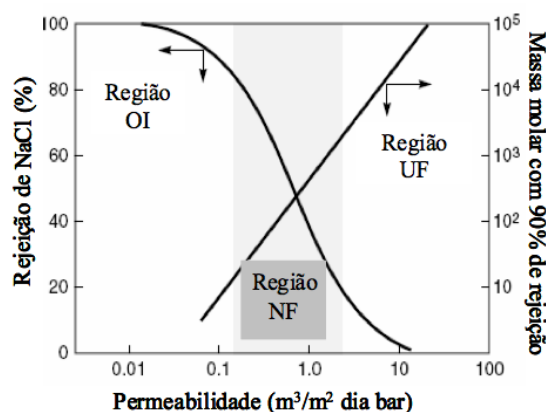


**Figura 3** - Processos de separação por membranas (PSM) conduzidos por aplicação de pressão.<sup>[32]</sup>

Com a diminuição do tamanho médio de poro da membrana e da sua porosidade verifica-se um aumento da resistência hidrodinâmica à transferência de massa, sendo necessário a aplicação de pressões mais elevadas para permitir a passagem do solvente e de determinados solutos. A gama de pressões para a microfiltração (MF) encontra-se entre 0,2 e 2 bar; 1 e 10 bar para a ultrafiltração (UF); 5 a 35 bar para a nanofiltração (NF) e de 15 a 150 bar para a osmose inversa (OI).<sup>[32]</sup>

A separação de sais multivalentes e de solutos orgânicos com uma massa molar superior a 500 g/mol pode ser realizada com membranas de NF. No caso de iões multivalentes, as membranas de NF apresentam uma rejeição comparável às membranas de OI, acima dos 99%, contudo diferem principalmente no caso da permeação dos iões monovalentes.<sup>[33]</sup>

A **Figura 4** representa esquematicamente a zona de actuação das membranas de NF, UF e OI.



**Figura 4** – Aplicabilidade das membranas de nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI).<sup>[33]</sup>

Observa-se pela **Figura 4** que a permeabilidade da água através das membranas de UF é superior à verificada para as membranas de NF. É de ressaltar que a um aumento da selectividade corresponde uma diminuição da permeabilidade hidráulica.

No fabrico das membranas de NF recorre-se usualmente à incorporação de grupos iónicos fixos na matriz do polímero da membrana. Os solutos neutros, tais como, a lactose ou sacarose, a rejeição não sofre influência da existência dos supracitados grupos iónicos fixos. Assim, a sua rejeição aumenta proporcionalmente com o tamanho do soluto.

O transporte de solutos iónicos através de membranas de NF carregadas, não depende apenas do tamanho molecular mas também dos efeitos de exclusão de cargas provenientes dos grupos iónicos fixos da matriz do polímero da membrana - **Princípio de Exclusão de Donnan**.<sup>[33]</sup>

### 2.2.2 PSM aplicados na indústria dos lacticínios

Na indústria dos lacticínios os PSM têm constituído uma alternativa aos métodos convencionais de separação. Tal utilização é devida a um menor consumo energético, maior estabilidade do processo sob determinadas condições operatórias, especificidade e facilidade de proceder ao seu *scale-up*.<sup>[34-36]</sup>

Na **Figura 5** apresentam-se, sucintamente, as aplicações mais frequentes dos PSM no processamento de lacticínios, salientando-se que a maioria está relacionada com a separação dos constituintes do leite e a pré-concentração do leite antes da produção de queijo.

Microfiltração (MF)	Ultrafiltração (UF)	Nanofiltração (NF)	Osmose inversa (OI)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separação de macromoléculas;</li> <li>• Redução de microrganismos e do teor de gordura do soro de leite destinado a posterior UF;</li> <li>• Exemplo: Separação entre caseínas e proteínas do soro de leite.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de macromoléculas;</li> <li>• Concentração de soro de leite;</li> <li>• Padronização do teor em proteínas, gorduras e sólidos totais.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de componentes orgânicos por desmineralização parcial;</li> <li>• Exemplo: Recuperação de proteínas e aminoácidos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentração de soluções por eliminação de água;</li> <li>• Tratamento primário para posterior concentração por evaporação.</li> </ul>

Figura 5 - Aplicações dos PSM conduzidos por pressão na indústria de laticínios.<sup>[37]</sup>

### 2.3 Secagem do soro de leite por Atomização (*Spray-drying*)

O processamento do soro envolve muitas vezes a sua concentração e posterior secagem por atomização. O soro caracteriza-se como sendo um produto de secagem difícil devido à presença de lactose na sua composição. Os problemas que surgem durante o processo de secagem, possivelmente, devido à presença em solução de lactose amorfa e muito higroscópica, são minimizados através da realização de uma etapa de pré-cristalização. No caso do soro de *Mozzarella* ambas as etapas de pré-cristalização e de secagem são problemáticas, resultando num rendimento baixo e numa cristalização pequena de lactose.<sup>[38]</sup>

As causas responsáveis pela dificuldade de secagem do soro por atomização encontram-se pouco estudadas. A capacidade de secagem por atomização encontra-se influenciada por muitos factores, de entre os quais, salienta-se a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). As complicações de secagem derivam da presença de diversos solutos com  $T_g$  baixas, nomeadamente, a Lactose (97 °C), Glucose (36 °C) e Galactose (30 °C). À parte do efeito da baixa  $T_g$  da galactose e da glucose, estas podem exercer um efeito retentor de água. Os produtos lácteos de hidrolisados de lactose são difíceis de secar, devido à elevada higroscopia da glucose e galactose. Os sais minerais podem exercer igualmente um efeito contrário à secagem do soro. A secagem do soro ácido é particularmente difícil devido ao seu pH pequeno e a um elevado teor mineral.<sup>[38]</sup>

### 2.4 Aplicações do Soro de leite

A separação dos componentes principais do soro de leite constitui uma aplicação atractiva devido ao reconhecimento das excelentes propriedades nutritivas, funcionais e biológicas das suas proteínas. Têm sido desenvolvidos diversos produtos derivados do soro de leite destacando-se a

indústria alimentar e a indústria dos lacticínios como as mais activas no desenvolvimento de aplicações do soro de leite.<sup>[39][40]</sup> Na indústria alimentar, o soro pode ser utilizado na sua forma líquida, em pó, concentrado de lactose ou concentrado proteico.

#### **2.4.1 Soro de leite líquido**

O soro líquido pode ser empregue no fabrico de requeijão ou de bebidas lácteas. É pouco utilizado na indústria alimentar devido ao custo de transporte elevado e à susceptibilidade de sofrer deterioração durante o seu armazenamento.<sup>[25]</sup> Outras aplicações consistem na sua utilização como adubo para os campos, ração para animais ou no caso de pequenas unidades industriais, a única solução economicamente viável é a sua descarga, para tratamento em estações de tratamento de águas residuais municipais.<sup>[16]</sup>

#### **2.4.2 Concentrados e isolados proteicos de soro de leite (CPS e IPS)**

Durante as últimas décadas, desenvolveram-se processos industriais, capazes de produzir concentrados proteicos, *CPS*, e isolados proteicos de soro, *IPS*, de grau funcional e nutricionais elevados. Estes apresentam um teor de proteína variável, entre 35 e 90% (proteína/extracto seco) e uma ampla utilização como ingrediente, capaz de realçar as características de coagulação, geleificação e emulsificação de diversos produtos. No caso em que o teor de proteína é superior a 90% (em base seca) designa-se o produto como isolado proteico.<sup>[23]</sup>

A procura do soro de leite começou a aumentar devido aos benefícios que as suas proteínas constituintes oferecem às crianças, adultos e idosos. O aumento das aplicações farmacêuticas das proteínas, no controlo da pressão arterial e na indução do sono, podem conduzir a um aumento do mercado associado ao soro de leite.<sup>[27]</sup> As diversas proteínas do soro apresentam funcionalidades distintas, podendo desempenhar um papel importante na estabilidade da emulsão. Caracterizam-se por possuir uma funcionalidade semelhante aos emulsionantes tradicionais, tornando-as numa alternativa à adição de gordura.<sup>[41]</sup>

Podem actuar como emulsionantes, uma vez que, possuem regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. Esta propriedade aliada à sua solubilidade a pH ácido permite a sua aplicação em molhos para saladas, café, entre outros. É de salientar a capacidade das proteínas do soro para a formação de espumas, verificando-se o seu aumento por meio de tratamento térmico. Esta propriedade é útil na produção de gelados.<sup>[24][28][42]</sup>

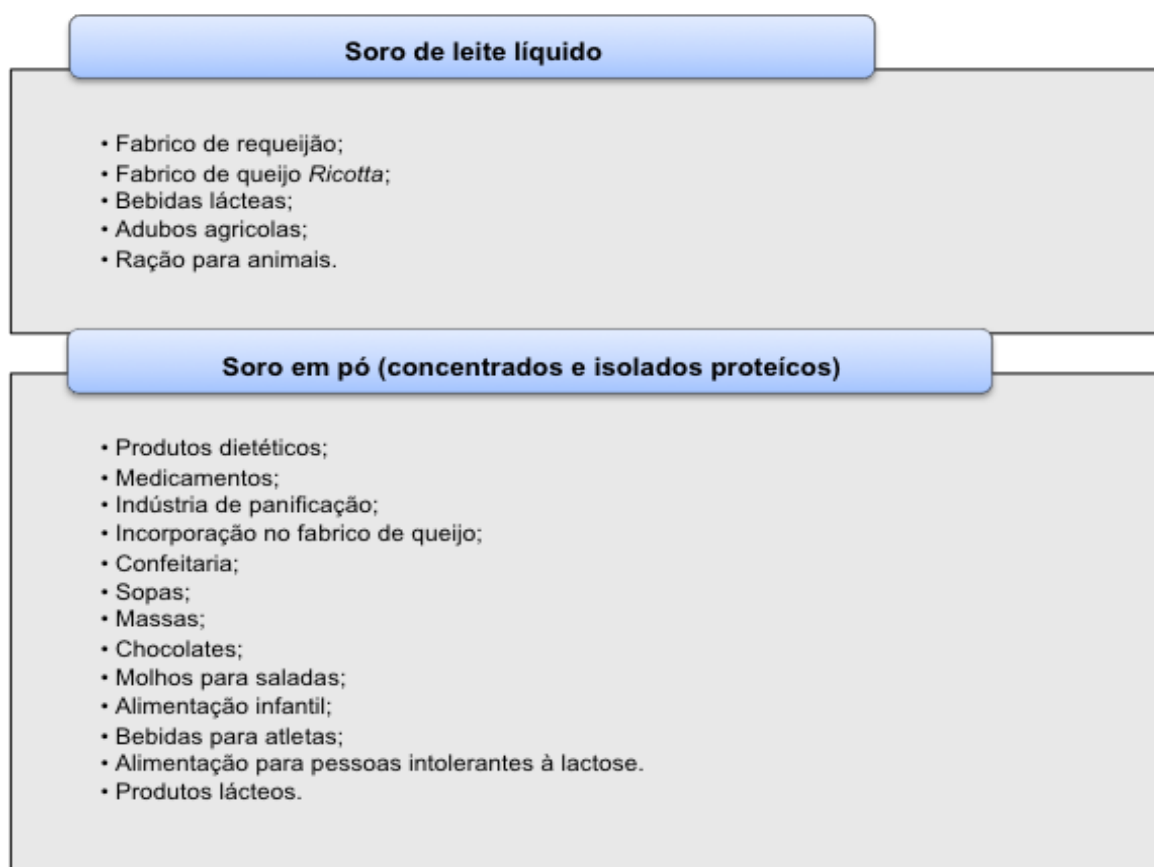
A qualidade nutricional de uma proteína depende da sua composição em aminoácidos essenciais.<sup>[14]</sup> As proteínas do soro de leite são utilizadas em diversos produtos alimentares, como por exemplo, queijo *ricotta*, bebidas lácteas, devido ao seu valor nutricional elevado e por conferir excelentes propriedades funcionais, nutricionais e aromáticas a esses produtos.<sup>[43][44]</sup>

Na **Tabela 4** apresenta-se o teor usual do soro de leite desidratado, dos concentrados e isolados proteicos de soro, CPS e IPS, respectivamente.

**Tabela 4** – Composição média (percentual mássico em base seca) soro de leite desidratado, concentrado proteico de soro de leite (CPS) e isolado proteico de soro de leite (IPS).<sup>[16]</sup>

Produto	Proteína (%)	Lactose (%)	Gordura (%)	Sais (%)	Humidade (%)
Soro desidratado	10 – 15	63 - 75	1,0 - 1,5	8,2 – 8,8	3,5 – 8,0
Soro desidratado desmineralizado	11 - 15	70 – 80	0,5 – 1,8	1,0 – 7,0	3,0 – 4,0
CPS 35	34 - 36	46 - 52	3,0 – 4,5	6,5 - 8,0	3,5 – 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 – 8,0	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

Na **Figura 6** apresentam-se algumas das inúmeras aplicações do soro de leite.<sup>[45]</sup>



**Figura 6** - Aplicações do soro de leite.<sup>[45]</sup>

## 2.5 Estado de arte

### Introdução

A utilização dos processos de separação envolvendo membranas remonta ao século XVIII, embora o seu desenvolvimento mais significativo se tenha verificado ao longo da segunda metade do século XX.<sup>[45]</sup>

De facto, na década de sessenta o desenvolvimento das membranas assimétricas de osmose inversa (OI), combinando altas rejeições aos sais com fluxos de permeação mais elevados, permitiu antever a utilização à escala industrial, não só de OI como também de outros processos de membranas conduzidos por pressão, nomeadamente a ultrafiltração (UF).<sup>[45]</sup>

Desde os anos setenta, que a microfiltração (MF), a UF e a OI são frequentemente utilizadas na indústria de transformação e processamento de lacticínios, nomeadamente na produção de concentrados proteicos de soro de leite, remoção de bactérias e gorduras, separação entre caseínas e proteínas do soro de leite.<sup>[35][36][45-49]</sup>

### Parâmetros que influenciam a MF/UF de soro de leite

Ao longo dos processos de MF e UF do soro de leite ocorre uma redução do fluxo de permeação, provocada pela deposição de solutos à superfície e nos poros da membrana, bem como devido ao fenómeno de polarização por concentração. A maioria dos estudos sobre a UF do soro encontram-se relacionados com a identificação dos principais condicionantes do processo e a sua influência na minimização e controlo da polarização por concentração.<sup>[34][50]</sup>

A adsorção de proteínas à superfície da membrana pode induzir a uma redução do fluxo de permeação, limitando deste modo a eficiência dos processos. Os autores Carić et al., 2000<sup>[50]</sup>, analisaram o efeito da colmatação/compactação das membranas no fluxo de permeação dos processos de UF e MF de amostras de soro de leite doce (pH 6,5). Concluíram que a resistência ao fluxo de permeação devida à adsorção das proteínas é maior no caso da membrana de MF e que o material das membranas e o tamanho médio dos poros influenciam consideravelmente a adsorção proteica.

Yada, 2004<sup>[23]</sup>, defende que a MF pode ser utilizada na retenção das micelas de caseína. No entanto, salienta que as membranas de UF são mais adequadas na obtenção de um concentrado com a totalidade das proteínas do leite, uma vez que, estas retêm além das caseínas também as proteínas solúveis. De acordo com Giraldo-Zuñira et al., 2004<sup>[51]</sup>, antes da UF é conveniente remover, previamente, os glóbulos de gordura por MF para evitar a obstrução dos poros das membranas de UF e assim aumentar a eficiência do processo.

Diversos autores estudaram a conjugação entre os diferentes processos de separação por membranas. Pagno et al., 2009<sup>[52]</sup>, associaram o processo de UF à diafiltração (DF), com o intuito de obter concentrados proteicos de soro de leite doce e caracterizar as suas propriedades funcionais. Efectuaram três ensaios experimentais, partindo de 30 L de soro de leite doce e terminando a concentração num volume de 5 L. No ensaio 1 realizaram quatro DF (duas com 5 L e duas com 2,5 L)



obtendo-se um concentrado proteico de soro com 56% em proteína. No ensaio 2 efectuaram duas DF com 10 L e duas com 5 L, obtendo-se um concentrado proteico com 71% de proteína. No último ensaio, aumentaram o número de ciclos para seis DF com 5 L cada, obtendo-se um concentrado proteico com 80% de proteína. O teor de proteínas solúveis na amostra de soro de leite variou entre 70% a 85%, para condições de pH de 6,8 e a temperatura de 40°C.

*Rektor & Vatai, 2004*<sup>[53]</sup>, estudaram uma sequência de processos de separação por membranas, aplicada ao tratamento de soro de leite doce. Inicialmente, removeram a gordura do soro de leite com uma membrana de MF e em seguida submeteram o soro tratado a três sequências de processos. A primeira consistiu na NF do permeado proveniente da MF. Na segunda sequência submeteram o permeado de MF ao processo de UF/DF, em seguida encaminharam o seu permeado para uma membrana de NF e por último procederam à sua cristalização, resultando num concentrado de teor elevado em lactose. Na terceira sequência aplicaram uma membrana de OI ao permeado de MF do soro de leite, produzindo um concentrado de soro sem gordura e água.

*Espina et al., 2010*<sup>[54]</sup>, implementaram um processo constituído por duas etapas: membrana de MF e de UF, através das quais separam as proteínas constituintes de leite pasteurizado e de leite desnatado em três fracções: micelas de caseína,  $\beta$ -lactoglobulina e outras proteínas do soro (por exemplo  $\alpha$ -Lactalbumina). As micelas de caseína foram retidas através de MF com membranas de cerâmica (0,2  $\mu$ m), alcançando-se um factor de concentração volumétrico de 5,4 e permanecendo no permeado 81% da proteína de  $\alpha$ -Lactalbumina e 76%  $\beta$ -Lactoglobulina. É de salientar que as proteínas  $\beta$ -lactoglobulina e  $\alpha$ -lactalbumina representam, respectivamente, 55 e 25 % da totalidade de proteínas constituintes do soro de leite. Os autores conseguem separar as proteínas  $\beta$ -Lactoglobulina e  $\alpha$ -Lactalbumina através de UF, utilizando um módulo de disco giratório equipado com uma membrana circular de 50 kDa de poliétersulfona.

*Bhattacharjee et al., 2006*<sup>[55]</sup>, aplicaram sistemas de membranas vibratórias a amostras de soro de leite doce e verificaram um aumento de 33% do fluxo de permeação, comparativamente ao valor correspondente a módulos não-vibratórios e a uma velocidade do disco da membrana a 300 rpm. Os autores atribuíram este resultado à diminuição da polarização por concentração, um dos principais factores limitantes dos PSM.

*Rao, 2002*<sup>[56]</sup>, estudou a UF de amostras de soro de leite doce e ácido, bem como de leite integral e desnatado, utilizando uma membrana de poliétersulfona. Os fluxos de permeação iniciais revelaram-se superiores para as amostras de soro de leite. Como possível justificação apresentam o seu menor teor em sólidos totais, caseína, sais minerais, lípidos e a sua viscosidade. O mesmo autor verificou que o pH influencia amplamente o fluxo de permeação e que este apresenta efeitos contrários nas amostras de leite e de soro de leite. Para valores de pH elevados (6,0 – 8,0) observou fluxos de permeação inferiores para as amostras de leite. O efeito do pH no fluxo de permeação é atribuído a diferentes alterações provocadas no estado das proteínas e dos sais minerais do soro (livres ou agregados), particularmente o cálcio.

*Metsamuuronen et al., 2011*<sup>[57]</sup>, investigaram a UF de amostras de soro de leite, numa gama de pH entre 4-10, em membranas de diferentes tamanhos de poros, com o intuito de obter concentrados

enriquecidos de proteínas  $\alpha$ -lactalbumina. *Butylina et al., 2006*<sup>[26]</sup>, estudaram a UF do soro de leite doce com uma membrana de celulose regenerada (10 kDa). Os autores trataram o permeado resultante da UF com uma membrana de NF de poliétersulfona. A colmatação da membrana de NF alterou o resultado da purificação, nomeadamente, da selectividade calculada pela razão proteína/lactose. Para diversos valores de pH (ácido e básico) a colmatação da membrana provocou a diminuição do fluxo de permeação, sendo a sua influência mais sentida para pH ácido. A selectividade em proteínas obtida foi de 6.5, sendo este valor superior para pH baixo. A purificação pretendida encontra-se favorecida pela estrutura da camada de colmatação a pH ácido ou por um fluxo de permeação mais baixo e menor polarização por concentração. Na composição do soro, por exemplo, a presença de cálcio precipitante apresenta-se como uma das possíveis razões para a colmatação e baixa selectividade verificados a pH elevado.

*Chollangi & Hossain, 2007*<sup>[58]</sup>, estudaram a UF de membranas de celulose regenerada (de 3, 5 e 10 kDa) de soluções de lactose, lactose/proteínas e de um efluente proveniente da indústria de lacticínios. No permeado de UF das soluções puras de lactose obtiveram 70-80 %, 90-95 % e 100% de lactose, nas membranas de 3, 5 e 10 kDa, respectivamente. Os autores também observaram que o aumento da temperatura aumenta ligeiramente o fluxo de permeação e a recuperação da lactose. Relativamente à pressão, o seu aumento provoca um aumento significativo do fluxo de permeação e da recuperação de lactose no permeado.

### **Aplicações de NF na indústria de lacticínios**

Nos dias correntes, a NF tem vindo a assumir cada vez mais um papel importante na indústria de lacticínios. A crescente aplicação encontra-se relacionada com a sua selectividade intermediária entre a UF e a OI, taxas de exclusão molecular entre 200 e 1000 g/mol, o que permite separar e concentrar solutos orgânicos e desmineralizar parcial e selectivamente o soro. Ao ser utilizada em detrimento da evaporação, OI e electrodiálise, na concentração e desmineralização do soro, torna-se possível minimizar os custos energéticos, ambientais e totais.<sup>[59,60]</sup>

A NF apresenta-se como um processo importante na separação de moléculas de pequenas dimensões e de sais minerais. A sua aplicação tem vindo a despertar o interesse dos investigadores, nomeadamente, no tratamento de águas residuais, purificação e desmineralização de água, no processamento de bens alimentares e na separação de compostos biológicos.<sup>[47][53][61][62][63]</sup>

*Akoum et al., 2004*<sup>[64]</sup>, estudaram a filtração de amostras diluídas de leite com membrana de NF Desal 5 DL, num sistema de filtração vibratório. Obtiveram um fluxo de permeação de 70 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> e um valor de CQO no permeado de 24 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. A redução da polarização por concentração, devido à elevada taxa de corte do sistema vibratório, é responsável por um aumento do fluxo de permeação em 3 vezes. É igualmente verificada uma diminuição da concentração de lactose na superfície da membrana e da sua transferência por difusão para o seio do concentrado, resultando numa diminuição drástica do CQO do permeado.

*Frappart et al., 2006*<sup>[65]</sup>, também investigaram a recuperação de lactose, proteínas, sais minerais existentes em soluções diluídas de leite magro, num sistema vibratório constituído por uma

membrana de NF Desal 5 DL. Observaram que também conseguiam duplicar o fluxo de permeação através da duplicação da velocidade de rotação (1000-2000 rpm) passando de 130 para 230 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> e diminuiu a carência química em oxigénio de 60 para 22 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup> com o aumento de pressão de 1400 kPa para 4000 kPa.

*Balannec et al., 2005<sup>[66]</sup>*, estudaram a aplicação de membranas de NF e de OI no tratamento de uma solução de leite magro, com o objectivo de reduzir a sua CQO. Em todos os ensaios de concentração, o fluxo de permeação diminuiu acentuadamente logo no início da filtração. As membranas de OI mostraram-se mais eficientes na redução da carga orgânica. A retenção de lactose ficou entre 98 e 99%. No entanto, no final os valores de CQO no permeado, principalmente, devido à lactose, encontram-se muito elevados relativamente ao limite permitido para o consumo humano de água.

*Minhalma et al., 2007<sup>[67]</sup>*, utilizaram a NF de permeados provenientes de UF do soro de leite para recuperar a lactose do soro lácteo resultante da produção do queijo Serpa. O ensaio de concentração permitiu obter uma fracção de lactose com um factor de concentração de cinco vezes e uma recuperação de 80% de água com teor elevado de sais minerais.

### **Parâmetros que influenciam o desempenho da NF do soro de leite**

A eficiência do processo de NF pode ser afectada pela passagem de lactose e de compostos azotados no permeado<sup>[68]</sup> bem como pelos fenómenos de polarização por concentração e colmatação das membranas.<sup>[69]</sup> A perda dos compostos azotados e de lactose no permeado encontra-se dependente das características da membrana<sup>[70]</sup>, podendo também ser influenciada pelo pré-tratamento da alimentação e pelas condições operatórias do processo.<sup>[59]</sup>

A colmatação das membranas resulta das interacções entre a membrana e os diversos solutos presentes na alimentação, ou entre estes e os solutos já adsorvidos.<sup>[34]</sup> Os componentes mais importantes, no fenómeno de colmatação das membranas são as proteínas do soro de leite, as quais podem adsorver à superfície da membrana ou no interior dos poros, os lípidos e os minerais, tais como o cálcio e o fosfato.

De acordo com *Suaréz et al., 2006<sup>[71]</sup>*, quando o soro é sujeito a NF, a concentração de proteínas nas proximidades da superfície da membrana aumenta com a pressão, devido ao aumento da polarização por concentração. Se a concentração é suficientemente elevada, pode formar-se uma camada de gel, representando uma resistência adicional ao fluxo de permeado.

A solubilidade das proteínas é função de diversos factores, nomeadamente, do pH e da temperatura.<sup>[72][73]</sup> A lactose, aminoácidos e lípidos representam uma menor contribuição para o efeito de colmatação. Deste modo, a maior parte dos trabalhos existentes são direccionados para um (ou mais) dos agentes que são responsáveis pela colmatação da membrana.<sup>[74]</sup>

## **Lípidos**

*Yorgun et al., 2008*<sup>[6]</sup>, estudaram a UF (3 bar), nanofiltração (5-8 bar) e OI (12 bar) de amostras de soro de leite provenientes do fabrico de queijo resultante de coalhada enzimática e de queijo fresco, com 0% e 0,2 % de lípidos, respectivamente. Tal, tinha como intuito obter um permeado com baixo CQO para que este pudesse ser descarregado no meio ambiente. As membranas de NF utilizadas são de poliétersulfona e poliamida. Observaram que para o processo de NF a amostra de soro de leite com 0,2 % em lípidos resulta em fluxos de permeação iniciais ligeiramente inferiores (27,5; 25 e 17 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) à outra amostra de soro (30; 30,8; 20 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>). O decréscimo no fluxo de permeação era previsível, devido à formação da camada gel à superfície da membrana, à medida que a alimentação vai sendo processada e que aumenta a deposição dos sólidos.

*Luo (2012)*<sup>[63]</sup>, investigaram a NF de leite magro e integral com uma membrana de poliamida NF270 para avaliar a influência dos lípidos no processo de filtração. Observaram que para teores de lípidos inferiores a 12 g/L os efeitos destes na nanofiltração são desprezáveis. Como justificação apresentam a tensão de corte e a hidrofobicidade da membrana, que apresenta um pequeno ângulo de contacto e assim os lípidos não se depositam à superfície da membrana. No entanto a diminuição do fluxo de permeação foi mais acentuada para um teor de lípidos maior e o fluxo de permeação diminuiu em 3,1% sem lípidos contra 7,6% para 12 g/L em lípidos.

## **Precipitação mineral: pH e sais minerais**

Durante a NF dos permeados resultantes da UF do soro de leite, não é expectável que as proteínas exerçam um papel determinante na colmatação da membrana de nanofiltração, uma vez que, as proteínas são quase totalmente removidas durante a etapa de UF. No entanto, de acordo com *Marshall & Daufin, 1995*<sup>[75]</sup>, a remoção das proteínas por UF torna os permeados mais susceptíveis à precipitação mineral, visto que, as proteínas desempenham uma função estabilizadora do fosfato de cálcio em solução. A precipitação mineral depende principalmente do pH, temperatura e força iónica, sendo mais provável de ocorrer para valores elevados destes parâmetros.

O desempenho do processo de NF encontra-se condicionado pelo pH e pelo teor salino da solução de alimentação. Com o objectivo de proceder à sua optimização é muito importante conhecer a influência dos efeitos do pH e do teor salino no processo de filtração.<sup>[63]</sup>

*Van Boxtel et al., 1991*<sup>[76]</sup>, no seu estudo tinham associaram o aumento do índice de colmatação, ao crescimento da precipitação de fosfato de cálcio na superfície da membrana, devido ao aumento de polarização por concentração. Assim, a minimização da polarização de concentração pode ser importante no controlo do fenómeno de precipitação mineral.

*Rice et al., 2009*<sup>[77]</sup>, aplicaram a NF a um permeado resultante da UF de leite magro, para produzir um concentrado de lactose com elevado teor em cálcio, com a remoção simultânea de sais monovalentes. No trabalho dos autores citados, os ensaios foram utilizados para identificar a extensão e a natureza da colmatação das membranas que pode ocorrer. Demonstraram que o fenómeno de colmatação das membranas, de soluções reais, é substancialmente diferente da

colmatação de soluções modelo, indicando que ocorre a permeação de pequenas quantidades de proteínas nativas. A colmatação ocorre mais rapidamente para temperaturas elevadas (50°C) e para pH alcalino (8,9) devido especialmente à precipitação de fosfato de cálcio que forma uma camada espessa e visível à superfície da membrana.

*Dalwani et al., 2010*<sup>[78]</sup>, verificaram que o fluxo de permeação de soluções de polietileno glicóis com a membrana de poliamida suportada em polisulfona NF270 (Dow-Filmtec) manteve-se constante numa gama de pH entre 2-7 e para um pH de 12, o fluxo de permeação aumentou 20%. Os mesmos autores, num artigo posterior *Dalwani et al., 2011*<sup>[79]</sup>, estudaram a aplicação de outra membrana, neste caso de poliamida suportada em poliácilonitrilo, à mesma solução e observaram uma diminuição do fluxo de permeação de 14% quando aumentaram o pH de 7 para 12. De acordo com os autores, com a utilização de membranas diferentes e as mesmas soluções, os efeitos do pH e dos sais no fluxo de permeação são devidos à variação da polarização de concentração.

*Nilsson et al., 2006*<sup>[80]</sup>, realizaram um pré-tratamento a uma membrana de NF com uma solução alcalina de NaOH a pH 9,8 e em seguida mediram a permeabilidade da membrana com a passagem de água. Concluíram que, após o tratamento com a solução, ocorreu um aumento significativo da permeabilidade mas que este aumento não se mantinha e que o fluxo de água diminuía gradualmente para o seu valor inicial e que um aumento de temperatura (20-50 °C) acelerava esta diminuição. Contudo, o pré-tratamento da membrana com NaOH a um pH entre 9,8 e 10,4 na permeabilidade da membrana não surte qualquer efeito. Após limpeza em condições básicas a um pH de 11,5, *Nilsson et al., 2008*<sup>[81]</sup>, verificaram um aumento do fluxo de água para diversas membranas. Este resultado vai de encontro aos verificados em diversos estudos<sup>[82-84]</sup> numa gama de pH superior a 11 especialmente para a membrana NF270.<sup>[81][85]</sup> Os autores referidos além disso verificaram uma sinergia entre o pH e o teor salino na permeabilidade das membranas de NF.

De facto, a presença de sais e de condições de pH elevados promovem um aumento da permeabilidade da membrana, mas nem sempre promovem um aumento do fluxo de permeação de sais. Em diversos estudos<sup>[3][87]</sup> a um aumento do teor de sais ocorre uma diminuição da rejeição de solutos e do fluxo de permeação. *Bowen & Yousef, 2003*<sup>[88]</sup>, explica este paradoxo através do efeito dos sais na viscosidade nos poros da membrana e no seio da alimentação. Por outro lado, devido aos contra-íões adsorvidos na membrana devido às atrações electrostáticas, ocorre a acumulação de uma quantidade significativa de sais na membrana e nos poros da membrana o que forma uma dupla camada eléctrica e que resulta num aumento do efeito electroviscoso, provocando uma diminuição do fluxo de permeação.

De acordo com *Childress & Elimelech, 2000*<sup>[89]</sup>, o fluxo de permeação é essencialmente conduzido pela rejeição do soluto, com excepção de pH extremos, enquanto que, para um teor mais elevado em sais, a camada formada pelo fenómeno de polarização por concentração torna-se mais significativa e a variação do fluxo de permeação é controlado pelo alteração no tamanho dos poros e devido ao gradiente de pressão osmótica.

*Teixeira et al., 2005*<sup>[90]</sup>, analisaram a influência dos sais e do pH na carga à superfície da membrana e no interior dos seus poros. Para tal, processaram soluções de electrólitos: cloreto de

potássio, cloreto de cálcio e de sulfato de magnésio, na membrana de NF. Os resultados obtidos permitem explicar o desempenho da membrana de NF com a variação do pH, através da investigação do fluxo de permeação e de retenção. O fluxo máximo e a retenção mínima foram obtidos a pH de 4.2, correspondente ao ponto isoeléctrico da membrana não carregada. Com o aumento do pH, a membrana torna-se mais carregada negativamente e deste modo o fluxo de permeação diminui.

As membranas de NF oferecem uma elevada permeabilidade a iões monovalentes e a compostos orgânicos de baixo peso molecular, contudo, apresentam uma baixa permeabilidade a compostos orgânicos entre 300-1000 Da. Assim, as membranas de NF constituem uma boa opção para concentrar e desmineralizar, simultaneamente, o soro de leite.<sup>[59]</sup>

*Qin et al., 2004*<sup>[91]</sup>, verificaram que para pH inferior ao ponto isoeléctrico da membrana de NF, o pH do permeado é superior relativamente ao da alimentação, enquanto que acima do ponto isoeléctrico o pH do permeado era menor do que o pH da alimentação. A um pH inferior ao ponto isoeléctrico a membrana está carregada positivamente e alguns dos iões são rejeitados pela membrana, induzindo a uma menor concentração em  $H^+$  e consequentemente um pH mais elevado no permeado. Para um pH superior ao ponto isoeléctrico, como a membrana está carregada negativamente comparativamente a outros catiões os  $H^+$  passam muito mais facilmente pela membrana e assim aumenta a sua concentração no permeado e consequentemente um menor pH.

*Pan et al., 2011*<sup>[60]</sup>, para promover a alteração das ligações entre as proteínas de soro de leite e os iões, realizaram a acidificação do soro de leite alimentado à membrana de NF, através da alteração do seu pH para diferentes valores. Pretenderam avaliar o efeito do pH do soro de leite na sua desmineralização. O ponto isoeléctrico do soro de leite corresponde a pH 4,6. Quando o pH do soro é superior a 4,6 o fluido encontra-se carregado negativamente. Os resultados indicam que as melhores condições de desmineralização do concentrado do soro correspondem a pH 4,6, correspondente ao ponto isoeléctrico do soro. A solubilidade da proteína atinge o valor mais baixo, no seu ponto isoeléctrico, uma vez que, a proteína irá agregar-se e perder solubilidade. O pH do soro afecta a carga da proteína e portanto a interacção electrostática entre as proteínas. A proteína  $\beta$ -lactoglobulina apresenta-se como a proteína maioritária no soro de leite e o seu ponto isoeléctrico no soro é pH 5,18. Esta proteína pode combinar-se com os iões monovalentes e bivalentes.

Também observaram que ao ajustar o pH do soro alimentado à membrana de NF para 4,60, obteve-se o menor teor mineral no retentado. Tal pode ser explicado considerando-se que no ponto isoeléctrico da proteína de soro de leite, a ligação entre a proteína e os iões são fracas. Assim, quebra-se mais facilmente as ligações proteína-ião e os iões podem ser libertar-se mais facilmente das proteínas. Portanto, nestas condições, os sais podem ser removidos mais facilmente pelo processo de NF. Com a DF do concentrado ocorreu a remoção de 72 % de cinzas e não se verificou perdas de lactose no permeado. O pH e os iões salinos influenciam, significativamente, o processo de NF do soro de leite, uma vez que, as proteínas na alimentação possuem grupos funcionais dissociáveis e sensíveis a variações de pH, conduzindo ao desenvolvimento de interacções proteínas/sais e proteínas/sais/membrana, bem como à actuação de mecanismos de separação por efeito de tamanho e carga das macromoléculas e dos seus agregados.<sup>[60]</sup>

### **Rejeição de sais e efeito de Donnan**

*Pontalier et al., 1997<sup>[92]</sup>; Teixeira et al., 2005<sup>[90]</sup>; Bellona et al., 2004<sup>[94]</sup>* investigaram os mecanismos de transferência de massa de solutos neutros e de soluções de electrólitos através de membranas de NF e verificaram que a rejeição dos iões é principalmente determinada pela densidade de carga dos iões, pela relação entre o seu tamanho e o dos poros, geometria, polaridade, carga superficial da membrana e os efeitos de blindagem.

*Mukherjee et al., 2005<sup>[95]</sup>*, estudaram a modificação da superfície de membranas de NF através da colocação de iões de forma a aumentar a rejeição dos sais. Foram implementados iões Flúor na superfície da membrana de forma a aumentar a carga negativa da superfície da membrana. O objectivo passava pelo aumento do efeito de Donnan e aumento da rejeição de sais.

O estudo de modelos capazes de descrever o desempenho do processo de NF foi realizado por vários autores como *Bargeman et al., 2005<sup>[96]</sup>; Cuartas-Uribe, 2006<sup>[97]</sup>; Déon, 2011<sup>[98]</sup>*.

*Cuartas-Uribe et al., 2007<sup>[97]</sup>*, analisaram o efeito da presença de iões em componentes neutros, tais com a lactose. No seu estudo investigaram a aplicação do Modelo de Kedem-Spiegler e de Donnan, a soluções de lactose e de soro de leite doce obtido por UF. Verificaram que a rejeição de lactose diminui com a presença dos iões e indicam, como causa possível, a presença de iões no interior dos poros da membrana, resultando numa carga de superfície mais elevada nos poros e numa concentração maior de contra iões na dupla camada eléctrica nos poros. As forças de repulsão mais elevadas podem causar um aumento do raio dos poros e, conseqüentemente, uma redução na retenção dos componentes neutros. Observaram também que, o impedimento estereoquímico e o efeito da carga têm de ser considerados para explicar o transporte de um soluto não carregado através da membrana na presença de iões. Quando a força iónica aumenta a retenção de lactose diminui. Observaram que a retenção de lactose diminui devido à presença de iões e ao aumento do seu teor, isto dependendo também das características da membrana. Obtiveram rejeições de lactose entre 85 e 99%.

Em primeiro lugar a presença de sais e pH elevado podem aumentar o tamanho efectivo do poro da membrana e a permeabilidade da membrana, enquanto a adição de sal não consegue aumentar o fluxo de permeação por causa do aumento da viscosidade induzida pelos sais no poro e no seio da solução. Em segundo lugar o efeito do pH no desempenho da NF é explicado considerando diferentes mecanismos com os efeitos electrostáticos, efeito de Donnan, entre outros. Enquanto isso o inchaço dos poros e desidratação do soluto, a adsorção dos iões multivalentes, a polarização por concentração são propostas para justificar o efeito dos sais sobre o desempenho da membrana. Em terceiro lugar, as interacções entre incrustações e incrustações/membrana podem variar com as condições de pH e teor salino, influenciando o *fouling* a membrana. Por último, o fluxo de permeação, a rejeição de solutos e o *fouling* também exercem influência uns nos outros.<sup>[63]</sup>

### 2.5.1 Conclusões

Desde muito cedo, mais intensamente desde os anos setenta, que os processos de membranas e nomeadamente a MF e a UF são aplicadas na indústria dos lacticínios. A UF do soro de leite utilizada na separação e concentração de proteínas, tem assumido um lugar de especial destaque e tem resultado numa vasta literatura. A NF dos permeados de UF para a separação de lactose tem também sido objecto de muita investigação. Em contraste, com esta vastíssima literatura em UF e UF/NF do soro de leite, a NF do soro de leite tem sido objecto de muito menor destaque e será portanto nesta tese objecto de estudo sistemático. As complexas interacções dos diferentes componentes (lípidos) do soro entre si e com as membranas serão investigadas vista à determinação da sua influência no desempenho do processo de NF.

Os PSM têm sido considerados como alternativa aos métodos de processamento tradicional dos fluidos na indústria alimentar, essencialmente, na melhoria da competitividade do processo ou do produto. A maioria dos trabalhos publicados sobre a concentração do soro de leite aplica o processo de UF. Assim, a NF apresenta-se como uma alternativa para a concentração do soro de leite. Contudo, é de salientar a necessidade de uma maior compreensão do processo de NF do soro de leite, em termos de funcionamento, materiais, controlo processual, mecanismo de rejeição dos solutos, principais responsáveis pela colmatação da membrana. A NF é amplamente utilizada na indústria e as suas propriedades permitem viabilizar novas separações que são difíceis ou caras de obter através de outros métodos de separação.

Como identificados anteriormente há problemas possíveis de ser estudados mais aprofundadamente, tais como, a influência dos lípidos na maior ou menor fluxo de permeação do soro de leite pelo processo de NF e na secagem por *spray-drying*. Assim, considera-se que existe fundamento para a realização do presente trabalho.



### 3. Modelos de transporte de Massa nos PSM: Força Motriz Pressão

---

Nos processos de separação por membranas (PSM) conduzidos por gradiente de pressão, a transferência de massa do solvente e dos solutos, através da membrana, é essencialmente, controlada pela estrutura da sua camada activa.

Contudo, o processo de transferência de massa global depende das características da membrana bem como dos fenómenos de transporte que ocorrem na corrente de alimentação. Estes fenómenos sofrem alterações com o tamanho, carga das espécies presentes e condições hidrodinâmicas utilizadas, nomeadamente, do gradiente de pressão e da velocidade de circulação.

A eficiência dos processos de separação com membranas expressa-se geralmente através do fluxo de permeação e dos coeficientes de rejeição dos solutos presentes em solução. O fluxo de permeação,  $J_p$ , encontra-se associado à produtividade e define-se como a quantidade de volume de permeado que flui através da membrana, por unidade de área e tempo (**Eq. 1**).

$$J_p = \frac{V_p}{A_p \cdot t} \quad (\text{Eq. 1})$$

Na qual  $V_p$  (L) representa o volume de permeado colectado durante o intervalo de tempo  $t$  (h) e  $A_p$  (m<sup>2</sup>) a área da superfície de permeação da membrana.<sup>[30]</sup>

Os coeficientes de rejeição ou de retenção quantificam a selectividade da membrana, podendo ser definidos três tipos de coeficiente de rejeição, nomeadamente:

- ✓ Coeficiente de rejeição observado ou aparente (**Eq. 2**);
- ✓ Coeficiente de rejeição intrínseco;
- ✓ Coeficiente de rejeição real.

A diferença entre os coeficientes deve-se a que as condições operatórias influenciam a transferência de massa na fase fluida da alimentação e que a concentração do soluto rejeitado não é igual junto da membrana e no seio da solução de alimentação.<sup>[30]</sup>

O coeficiente de rejeição observado ou aparente ( $R'$ ) é determinado experimentalmente e depende das características da membrana e do soluto, gradiente de pressão e velocidade de circulação (**Eq. 2**).

$$R' = \frac{C_{Aa} - C_{Ap}}{C_{Aa}} = 1 - \frac{C_{Ap}}{C_{Aa}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$C_{Ap}$  e  $C_{Aa}$  representam a concentração do soluto genérico A no permeado e alimentação, respectivamente.<sup>[30]</sup>

### 3.1 Transporte de compostos através da membrana

O mecanismo de permeação preferencial de uma membrana encontra-se relacionado com os impedimentos estereoquímicos e difusivos, com as interações entre soluto/solvente/membrana. A selectividade de uma membrana de nanofiltração resulta de um mecanismo misto, com contribuição de efeitos difusivos e estereoquímicos, sendo predominantes os efeitos difusivos. O transporte de massa através da membrana pode ser descrito por diversos modelos, nomeadamente pelo Modelo da Solução – Difusão, Modelo estereoquímico de permeação, entre outros.<sup>[99]</sup>

#### 3.1.1 Modelo da Solução – Difusão<sup>[100]</sup>

No modelo da solução-difusão, o soluto e o solvente dissolvem-se à superfície da camada densa da membrana, difundindo-se independentemente através desta, sob a acção de um gradiente de potencial químico.

O balanço de massa a um soluto genérico A num volume de controlo (VC) pode ser descrito pela **Eq. 3**.

$$dn_A dt = \sum_{i=1}^k A_{ei} \cdot J_{Aei} - \sum_{j=1}^m A_{sj} \cdot J_{Asj} + R_A \quad (\text{Eq. 3})$$

Na qual  $dn_A/dt$  representa o termo de acumulação que expressa a variação do número de moles no VC,  $J_{Ae}$  e  $J_{As}$  fluxos de entrada e saída de massa, respectivamente no VC,  $A_e$  e  $A_s$  áreas de entrada e saída na superfície de controlo e  $R_A$  a velocidade de reacção que ocorre no VC.

Considerando a membrana na sua totalidade como um elemento de volume diferencial, existe apenas um fluxo de entrada através da área  $A_e$  e um fluxo de saída através da área  $A_s$ , supondo que não ocorre reacção química e que a acumulação é nula obtém-se a **Eq. 4**. Uma vez que, a membrana é plana,  $A_s = A_e = A$ , a **Eq. 4** indica que o fluxo de entrada  $J_{Ae}$  é igual ao fluxo de saída  $J_{As}$ .

$$0 = A_e \cdot J_{Ae} - A_s J_{As} \quad (\text{Eq. 4})$$

O balanço de massa a um soluto genérico A, em estado estacionário, num elemento diferencial de volume situado na camada limite laminar adjacente à membrana de espessura  $\delta$  neste filme entre  $x$  e  $x + \Delta x$  resulta na **Eq. 5**.

$$0 = A_x \cdot J_{Ax}|_x - A_x \cdot J_x|_{x+\Delta x} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$-\frac{dJ_{Ax}}{dx} = 0 \quad (\text{Eq. 6})$$

$$J_{Ax} = \text{constante} = v_p \cdot C_{Ap} \quad (\text{Eq. 7})$$

Substituindo o fluxo  $J_{Ax}$  pelas componentes convectivas e difusivas obtém-se a **Eq. 8**:

$$v_p \cdot C_A + D_{Aa} \cdot \frac{dC_A}{dx} = v_p \cdot C_{Ap} \quad (\text{Eq. 8})$$

Na qual  $v_p$  é a velocidade transversal do fluido e  $C_{Ap}$  a concentração do soluto A no permeado.

O fluxo mássico difusivo do soluto através da membrana,  $J_{Ax}$ , é expresso pela 1ª lei de Fick para a difusão (**Eq. 9**).

$$J_{Ax} = -D_{Aa} \cdot \frac{dC_A(x)}{dx} \quad (\text{Eq. 9})$$

$D_{Aa}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) representa o coeficiente de difusão do soluto pela membrana,  $dC_A/dx$  o gradiente de concentração médio do soluto através da membrana.

A concentração do soluto no interior da membrana e nas camadas fluidas adjacentes, relacionam-se através da definição de coeficientes de partição do soluto, do lado da alimentação e do permeado,  $\Phi_a$  e  $\Phi_p$ , respectivamente pelas **Eq. 10** e **11**. Os coeficientes supracitados dependem das propriedades estruturais da membrana (tamanho do poro ou espessura da camada densa), da carga superficial e do transporte global do soluto.<sup>[46,100]</sup>

$$\Phi_a = \frac{C_{Ama}}{C_{Aa}} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\Phi_p = \frac{C_{Amp}}{C_{Ap}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Integrando a **Eq. 9** nas condições fronteira (**Eq. 12** e **13**), considerando que os coeficientes de concentração são independentes da concentração,  $\Phi_a = \Phi_p = \Phi$ , obtém-se a **Eq. 15** na qual se descreve o fluxo difusivo através da camada densa da membrana de espessura,  $l$ .

$$x = 0 \rightarrow C_{Ama} = \Phi_a \cdot C_{Aa} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$x = l \rightarrow C_{Amp} = \Phi_p \cdot C_{Ap} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$J_{Ax} = \frac{D_{Aa} \cdot \Phi}{l} (C_{Aa} - C_{Ap}) \quad (\text{Eq. 14})$$

$C_{Ama}$  e  $C_{Amp}$  representam a concentração média de soluto na membrana, junto da interface membrana/alimentação e junto da interface membrana/permeado;  $C_{Aa}$  e  $C_{Ap}$  são as concentrações de soluto nas camadas adjacentes, do lado da alimentação e do permeado, respectivamente.

### 3.1.2 Modelo estereoquímico de permeação<sup>[100]</sup>

O modelo estereoquímico de permeação considera, que o transporte de massa através da membrana ocorre devido a impedimentos de natureza estereoquímica e difusiva. A sua aplicação é feita com base nos seguintes pressupostos:

- ✓ As soluções são muito diluídas, os solutos são neutros, rígidos e esféricos. Assim podem ser desprezadas em primeira aproximação, as interações químicas soluto-soluto e soluto-membrana. O transporte de massa através da membrana é dominado essencialmente por

impedimentos estereoquímicos e forças hidrodinâmicas;

- ✓ O transporte de massa ocorre nos poros cilíndricos, distribuídos uniformemente por toda a membrana, de comprimento igual à espessura da camada activa;
- ✓ O comprimento do poro é muito superior ao seu raio, pelo que os perfis de velocidade no poro encontram-se completamente desenvolvidos, podendo ser desprezáveis as resistências à transferência de massa à entrada e à saída do poro;
- ✓ A membrana é apenas caracterizada por um raio de poro médio. A utilização deste modelo nas operações de nanofiltração, permite prever o comportamento das membranas e fazer parte da sua caracterização, através da determinação de um raio de poro médio. O transporte de massa de um solvente, ocorre por convecção e é descrito através do fluxo volumétrico,  $J_{Solvente}$ , (Eq.15).

$$J_{Solvente} = \frac{L_p \cdot \Delta P}{\mu_{Solvente}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Na qual  $L_p$  representa a permeabilidade hidráulica intrínseca da membrana,  $\mu_p$  a viscosidade do solvente e  $\Delta P$  a pressão aplicada.

Numa solução, o transporte de Massa do soluto pode ocorrer por convecção e difusão, dependendo das características morfológicas da membrana (tamanho e distribuição dos tamanhos dos poros) e da sua carga superficial. De acordo com *Daufin et al., 1998<sup>[46]</sup>*, o fluxo mássico (ou molar) estacionário e isotérmico de um soluto, através de um poro, pode resultar da soma do transporte difusivo e do convectivo, desprezando quaisquer outras forças externas (Eq. 16).

$$J_s = -K_D \cdot D_{Aa} \cdot \left( \frac{dC_{sm}(y)}{dy} \right) + K_C \cdot v_p \cdot C_{sm}(y) \quad (\text{Eq. 16})$$

$C_{sm}(y)$  e  $J_s$  representam a concentração e o fluxos médios radiais do soluto ao longo do eixo do poro,  $dC_A(y)/dy$  é o gradiente de concentração média do soluto através do poro,  $y$  é a distância que está entre o soluto e a entrada do poro,  $D_{Aa}$  é o coeficiente de difusão do soluto considerando diluição infinita,  $v_p$  é a velocidade média de convecção do poro,  $K_D$  é um coeficiente de correcção que mede a influência das paredes do poro sobre a velocidade de difusão e  $K_C$  é um coeficiente correctivo que traduz a influência das forças de atrito das paredes sobre a velocidade de convecção do soluto no interior do poro e também a influência da existência de partículas sobre o deslocamento do soluto.

Os coeficientes  $K_C$  e  $K_D$  são representados por diversas expressões analíticas, dependendo do seu tamanho e a forma dos poros e dos solutos. Diversos autores apresentam na literatura diversas equações para a sua determinação.<sup>[100]</sup>

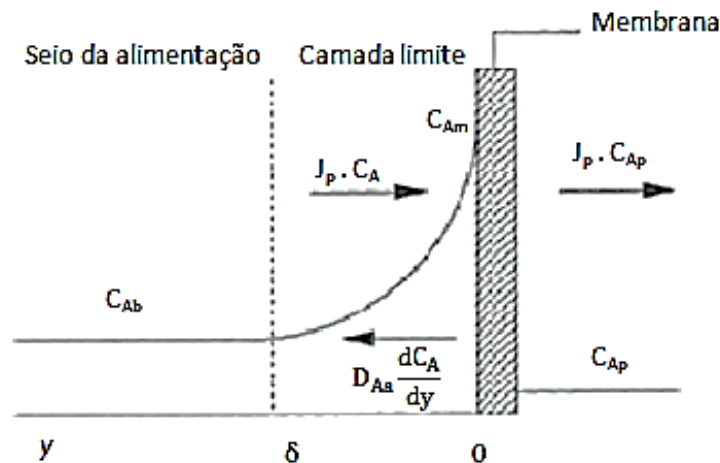
### 3.2 Fenómenos de transporte na fase fluida adjacente à membrana

Nas membranas porosas, o transporte de massa envolve a estrutura da membrana e interface solução/membrana. A competição entre os mecanismos de transporte do soluto A, da alimentação para a membrana e na direcção oposta, provoca o desenvolvimento de um perfil transversal de concentrações, que varia entre  $C_{Am}$  junto da membrana até um valor de  $C_{Aa}$  no seio da alimentação.

Este fenómeno é denominado por Polarização por concentração e a sua formação resulta de que o transporte do soluto, da interface membrana/fluido para o seio da alimentação, ocorre somente por difusão na camada limite laminar de espessura,  $\delta$ . Como consequência, para as mesmas condições operatórias, o fluxo de permeação de uma mistura é inferior ao fluxo de solvente puro.<sup>[30]</sup>

### 3.2.1 Modelo de formação do filme

O balanço de massa a um soluto A, em condições de estado estacionário, num elemento diferencial de volume situado na camada limite laminar adjacente à membrana de espessura  $\delta$  neste filme entre  $x$  e  $x + \Delta x$  resulta na **Eq. 8** deduzida anteriormente no subcapítulo 3.1.1. Na **Figura 7** apresenta-se o perfil de concentrações em estado estacionário, na fase adjacente à membrana.



**Figura 7** - Polarização por concentração: perfil de concentrações em estado estacionário na fase fluida adjacente à membrana (Adaptado: de Pinho & Prazeres, 2008<sup>[100]</sup>).

A integração da **Eq. 8** ao longo da espessura da camada de polarização assenta nos seguintes pressupostos:

- ✓ A espessura equivalente da camada limite laminar e onde a transferência de massa ocorre essencialmente por difusão, assume-se como constante e igual a  $\delta$ ;
- ✓ A difusividade do soluto,  $D_{Aa}$ , é constante;
- ✓ A concentração do soluto na corrente de retentado,  $C_{Ab}$ , e no permeado,  $C_{Ap}$ , são uniformes

Considerando as condições fronteiras:

$$y = 0 \Leftrightarrow C_A = C_{Am} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$y = \delta \Leftrightarrow C_A = C_{Ab} \quad (\text{Eq. 18})$$

A partir da **Eq. 8** e das condições fronteiras (**Eq. 17 e 18**) obtém-se a **Eq. 19**.

$$\frac{C_{Ab} - C_{Ap}}{C_{Am} - C_{Ap}} = e^{\frac{-Jp}{D_{Aa}/\delta}} \Leftrightarrow \frac{C_{Ab} - C_{Ap}}{C_{Am} - C_{Ap}} = e^{\frac{-Jp}{k}} \quad (\text{Eq. 19})$$

$C_{Am}$  representa a concentração do soluto na membrana e  $C_{Ab}$  e  $C_{Ap}$  as concentrações do soluto no seio da solução e no permeado, respectivamente. De acordo com a teoria do filme de Bird, o coeficiente de transferência de massa é definido por  $k = D_{Aa}/\delta$ , resultando na **Eq. 20**.

$$Jp = k \cdot \ln \left( \frac{C_{Am} - C_{Ap}}{C_{Ab} - C_{Ap}} \right) \quad (\text{Eq. 20})$$

Da **Eq. 20** conclui-se que o módulo de polarização por concentração depende essencialmente do [fluxo,  $Jp$ , o qual é função da membrana e pressão de operação e do coeficiente de transferência de massa  $D_{Aa}/\delta$ .

No caso de o soluto ficar completamente retido pela membrana, ou seja, a concentração de soluto no permeado ser nula ( $C_{Ap}=0$ ), simplifica-se a **Eq. 20** e resulta a **Eq. 21**.

$$Jp = k \cdot \ln \left( \frac{C_{Am}}{C_A} \right) \quad (\text{Eq. 21})$$

A diminuição do efeito da polarização por concentração é, geralmente, conseguida através de uma optimização dos coeficientes de transferência de massa e da alteração dos factores que mais directamente os influenciam. A sua determinação pode ser feita experimentalmente ou através de correlações empíricas.<sup>[100]</sup>

De acordo com o regime de escoamento e geometrias obtém-se uma grande variedade de correlações para calcular os coeficientes de transferência de massa. *Mulder, 1996<sup>[29]</sup>, Cheryan, 1998<sup>[34]</sup>, Daufin, 1998<sup>[46]</sup>*, efectuaram uma revisão vasta e detalhada das correlações existentes para a determinação de coeficientes de transferência de massa, em escoamentos de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos, para várias geometrias e velocidades de circulação.

A determinação experimental dos coeficientes de transferência de massa pode ser realizada com o recurso a diferentes métodos, salientando-se como os mais utilizados: o método da variação de velocidade, método da variação de pressão e método da pressão osmótica.

### 3.2.2 Modelo de formação de gel

O modelo de formação de gel assenta no pressuposto de que à superfície da membrana, verifica-se a deposição e acumulação de macromoléculas. Quando a concentração do soluto sobre a membrana, atinge um valor máximo ocorre a formação de um gel (concentração de gel), a resistência ao transporte é máxima precipitando o soluto sobre a membrana. Qualquer aumento de pressão a partir deste momento não se reflecte num aumento dos fluxos de permeação, contribuindo apenas para o crescimento da espessura da camada de gel e/ou da sua compactidade. Esta camada de gel polarizada provoca um aumento adicional à resistência ao fluxo de permeação.<sup>[29][101]</sup>

Considerando o modelo do filme (**Eq. 21**) e que a concentração do soluto sobre a membrana,  $C_{Am}$ , atinge o valor da concentração de gel,  $C_g$ , obtém-se a equação **Eq. 22**.

$$J_p = k \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_A}\right) \Leftrightarrow J_p = k \cdot (\ln C_g - \ln C_A) \quad (\text{Eq. 22})$$

A partir da análise da **Eq. 23** constata-se que a variação do fluxo  $J_p$  em função do logaritmo da concentração de soluto no seio da solução ( $\ln C_A$ ) pode ser representada por uma recta, cujo declive é o coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) e de ordenada na origem  $k \cdot \ln C_g$ .

Uma das limitações deste modelo é o facto de este não considerar o efeito da pressão osmótica, que nem sempre pode ser considerada desprezável, relativamente à pressão aplicada para concentrações elevadas de soluto. Outra limitação consiste na sua incapacidade de descrever a variação dos fluxos de permeação, em todo o intervalo de pressões aplicadas.<sup>[29][34]</sup>

### 3.2.3 Modelo das Resistências em Série

O desempenho de uma membrana pode variar com um conjunto de fenómenos que induzem a um decréscimo no fluxo de permeação em função do tempo *Noble & Stern, 1995*<sup>[101]</sup>. Como referido anteriormente, os fenómenos conhecidos por limitarem o fluxo de permeação são a polarização por concentração, a camada gel polarizada e o *fouling*<sup>[34]</sup>, que introduzem resistências adicionais ao transporte de solutos através da membrana. A influência deste conjunto de fenómenos depende do tipo de processo de membrana e do fluido alimentado.<sup>[29][101]</sup>

Neste modelo considera-se que junto à membrana, além da resistência intrínseca à membrana, ocorre a formação de uma camada de polarização por concentração, eventual formação de gel ou ainda fenómenos de colmatação.

De acordo com *Cheryan, 1998*<sup>[34]</sup>, o fluxo de permeação pode ser descrito a partir da **Eq. 1**. Se alimentarmos água pura ao processo a permeabilidade hidráulica da membrana é igual ao inverso da resistência intrínseca da membrana, obtendo-se a **Eq. 23**.

$$J_{\text{água pura}} = \frac{\Delta P}{\mu_{\text{água pura}} \cdot R_M} \quad (\text{Eq. 23})$$

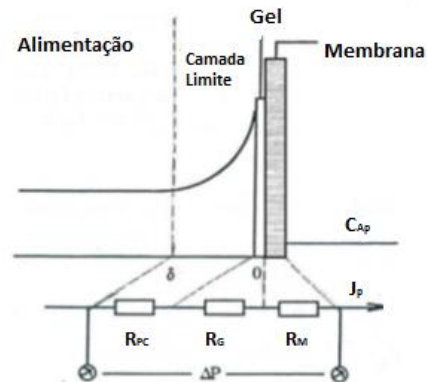
$R_M$  representa a resistência intrínseca da membrana,  $J_{\text{água pura}}$  o fluxo de permeação da água e  $\mu_{\text{água}}$  a viscosidade da água.

A **Eq. 23** pode ser aproximada por uma resistência efectiva total, que considera os efeitos de todas as resistências para um somatório de componentes resultando a **Eq. 24**.<sup>[31]</sup>

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu_p \cdot (R_M + R_{pc} + R_g + R_F)} \quad (\text{Eq. 24})$$

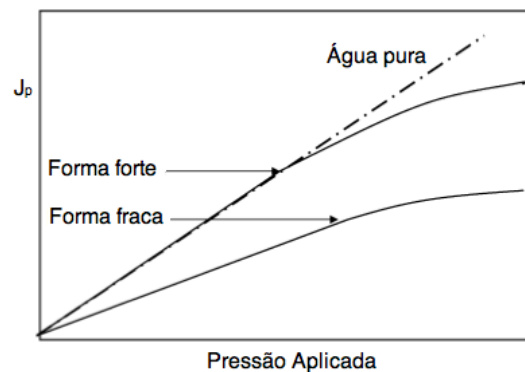
$R_{pc}$ , é a resistência provocada pelo fenómeno de polarização por concentração;  $R_g$  a resistência criada pela formação do gel e  $R_F$ , a resistência causada por fenómenos de colmatação, como adsorção de solutos e formação de depósitos à superfície da membrana.

Na **Figura 8** encontram-se esquematizadas as resistências verificadas ao transporte de massa através da membrana, em processo conduzido por pressão.



**Figura 8** - Resistências ao transporte de massa em processo conduzido por pressão. Legenda:  $J_p$  – Fluxo de permeação,  $C_{ap}$  – Concentração soluto A no permeado,  $R_{PC}$  – Resistência polarização por concentração,  $R_G$  – Resistência camada gel,  $R_M$  – Resistência membrana.<sup>[102]</sup>

De acordo com *Bacchin et al., 2006*<sup>[103]</sup>, designa-se por fluxo crítico o valor a partir do qual não se observa um declínio dos fluxos de permeação com o tempo (**Figura 9**).



**Figura 9** – Fluxo crítico.<sup>[103]</sup>

*Bacchin et al., 2006*<sup>[103]</sup>, no seu trabalho realizam uma revisão sobre o fluxo crítico. Os autores relatam que a estabilidade da solução (envolvendo pH e força iônica), a concentração e a massa molar das partículas em solução são factores relevantes na determinação do fluxo crítico. Normalmente, a um aumento de pH acima do ponto isoeléctrico das soluções proteicas, corresponde um aumento do fluxo crítico. Afirmam que na separação de uma solução proteica, quanto mais o pH da solução se aproxima do pH isoeléctrico das proteínas existentes, menos solúveis estas se tornam e maior será a tendência para formar fouling, induzindo a uma redução do fluxo de permeação.



De acordo com os autores *Bacchin et al., 2006*<sup>[103]</sup>, define-se que a forma forte do fluxo crítico é o valor abaixo do qual a única resistência à transferência de massa é oferecida pela própria membrana e acima do qual outras resistências (reversíveis ou irreversíveis) ocorrem, coincidindo com o fluxo a partir do qual ocorre um desvio à linearidade na curva fluxo de permeação-pressão.

Na forma fraca do fluxo crítico, assume-se que existe logo no início uma colmatção muito rápida devida à adsorção de espécies sobre a superfície ou no interior dos poros, pelo que os fluxos de permeação são sempre inferiores aos fluxos de água pura. Neste caso, o fluxo crítico, ou seja, o fluxo a partir do qual ocorre um desvio à linearidade na curva fluxo-pressão, permite a distinção entre os fenómenos de adsorção que não dependem da transferência de massa através da membrana e aqueles que estão associados à permeação através da membrana, quer sejam reversíveis ou não.

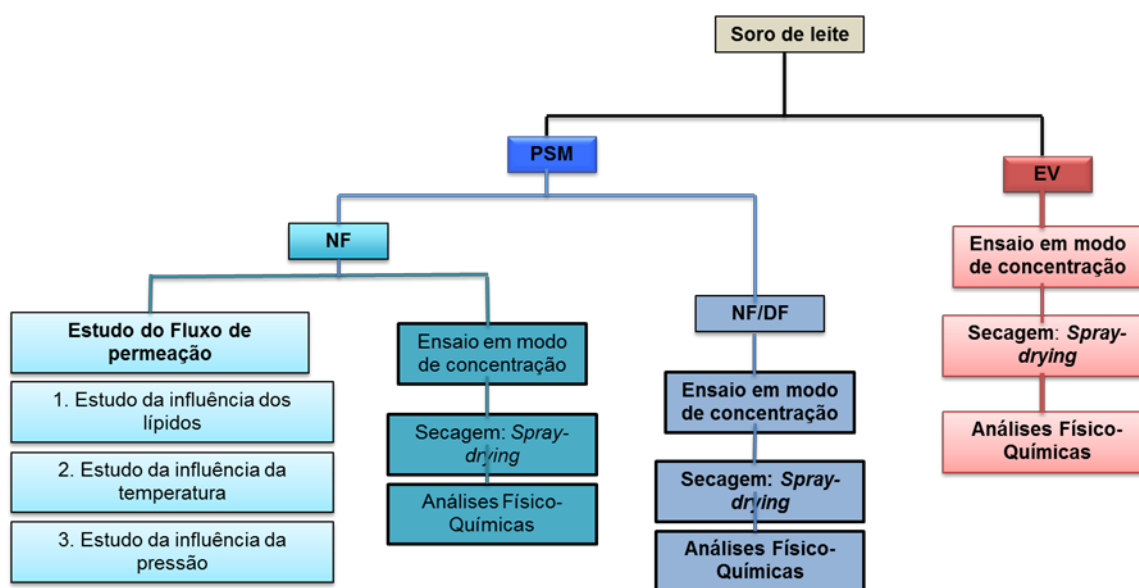
O fluxo crítico representa o fluxo máximo para o qual as interacções entre os colmatantes permanecem reversíveis. Enquanto se está abaixo do fluxo crítico, o declínio do fluxo pode ser revertido através de medidas não destrutivas. O conceito de fluxo crítico tem uma base teórica sólida, que representa a mudança de uma interacção repulsiva (dispersão da matéria da camada polarizada) para uma interacção atractiva (depósito de matéria).<sup>[103]</sup>

## 4. Parte experimental

O trabalho foi desenvolvido no campus Trindade da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório de Separação por Membranas (LABSEM), pertencente ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, no período compreendido entre Abril e Setembro de 2012. Neste capítulo procede-se à apresentação da matéria-prima estudada, das técnicas, procedimentos e equipamentos utilizados.

### 4.1 Fluxograma do trabalho desenvolvido

Na **Figura 10** apresentam-se as diferentes etapas efectuadas ao longo do presente trabalho.



**Figura 10** – Fluxograma: etapas do trabalho realizado. Legenda: PSM – Processos de separação com membranas, NF – Nanofiltração, NF/DF – Nanofiltração/Diafiltração, EV – Evaporação a vácuo.

### 4.2 Matéria-prima e reagentes utilizados

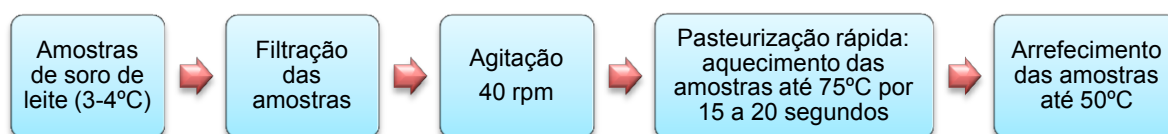
#### 4.2.1 Soro de leite

A matéria-prima estudada consistiu em amostras de soro de leite, integral (0,2% lípidos) e magro (teor de lípidos não mensurável). As referidas foram cedidas gentilmente pela empresa Brasileira *Laticínios Cordilat Ltda.*, unidade de produção de Palhoça, Florianópolis, estado de Santa Catarina, Brasil. O soro de leite é proveniente do fabrico de *queijo prato* e *Mozzarella*, encontrando-se a sua composição na **Tabela 5**. É de salientar que a informação apresentada na **Tabela 5** foi facultada pela empresa fornecedora.

**Tabela 5** - Composição média das amostras de soro de leite utilizadas<sup>1</sup>.

Substância	Teor (%)
Água	93,4
Lactose	4,8
Sais minerais	1,0 <sup>2</sup>
Proteína	0,6
Lípidos	0,2
pH	6,5

Na **Figura 11** encontra-se esquematizado o pré-tratamento realizado às amostras de soro de leite, antes da sua concentração. Inicialmente, procedeu-se à filtração das amostras, que se encontravam refrigeradas a 3-4 °C. Em seguida, efectuou-se o seu aquecimento até 75 °C numa placa de aquecimento com agitação, para um aquecimento uniforme.



**Figura 11** – Tratamento das amostras de soro de leite.

#### 4.2.2 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados encontram-se apresentados na **Tabela 6**, mencionando-se a respectiva fórmula molecular, o seu grau de pureza e a empresa fornecedora.

**Tabela 6** – Reagentes, respectivas fórmulas moleculares, grau de pureza e fabricante.

Actividade	Reagente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Fabricante
Análise de açúcares reductores	Hidróxido de Sódio	NaOH	97	VETEC Química fina
	Ácido 3,5 – Dinitrosalicílico	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	98	Sigma-Aldrich
	Tartarato de Sódio e Potássio	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> .4H <sub>2</sub> O	99	VETEC Química fina

<sup>1</sup> A composição do soro de leite é avaliada mensalmente por um laboratório independente. Como tal, os teores apresentados constituem apenas um valor de referência.

<sup>2</sup> O teor em sais de 1% pode ser devido à adição de cálcio no processo de fabrico do queijo.

**Tabela 6** - Reagentes, respectivas fórmulas moleculares, grau de pureza e fabricante (Continuação).

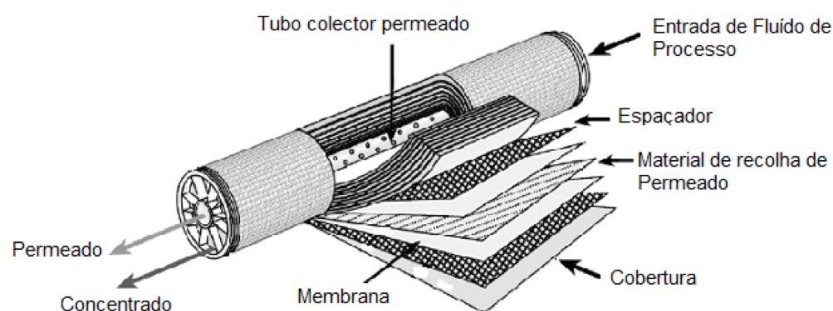
Actividade	Reagente	Fórmula molecular	Pureza (%)	Fabricante
Análise ao teor de Proteína	Reagente de Bradford	-----	-----	Sigma-Aldrich
Fotometria de chama	Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	65	VETEC Química fina
Limpeza da membrana	Hidróxido de Sódio	NAOH	97	VETEC Química fina
Padrões moleculares	Albumina de soro bovino	-----	96	Sigma Chemical co.
	D+ Lactose P.A. monohidratada	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> .H <sub>2</sub> O	96	VETEC Química fina

### 4.3 Equipamento e Montagem Experimental

O módulo da membrana de Nanofiltração (NF) é de geometria cilíndrica e arranjo em espiral (**Figura 12**). A membrana utilizada é de Poliamida, modelo HL2521TF da GE Osmonics®, encontrando-se as suas características na **Tabela 7**. Na **Tabela 8** apresenta-se o equipamento auxiliar ao processo de concentração por NF.

**Tabela 7** – Características da membrana de Nanofiltração.<sup>[104]</sup>

Características da membrana								
Modelo	Tipo	Cut-off (Da)	A <sub>útil</sub> (m <sup>2</sup> )	P <sub>máxima</sub> (bar)	Módulo	T <sub>Máxima</sub> (°C)	pH	Fabricante
HL2521TF	Thin Film membrane	150-300	0,9	32	Espiral	50	3-9	GE Osmonics®

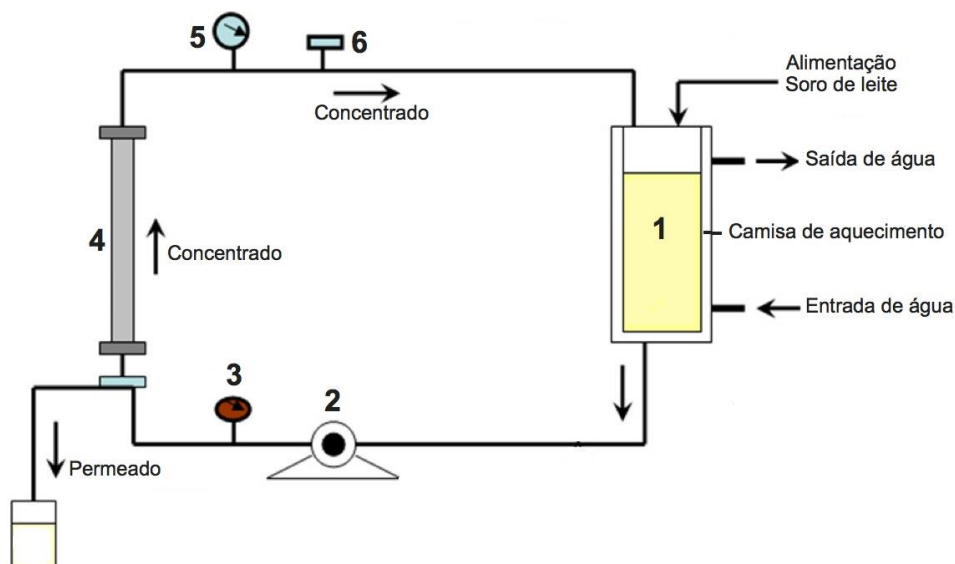


**Figura 12** – Módulo de membrana em espiral.<sup>[105]</sup>

**Tabela 8** – Equipamento auxiliar e respectivas características.

Equipamento utilizado				
Equipamento	Modelo	Propriedades	Fabricante	País
<b>Banho de água</b>	TE184	Temperatura: (-10 - 99,9) °C ± 0,1°C	Tecnal	Brasil
<b>Bomba</b>	CFW07	Bomba de deslocamento positivo	WEG	Brasil
<b>Manómetro</b>	Reginox	Pressão: (0 - 11 kgf/cm <sup>2</sup> )	Ashcroft ind. Brasileira	Brasil
<b>Termómetro</b>	-----	Temperatura: (0 - 120) °C ± 0,2°C	Willy ind. Brasileira	Brasil

A concentração das amostras de soro de leite por NF, foi realizado numa instalação piloto localizada no Laboratório de Separação por membranas, LABSEM, no campus Trindade da UFSC. Esta instalação encontra-se representada na **Figura 13 e 14**. O sistema de NF é constituído essencialmente por sete componentes: tanque de alimentação com camisa (6 L), válvula, manómetro, módulo de membrana de NF, termómetro, bomba de deslocamento positivo. A instalação opera em modo descontínuo.



**Figura 13** - Unidade piloto de Nanofiltração (NF). Legenda: 1 - Tanque de alimentação, 2 - Bomba, 3 - Termómetro, 4 – Módulo de membrana de NF, 5 - Manómetro de pressão, 6 – Válvula.



**Figura 14** – Montagem experimental da unidade piloto de Nanofiltração (NF). Legenda: 1 - Tanque de alimentação, 2 - Bomba, 3 - Termómetro, 4 – Módulo de membrana de NF, 5 - Manómetro de pressão, 6 - Válvula, 7 - Banho de água.

#### 4.4 Procedimento experimental PSM

##### 4.4.1 Caracterização da membrana

Avaliou-se a capacidade de permeação da membrana estudada à água pura, através da determinação da sua permeabilidade hidráulica ou coeficiente de permeabilidade. Esta propriedade permite caracterizar a membrana e define-se como a quantidade permeada por unidade de tempo, por unidade de área superficial de membrana e por unidade de pressão aplicada.

Determinou-se a permeabilidade hidráulica da membrana de NF através da medição do fluxo de permeação da água a diversas pressões, entre 0 e 8 bar, mantendo-se a temperatura a  $(35 \pm 2) ^\circ\text{C}$  e a velocidade tangencial de  $0,68 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 4.4.2 Nanofiltração do soro de leite em modo de recirculação total

A NF do soro de leite envolve a realização de ensaios em modo de recirculação total, nos quais o concentrado e o permeado são reciclados ao tanque de alimentação. Os referidos permitem determinar as condições operatórias, de pressão e temperatura, para as quais se verificam simultaneamente fluxos de permeação mais elevados e uma boa selectividade. A selectividade é avaliada pela determinação dos coeficientes de retenção aparente. A temperatura e a pressão são testadas para ambos os tipos de soro lácteo: integral e magro, com o intuito de verificar a influência da presença dos lípidos no fluxo de permeação.

Avaliou-se o **efeito da temperatura**, entre 30-55 °C, assumindo-se uma pressão de 7 bar. Para cada temperatura recolheu-se um volume de amostra de permeado durante um minuto. Determinou-se o fluxo de permeação (**Eq. 1**). Neste estudo seguiu-se o seguinte procedimento:

- 1 – Filtrar o soro de leite;
- 2 – Aquecer o soro até 25 °C;
- 3 – Colocar o soro no tanque de alimentação (4L);
- 4 – Ligar bomba da instalação de nanofiltração;
- 5 – Ligar o banho de água e regulá-lo para 30 °C;
- 6 – Aumentar gradualmente a pressão até 7 bar;
- 7 – Ao atingir a temperatura de 30 °C, deixar o sistema estabilizar durante 10 minutos;
- 8 – Após estabilização do sistema, recolher uma amostra de permeado numa proveta, durante 1 minuto;
- 9 – Regular a temperatura do banho de água para a temperatura seguinte desejada e voltar a deixar o sistema estabilizar novamente por 10 minutos;
- 10 – Proceder de acordo com o passo 8;
- 11 – Para cada temperatura pretendida efectuar os passos 9 e 10;
- 12 – Diminuir gradualmente a pressão, desligar o banho e a bomba e recolher o soro;
- 13 – Proceder à limpeza da membrana (subcapítulo 4.4.5);
- 14 – Proceder à realização das análises físico-químicas (secção 4.7).

Analisou-se a **influência da pressão**, entre 1 e 8 bar, em intervalos de 1 bar e assumindo uma temperatura de 40°C. Para cada valor de pressão recolheu-se uma amostra de permeado. Determinou-se o fluxo de permeação (**Eq. 1**). Avaliou-se o efeito da pressão no fluxo de permeação de acordo com o seguinte procedimento:

- 1 – Filtrar o soro de leite;
- 2 – Aquecer o soro até 40 °C;
- 3 – Colocar o soro no tanque de alimentação (4L);
- 4 – Ligar bomba da instalação de NF;
- 5 – Ligar o banho de água e regulá-lo para 40 °C;
- 6 – Deixar estabilizar a temperatura;

- 7 – Fixar a pressão em 1 bar;
- 8 – Deixar estabilizar a pressão durante 7 minutos;
- 9 – Após estabilização do sistema, recolher uma amostra de permeado numa proveta, durante 1 minuto;
- 10 – Aumentar a pressão para a pressão seguinte desejada e deixar o sistema estabilizar novamente por 7 minutos;
- 11 – Proceder de acordo com o passo 9;
- 12 – Para cada pressão pretendida efectuar os passos 10 e 11;
- 13 – Diminuir gradualmente a pressão, desligar o banho e a bomba e recolher o soro;
- 14 – Proceder à limpeza da membrana (subcapítulo 4.4.5);
- 15 – Proceder à realização das análises físico-químicas (secção 4.7).

#### 4.4.3 Nanofiltração do soro de leite em modo de concentração

Pretendeu-se estudar a influência do factor de concentração em volume, FCV, nos fluxos de permeação e nas rejeições dos diferentes solutos pela membrana. Para tal, recolheu-se a cada FCV uma amostra de concentrado e de permeado.

Os ensaios realizaram-se a 7,0 bar, velocidade tangencial de  $0.68 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH de 6,51. A área útil de filtração da membrana é de  $0,9 \text{ m}^2$ . Nestes ensaios, apenas a corrente de concentrado regressou ao tanque de alimentação. Recolheu-se o permeado num *gobelé* de 5 L. Determinou-se o FCV através da Eq. 25.<sup>[8]</sup>

$$FCV = \frac{V_{inicial}}{V_{final}} = \frac{V_{inicial}}{V_{inicial} - V_{permeado}} \quad (\text{Eq. 25})$$

Na qual  $V_{inicial}$  representa o volume inicial de soro de leite alimentado ao tanque,  $V_{final}$  é o volume final de concentrado e  $V_{permeado}$  é o volume de permeado recolhido.<sup>[8]</sup>

Nos ensaios em modo de concentração, seguiu-se o seguinte procedimento:

- 1 – Filtrar o soro de leite;
- 2 – Aquecer o soro até  $45 - 50^\circ\text{C}$ ;
- 3 – Colocar o soro no tanque de alimentação (6 L);
- 4 – Ligar bomba da instalação de NF;
- 5 – Ligar o banho de água e regulá-lo para  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 6 – Deixar estabilizar a temperatura;
- 7 – Aumentar gradualmente a pressão até 7 bar;
- 8 – Deixar estabilizar em sistema fechado;
- 9 – Dar início ao ensaio de concentração (instante  $t = 0$  minutos);
- 10 – Recolher o permeado numa proveta, durante um minuto;
- 11 – Registar o volume recolhido e colocá-lo no *gobelé* de 5 L;
- 12 – Realizar os passos 10 e 11, em intervalos de tempo de 3 minutos;
- 13 – Ao atingir no *gobelé* de recolha do permeado, o volume correspondente a um FCV de 1,5 (2 L), recolher amostra de permeado e de concentrado.



- 14 – Para cada FCV pretendido, proceder de acordo com o passo 13;
- 15 – Após o FCV final<sup>3</sup>, diminuir gradualmente a pressão, desligar o banho, a bomba e recolher o concentrado e o permeado.
- 16 – Proceder à limpeza da membrana (subcapítulo 4.4.5);
- 17 – Proceder à realização das análises físico-químicas (secção 4.7).

#### **4.4.4 Nanofiltração/Diafiltração do soro de leite**

Inicialmente realizou-se um ensaio de concentração de soro, em tudo igual ao descrito no subcapítulo 4.4.3. Salieta-se que o volume de soro alimentado foi de 8 L. Em seguida, procedeu-se à diafiltração (DF) do concentrado de NF. Este processo consiste em adicionar água, em igual volume ao removido da corrente de permeado no processo de NF.

Adicionou-se ao volume de retentado recolhido no processo de NF, uma quantidade de água igual ao volume de permeado removido na NF. Posteriormente, filtrou-se a mistura retentado/água com a membrana de NF. É de salientar que adicionou-se um volume de água de 5,5 L, que corresponde ao volume de permeado referente à primeira filtração (FCV: 3,2)<sup>4</sup>.

#### **4.4.5 Limpeza da membrana de Nanofiltração**

No final de cada ensaio, procedeu-se à limpeza da membrana, de acordo com as especificações do fabricante, para evitar a aderência de componentes do soro de leite na superfície filtrante e permitir a recuperação da permeação inicial.

Durante a limpeza da membrana, o sistema funciona sempre em modo de recirculação total ou sistema fechado. Seguiu-se o procedimento:

- 1 – Ligar a água de alimentação à unidade piloto;
- 2 – Ligar a bomba;
- 3 – Ligar o banho de água e regulá-lo para 40 °C;
- 4 – Aumentar gradualmente a pressão, até 2 bar;
- 5 – Alimentar água ao sistema durante 40 minutos;
- 7 – Adicionar ao tanque de alimentação, a solução de NaOH (1%);
- 8 – Deixar estar com a passagem da solução de NaOH por 30 minutos;
- 9 – Lavagem da membrana com água filtrada até pH neutro;
- 6 – Após decorridos 40 minutos, medição do fluxo de água para verificar se a permeabilidade hidráulica regressou ao seu valor inicial, anteriormente ao processo de filtração do soro de leite;
- 10 – Redução da pressão, desligar o banho e a bomba; fechar a torneira da alimentação de água.

---

<sup>3</sup> A concentração de soro integral terminou a um FCV de 3 e a do soro magro a FCV de 3,2.

<sup>4</sup> Correspondente ao FCV final da concentração de soro de leite magro.

#### 4.4.6 Determinação das resistências pelo Modelo das Resistências em Série<sup>[106]</sup>

A resistência intrínseca da membrana,  $R_M$ , foi determinada através dos fluxos de água medidos com a membrana limpa antes de se iniciar cada ensaio de NF de soro de leite,  $J_{\text{água inicial}}$  (Eq. 26). A viscosidade da água considerada nos cálculos foi de  $1,003 \times 10^{-3}$  Pa.s<sup>[107]</sup> e a viscosidade do permeado foi de  $1,4 \times 10^{-3}$  Pa.s.<sup>[16]</sup>

$$J_{\text{água inicial}} = \frac{P_T}{\mu_{\text{água}} \cdot R_M} \Leftrightarrow R_M = \frac{P_T}{\mu_{\text{água}} \cdot J_{\text{água}}} \quad (\text{Eq. 26})$$

A resistência total à transferência de massa,  $R_T$ , foi determinada através da definição de fluxo de permeação (Eq. 27), sabendo o fluxo de permeação de soro final,  $J_f$ , a viscosidade do permeado  $\mu_p$  e a pressão  $P_T$ .

$$J_f = \frac{P_T}{\mu_p \cdot R_T} \Leftrightarrow R_T = \frac{P_T}{\mu_p \cdot J_f} \quad (\text{Eq. 27})$$

A resistência devida à colmatação da membrana ou *fouling*,  $R_F$ , foi determinada pela Eq. 28, através do fluxo de água permeada após o processamento e lavagem com água  $J_{\text{água final}}$ .

$$J_{\text{água final}} = \frac{P_T}{\mu_{\text{água}} \cdot (R_M + R_F)} \Leftrightarrow R_F = \frac{P_T}{\mu_{\text{água}} \cdot J_{\text{água final}}} - R_M \quad (\text{Eq. 28})$$

Conhecendo as resistências  $R_T$ ,  $R_M$ ,  $R_F$ , determinou-se por diferença a resistência devida à polarização por concentração  $R_{PC}$  (Eq. 29).

$$R_T = R_M + R_F + R_{PC} \Leftrightarrow R_{PC} = R_T - R_M - R_F \quad (\text{Eq. 29})$$

A determinação das resistências envolveu a seguinte técnica:

- 1 – Abrir a torneira de alimentação de água;
- 2 – Ligar a bomba;
- 3 – Ligar o banho de água e regulá-lo para 50°C;
- 4 – Aumentar gradualmente a pressão, até 7bar;
- 5 – Deixar a alimentação de água ao sistema durante 10 minutos;
- 6 – Recolher amostras de permeado (água), em intervalos de 3 minutos, até obter valores de fluxo concordantes,  $J_{\text{água}}$ ;
- 7 – Proceder ao ensaio de concentração do soro, de acordo com o referido na subcapítulo 4.4.3, do qual fica a saber-se o fluxo final,  $J_f$ ;
- 8 - Alimentar água ao sistema durante 40 minutos para remoção da camada de gel polarizada;
- 9 – Após decorridos 40 minutos, recolher amostras de permeado, em intervalos de 3 minutos, até obter valores de fluxo de água concordantes,  $J_{\text{água final}}$ ;
- 10 – Adicionar ao tanque de alimentação, a solução de NaOH (1%);

- 11 – Deixar estar com a passagem da solução de NaOH por 30 minutos;
- 12 – Lavagem com água até pH neutro;
- 13 – Após decorridos 30 minutos, medição do fluxo de permeação até valor constante;
- 14 – Retirar gradualmente a pressão, desligar o banho de água, a bomba e fechar a torneira de água da alimentação.

#### 4.5 Evaporação a vácuo do soro de leite

##### 4.5.1 Breve descrição do equipamento

O Roto-evaporador ou evaporador rotativo (**Figura 15**) é utilizado para extrair o solvente de uma mistura, trabalhando com sucção de vácuo. A solução é colocada num balão, que é imerso num banho de água quente, submetido a rotação, para que a amostra seja aquecida uniformemente. O vapor formado é arrefecido por um sistema de circulação de água, verificando-se a condensação do vapor, que é recolhido num segundo balão.<sup>[108]</sup>



**Figura 15** – Montagem experimental utilizada na evaporação a vácuo.  
Roto-evaporador ou evaporador rotativo da Fisatom modelo 801.

##### 4.5.2 Técnica experimental

Procedeu-se à concentração por evaporação a vácuo ou destilação sob vácuo da amostra de soro de leite doce, de acordo com o seguinte procedimento:

- 1- Filtrar a amostra de soro de leite;
- 2- Regular a temperatura do banho de água quente para 80 °C;
- 3- Regular a temperatura do banho de água fria para 10,5 °C;
- 4- Introduzir 1L de amostra no balão do equipamento;
- 5- Ligar a rotação do balão do equipamento a 60 rpm;
- 6- Ligar a bomba de vácuo;
- 7- Regular a velocidade de rotação (80-120 rpm) e o vácuo até que ocorra condensação;

8- Cuidar das variáveis velocidade de rotação, vácuo e temperatura do banho quente, de forma a evitar que a amostra entre em ebulição e ocorra refluxo de amostra para o balão de recolha do destilado.

9- Quando atingir os 690 ml de água no balão de recolha do destilado, desligar o vácuo e a agitação.

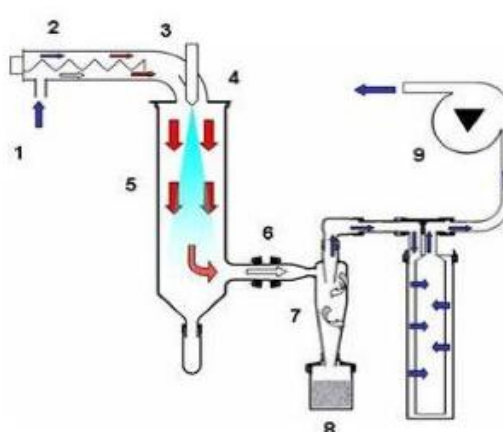
Para um volume inicial de 1L, considerando-se a equação referente à determinação de FCV, determina-se o volume de água a remover. Assim, cada ensaio de concentração foi concluído quando o volume recolhido de água se encontrava nos 690 ml, correspondente a um FCV de 3,2.

## 4.6 Secagem dos concentrados proteicos: *Spray-drying*

### 4.6.1 Breve descrição do equipamento

A alimentação do produto e a entrada do ar quente ocorre no topo da câmara e em regime de co-ocorrente. A secagem ocorre enquanto o ar quente e o produto, na forma de pequenas gotículas, contactam na câmara de secagem até a sua base cônica. O ar húmido e produto seco vão em seguida para o ciclone, onde são separados sendo o ar húmido removido e o produto seco na forma de pó recolhido na base do ciclone. A secagem foi realizada num equipamento de *spray-drying* da empresa Büchi, modelo mini *spray-dryer* B290 (**Figura 16**). Apresenta como características principais:

- ✓ Dimensões: 60×50×110 cm;
- ✓ Capacidade máxima de secagem de 1,0 kg de água por hora;
- ✓ Pressão máxima de ar comprimido de 8 bar;



**Figura 16** – a) Equipamento de Spray-dryer Büchi modelo B290. b) Diagrama esquemático dos componentes. **Legenda:** 1 – Entrada do gás de secagem; 2 - Aquecimento; 3 - Sensor de temperatura da entrada de ar; 4 – Atomizador de entrada dos dois fluidos; 5 – Câmara de secagem; 6 – Sensor de temperatura da saída de ar; 7 – Ciclone; 8 – Vaso de recolha do produto final; 9 – Aspirador.<sup>[109]</sup>

#### 4.6.2 Técnica experimental de *Spray-Drying*

A secagem dos concentrados foi efectuada através de *spray-drying* e as condições operatórias encontram-se apresentadas na **Tabela 9**.

**Tabela 9** – Condições operatórias *Spray-drying* dos concentrados.

Parâmetros	NF	DF	EV
T entrada do ar (°C)	174	175	176
T saída do ar (°C)	71	60	52
T ambiente (°C)	17	22	24
Aspirator (%)	100	100	100
Pump (%)	25	25	25
Flow (%)	25	25	25

Antes da secagem dos concentrados procede-se à sua filtração. Em seguida, agita-se o soro durante 2-3 minutos e mantém-se a agitação da alimentação no decorrer da secagem.

O procedimento experimental seguido encontra-se de acordo com o publicado pelo fabricante do equipamento.<sup>[110]</sup> O objectivo desta etapa consistiu na secagem de 1300 ml de cada amostra soro de leite concentrado. O tempo de secagem de cada ensaio foi de 2 horas.

#### 4.7 Métodos analíticos

##### 4.7.1 Análise de Proteína total

Na determinação do teor de proteína recorreu-se ao método colorimétrico de Bradford (Sigma-Aldrich). Verifica-se a formação de um complexo, entre a proteína existente em solução e o corante Comassie Blue G 250 presente no reagente de Bradford. Este apresenta uma absorvância máxima a 465 nm. Contudo, ao complexar-se com a proteína, exibe um deslocamento da faixa de absorvância para os 595 nm. O procedimento experimental seguido encontra-se de acordo com o fornecido pelo fabricante e pode ser consultado no **Anexo A.1**. Nas leituras de absorvância utilizou-se um espectrofotómetro Lambda 45 – PerkinElmer.

##### 4.7.2 Análise de Lactose

Na análise ao teor de lactose utilizou-se o método do ácido dinitrosalicílico (DNS), de acordo com *Miller, 1959*<sup>[111]</sup>. O procedimento experimental seguido encontra-se presente no **Anexo A.2**. Recorreu-se à utilização de um espectrofotómetro, modelo Lambda 45 – PerkinElmer, a um comprimento de onda de 540 nm.

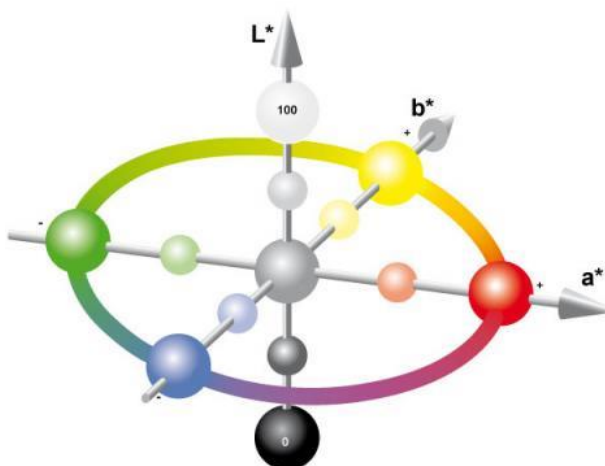
##### 4.7.3 Análise de Sólidos solúveis

A quantidade de sólidos solúveis presentes corresponde ao total de todos os compostos dissolvidos em água, tais como lactose, proteínas. Na determinação do teor de sólidos solúveis utilizou-se um refractómetro, modelo Q667, da empresa Quimis, medidos a (20±0,2) °C. Os

resultados apresentam-se em °Brix, ou seja, a massa de um composto sólido constituinte sobre a massa do somatório de sólidos solúveis totais.

#### 4.7.4 Análise de Cor

Na análise de cor utilizou-se o método escala CIELAB, esquematizado pela **Figura 17**.



**Figura 17** – Diagrama referência da análise de cor.<sup>[112]</sup>

A partir da **Eq. 30** determinou-se o desvio de cor da amostra considerada relativamente a uma amostra padrão.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2) + (\Delta a^2) + (\Delta b^2)} \quad \text{(Eq.30)}$$

#### 4.7.5 Análise de pH

O pH foi determinado através de um pHmetro microprocessado, modelo Q-400MT, da Quimis.

#### 4.7.6 Análise de Cinzas

O teor de cinzas presente nas amostras sólidas de soro de leite concentrado, foi determinado segundo o método descrito pelo Instituto Adolf Lutz considerando o leite em pó.<sup>[113]</sup>

#### 4.7.7 Análises de Sais minerais

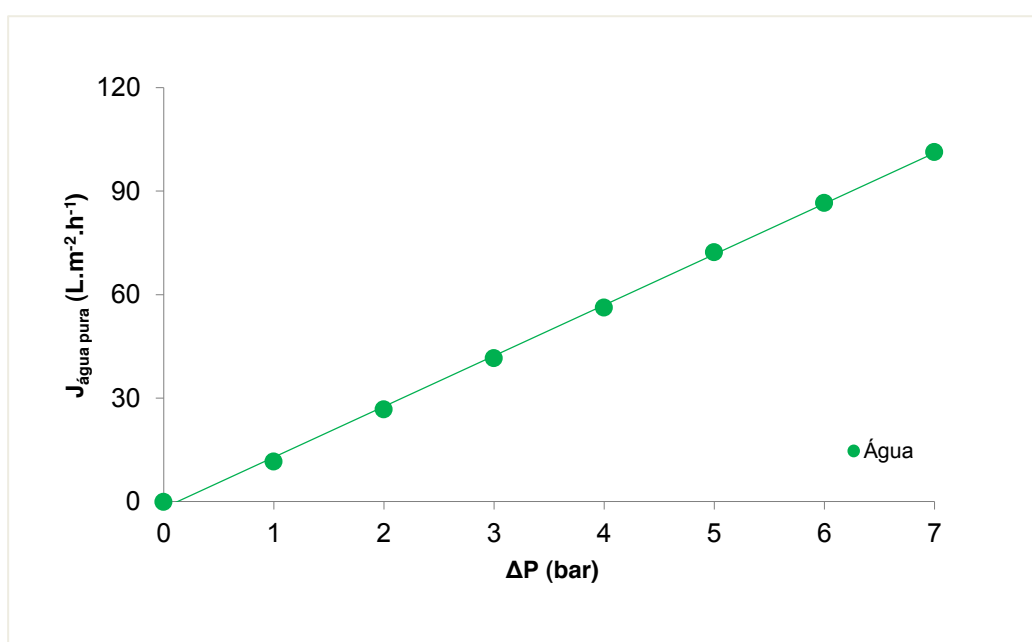
Determinaram-se o teor em sais minerais Sódio e Potássio por Espectrometria de emissão atômica com chama, utilizando-se um fotômetro de chama e procedendo de acordo com o método do Instituto Adolf Lutz.<sup>[113]</sup> Relativamente aos sais minerais, Magnésio e Cálcio, determinou-se o seu teor por Espectrometria de absorção atômica, no laboratório Central de análises do departamento de Química da UFSC, com um espectrofotômetro de Absorção Atômica com atomização por Chama (FAAS) Hitachi - Z8230.

## 5. Discussão de resultados

### 5.1 Caracterização da Membrana de Nanofiltração

#### 5.1.1 Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana

Inicialmente procede-se à caracterização da membrana, através da determinação da sua permeabilidade hidráulica. Para tal, verifica-se a influência da pressão exercida,  $\Delta P$ , na permeação de água pura,  $J_{\text{água pura}}$ . Na **Figura 18** apresentam-se os valores experimentais obtidos.



**Figura 18** – Fluxo de permeação da água pura,  $J_{\text{água pura}}$ , em função da pressão aplicada,  $\Delta P$ .

Condições operatórias:  $T_{\text{Água}} = (35 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m/s}$ .

A permeabilidade hidráulica é definida como a capacidade de permeação da membrana à água pura, ou seja, a quantidade de água que passa por unidades de tempo, área superficial e de pressão. Como descrito no Capítulo 4 determina-se o seu valor a partir do declive da recta que relaciona  $J_{\text{água pura}}$  com  $\Delta P$  (Eq. 31). Obteve-se como valor para o coeficiente de permeabilidade da membrana estudada  $14,33 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  (Tabela 10).

**Tabela 10** - Fluxo de permeação da água pura,  $J_{\text{água pura}}$ , em função da pressão  $\Delta P$ .

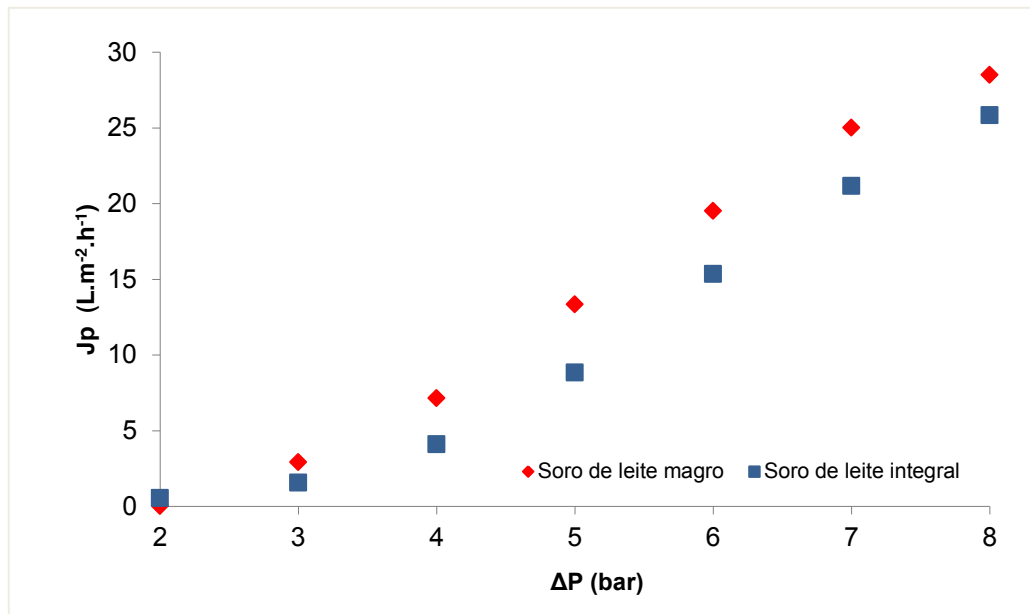
Permeabilidade hidráulica da membrana HL2521TF.

	Recta de regressão	$L_p$ ( $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ )
Água	$\dot{A}_{\text{gua pura}} = 14,33 \Delta P$ (Eq. 31) $R^2 = 0,997$	14,33

## 5.2 Nanofiltração do soro em modo de recirculação total

### 5.2.1 Influência da variação da pressão no fluxo de permeação

A **Figura 19** demonstra a evolução do fluxo de permeação das amostras de soro,  $J_p$ , em função da variação da pressão aplicada,  $\Delta P$ .



**Figura 19** - Fluxo de permeação das amostras de soro de leite,  $J_p$ , em função da pressão aplicada  $\Delta P$ .

Condições operatórias:  $T = (40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ ;  $v_{\text{tangencial}} = 0,68 \text{ m/s}$ ;  $\Delta P = 2 - 8 \text{ bar}$ .

Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

Por análise da **Figura 19** verifica-se que, inicialmente, a uma pressão de 2 bar, o fluxo de permeação para a amostra do soro integral é de  $0,53 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e de  $0,41 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para o soro magro. A 3 bar, os valores de fluxo das amostras apresentam uma diferença de  $1,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  entre si. A partir deste valor de pressão verifica-se que os valores de fluxo de permeação começam a apresentar uma maior diferença entre si, sendo que a amostra de soro magro apresenta sempre valores de fluxo superiores relativamente ao soro integral.

Observa-se que ambas as amostras estudadas apresentam uma variação linear do seu fluxo de permeação com a pressão, apresentando um valor médio de  $15,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para o soro magro e de  $11,1 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para o soro integral. A uma pressão final de 8 bar, verifica-se que o fluxo de permeação do soro magro é de  $28,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e de  $25,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para o soro integral.

A 7 bar, a diferença entre os valores dos fluxos de permeação das amostras é de 15,3%, enquanto a uma pressão de 8 bar esta diferença é menor e igual a 9,4 %. A diferença entre amostras tendem a diminuir e cada fluxo tende a alcançar um valor constante.

Através dos resultados obtidos verifica-se uma possível influência do teor em lípidos na permeação do soro pela membrana.



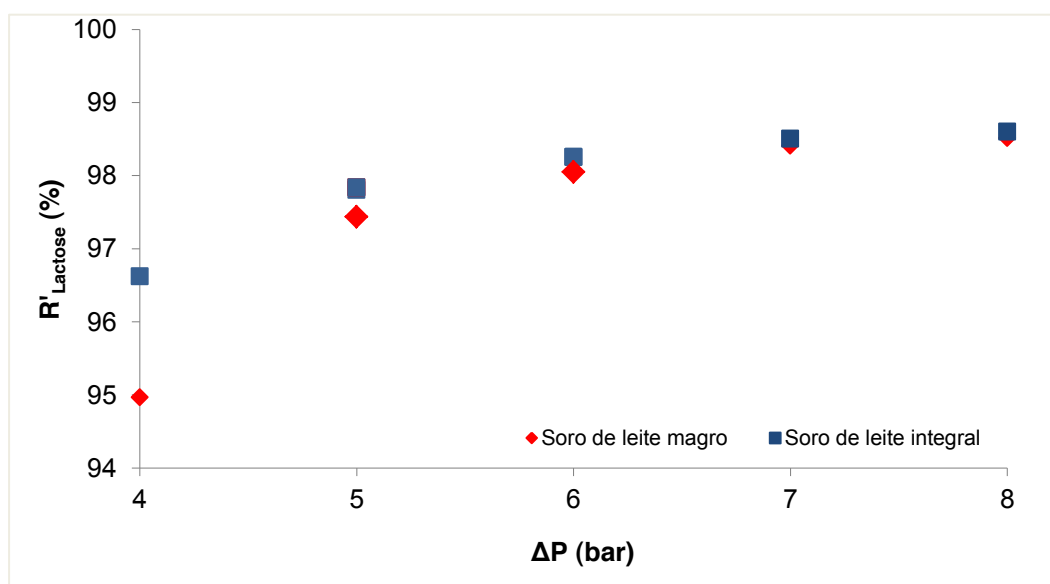
O comportamento observado para o fluxo de permeação do soro encontra-se bem reportado na literatura. De acordo com *Noble & Stern, 1995*<sup>[101]</sup>, *Atra et al., 2005*<sup>[11]</sup>, *Habert et al., 2006*<sup>[31]</sup>, *Cheryan, 1998*<sup>[34]</sup> para pressões baixas, a um incremento de pressão corresponde um aumento do fluxo de permeação. A partir de um determinado valor de pressão, o fluxo de permeação deixa de variar com o aumento de pressão. Os solutos das amostras de soro são arrastados por convecção para a superfície da membrana e ao serem rejeitados parcial ou totalmente pela membrana, tendem a acumular-se numa camada adjacente à interface alimentação/membrana. Devido a este aumento de concentração, ocorre a formação do fenómeno de polarização por concentração e aumento da espessura da camada gel, provocando um aumento da resistência à permeação.

Analisando em conjunto as **Figuras 18 e 19** observa-se um comportamento idêntico para os fluxos de permeação das amostras de soro e da água pura. No entanto, para as mesmas condições experimentais observa-se que os fluxos de permeação das amostras do soro são menores relativamente à água, evidenciando que o efeito de polarização por concentração influencia a permeação das amostras de soro mesmo no início do processo, agravando-se esta influência no decorrer dos ensaios de concentração.<sup>[26][53][58]</sup>

## 5.2.2 Influência da variação da pressão na rejeição aparente de solutos

### 5.2.2.1 Rejeição aparente de Lactose

Na **Figura 20** apresentam-se os valores determinados para a retenção aparente de lactose, com o aumento de pressão aplicada.



**Figura 20** - Coeficiente de retenção aparente à lactose,  $R'_{Lactose}$ , em função da pressão aplicada,  $\Delta P$ .

Condições operatórias:  $v_{tangencial} = 0,68 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $T = (40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\Delta P = 4 - 8 \text{ bar}$ .

Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

Através da análise da **Figura 20** observa-se que, inicialmente, a 4 bar a membrana rejeita 96,6 % de lactose existente na amostra de soro integral. A rejeição de lactose aumenta com o aumento da pressão exercida até 98,6% a 8 bar.

No caso da amostra de soro magro, a 4 bar, a membrana rejeita 95% de lactose, sofrendo um aumento com a pressão até 98,5% a 8 bar. Com o aumento de pressão pode ter ocorrido uma maior compactação da membrana, conduzindo a uma maior retenção de lactose.

Para valores baixos de pressão verifica-se uma maior diferença de rejeição de lactose das amostras pela membrana. A amostra de soro magro apresenta uma maior permeação de lactose. A rejeição de lactose aumenta com o aumento da pressão até que a partir dos 7 bar, os valores para ambas as amostras se tornam praticamente coincidentes.

Tendo em consideração a **Eq. 2** verifica-se que a um menor valor de coeficiente de rejeição aparente corresponde um maior teor de lactose no permeado. Na **Figura 20** é possível verificar que a amostra de soro magro apresenta sempre valores de coeficiente de rejeição aparente menores que o soro integral. Assim sendo é possível concluir que o teor nos permeados resultantes da permeação da amostra de soro magro é mais elevado do que nos permeados resultantes da permeação da amostra de soro integral.

*Cuartas-Uribe et al., 2009<sup>[113]</sup>*, estudam NF de amostras de soro, nomeadamente, a influência da pressão na rejeição de lactose pela membrana, numa gama de pressões entre 0,5 - 3,0 MPa e FCV de 2. Para a pressão de 1 MPa observaram uma rejeição de lactose de 84,58 % e de 89,06% para 2 MPa, correspondendo a um aumento de 5,3 %, relativamente ao valor inicial.

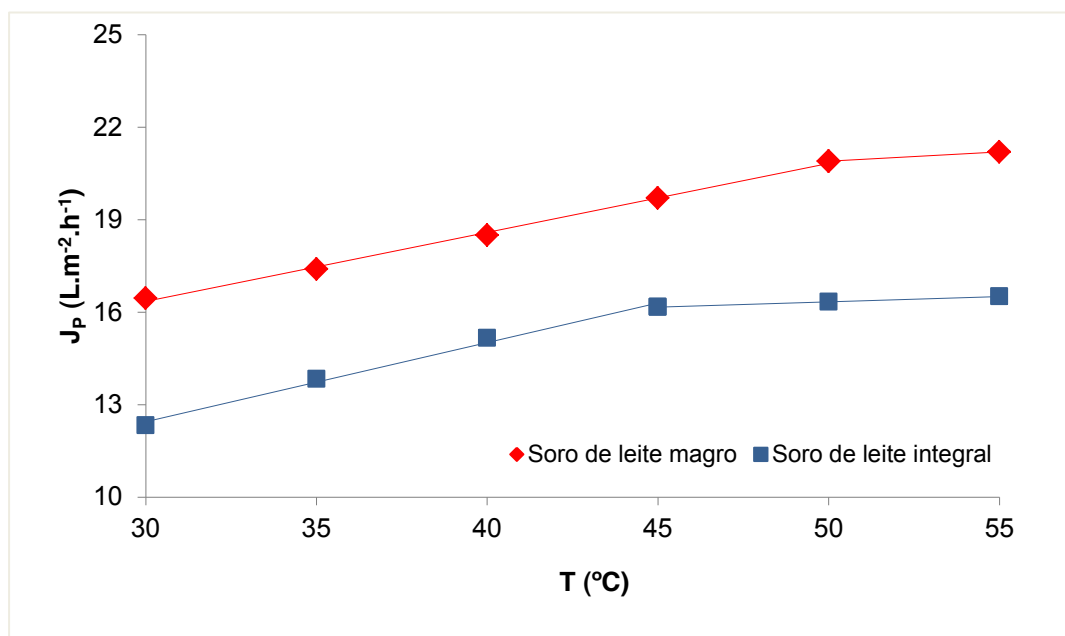
### 5.2.2.2 Rejeição aparente de Proteína

Inicialmente determinou-se o teor de proteínas no permeado, resultante da concentração de soro integral. Verificou-se que os valores obtidos são muito pequenos e que os erros associados à sua determinação são bastante elevados. Devido às dimensões apresentadas pelas proteínas, superiores ao *cut-off* da membrana, a rejeição da membrana é de 99,9%.

Na literatura é possível encontrar resultados semelhantes aos alcançados. *Chollangi & Hossain, 2007<sup>[58]</sup>*, aplicam uma pressão elevada para rejeitar aproximadamente 99,99% de proteína. Para uma pressão de 1,7 bar, os autores verificam uma rejeição em proteína de 20%. Este valor baixo pode dever-se ao facto de que proteínas pequenas, tal como a  *$\alpha$ -lactalbumina*, permeiem através de uma membrana de 10 kDa.

### 5.2.3 Influência da variação da temperatura no fluxo de permeação

O efeito da variação de temperatura no fluxo de permeação das amostras de soro encontra-se representado na **Figura 21**.



**Figura 21** – Fluxo de permeação das amostras de soro de leite,  $J_p$ , em função da temperatura,  $T$ .  
Condições operatórias:  $\Delta P = 7$  bar,  $v_{\text{tangencial}} = 0,68$  m.s<sup>-1</sup>;  $\Delta T = (30 - 55)$  °C.  
Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

**Tabela 11** – Fluxo de permeação das amostras de soro de leite,  $J_p$ , em função da temperatura,  $T$ .

Amostra	T (°C)	Equação da recta de regressão linear
Soro magro	30-50	$J_p = 0,224.\Delta T + 9,63$ (Eq. 32) $R^2 = 0,997$
	30-45	$J_p = 0,256.\Delta T + 4,75$ (Eq. 33) $R^2 = 0,992$
Soro integral	45-55	$J_p = 0,034.\Delta T + 14,6$ (Eq. 34) $R^2 = 0,999$

Observa-se pela **Figura 21** que inicialmente a uma temperatura de 30 °C, o fluxo de permeação da amostra de soro magro é de 16,7 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, enquanto o valor para o soro integral é menor e igual a 12,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

No caso do soro integral, o fluxo de permeação aumenta linearmente com a temperatura até 45 °C (16,2 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>), permanecendo constante nos 16,5 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> para as restantes temperaturas.

Relativamente à amostra de soro magro observa-se que o fluxo de permeação aumenta igualmente com o aumento da temperatura até 50 °C, estabilizando em seguida nos 21,2 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

No intervalo de temperaturas estudadas, é possível concluir que o fluxo de permeação do soro magro apresenta sempre valores superiores ao do soro integral.

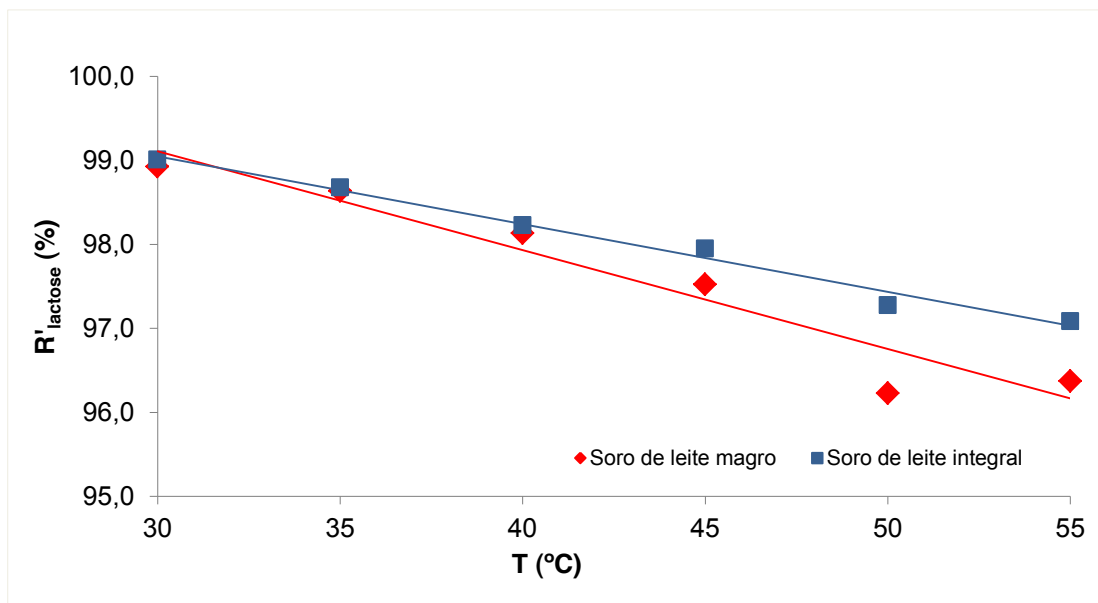
*Chollangi & Hossain, 2007<sup>[58]</sup>*, no seu estudo procedem à concentração do soro através da NF de soro, com escoamento *cross-flow*, numa gama de temperaturas entre 20 a 40 °C e pressões entre 1 e 5 bar. Observam que o fluxo de permeação foi mais elevado para uma temperatura de 40 °C em comparação com o valor de fluxo à temperatura ambiente.

De acordo com *Gadam et al., 1997<sup>[114]</sup>*, *Cheryan, 1998<sup>[34]</sup>*, *Atra et al., 2005<sup>[11]</sup>*, o aumento da temperatura, dentro de certos limites, induz a um aumento do fluxo de permeação do processo de NF, uma vez que, deve provocar a diminuição da viscosidade do soro e ajudando no escoamento próximo à superfície através da camada de gel e da própria membrana, permitindo um fluxo de permeação superior para temperaturas elevadas. Além disso, a temperatura afecta a mobilidade do polímero da membrana, tornando-o mais flexível, permitindo que espécies maiores permeiem a membrana.<sup>[115]</sup>

## 5.2.4 Influência da temperatura na rejeição aparente de solutos

### 5.2.4.1 Rejeição aparente de Lactose

Na **Figura 22** apresentam-se os resultados obtidos para os coeficientes de retenção aparente à lactose, com a variação da pressão.



**Figura 22** - Coeficiente de retenção aparente à lactose,  $R'_{\text{lactose}}$ , em função da temperatura.

Condições operatórias:  $\Delta P = 7$  bar;  $\Delta T = (30 - 55)$  °C.

Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

Analisando a **Figura 22** verifica-se que a um aumento de temperatura corresponde uma diminuição da retenção aparente de lactose. Na gama de temperaturas estudada observa-se que a amostra de soro integral apresenta coeficientes de retenção à lactose superiores ao soro magro. Entre os 30 e 50 °C verifica-se uma diminuição dos coeficientes de rejeição entre 99% e 97% para o soro integral e de 98,6 % para 97,2 % no caso do soro magro.

Após uma temperatura de 50 °C, o coeficiente de rejeição de lactose da amostra de soro integral mantém-se constante em 97%. As amostras de soro analisadas apresentam valores de retenção semelhantes entre si, sendo que o soro integral apresenta valores de retenção superiores relativamente ao soro magro. A maior diferença observada corresponde à temperatura de 50 °C, sendo o único ponto que se afasta do comportamento dos restantes, indicando a possível ocorrência de um erro experimental.

*Cuartas-Uribe et al., 2007<sup>[97]</sup>*, estudam a aplicação de NF em módulo espiral a amostras de soro doce, nas membranas NF200 (Dow-Chemical, USA) e 5 DL (GE Osmonics®, USA). Estudaram a cinética do processo e a rejeição de lactose pelas membranas citadas. Como condições operatórias utilizaram uma gama de pressões entre 0,5-2,5 MPa, 20°C, velocidade tangencial de 0,7 m/s, pH 6,7, área de filtração de 2,5 m<sup>2</sup>. Os autores supracitados observaram que a rejeição aparente depende da velocidade tangencial, apresentou valores entre 97,7 - 98,2 % para a membrana Desal 5 DL e 99,2 - 99,6 % para a NF200.

#### **5.2.4.2 Rejeição aparente de Proteína**

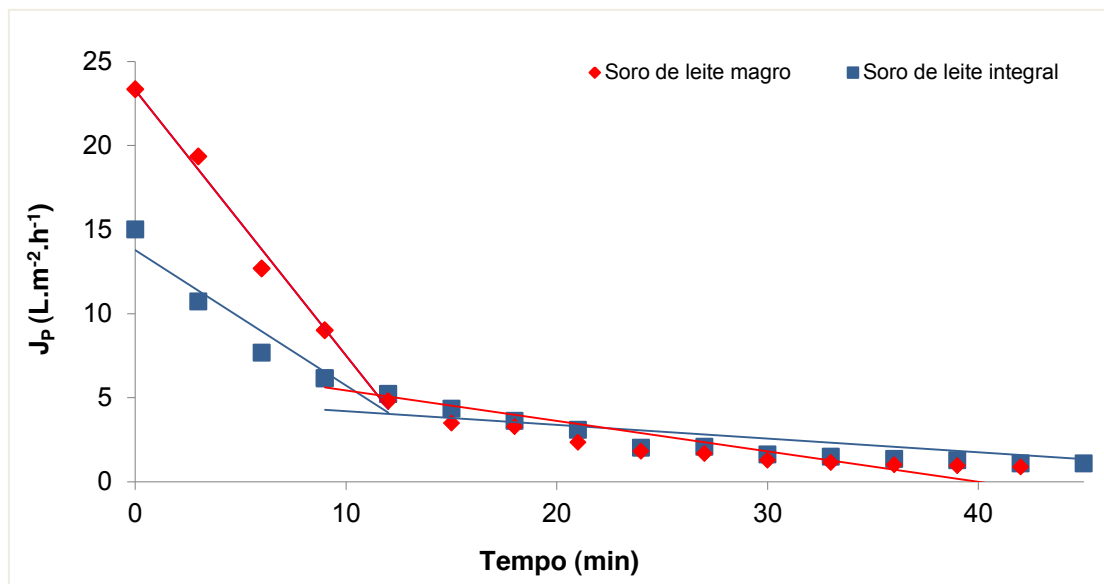
Com o aumento da temperatura verificou-se a passagem de uma quantidade ínfima de proteína pela membrana, aumentando de 0,03 mg/ml a 30 °C até 0,09 mg/ml a 50 °C. Assim, opta-se por apresentar os resultados referentes à proteína apenas em anexo (**Anexo A.1**).

Em suma, verifica-se um melhor desempenho da membrana para uma pressão de 7 bar e uma temperatura de 50 °C, sendo portanto estes valores as condições operatórias nos ensaios de Nanofiltração em modo de concentração.

### 5.3 Nanofiltração do soro em modo de concentração

#### 5.3.1 Influência do teor de lípidos no fluxo de permeação

Na **Figura 23** apresenta-se a evolução do fluxo de permeação das amostras de soro, ao longo dos ensaios de Nanofiltração em modo de concentração.



**Figura 23** - Fluxo de permeação de nanofiltração das amostras de soro magro e integral,  $J_p$ , em função do tempo. Condições operatórias:  $\Delta P = 7$  bar;  $\Delta T = 50$  °C;  $v_{\text{tangencial}} = 0,68$  m.s<sup>-1</sup>.

Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

Os ensaios em modo de concentração decorreram ao longo de 45 minutos. Verifica-se que o fluxo de permeação do soro magro diminui acentuadamente até aos primeiros 12 minutos, passando de 23,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, valor inicial, até os 4,8 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

No caso do soro integral observa-se uma redução acentuada nos primeiros 6 minutos, decrescendo de 15 para 4,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>, correspondendo a um fluxo médio de 3,2 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

Através da **Figura 23** conclui-se que a amostra de soro magro apresenta inicialmente um fluxo de permeação superior ao soro integral. Após 24 minutos decorridos dos ensaios, ambos os fluxos de permeação tendem a permanecer num valor médio de 1,3 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>.

Na literatura encontram-se diversos estudos sobre a evolução do fluxo de permeação em soluções de soro. A influência das proteínas encontra-se bem estudada, o mesmo não se passando para a influência do teor em lípidos.

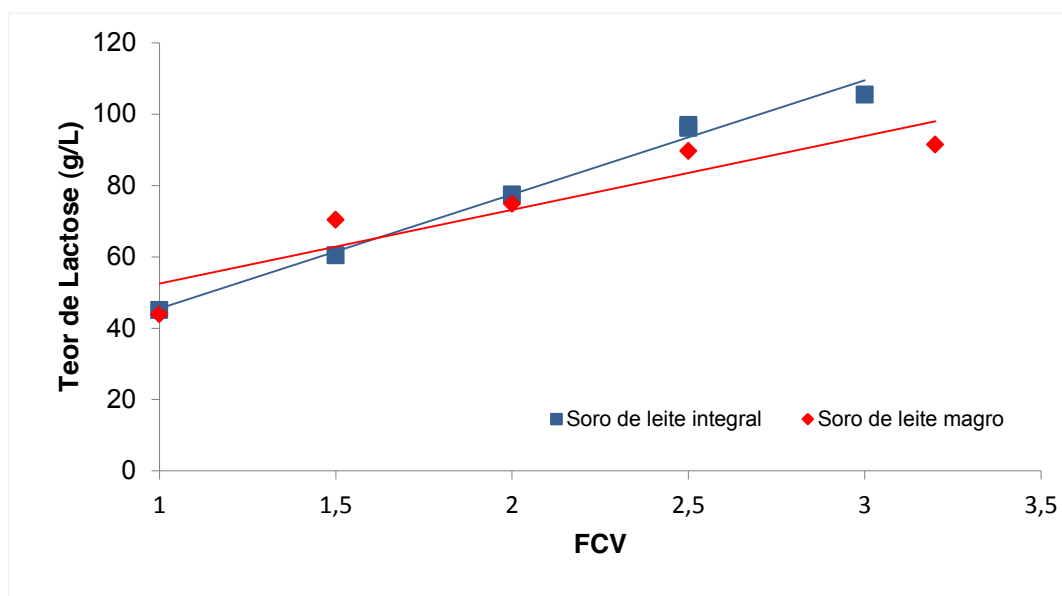
Os fluxos de permeação apresentam um comportamento típico para este tipo de processo, no qual os fenómenos de polarização por concentração e colmatação da membrana conduzem a uma redução gradual do fluxo de permeação da membrana.<sup>[53][58][83][113][116]</sup>

De acordo com *Habert et al., 2006*<sup>[31]</sup> e *Noordman et al., 2003*<sup>[117]</sup> os alimentos líquidos, com elevados teores em proteína, tendem a apresentar um declínio acentuado do seu fluxo de permeação. *Suaréz et al., 2006*<sup>[71]</sup>, *Van der Bruggen, 2008*<sup>[119]</sup> e *Liikanen et al., 2002*<sup>[120]</sup>, atribuem o declínio acentuado verificado nos primeiros minutos, à camada de polarização, em formação durante o processo de concentração e à colmatação da membrana, ambos fenômenos normalmente verificados nos processos de separação por membranas.

### 5.3.2 Influência do aumento da concentração do soro na rejeição dos solutos

#### 5.3.2.1 Rejeição de lactose

A **Figura 24** apresenta a variação do teor de lactose nos concentrados obtidos por NF das amostras de soro com o aumento da sua concentração, representado pelo factor de concentração em volume, FCV.



**Figura 24** – Efeito da concentração por nanofiltração das amostras de soro de leite no teor de lactose.

Condições operatórias:  $\Delta P = 7$  bar;  $\Delta T = 50$  °C. Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

Na **Figura 24** é possível observar que as amostras iniciais de soro têm um teor em lactose semelhante, sendo de 43,8 e de 45 g/L para o soro magro e integral, respectivamente.

A amostra de soro magro é concentrada até um FCV de 3,2, enquanto a concentração da amostra de soro integral termina a um FCV final de 3.

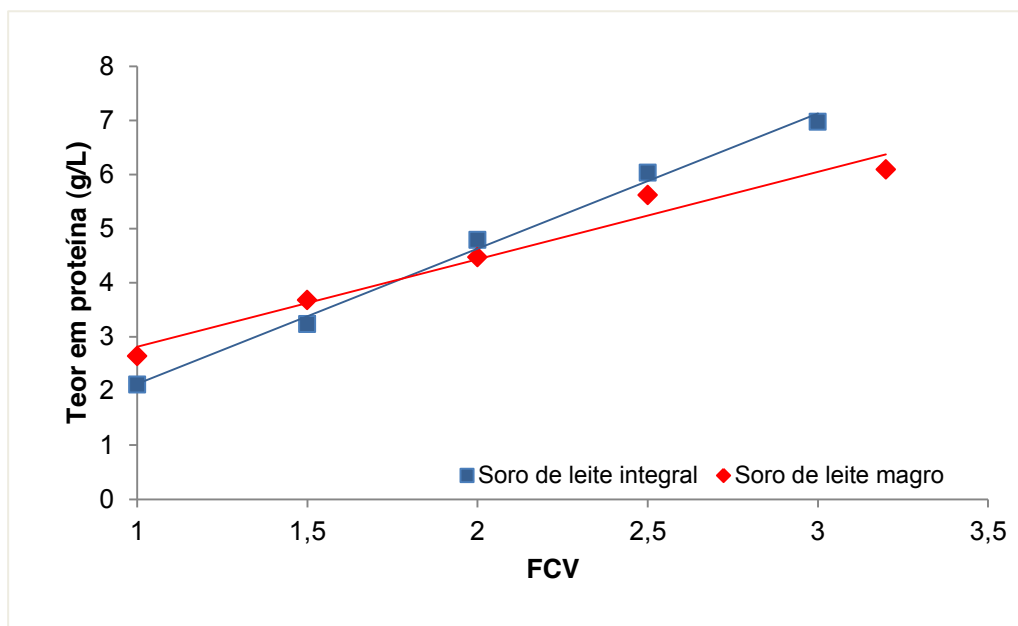
Com o aumento da concentração das amostras, ocorre um aumento do teor de sólidos totais e como tal um aumento do teor de lactose. Analisando a **Figura 24** verifica-se que com o aumento da

concentração das amostras, através do aumento do FCV, ocorre um aumento do teor de lactose. Os teores de lactose para ambas as amostras são coincidentes para um FCV de 2,5.

A um FCV de 1,5 o teor de lactose no concentrado da amostra de soro magro é superior relativamente ao soro integral, contudo para um FCV de 2,5 e de 3-3,2 o teor em lactose no concentrado de soro integral é superior ao do concentrado de soro magro. Para o FCV final a diferença do teor em lactose entre os concentrados é de 14 g/L.

### 5.3.2.2 Rejeição de proteína

A **Figura 25** apresenta a variação do teor de proteína nos concentrados obtidos por NF das amostras de soro com o aumento da sua concentração, representado pelo factor de concentração em volume, FCV.



**Figura 25** - Efeito da concentração por nanofiltração das amostras de soro de leite por Nanofiltração no teor de proteína. Condições operatórias:  $\Delta P = 7$  bar;  $\Delta T = 50$  °C. Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

As amostras iniciais de soro integral e magro apresentam, respectivamente, um teor em proteína de  $(2,09 \pm 0,05)$  e de  $(2,62 \pm 0,03)$  g/L.

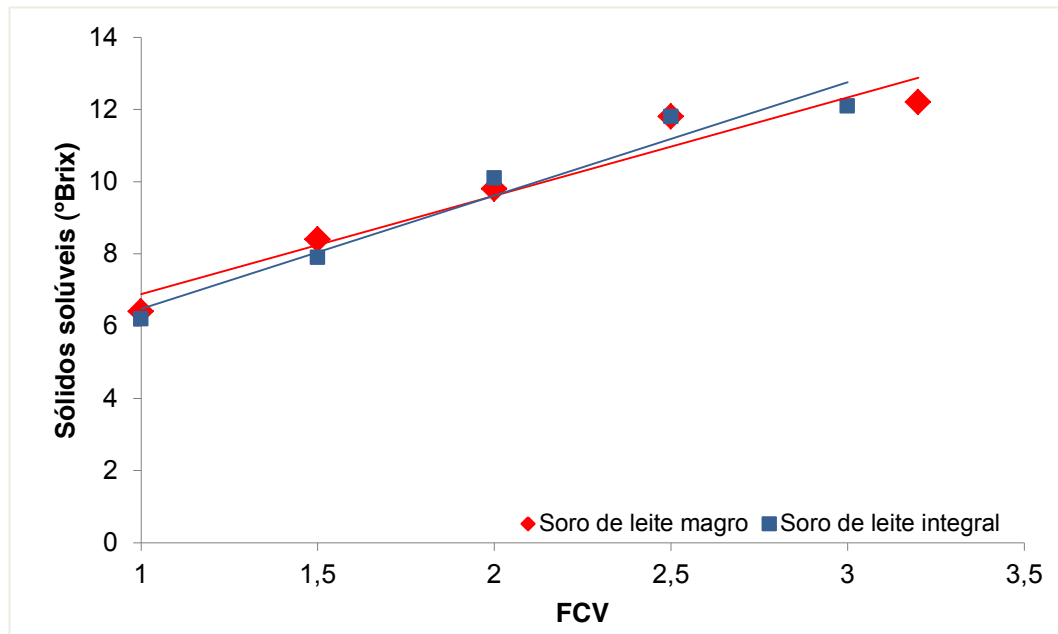
Para um FCV de 1,5, o concentrado da amostra de soro desnatado apresenta um teor em proteína superior ao da amostra de soro integral.

Para um FCV final de 3 verifica-se que concentrado de soro integral apresenta um teor em proteína de  $(6,91 \pm 0,09)$  g/L e o magro de  $(5,93 \pm 0,22)$  g/L. A um aumento de FCV, ou seja, a uma maior concentração das amostras corresponde um maior teor de proteína nos concentrados.



### 5.3.2.3 Influência da concentração do soro na rejeição dos sólidos solúveis

Na **Figura 26** apresenta-se a variação do teor em sólidos solúveis nos concentrados obtidos por nanofiltração das amostras de soro com o aumento do factor de concentração em volume FCV.



**Figura 26** – Efeito da concentração por nanofiltração das amostras de soro de leite no teor de sólidos solúveis.

Condições operatórias:  $\Delta P = 7$  bar;  $\Delta T = 50$  °C.

Legenda: ◆ - Soro magro, ■ - Soro integral.

No caso da amostra inicial de soro integral esta apresenta um teor em sólidos solúveis de  $(6,2 \pm 0,1)$  °Brix. Relativamente à amostra de soro magro este valor é de  $(6,4 \pm 0,1)$  °Brix.

Analisando a **Figura 26** observa-se que os valores obtidos para os concentrados de ambas as amostras são coincidentes, verificando-se que com o aumento da concentração ocorre um aumento do teor de sólidos solúveis.

Para um FCV de 1,5 obtém-se um teor em sólidos solúveis de  $(7,9 \pm 0,1)$  °Brix no concentrado da amostra do soro integral. Ao aumentar a concentração da amostra para um FCV de 3 verifica-se que o teor de solúveis aumenta para  $(12,4 \pm 0,1)$  °Brix.

A um FCV de 1,5 o teor do concentrado da amostra de soro magro é de  $(8,5 \pm 0,1)$  °Brix, aumentando para  $(12,4 \pm 0,1)$  °Brix a um FCV final de 3,2.

Analisando a **Figura 26** observa-se que para um FCV de 1,5 e de 3 os coeficientes de rejeição aparente de sólidos solúveis apresentam valores distintos para ambas as amostras. A diferença é de 4,5% e de 3,7% para um FCV de 1,5 e de 3, respectivamente.

A um FCV de 2,5 verifica-se que o coeficiente de rejeição aparente dos sólidos solúveis é superior para a amostra de soro integral, sendo uma excepção nos resultados obtidos. A diferença entre amostras para este valor de FCV é de 0,83%.

## 5.4 Comparação entre os concentrados obtidos por NF, NF/DF e EV

### 5.4.1 Teor dos concentrados em lactose, proteína e sólidos solúveis

Na **Tabela 12** apresentam-se os resultados obtidos para o teor em lactose, proteínas, sólidos solúveis, presentes na amostra inicial de soro magro e nos concentrados proteicos produzidos pelos processos de NF, NF/DF e EV.

**Tabela 12** – Teor em Lactose, proteínas e sólidos solúveis, nos concentrados resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro magro (FCV 3,2).

Soluto	Soro magro	Retentado		
		NF	NF/DF	EV
<b>Sólidos Solúveis (°Brix)</b>	(6,4 ± 0,1)	(12,2 ± 0,1)	(10,2 ± 0,1)	(16,4 ± 0,1)
<b>Lactose (g/L)</b>	(43,38 ± 0,06)	79	49	130
<b>Proteína (g/100g)</b>	0,67	1,46	0,96	2,74
<b>Proteína (g/L)</b>	6,85	14,94	9,82	28,03

Inicialmente, a amostra de soro magro estudada apresenta um teor em sólidos solúveis de (6,4 ± 0,1) °Brix. Através da sua concentração é expectável que ocorra o aumento do teor em sólidos nos concentrados proteicos.

No processo de EV, promove-se a vaporização da água das amostras, permanecendo os restantes constituintes nos concentrados. Assim, é de esperar que seja o concentrado que apresente o teor mais elevado dos diferentes solutos. Na **Tabela 12** é possível constatar o citado, uma vez que, dos três concentrados, é o concentrado que apresenta o valor mais elevado em sólidos (16,4 ± 0,1) °Brix. É de salientar que ao longo do processo de evaporação a vácuo ocorre a formação de uma espuma e a acumulação de gordura nas paredes do balão do roto-evaporador. Verifica-se a evaporação da água bem como a separação de lípidos da amostra de soro.

Por comparação dos valores verificados para os concentrados de NF e NF/DF, constata-se que o primeiro tem um maior teor em sólidos (12,1 ± 0,1) °Brix, superior em 2 °Brix relativamente à NF/DF. Estes resultados podem ser explicados tendo em consideração que num processo de NF/DF, o concentrado proteico é sujeito a uma nova lavagem com água, ocorrendo a perda de solutos e de sais devido ao procedimento seguido.

A amostra de soro estudada apresenta um teor em lactose de  $(43,38 \pm 0,06)$  g/L. Este valor encontra-se coerente com o apresentado por *Prazeres et al., 2012*<sup>[13]</sup>. De acordo com os autores, a cada litro de soro correspondem 50 g de lactose. Observa-se que o teor em lactose aumenta com o aumento da concentração da amostra, passando a ser de 49, 79 e 130 g/L, para os processos de NF/DF, NF e EV, respectivamente. Embora o valor obtido para o concentrado de NF/DF seja o menor dos três concentrados produzidos, este representa um aumento de 13 % relativamente ao teor inicial. O valor mais elevado corresponde ao processo de EV e representa um acréscimo de 65% relativamente ao concentrado de NF.

Por análise do teor em proteína, é de salientar que o teor mais elevado é observado para o processo de EV e o menor valor para NF/DF.

É possível concluir que o concentrado obtido por EV é o que apresenta os teores mais elevados dos solutos analisados e que a NF/DF permite reduzir em 2 °Brix, 30 e em 5 g/L de lactose e proteínas relativamente ao processo de NF.

#### 5.4.2 Conteúdo mineral dos concentrados

Na **Tabela 13** apresentam-se os resultados obtidos para o teor nos diferentes sais minerais constituintes da amostra inicial de soro magro e nos concentrados resultantes dos processos de NF, NF/DF e EV.

**Tabela 13** – Conteúdo mineral dos concentrados resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro magro (FCV 3,2).

Sais minerais	Concentrados			
	Soro magro	NF	NF/DF	EV
Sódio (mg/L)	$(551,6 \pm 13,5)$	767,6	$(229,7 \pm 12,8)$	$(2295,3 \pm 84,6)$
Potássio (mg/L)	$(1306,6 \pm 40,4)$	1776,7	$(425,2 \pm 12,7)$	$(5670,8 \pm 84,3)$
Cálcio (mg/L)	362,75	520,6	387,5	680,0
Magnésio (mg/L)	69,75	140,6	83,0	231,3

Na amostra inicial de soro magro, o Potássio  $(1306,6 \pm 40,4)$  mg/L e o Sódio  $(551,6 \pm 13,5)$  mg/L apresentam-se como os sais minerais maioritários. Conclui-se que o concentrado produzido por EV é o que apresenta teores de sais superiores, seguido do processo de NF e por último NF/DF.

Analisando os valores relativos aos iões monovalentes sódio e potássio, é possível concluir que através de NF/DF são obtidos concentrados proteicos com teores inferiores relativamente à amostra inicial. Os resultados vão de encontro com o inicialmente previsto, uma vez que, o processo de NF/DF constitui uma forma de purificar os concentrados. Ao adicionar-se um determinado volume de água, procede-se à lavagem do concentrado, promovendo a sua purificação e conseqüente redução da quantidade de sais minerais presentes.

O processo de NF/DF permitiu obter um concentrado proteico com um teor em Potássio de (425,2 ± 12,7) mg/L, representando uma diminuição de 67% relativamente à amostra inicial. Para o Sódio observa-se que no concentrado de NF/DF, o seu teor é menor 58% do que o na amostra de soro magro inicial, diminuindo de (551,6 ± 13,5) para (229,7 ± 12,8) mg/L. Analisando os processos de NF e NF/DF conclui-se que o concentrado de NF apresenta um teor em Sódio superior em 537,9 mg/L, relativamente a NF/DF.

No caso dos iões divalentes, Magnésio e Cálcio, não se verifica a redução observada nos iões monovalentes. O processo de NF/DF permite obter concentrados proteicos com um menor teor em iões divalentes, embora não seja tão acentuado como no caso dos iões monovalentes. Entre os concentrados de NF/DF e NF verifica-se uma diferença entre si de 26 % e 41 % nos iões Cálcio e Magnésio, respectivamente. Ao analisar-se os valores obtidos para o processo de EV e NF/DF, verifica-se que para o concentrado de EV os teores em sais Cálcio e Magnésio são superiores em 159,4 mg/L e 292,5 mg/L comparativamente a NF/DF.

A diferença verificada entre NF e NF/DF não foi muito acentuada indicando que a NF/DF deveria ser planeada mais detalhadamente, incluindo mais ciclos em modo de NF/DF para se obter uma tentativa de maior redução salina.

No caso dos iões monovalentes, Potássio e Sódio, verifica-se que o coeficiente de rejeição dos referidos encontra-se entre 50-60%, ocorrendo a maior rejeição na sequência NF/DF. No caso da rejeição dos iões divalentes, os coeficientes de rejeição determinados encontram-se próximos de 95%. *Suaréz et al., 2006<sup>[71]</sup>*, procederam à concentração por NF de um permeado proveniente do processo de UF, até um FCV final de 4,7 e obtiveram um grau de desmineralização, relativamente aos iões monovalentes de 40-50%.

Na literatura encontram-se diferentes estudos sobre a permeação dos sais minerais através de membranas. De acordo com *Hinkova et al., 2012<sup>[120]</sup>*, a particularidade das membranas de NF, é que estas apresentam uma baixa retenção de iões monovalentes, deixam permear os iões monovalentes, e o mecanismo de separação a si associado baseia-se em efeitos estereoquímicos eléctricos. Assim, os iões divalentes e os dissacarídeos permanecem no retentado enquanto os iões monovalentes encontram-se no permeado. A utilização de NF tem como principal objectivo a redução do teor em sais minerais do soro.

Segundo *van der Bruggen et al., 2008<sup>[119]</sup>*, a dessalinização por NF é responsável pela remoção de 40% dos sais constituintes do soro. A partir de NF/DF, a redução alcançada pode ser de 90%. No entanto, ocorre uma perda significativa de produto no permeado, nomeadamente lactose, quando se procede à utilização de NF/DF. De acordo com os autores supracitados a retenção dos iões explica-se pelos efeitos estereoquímicos e do efeito da carga. Demonstram no seu estudo que a retenção dos iões monovalentes foi muito menor do que a retenção dos iões bivalentes, devido ao seu menor peso molecular. A maior retenção foi obtida para os iões Cálcio e Magnésio, seguido pelo Sódio e pelo Potássio. Com o pH do soro e permeado de leite ultrafiltrado entre 6,2 - 6,8, as proteínas que

formam a camada de gel e a membrana encontram-se carregadas negativamente. Assim, a permeação dos cátions monovalentes é favorecida.

Balannec et al., 2005<sup>[66]</sup>, verificaram uma rejeição dos sais monovalentes ( $K^+$  e  $Na^+$ ) por NF entre 50-84 %. Para sais divalentes ( $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ ) as rejeições foram entre 97-99%, percentagens de rejeição/retenção de íons polivalentes superiores ao previsto inicialmente. Segundo os autores citados apenas uma pequena parte dos cátions na solução de alimentação encontra-se no estado livre, visto que a maioria dos cátions está ligada, principalmente, a caseínas micelares e íons citrato e fosfato. A caseína micelar encontra-se totalmente retida, os compostos com íons citrato e fosfato de peso molecular superior aos íons livres de cálcio e de magnésio, são mais rejeitados por este tipo de membranas. Assim, no permeado são apenas esperados de encontrar-se os íons livres de Cálcio e Magnésio.

#### 5.4.3 Análise de Cor dos concentrados

A **Tabela 16** apresenta os resultados obtidos para os diferentes parâmetros associados à análise de cor através da escala CIELAB.

**Tabela 14** – Análise de cor da amostra de soro de leite magro e concentrados líquidos resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV). Parâmetros CIELAB: L, a, b

Parâmetro	Concentrados			
	Soro magro	NF	NF/DF	EV
<b>L</b>	(58,71 ± 0,51)	(63,53 ± 0,12)	(63,00 ± 0,44)	(72,48 ± 0,44)
<b>a</b>	(-2,96 ± 0,17)	(- 6,36 ± 0,15)	(- 3,33 ± 0,12)	(- 5,07 ± 0,09)
<b>b</b>	(12,17 ± 0,15)	(19,19 ± 0,28)	(9,17 ± 0,19)	(29,78 ± 0,23)

O **Parâmetro L** está associado à luminosidade das amostras. Por análise da **Tabela 18** verifica-se que o soro concentrado é mais luminoso do que a amostra de soro inicial. O concentrado resultante de EV apresenta o maior valor de L (72,48 ± 0,44) constituindo um aumento de 19%, relativamente à amostra inicial. No caso dos concentrados de NF e NF/DF, estes não apresentam uma diferença significativa entre si, encontrando-se o seu valor de L nos 63.

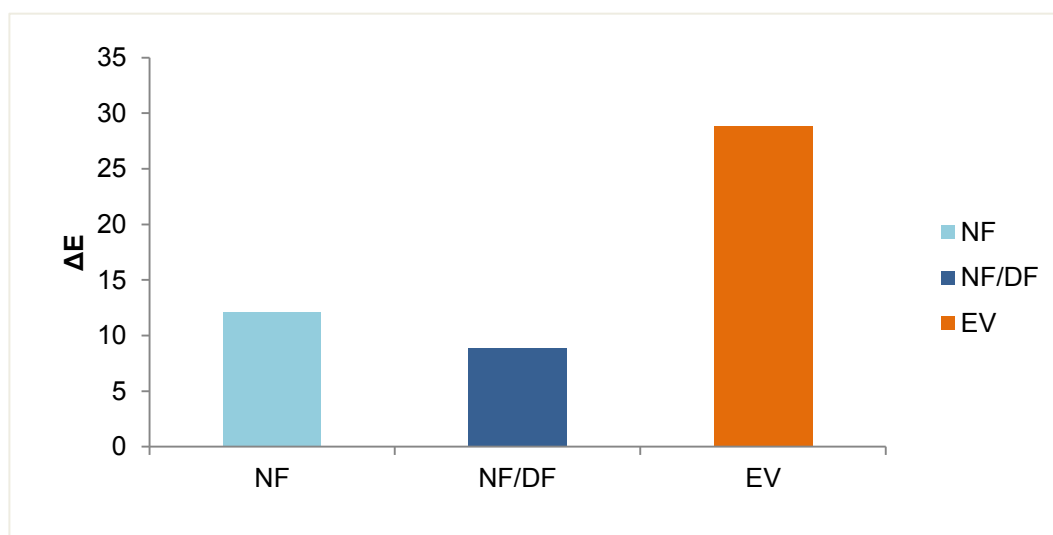
O **Parâmetro a** representa a variação de cor entre o verde e o vermelho. Observa-se que o concentrado de NF é o que apresenta o maior valor, mais negativo, e assim, mais deslocado no sentido da tonalidade verde. Comparando o concentrado de EV com o de NF, -5,07 e -6,36, respectivamente, estes não apresentam uma diferença muito distinta entre si.

O **Parâmetro b** caracteriza a variação da tonalidade entre o amarelo e o azul. Dos valores obtidos verifica-se que estes encontram-se na parte positiva do referencial, zona do amarelo.

Observa-se que o concentrado de evaporação a vácuo é o que apresenta valor mais elevado, ( $29,78 \pm 0,23$ ). O concentrado de NF/DF é o que apresenta o valor menor, 9,17, inferior até à amostra de soro magro. A alimentação e o retentado apresentaram valores de b com tendência para a cor amarela.

De acordo com os valores obtidos, localiza-se a coloração da amostra inicial de soro e concentrados no quadrante L (+), a (-), b (+) apresentando cor amarelo/esverdeada, com uma luminosidade média. De acordo com Siso, 1996<sup>[121]</sup>, o soro de queijo constitui um líquido verde-amarelado, resultante da precipitação e remoção da caseína do leite em processos de produção de queijo. Segundo de Wit, 2001<sup>[126]</sup> e Prazeres et al., 2012<sup>[13]</sup>, a sua tonalidade resulta da presença de riboflavina, vitamina B2.

Na **Figura 27** apresentam-se os valores determinados para o desvio de cor dos concentrados líquidos, relativamente à amostra inicial de soro magro.



**Figura 27** - Desvio de cor dos concentrados líquidos resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF), evaporação a vácuo (EV) relativamente à amostra inicial de soro magro.

No caso dos concentrados líquidos, o concentrado produzido por EV apresenta o maior valor de  $\Delta E$ , representando a maior diferença de cor, relativamente à amostra de soro magro inicial. Como referido no subcapítulo 5.4.1, o concentrado obtido por EV apresenta um teor em sólidos solúveis de ( $16,4 \pm 0,1$ ) °Brix. Sabendo que a cor da amostra inicial e dos concentrados depende do teor de sólidos, uma vez que, estes absorvem comprimentos de onda em detrimento de outros seriam de esperar que o concentrado obtido por EV apresenta-se um valor superior à amostra inicial de soro magro. O menor desvio à amostra inicial, corresponde ao concentrado líquido obtido por NF/DF, menor teor em sólidos solúveis, ( $10,2 \pm 0,1$ ) °Brix, comparativamente aos restantes concentrados.

## 5.5 Secagem dos concentrados produzidos por NF, NF/DF e EV

### 5.5.1 Rendimento do processo de *spray-drying* dos concentrados

A secagem do concentrado proveniente do processo de EV apresenta o maior rendimento, sendo este de 70 g de concentrado em pó. O segundo maior rendimento corresponde ao processo de NF/DF, com a obtenção de 30 g, e por último, o de NF com 14 g.

As diferenças observadas entre os rendimentos deverão encontrar-se associadas ao teor de água e sólidos presentes nos concentrados, bem como, devido às condições de temperatura da sala na qual o equipamento estava instalado. Na secagem do concentrado de NF verifica-se ser bastante difícil de secar, uma vez que, é quase impossível impedir que escorra na câmara de secagem do equipamento.

De acordo com *Gernigon et al., 2010<sup>[38]</sup>*, o soro é um produto de difícil secagem, devido à presença de lactose e de outros solutos na sua composição, às interações destes com a água, ou mesmo entre si, resultando num rendimento baixo. A secagem do soro de queijo Mozzarella, por *spray-drying* representa um processo difícil e de resultados pouco satisfatórios. Os produtos lácteos de hidrolisados de lactose são difíceis de secar, devido à elevada higroscopia característica da glucose e galactose. Os sais minerais também podem exercer um efeito contrário à secagem do soro. Por exemplo, o soro ácido é particularmente difícil de secar porque apresenta um pH pequeno e um teor salino elevado.

### 5.5.2 Teor em cinza, proteína e lactose nos concentrados em pó

A **Tabela 15** apresenta os resultados obtidos para os teores de proteína, lactose, cinzas nos concentrados em pó produzidos por NF, NF/DF e EV e secados por *Spray-drying*.

**Tabela 15** – Teor em lactose, proteínas e cinzas nos concentrados em pó, resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro magro (FCV 3,2) com posterior secagem por *spray-drying*. Condições operatórias: T<sub>entrada do ar</sub> = 176 °C, T<sub>Saída do ar</sub> = 52 °C.

Concentrado proteico em pó			
Soluto / Processo	NF	NF/DF	EV
Teor cinzas (% m/m)	5,93	2,00	8,29
Lactose (g/100g)	69,4	67,3	69,9
Proteína (g/100g)	12,94	12,78	13,52

A partir da **Tabela 15** conclui-se que o soro em pó apresenta uma quantidade apreciável de sais minerais. O concentrado em pó resultante de EV apresenta um teor de 8,3% de cinzas. Verifica-se uma diferença significativa entre os valores do soro desidratado de NF e NF/DF, 5,9 e 2%, respectivamente. Estes valores são indicativos de um menor teor em sais minerais no concentrado

obtido por NF/DF e maior eliminação de sais ao longo do processo. Através dos resultados conclui-se que o conteúdo mineral é mais elevado no concentrado proveniente do processo de evaporação a vácuo, permanecendo 8,3% em conteúdo mineral no concentrado. No processo de NF o teor em sais é de 6%. Como era de prever o concentrado desidratado de NF/DF é o que apresenta o menor conteúdo mineral, 2% de sais minerais.

Observa-se que o soro em pó constitui uma fonte apreciável de proteína, apresentando um teor de aproximadamente 13% nos três casos. É possível verificar que os valores obtidos encontram-se muito próximos, contudo, o valor mais elevado foi verificado para o processo de EV de 13,5%. Estes valores encontram-se de acordo com *Valduga et al., 2006*<sup>[124]</sup> e *Pan et al., 2011*<sup>[60]</sup>, autores que obtiveram um teor em proteína para o soro desidratado, a pH de 6.0 de 11%.

O teor de lactose do soro em pó obtido nos três processos encontra-se em torno dos 67-69%, valor superior ao teor de 52% verificado por *Valduga et al., 2006*<sup>[124]</sup> e *Pan et al., 2011*<sup>[60]</sup>. O soro desidratado proveniente do processo de NF/DF, apresenta o menor teor em lactose dos processos referidos, indicando que existe uma menor rejeição de lactose e maior perda do soluto lactose durante o processo.

De acordo com *Huffman, 1996*<sup>[42]</sup>, a NF/DF é visa aumentar a concentração proteica pela adição de água ao retentado, realizando-se uma espécie de lavagem ao concentrado proteico, removendo-se lactose e minerais, resultando num teor proteico que pode atingir 80%.

Segundo *Herceg & Lelas, 2005*<sup>[125]</sup>, o leite magro em pó apresenta um teor em proteína de 39,5 %; 50,6% em lactose; 6 % de cinzas e 4% de água. *Pan et al., 2011*<sup>[60]</sup>, obtiveram um teor de 5% para o soro em pó desidratado, produzido por NF proveniente de um soro a pH 6,0.

### 5.5.3 Conteúdo mineral dos concentrados desidratados

Na **Tabela 16** apresenta-se o teor salino nos concentrados em pó, produzidos por NF, NF/DF e EV, com posterior secagem por *Spray-drying*.

**Tabela 16** – Conteúdo mineral dos concentrados desidratados resultantes de nanofiltração (NF), nanofiltração/diafiltração (NF/DF) e evaporação a vácuo (EV) da amostra de soro magro (FCV 3,2) com posterior secagem por *spray-drying*. Condições operatórias: T<sub>entrada do ar</sub> = 176°C, T<sub>Saída do ar</sub> = 52°C.

Concentrado proteico em pó			
Sais	NF	NF/DF	EV
Sódio (mg/L)	27,16 ± 1,37	16,53 ± 0,89	41,60 ± 3,08
Potássio (mg/L)	61,08 ± 2,62	34,90 ± 1,88	86,16 ± 6,25
Cálcio (%)	0,55	0,54	0,65
Magnésio (%)	0,14	0,12	0,18



Por comparação entre os processos de NF e NF/DF verificam-se valores menores em sais para o processo de NF/DF. Como referido anteriormente, NF/DF representa a lavagem do concentrado para remover algum teor salino, sendo de esperar que os concentrados obtidos detenham os menores valores em termos de sais minerais.

Entre a EV e a NF/DF verifica-se uma redução do teor de sódio de  $(41,60 \pm 3,08)$  mg/L para  $(16,53 \pm 0,89)$  mg/L, representando uma redução de 60%. No caso do ião potássio, o teor no pó de EV foi de  $(86,16 \pm 6,25)$  e na NF/DF de  $(34,90 \pm 1,88)$  mg/L, representando igualmente uma redução de aproximadamente 60%.

Comparando NF e a NF/DF, observa-se uma redução em sais inferior, passando de  $(27,16 \pm 1,37)$  para  $(16,53 \pm 0,89)$  mg/L em teor de sódio, representativo de uma diminuição de 40%. No caso do potássio o teor passou de  $(61,08 \pm 2,62)$  para  $(34,90 \pm 1,88)$  mg/L, a redução alcançada é de 43%.

Os valores obtidos para os iões Cálcio e Magnésio, encontram-se coerentes com os referidos por de Wit, 2001<sup>[126]</sup>. De acordo com o autor supracitado, o soro em pó apresenta 0,6 e 0,2%, para os iões Cálcio e Magnésio, respectivamente.

#### 5.5.4 Análise de Cor dos concentrados desidratados

A **Tabela 17** apresenta os resultados relativos aos parâmetros de cor analisados para os concentrados de soro desidratados.

**Tabela 17** - Análise de cor dos concentrados desidratados. Parâmetros CIELAB: L, a, b, NF – Nanofiltração, NF/DF – Nanofiltração/Diafiltração, EV – Evaporação a vácuo.

Parâmetro	Concentrados em pó		
	NF	NF/DF	EV
<b>L</b>	95,35 ± 0,51	97,62 ± 0,10	97,85 ± 0,16
<b>a</b>	-0,75 ± 0,05	-1,29 ± 0,11	-1,20 ± 0,07
<b>b</b>	10,59 ± 0,16	11,71 ± 0,18	11,84 ± 0,11

Observa-se que os valores obtidos para o **Parâmetro L**, encontram-se próximos do valor máximo da escala, representativo do branco. Entre os três concentrados analisados, a diferença entre si não é significativa, encontrando-se estes em torno de 95 e 97.

Para o **Parâmetro a** observa-se que os valores encontrados estão na parte negativa do eixo, embora muito próximos de zero. Relativamente ao **Parâmetro b** os valores encontram-se no eixo positivo e assim apontam na direcção do tom amarelo. Para ambos os parâmetros, os concentrados não demonstram uma diferença significativa entre si.

Comparando os resultados obtidos para os concentrados líquidos e os concentrados em pó, é possível verificar que os concentrados em pó apresentam valores menos negativos de **a** e menores valores de **b**. Estes vão de encontro ao esperado, uma vez que, os concentrados líquidos apresentam uma tonalidade amarela e os concentrados desidratados apresentam um tom amarelo mais claro a tender para o branco.

## 5.6 Modelo de transporte de massa: Resistências em série

Na **Tabela 18** apresentam-se os resultados obtidos para as diferentes resistências à permeação das amostras de soro.

**Tabela 18** – Modelo das resistências em série: Resistência intrínseca à Membrana ( $R_M$ ), Resistência devido ao *Fouling* ( $R_F$ ), Resistência devido ao fenómeno de Polarização por concentração ( $R_{PC}$ ).

Amostra	$R_T \times 10^{-15} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_M \times 10^{-13} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_F \times 10^{-12} \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$R_P \times 10^{-15} \text{ (m}^{-1}\text{)}$
Soro Integral	2,70	4,01	7,61	2,65
Soro Magro	2,08	3,36	0,00	2,04

Por análise da **Tabela 18** verifica-se que as resistências totais à permeação das amostras dos soros de leite magro e integral apresentam entre si uma diferença de  $0,62 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$ .

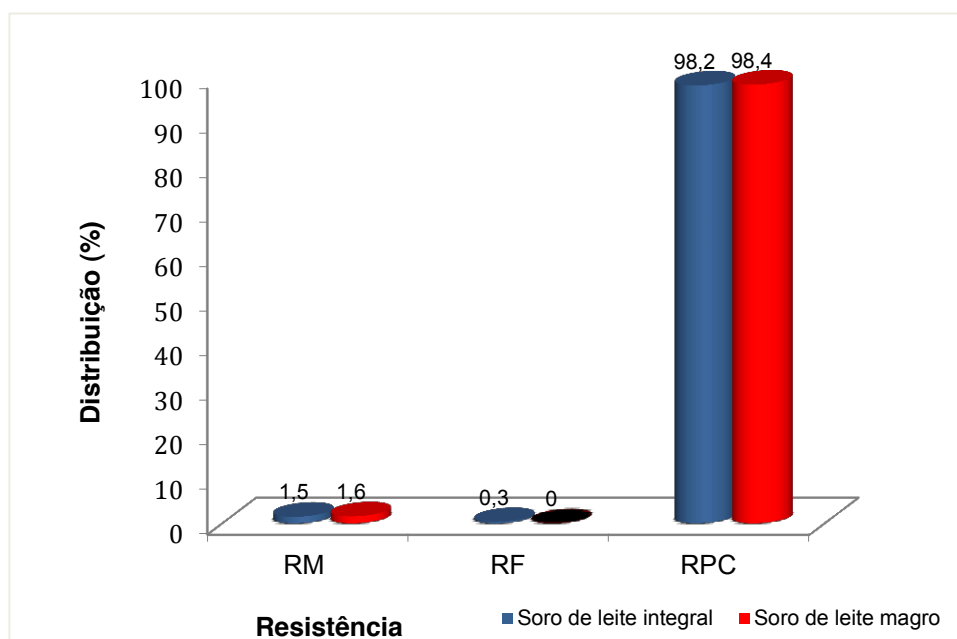
É de salientar que a resistência devido ao *fouling* é inferior à resistência intrínseca à membrana para o caso da amostra de soro integral. Relativamente ao soro magro não se verifica resistência devido ao *fouling*.

Tal pode constituir a justificação para a diferença entre os fluxos de permeado observados nos ensaios de concentração através de NF, nos quais foi verificado que o fluxo de permeação associado à amostra de soro magro demonstrou ser superior ao observado para o soro integral.

Verifica-se que a maior contribuição para a resistência total ao fluxo de permeação, para ambos os soros, provém do fenómeno de polarização por concentração, constituindo  $2,65 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$  e  $2,04 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$ , para o soro lácteo integral e magro, respectivamente.

A resistência derivada da própria membrana representa a segunda maior contribuição para a resistência total, sendo este valor maior no caso da amostra de soro integral.

Na **Figura 28** apresenta-se a contribuição das diferentes resistências à permeação das amostras de soro através do processo de Nanofiltração.



**Figura 28** – Contribuição das diferentes resistências existentes à permeação por nanofiltração (NF) das amostras de soro de leite. Legenda: RM - Resistência membrana, RF - Resistência *Fouling*, RPC – Resistência Polarização por Concentração.

Analisando a **Figura 28** conclui-se que para a amostra de soro integral, a maior resistência ao fluxo de permeação é devida à polarização por concentração, representando 98,2% do somatório das resistências. Relativamente ao soro magro, a resistência associada à polarização por concentração atinge os 98,4%. Verifica-se uma diferença de 0,2 % entre si.

Em seguida, encontra-se a resistência associada à membrana representando 1,6% para o caso do soro magro e 1,5% para o soro integral. A resistência determinada devido ao *fouling* foi praticamente nula no caso do soro magro e 0,3% para o soro integral.

Como referido, a polarização por concentração apresenta-se como a maior contribuinte para a resistência ao fluxo de permeação. Tal pode ocorrer devido à presença de macromoléculas, proteína, lípidos, lactose. Como visto anteriormente, no estudo da influência da variação da pressão no fluxo de permeação, este aumenta com a pressão, contudo não aumenta proporcionalmente devido à existência de solutos. À medida que se aumenta a pressão, pode verificar-se deposição de solutos sobre a superfície da membrana, aumentando deste modo a espessura da camada polarizada e a resistência a si associada.<sup>[122][123]</sup>

De acordo com *Suaréz et al., 2006*<sup>[71]</sup>, quando se realiza a NF do soro, o teor das proteínas nas proximidades da superfície da membrana aumenta com a pressão, devido à formação de uma camada de polarização por concentração. Se a concentração for suficientemente elevada forma-se uma camada de gel pode ser formado, que representativa de uma resistência adicional ao fluxo de permeação.

## 6. Conclusões e perspectivas futuras

---

Ao longo do capítulo 5 apresentam-se os resultados principais obtidos, bem como a sua análise e discussão. Como tal, no presente capítulo optou-se por apresentar sucintamente as conclusões principais do presente estudo.

O objectivo principal do estudo consiste no estudo da possível influência dos lípidos, existentes nas amostras de soro, no desempenho do processo de nanofiltração. Para tal consideraram-se duas amostras de soro. Uma das amostras é designada por soro integral ou total, constituída por lactose, proteínas, sais minerais e lípidos num teor de 0,2%. A segunda amostra é denominada de soro magro e difere da amostra anteriormente referida, no teor de lípidos considerando-se este valor próximo de 0%.

Inicialmente avalia-se a influência da variação da pressão e da temperatura no fluxo de permeação de ambas as amostras de soro. É igualmente avaliada a sua influência na rejeição aparente de lactose, de proteínas.

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que:

- ✓ Na gama de pressões estudada, 2-8 bar, o fluxo de permeação das amostras de soro, integral e magro, aumentam linearmente com o aumento da pressão. O fluxo de permeação da amostra de soro integral passa de  $0,53 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a uma pressão de 2 bar, até um valor de  $25,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Relativamente ao fluxo de permeação do soro magro, a uma pressão de 2 bar é de  $0,41 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  passando para  $28,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a 8 bar.
- ✓ A uma pressão de 4 bar verifica-se uma diferença entre os coeficientes de rejeição aparente de lactose ( $R'_{\text{lactose}}$ ) de 3,5%, sendo o valor mais elevado correspondente ao soro integral. Com o aumento de pressão observa-se um aumento da rejeição de lactose pela membrana, sendo os valores mais elevados obtidos para a amostra de soro integral. Após uma pressão de 7 bar, os valores de  $R'_{\text{lactose}}$  são coincidentes para ambas as amostras de soro.
- ✓ Para a gama de pressões estudada, 4-8 bar conclui-se que a rejeição da proteína encontra-se em torno dos 99,9 %.
- ✓ No intervalo de temperaturas entre 30-55 °C verifica-se que o fluxo de permeação das amostras aumentam linearmente com o aumento da temperatura. O fluxo de permeação da amostra de soro magro aumenta linearmente até uma temperatura de 50 °C, enquanto que para a amostra de soro integral este aumento linear verifica-se até 45 °C. Inicialmente o fluxo de permeação é de  $16,7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e de  $12,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  para o soro magro e integral, respectivamente.
- ✓ Os ensaios de nanofiltração das amostras de soro magro e integral, em modo de concentração, decorreram durante 45 minutos. Pelo estudo da influência da temperatura e pressão, observa-se que as condições operatórias mais favoráveis são 50 °C e 7 bar. Inicialmente o fluxo de

permeação do soro magro é de  $23,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , diminuindo acentuadamente até os 12 minutos para  $4,8 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . No caso da amostra de soro integral, o seu valor inicial é de  $15 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  e o final de  $3,2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Os fluxos de permeado do soro magro são mais elevados do que os valores obtidos para o soro integral, contudo tendem a permanecer em torno de um fluxo médio de  $1,3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  após decorridos 24 minutos dos ensaios experimentais.

- ✓ Relativamente ao teor em lactose, proteínas e sólidos solúveis nos concentrados produzidos através dos processos de Nanofiltração, Nanofiltração/Diafiltração e Evaporação a Vácuo, verifica-se que o processo de Diafiltração permite reduzir de 79 g/L para 49 g/L o teor de lactose do concentrado resultante de Nanofiltração.
- ✓ Verifica-se que o teor em sais minerais é igualmente reduzido através da etapa de Diafiltração. O teor de sódio passa de 767,6 mg/L no concentrado de Nanofiltração para 229,7 mg/L, o teor de potássio é reduzido de 1776,7 mg/L para 425,2 mg/L, o teor de cálcio de 520 mg/L para 387,5 mg/L.
- ✓ A secagem dos concentrados líquidos por *Spray-drying* revelou-se muito difícil e os rendimentos obtidos muito baixos, nomeadamente 70, 30 e 14 g de pó para os concentrados de Nanofiltração/Diafiltração, Evaporação a vácuo e Nanofiltração, partindo de um volume inicial de concentrado de 1300 ml.
- ✓ Verificou-se uma resistência total à transferência de massa de  $2,70 \times 10^{15}$  e  $2,08 \times 10^{15} \text{ m}^{-1}$ , para o soro integral e magro, respectivamente. É de salientar que 98% da resistência total tem origem no fenómeno de polarização por concentração para ambas as amostras de soro analisadas. A segunda maior resistência é intrínseca à própria membrana, representando 1,5% e 1,6% da resistência total à permeação da amostra de soro integral e magro, respectivamente. Por último salienta-se que a resistência devido ao *fouling* apenas é observada para a amostra de soro integral, representando 0,3 % da resistência total.

De futuro seria pertinente desenvolver mais o estudo da influência dos lípidos na permeação do soro, eventualmente com teores em lípidos mais elevados do que o utilizado no presente estudo. Realização de análises de superfície e no interior dos poros das membranas, a fim de verificar melhor o papel dos lípidos nas resistências à permeação.

Um estudo mais aprofundado da secagem, estudar uma forma de melhorar a secagem do soro, obtendo-se uma diminuição da energia gasta. Estudo das condições operatórias, temperatura de entrada de ar quente, temperatura de entrada do soro, temperatura do ambiente no qual está instalado o equipamento, velocidade de alimentação ao equipamento.

Desenvolvimento de outros equipamentos de secagem do soro, com menores gastos energéticos associados, de maior rendimento e mais rápidos.

## 7. Referências Bibliográficas

---

- [1] – Demirel et al., *Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review*. Process Biochemistry , vol. 40, pág. 2583–2595, 2005.
- [2] – Vourch et al., *Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse*. Desalination, vol. 219, pág. 190-202, 2008.
- [3] – Luo et al., *Influence of pH on treatment of dairy wastewater by nanofiltration using shear-enhanced filtration system*. Desalination, vol. 278, pág. 150-156, 2011.
- [4] – Portal Lácteo, *Soro de leite é foco de pesquisa para alimentos funcionais (15 de Maio de 2012)*. Consultado a 4 de Agosto de 2012, em <http://www.portalacteo.com.br/noticias/soro-de-leite-e-foco-de-pesquisa-para-alimentos-funcionais-2917/>
- [5] – ANIL, *BRF anuncia joint – venture na área do soro* (14 de Novembro de 2012). Consultado a 10 de Dezembro de 2012, em <http://www.anilact.pt/informacao-74/6638-brf-anuncia-joint-venture-na-area-do-soro/>
- [6] – Revista Dinheiro Rural, *A redescoberta do soro do leite* (Julho de 2013). Consultado em 5 de Setembro de 2013, em <http://revistadinheiro rural.terra.com.br/secao/agronegocios/redescoberta-do-soro-do-leite/>
- [7] – ANIL, *Estudo de mercado do soro lácteo em Portugal* (Maio de 2001). Consultado a 10 de Dezembro de 2012, em <http://www.anilact.pt/documentos/publicacao04.pdf>
- [8] - Yorgun et al., *Performane comparison of ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis on whey treatment*. Desalination, vol. 229, pág. 204-216, 2008.
- [9] – Dicyt. *Empresas da região buscam novos usos para o soro lácteo* (26 de Dezembro de 2003). Consultado a 12 de Abril de 2012, em <http://www.dicyt.com/noticia/empresas-da-regi-o-buscam-novos-usos-para-o-soro-lacteo>
- [10] – Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, ENEAPAI (28 de Dezembro de 2007). Consultado a 20 de Abril de 2012, em <http://www.maotdr.gov.pt/Admin/Files/Documents/ENEAPAI.pdf>
- [11] - Atra et al. *Investigation of ultra-nanofiltration for utilization of whey protein and lactose*. Journal food engineering, vol. 67, pág. 325-332, 2005.
- [12] - Yee et al., *Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operatibility under constant operating condition*. Journal of membrane science , 209, 125-137, 2007.
- [13] – Prazeres et al., *Cheese whey management: A review*. Journal of Environmental Management, vol. 110, pág. 48-68, 2012.
- [14] – Oliveira, et al., *Soro de leite: Um subproduto valioso*. Revista Instituto Laticínios "Cândido Tostes", vol. 385, pág. 64-71. Março/Abril de 2012.
- [15] – Saxena et al., *Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview*. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 145, pág.1-22, 2009.
- [16] – Baldasso, C., *Fracionamento dos Componentes do Soro de Leite através da Tecnologia de Separação por Membranas*. UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2010.
- [17] – Smithers, G., *Review Whey and whey proteins—From ‘gutter-to-gold’*. International Dairy Journal , vol. 18, pág. 695-704, 2008.
- [18] – Agência de informação Embrapa, *Agronegócio do leite* (2007). Consultado a 4 de Agosto de 2012 de [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/arvore/AG01\\_128\\_21720039243.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/arvore/AG01_128_21720039243.html).

- [19] – Panesar et al., *Bioutilisation of whey for lactic acid production*. Food Chemistry , vol. 2, pág. 1-14, 2007.
- [22] – Fox, P., McSweeney, P., *Dairy chemistry and biochemistry*. Nova Iorque, Thomson Science, USA, 1998. Obtido de <http://foodidea.ir/pr/e-book/Dairy%20Chemistry%20and%20Biochemistry.pdf>
- [20] – Wong et al., *Fundamentals of Dairy Chemistry*. Aspen Publication, Nova Iorque, USA, 1999.
- [21] – Mattila-Sandholm, T., Saarela, M., *Functional Dairy Products*, Woodhead Publishing Limited, CRC, Inglaterra, 2003.
- [22] – Fox, P., McSweeney, P., *Dairy chemistry and biochemistry*. Nova Iorque, Thomson Science, USA, 1998. Obtido de <http://foodidea.ir/pr/e-book/Dairy%20Chemistry%20and%20Biochemistry.pdf>
- [23] – Yada, R., *Protein in Food Processing*, Woodhead Publishing, Inglaterra, 2004.
- [24] – Bylund, G., *Dairy processing handbook*. Tetra Pak processing systems, 1995.
- [25] – Miller et al., *Handbook of Dairy Products and Nutrition*, 3ª edição, CRC Press, USA, 2006.
- [26] – Butylina et al., *Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration*. Journal of Membrane Science , vol. 280, pág. 418-426, 2006.
- [27] – Kosseva et al., *Use of immobilized biocatalysts in the processing of cheese whey*. International Journal of Biological Macromolecules , 45, 437–447, 2009.
- [28] – Zadow, J. G., *Whey and Lactose processing*, Elsevier Applied Science, 1992.
- [29] – Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*, 2ª edição, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1996.
- [30] – de Pinho, M., *Integração de operações de membranas em processos químicos- Dimensionamento e otimização de equipamentos*, Lisboa, 2002.
- [31] – Habert et al., *Processos de Separação com Membranas*, E-papers Serviços Editoriais Ltda, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- [32] – Mierzwa, J., Hespanhol, I., *Água na indústria uso racional e reúso*. Ed. Oficina de Textos, 2005.
- [33] – Baker, R., *Membrane Technology applications*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Ltda, 2004.
- [34] – Cheryan, M., *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, 2ª edição, CRC Press, USA, 1998.
- [35] – Gouedranche et al., *Fractionation of globular milk fat by membrane microfiltration*. Lait , pág. 93-98, França, 2000.
- [36] – Maubois et al., *Milk microfiltrate, a convenient starting material for fractionation of whey proteins and derivatives, the importance of whey and whey components in food and nutrition*. 3rd international Whey Conference (pág. 49-72). B. Behr Verlag GmbH & Co, 2001.
- [37] – Lima et al., *Aspectos relacionados à higienização em processos de separação por membranas na indústria de laticínios*, Rev. Inst. Latic. “Cândido Tostes”, Set/Out, n.º 364, 63: 3-13, 2008.
- [38] – Gernigon et al., *Processing of Mozzarella cheese wheys and stretchwaters: A preliminary review*, vol. 90, pág. 27-46, 2010.
- [39] – Zydney, A. L., *Protein separations using membrane filtration: New opportunities for whey fractionation*, International Dairy Journal, vol.8, pág. 243-250, 1998.
- [40] – Neville, J., *Developments in whey protein and lactose permeate production processes and their relationship to specific product attributes*. International Journal of Dairy Technology, 59 (2), pág. 141-145, 2006.



- [41] - Rodrigues, L., *Valorização da fracção protéica do soro de queijo*. Departamento de Engenharia Biológica. Braga: Universidade do Minho, 2001.
- [42] – Huffman, L., *Processing whey proteins for uses as a food ingredient*, Food Technology , vol. 50, pág. 49-52, 1996.
- [43] – Silva et al., *Estudo da viabilidade tecnológica da aplicação de coacervado de soro de leite com carboximetil celulose em iogurte probiótico*. Brazilian Journal Food Technology , 13 (1), 30-37, 2010.
- [44] – Viotto, W. H., Machado, L. M., *Estudo sobre a cristalização da lactose em doce de leite pastoso elaborado com diferentes concentrações de soro de queijo e amido de milho modificado*. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes , vol. 62, pág. 16-21, 2007.
- [45] – Pouliot, Y., *Membrane processes in dairy technology—From a simple idea to worldwide panacea*, International Dairy Journal , vol.18, pág. 735-740, 2008.
- [46] – Daufin et al., *Les separations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Paris: Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, 1998.
- [47] - Daufin et al., Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Trans IChemE* , 79, pp. 89-102, 2001.
- [48] – Fauquant et al., *Microfiltration du lait sur membrane minérale*, Tech. Lait. , vol. 1028, pág. 21-23, 1988.
- [49] – Marshall, K. R., *Whey protein concentrates*. Int. Dairy Federation, 233, 21-32, 1988.
- [50] – Caric et al., *Fouling of inorganic membranes by adsorption of whey proteins*, *Journal of membrane science*, vol. 165, pág. 83-88, 2000
- [51] - Giraldo-Zuñira et al., *Tecnologias aplicadas ao processamento do soro de queijo*, Revista Instituto Latic. Cândido Tostes , vol. 59, pág. 53-66, 2004.
- [52] – Pagno et al., *Obtenção de concentrados protéicos de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas*, Alim. Nutr. , 20, 231-239, 2009.
- [53] – Rektor, A. V., *Membrane filtration of Mozzarella whey*, *Desalination* , vol. 162, pág. 279-286, 2004.
- [54] – Espina et al., *Fractionation of pasteurized skim milk proteins by dynamic filtration*. Food Research International , vol. 43, pág. 1335-1346, 2010.
- [55] - Bhattacharjee et al., Studies on the fractionation of Beta-lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography, *Journal of membrane science*, vol. 275, pág. 141-150, 2006.
- [56] – Rao, H., *Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk*, *Desalination*, vol. 144, pág. 319-324, 2002.
- [57] – Metsamuuronen et al., *Comparison of analysis methods for protein concentration and its use in UF fractionation of whey*, vol.283, pág. 156-164, *Desalination*, 2011.
- [58] – Chollangi, A., & Hossain, M., *Separation of proteins and lactose from dairy wastewater*, *Chemical Engineering and Processing*, vol. 46(5), pág. 398-404, 2007.
- [59] - Alkhatim et al., *Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes*, *Desalination* , vol. 119, pág. 177-184, 1998.
- [60] - Pan, K. et al., *A study of demineralization of whey by nanofiltration membrane*, *Desalination*, vol. 267, pág. 217-221, 2011.
- [61] - Rice et al., *Fouling behaviour during the nanofiltration of dairy ultrafiltration permeate*, *Desalination* , 199, 239-241, 2006.

- [62] - Sprinchan, E., *Optimization of Technological Regimes for Obtaining Protein\_Mineral Concentrated Products from Secondary Milk Raw Materials*, Surface Engineering and Applied Electrochemistry , vol. 45, pág. 63-70, 2009.
- [63] – Luo, J.; Wan, Y., Effects of pH and salt on nanofiltration – a critical review, Journal of membrane Science, vol. 438, pág. 18-28, 2013.
- [64] – Akoum et al., *Treatment of dairy process waters using a vibration filtration system and NF and RO membranes*, Journal of Membrane Science, vol. 235, pág. 111-122, 2004.
- [65] – Frappart et al., *Treatment of dairy process waters modelled by diluted milk using dynamic nanofiltration with a rotating disk module*, Journal of membrane science, vol. 282, pág. 465-472, 2006.
- [66] – Balannec et al., *Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration*, Separation and Purification Technology , 42, 195-200, 2005.
- [67] – Minhalma et al., *Optimization of "Serpa" cheese whey nanofiltration for effluent minimization and by-products recovery*. Journal of Environmental Management , vol. 82, pág. 200-206, 2007.
- [68] – Jeantet et al., *Nanofiltration of sweet whey by spiral wound organic membrane: impact of hydrodynamics*, Lait, Volume 8, pág. 155-163, 2000.
- [69] – Brans, G. et al., *Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges*. Membrane science , 243, 263-274, 2004.
- [70] - Bowen et al., *Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes - use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy*, 126, 91-105, 1997.
- [71] - Suárez et. Al., *Utilization of nanofiltration membranes for whey and milk ultrafiltration permeate demineralization*. Desalination, 199, 345-347, 2006.
- [72] - Boschi, J.R., *Concentração e Purificação das Proteínas do Soro de Queijo por Ultrafiltração*, UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- [73] - Simmons, M., *The effect of temperature and shear rate upon the aggregation of whey protein and its implications for milk fouling*, Journal of Food Engineering, vol. 79, pág. 517-528, 2007.
- [74] - Nyström et al., *Fouling and retention of nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science, vol. 98, pág. 249-262, 1995.
- [75] – Marshall, A.D; Daufin, G., *Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy liquids*, In "Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes" (Special Issue 9201, pág. 130-140, 1995.
- [76] - Van Boxtel et al., *Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey*, Journal of membrane science, vol. 58, pág. 89-111, 1991.
- [77] - Rice et al. (2009). *Analysis of separation and fouling behaviour during nanofiltration of dairy ultrafiltration permeates*. Desalination , 236, 23-29, 2009.
- [78] – Dalwani et al., *A method for characterizing membranes during nanofiltration at extreme pH*, Journal of membrane Science, vol. 363, pág. 188-194, 2010.
- [79] – Dalwani et al., *Effect of pH on the performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes*, Journal of membrane Science, vol. 372, pág. 228-238, 2011.
- [80] – Nilsson et al., *The influence of different kinds of pretreatment on the performance of a polyamide nanofiltration membrane*, Desalination, vol. 195, pág. 160 - 168, 2006.
- [81] – Nilsson et al., *Influence of temperature and cleaning on aromatic and semiaromatic polyamide thin-film composite Nf and RO membranes*, Sep. Purif. Technol, vol. 62, pág. 717-726, 2008.

- [82] - Al-Amoudi et al., Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by contact angle, updated DSPM, flux and salts rejections, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pág. 3983-3992, 2008;
- [83] – Luo, J. et al., *Fouling behavior of dairy wastewater treatment by nanofiltration under shear-enhanced extreme hydraulic conditions*, *Separation and Purification Technology*, vol. 88, pág. 79-86, 2012.
- [84] – Simon et al., Effects of chemical cleaning on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs), *Sep. Purif. Technol.*, vol. 88, pág. 208-215, 2012.
- [85] – Freger et al., *Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes; an atomic force microscopy study*, *Environmental science technology*, vol. 38, pág. 3168-3175, 2004.
- [86] - Koyuncu & Topacik, *Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes*, *Journal of membrane science*, vol. 195, pág. 247-263, 2002.
- [87] - Wang et al., The possibility of separating saccharides from a NaCl solution by using nanofiltration in diafiltration mode, *Journal of membrane science*, vol. 204, pág. 271-281, 2002
- [88] – Bowen, W.R.; Yousef, H.N.S, Effect of salts on water viscosity in narrow membrane pores, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 264, pág. 452-457, 2003.
- [89] – Childress, A., Elimelech, M., *Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes*. *Journal of Membrane Science* , 119, 253-268, 1996.
- [90] – Teixeira et al., *The role of membrane charge on nanofiltration performance*. *Journal of Membrane Science* , vol. 265, pág. 160-166, 2005.
- [91] – Qin et al., Effect of feed pH on permeate pH and ion rejection under acidic conditions in nanofiltration process, *Journal of membrane science*, vol. 232, pág. 153-159, 2004.
- [92] – Pontalier, P.-Y., Ismail, A., & Ghoul, M. (1997). Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes. *Separation and purification technology* , 12, 177-181.
- [93] - Teixeira et al. (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science* , 265, 160-166.
- [94] - Bellona et al. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment-a literature review. *Water Research* , 38 (12), 2795–2809.
- [95] – Mukherjee et al., *Surface modification of nanofiltration membranes by ion implantation*, *Journal of membrane science*, vol. 254, pág. 303-310, 2005.
- [96] - Bargeman, G. et al. (2005). Nanofiltration of multicomponent feeds. Interactions between neutral and charged components and their effect on retention. 247, 11-20.
- [97] - Cuartas-Urbe et al., *Nanofiltration of sweet whey and prediction of lactose retention as a function of permeate flux using the Kedem-Spiegler and Donnan steric partitioning models*. *Separation and Purification Technology*, vol. 56, pág. 38-46, 2007.
- [98] - Déon, S. et al., A transport model considering charge adsorption inside pores to describe salts rejection by nanofiltration membranes. *Chemical Engineering Science* , vol. 66, pág. 2823-2832, 2022.
- [99] – Afonso, M., de Pinho, M., *Transport of MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> across an amphoteric nanofiltration membrane*, vol. 179, pág. 137-154, 2000.
- [100] – de Pinho, M., Prazeres, D., *Fundamentos de transferência de massa*. Lisboa: IST Press, 2008.
- [101] – Noble, R., Stern, S., *Membrane separations technology: principles and applications*. Amsterdão, Holanda: Elsevier Science B.V, Holanda, 1995.

- [102] – Macedo, A., *Fraccionamento de lactosoro de ovelha por tecnologias de membranas e estudo das possíveis utilizações dos concentrados obtidos*, Lisboa, ISA, Portugal, 2010.
- [103] - Bacchin et al., *Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications*, Journal of Membrane Science , vol. 281, pág. 42-69, 2006.
- [104] – *Big Brand Water*. Consultado a 25 de Agosto de 2012, em <http://www.bigbrandwater.com/hl2521.html>
- [105] – Access Science. Consultado a 25 de Agosto de 2012, em <http://www.accessscience.com/overflow.aspx?SearchInputText=Food+engineering&ContentTypeSelect=10&term=Food+engineering&topic=FOOD:ENG&p=3>
- [106] - Rezzadori, K. et al., Determinação das resistências ao fluxo permeado na concentração de polissacarídeos de *Agaricus subrufescens*, UFSC, COBEQ 2012, Buzios RJ.
- [107] – Perry et al., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7ª edição, Nova Iorque, USA: McGraw-Hill, 1997.
- [108] - Serpa, L., *Concentração de proteínas de soro de queijo por evaporação a vácuo e ultrafiltração*. URI, Erechim, 2005.
- [109] – das Neves, A.V., *Aplicação de nanotecnologias na indústria de bebidas: Estudo da complexação de antioxidantes com ciclodextrinas, sua caracterização e viabilidade*, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2012.
- [110] - Büchi, consultado a 25 de Agosto de 2012, em <http://www.mybuchi.com/Mini-Spray-Dryer-B-290-Spray.1965.0.html>
- [111] – Miller, G.L., Use of Dinitrosalicylic Acid reagent for determination of reducing sugar, *Analytical chemistry*, 1959.
- [112] – X-rite GmbH, consultado a 14 de Janeiro de 2014, em <http://www.ery50.com/en/site/cielab-system>
- [113] – Sannazzaro, C.A.C, *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*, 4ª edição, Instituto Adolf Lutz, São Paulo, Brasil, 2004.
- [114] – Cuartas-Urbe et al., *A study of the separation of lactose from whey ultrafiltration permeate using nanofiltration*. *Desalination* , 241, 244-255, 2009.
- [115] – Gadam et al., *A liquid porosimetry technique for correlating intrinsic proteins sieving: Applications in ultrafiltration processes*, Journal of membrane science, vol. 133, pág. 11-125, 1997.
- [116] – Goosen et al., *Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems*. *Desalination*, 144, 367-372, 2002.
- [117] – Argüello, M.A, *Enzymatic cleaning of inorganic ultrafiltration membranes used for whey protein fractionation*, vol. 216, pág. 121-134, 2003.
- [118] – Noordman T.R. et al., *Concentration of aqueous extracts of defatted soy flour by ultrafiltration: Effect of suspended particles on the filtration flux*, Journal of food engineering, 58 (2), 135-141, 2003.
- [119] – Liikanen, R. et al., *Efficiency of various chemical cleanings for nanofiltration membrane fouled by conventionally-treated surface water*. *Journal of membrane science*, vol. 195, págs. 265-276, 2002.
- [120] – Van der Bruggen et al., *Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review*. *Separation and Purification technology*, vol. 63, pág. 251-263, 2008.
- [121] – Hinkova et al., *Potencial of membrane separation processes in cheese whey fractionation and separation*. *Procedia Engineering* , vol. 42, pág. 1425-1436, 2012.

- [122] – Siso, M. I., *The biotechnological utilization of cheese whey: a review*, Bioresource Technology, vol. 57, pág. 1-11, 1996.
- [123] – Ghosh et al., *Ultrafiltration of sugarcane juice with spiral wound modules: on-site pilot trials*. Journal of membrane science, vol. 174, pág. 205-216, 2000.
- [124] – Saha et al., *Fouling control in sugarcane juice ultrafiltration with surface modified polysulfone and polyethersulfone membranes*, vol. 249, pág. 1124-1131, 2009.
- [125] – Valduga et al., *Aplicação do soro de leite em pó na panificação*. Alim. Nutr. , vol. 17 (4), pág. 393-400, 2006.
- [126] – Herceg, Z., Lelas, V., *The influence of temperature and solid matter content on the viscosity of whey protein concentrates and skim milk powder before and after tribomechanical treatment*. Journal of food engineering , vol. 66, pág. 433-438, 2005.
- [127] – de Wit, J.N., *Lecturer's Handbook on Whey and Whey Products*. European Whey Products Association, Eindhoven, Holanda, 2001.

## Anexos

---

### A.1 Análise de Proteínas

#### A.1.1 Solução mãe de proteína Albumina de Soro Bovino (ASB)

Preparou-se solução mãe de proteína ABS, teor 10 mg/ml, através do procedimento experimental:

1. Pesar 500 mg de albumina de soro bovino na balança analítica, utilizando um gobelé;
2. Adicionar água destilada de forma a dissolver os sólidos;
3. Após dissolução completa, transferir para um balão volumétrico de 50 ml;
4. Agitar e aferir o volume.

#### A.1.2 Soluções padrão de ABS

Tabela A.1 – Soluções padrão de Albumina de soro bovino (ABS).

Padrão	Volume de ASB (ml)	Volume de água (ml)	Concentração de ASB (mg/ml)
1	0,00	10,00	0,00
2	0,25	9,75	0,25
3	0,50	9,50	0,50
4	1,00	9,00	1,00
5	1,40	8,60	1,40
6	2,00	8,00	2,00

#### A.1.3 Teste de Bradford

Procedimento experimental:

1. Agitar suavemente o frasco do reagente de Bradford e levar até à temperatura ambiente;
2. Colocar 0,1 ml de solução padrão ou de amostra a ser analisada num tubo de ensaio;
3. Adicionar 3 ml de reagente de Bradford a cada tubo, perfazendo um total de 3,1 ml em cada tubo de ensaio;
4. Deixar as amostras preparadas à temperatura ambiente entre 5-45 minutos;
5. Proceder às leituras de absorvância;
6. Seleccionar no espectrofotómetro o comprimento de onda de 595 nm;
7. Lavar a cubata do equipamento com água destilada;
8. Colocar a amostra a analisar na cubata;
9. Efectuar a leitura no espectrofotómetro;
10. Lavar novamente a cubata com água destilada;
11. Realizar os passos 7,8,9,10 para cada amostra.

#### A.1.4 Curva de calibração

Tabela A.2 – Curva de calibração Proteína ABS.

Tubo	Teor de ASB ( mg/ml )	Absorvância	Desvio padrão
1	0,00	0,0000	0,0000
2	0,25	0,1555	0,0010
3	0,25	0,1565	0,0010
4	0,50	0,3458	0,0240
5	0,50	0,3796	0,0240
6	1,00	0,8050	0,0040
7	1,00	0,8111	0,0040
8	1,40	1,0943	0,0150
9	1,40	1,0737	0,0150
10	2,00	1,3768	0,0060
11	2,00	1,3681	0,0060

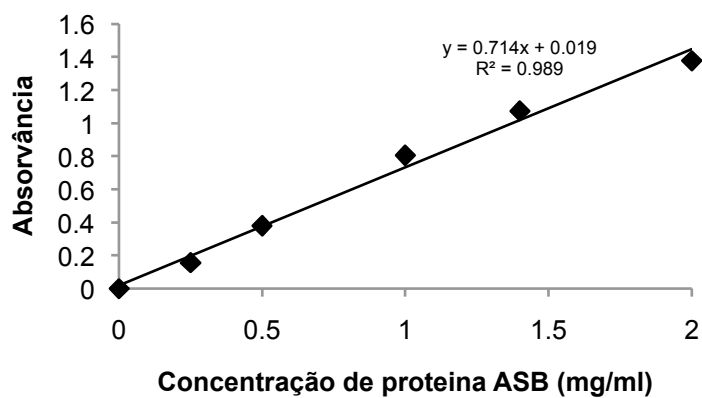


Figura A.1 – Curva de calibração proteína Albumina de Soro Bovino.

### A.1.5 Rejeição aparente de proteínas no estudo da influência da pressão no fluxo de permeação

**Tabela A.3** – Estudo da influência da pressão no fluxo de permeação da amostra de soro de leite integral. Teor de proteína no permeado.

Pressão	Absorvância	Teor proteína permeado (g/L)	Média	Desvio Padrão
4	0	0		-
4	0	0	0	-
4	-	-		-
5	0	0		-
5	-	-	0	-
5	0	0		-
6	0	0		-
6	-	-	0	-
6	0	0		-
7	0,0017	0,002		
7	0,0150	0,021	0,026	0,027
7	0,0409	0,056		
8	0,0393	0,054		
8	0,0265	0,036	0,039	0,014
8	0,0200	0,028		

### A.1.6 Rejeição aparente de proteínas no estudo da influência da temperatura no fluxo de permeação

**Tabela A.4** – Estudo da influência da temperatura no fluxo de permeação da amostra de soro de leite integral. Teor de proteína no permeado

Temperatura	Absorvância	Teor proteína no permeado (g/L)	Média	Desvio Padrão
30	0,0078	0,0108		
30	0,0185	0,0254	0,0224	0,0105
30	0,0226	0,0311		
35	0,0209	0,0288		
35	0,0232	0,0319	0,0280	0,0044
35	0,0169	0,0232		
40	0,0665	0,0914		
40	0,0606	0,0833	0,0865	0,0043
40	0,0616	0,0847		
45	0,0388	0,0533		
45	0,0415	0,0571	0,0684	0,0229
45	0,0689	0,0947		
50	0,0686	0,0942		
50	0,0410	0,0563	0,0767	0,0191
50	0,0577	0,0794		



## A.2 Análise Lactose

### A.2.1 Solução mãe de Glucose

Procedeu-se à preparação de uma solução mãe de Glucose, 10 mg/ml, de acordo com o procedimento experimental:

1. Pesar 500 mg de glucose numa balança analítica;
2. Adicionar água destilada de forma a dissolver os sólidos;
3. Após dissolução completa, transferir para um balão volumétrico de 50 ml;
4. Agitar e aferir o volume.

### A.2.2 Soluções padrão de Glucose

Tabela A.5 - Soluções padrão de Glucose.

Tubo	Volume Glucose (ml)	Volume Água (ml)	Teor Glucose (mg/ml)
1	0,0	0,0	10,0
2	0,0	0,0	10,0
3	0,3	0,3	9,7
4	0,3	0,3	9,7
5	0,6	0,6	9,4
6	0,6	0,6	9,4
7	0,9	0,9	9,1
8	0,9	0,9	9,1
9	1,2	1,2	8,8
10	1,2	1,2	8,8
11	1,5	1,5	8,5
12	1,5	1,5	8,5
13	1,8	1,8	8,2
14	1,8	1,8	8,2
15	2,0	2,0	8,0
16	2,0	2,0	8,0
17	2,3	2,3	7,7
18	2,3	2,3	7,7
19	2,6	2,6	7,4
20	2,6	2,6	7,4
21	3,0	3,0	7,0
22	3,0	3,0	7,0

### A.2.3 Solução de Ácido Dinitrosalicílico (DNS)

Preparou-se solução Ácido Dinitrosalicílico, de acordo com o procedimento experimental:

1. Pesar 8 g de NaOH num gobelé;
2. Adicionar 140 ml de água destilada ao NaOH;
3. Pesar 150 g de Tartarato Sódio e Potássio num gobelé;
4. Adicionar 200 ml de água destilada ao Tartarato Sódio e Potássio;
5. Adicionar o NaOH ao Tartarato, num gobelé com agitação. Embrulhar o gobelé com papel de alumínio;
6. Manter a agitação até dissolução completa (aproximadamente 10 minutos) na *hote*;
7. Adicionar muito lentamente 5 g de DNS, no vórtice formado pela agitação.
8. Colocar uma caixa de *Petri* a tapar o gobelé, manter a agitação e deixar até dissolução completa;
9. Após dissolução completa, transferir a solução para um balão volumétrico de 500 ml e completar com água destilada. É necessário que o balão volumétrico esteja embrulhado em papel de Alumínio.
10. A solução preparada apresenta uma tonalidade laranja e límpida. Manter o balão volumétrico embrulhado em papel de Alumínio, num local seco e escuro, uma vez que a solução é sensível à luz.

### A.2.4 Teste de DNS

Procedeu-se de acordo com o procedimento experimental:

1. Pipetar 0,5 ml de cada solução padrão ou de amostra para um tubo de ensaio
2. Preparar o banho-maria. Verificar quando a temperatura do mesmo encontra-se nos 100°C;
3. Adicionar a cada tubo de ensaio 1ml de solução de DNS, instantes antes de colocar os tubos no banho-maria.
4. Colocar os tubos de ensaio no banho-maria durante 5 minutos;
5. Ao fim de decorridos os 5 minutos, retirar os tubos de ensaio pela ordem de colocação no banho-maria;
6. Colocar os tubos de ensaio num banho de gelo;
7. Adicionar 13,5 ml de água destilada a cada tubo de ensaio, perfazendo um volume total de 15 ml.
8. Proceder às leituras de absorvância;
9. Seleccionar no espectrofotómetro um comprimento de onda de 540 nm;
10. Lavar a cubata do equipamento com água destilada;
11. Começar as leituras com o branco;
12. Adicionar à cubata a amostra a analisar;
13. Lavar novamente a cubata com água destilada e adicionar a amostra seguinte.

## A.2.5 Curva de calibração Glucose

Tabela A.6 – Curva de calibração Glucose.

Padrão	Concentração de Glucose (mg/ml)	Absorvância	Desvio padrão
1	0,0	0,0000	0,0000
2	0,3	0,0468	
3	0,3	0,0481	0,0010
4	0,6	0,1060	
5	0,6	0,1032	0,0020
6	0,9	0,1589	
7	0,9	0,1602	0,0010
8	1,2	0,1868	
9	1,2	0,1881	0,0010
10	1,5	0,2464	
11	1,5	0,2438	0,0020
12	1,8	0,3100	
13	1,8	0,3020	0,0060
14	2,0	0,3522	
15	2,0	0,3499	0,0020
16	2,3	0,3890	
17	2,3	0,3790	0,0070
18	2,6	0,4664	
19	2,6	0,4599	0,0050
20	3,0	0,5301	
21	3,0	0,5399	0,0070

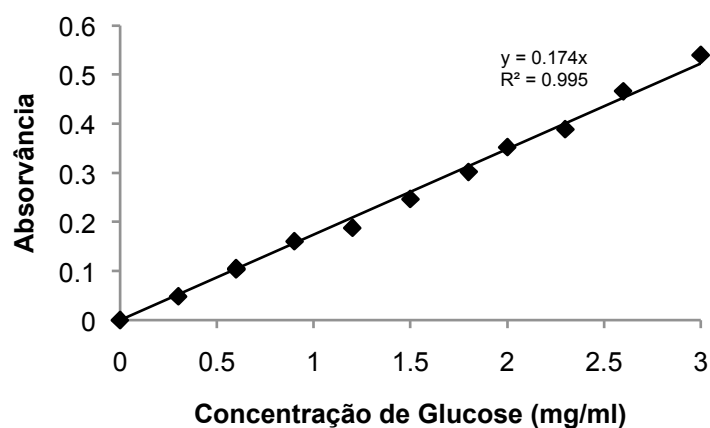


Figura A.2 – Curva de calibração Glucose.

### A.3 Concentração das amostras de soro de leite por Nanofiltração

**Tabela A.7** – Concentração da amostra de soro de leite integral por nanofiltração. Teor em Lactose, proteínas, sólidos solúveis.

Ensaio com amostra 1 de soro de leite integral					
Amostra inicial	Lactose		Proteína	Sólidos solúveis (°Brix)	
	Teor (g/L)		Teor (g/L)		
	53,90±1,80		3,45±0,22	7,6±0,1	
FCV	Permeado (g/L)	Retentado (g/L)	Retentado (g/L)	Permeado (°Brix)	Retentado (°Brix)
1,5	2,82±0,13	72,58±0,48	4,91±0,03	1,7±0,1	9,7±0,1
2,0	9,89±0,03	79,79±2,12	6,00±0,41	2,1±0,1	11,9±0,1
2,1	15,01±0,05	86,29±0,13	7,33±0,30	2,7±0,1	12,3±0,1
Ensaio com amostra 2 de soro de leite integral					
Amostra inicial	Lactose		Proteína	Sólidos solúveis (°Brix)	
	Teor (g/L)		Teor (g/L)		
	42,78±3,13		2,09±0,05	6,3±0,1	
FCV	Permeado (g/L)	Retentado (g/L)	Retentado (g/L)	Permeado (°Brix)	Retentado (°Brix)
1,5	1,42±0,02	59,33±1,41	3,20±0,06	1,2±0,1	7,9±0,1
2,0	3,06±0,03	75,67±2,44	4,54±0,35	1,3±0,1	10,1±0,1
2,5	6,62±0,09	96,47±0,60	5,74±0,41	2,0±0,1	11,9±0,1
3,0	13,79±0,97	101,03±6,17	6,91±0,08	2,9±0,1	12,4±0,1

**Tabela A.8** – Concentração da amostra de soro de leite magro por nanofiltração. Teor em lactose, proteínas, sólidos solúveis.

Ensaio com amostra 1 de soro de leite magro						
Amostra inicial	Lactose		Proteína		Sólidos solúveis (°Brix)	
	Teor (g/L)		Teor (g/L)			
	43,38±0,66		2,62±0,03		6,4±0,1	
FCV	Permeado (g/L)	Retentado (g/L)	Retentado (g/L)		Permeado (°Brix)	Retentado (°Brix)
1,5	1,47±0,09	70,42±0,13	3,93±0,35		0,9±0,1	8,5±0,1
2,0	3,07±0,07	74,64±0,24	4,77±0,43		1,2±0,1	9,9±0,1
2,5	9,52±0,09	82,64±0,63	5,73±0,17		2,1±0,1	11,9±0,1
3,2	12,89±0,02	88,09±0,40	5,93±0,22		2,4±0,1	12,4±0,0
Ensaio com amostra 2 de soro de leite magro						
Amostra inicial	Lactose		Proteína		Sólidos solúveis (°Brix)	
	Teor (g/L)		Teor (mg/g)			
	24		6,7		6,4±0,1	
FCV	Permeado (g/L)	Retentado (g/L)	Permeado (g/100g)	Retentado (g/100g)	Permeado (°Brix)	Retentado (°Brix)
3,2	<5	79	<0,05	1,46	2,9±0,1	12,3±0,1

#### A.4 Teor Cinzas

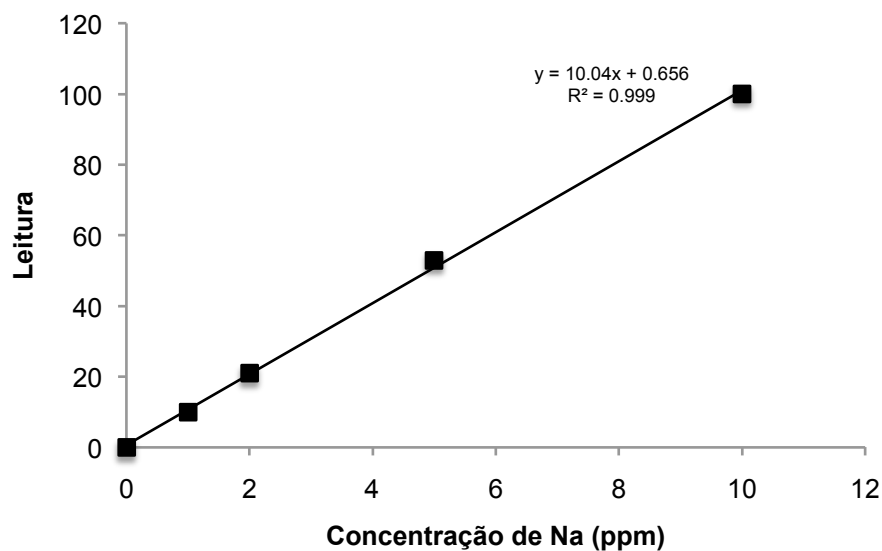
Procedimento experimental:

1. Colocar previamente numa estufa, os cadinhos de porcelana durante 1 hora;
2. Retirar os cadinhos de porcelana da estufa e arrefecê-los num exsiccador;
3. Remover um cadinho de cada vez do dissecador e pesá-lo;
4. Pesar 0,5 g da amostra a analisar no cadinho de porcelana;
5. Colocar os cadinhos de porcelana numa mufla a uma temperatura de  $(550 \pm 10) ^\circ\text{C}$ , por aproximadamente 4 horas;
6. O resíduo deverá ficar branco ou ligeiramente acinzentado, caso contrário, arrefecer as amostras no exsiccador. Após o arrefecimento das amostras adicionar algumas gotas de água, secar em banho-maria e colocar novamente na mufla;
7. Retirar da mufla, colocar no dissecador e pesar após arrefecimento.
8. Determinar o resíduo por incineração através do quociente entre a massa de resíduo sólido e a massa da amostra antes da incineração.

**Tabela A.9** – Análise de cinzas.

Processo	M <sub>cadinho</sub> (g)	M <sub>amostra</sub> (g)	M <sub>cadinho + amostra após incineração</sub> (g)	M <sub>resíduo sólido</sub> (g)	Desvio padrão	Resíduo incineração (%m/m)
EV	22,4613	0,5009	22,5059	0,0446	0,0087	8,90
	22,6531	0,5013	22,6916	0,0385		7,68
NF	23,3553	0,5013	23,3848	0,0295	0,0007	5,88
	23,9003	0,5002	23,9302	0,0299		5,98
DF	24,6263	0,5013	24,6361	0,0098	0,0006	1,95
	24,0799	0,5015	24,0901	0,0102		2,03

### A.5 Teor Sais Minerais (Na e K)



**Figura A.3** – Curva de calibração Sódio.

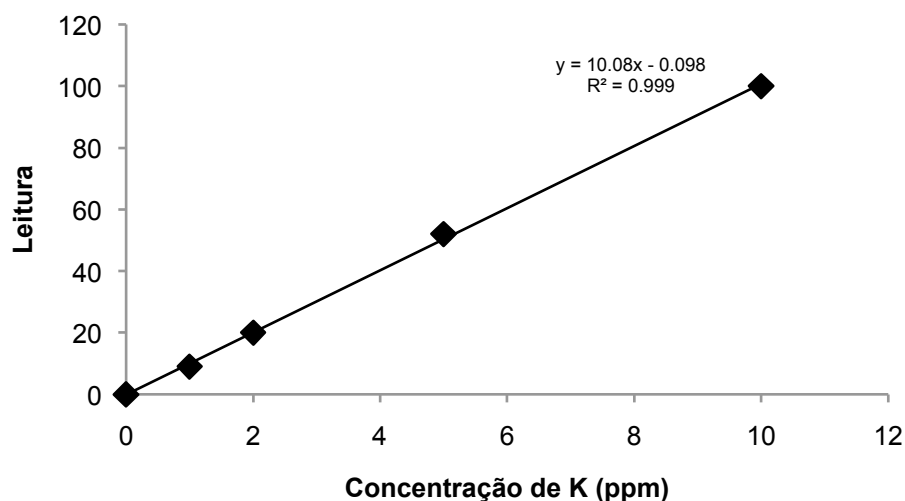


Figura A.4 – Curva de calibração Potássio.

## A.6 Teor Sódio e Potássio

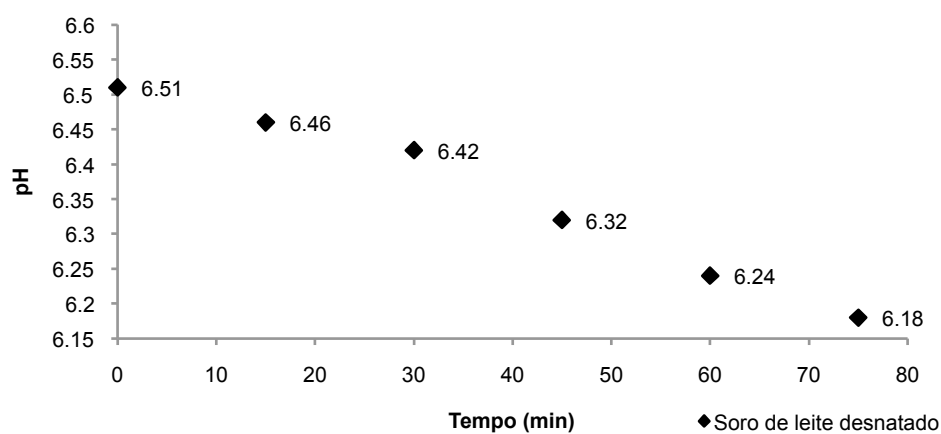
Tabela A.10 – Análise ao ião potássio. Método de fotometria de chama.

Amostra	Diluição	Leitura		[K] calibração (mg/ml)		[K] (mg/ml)		Desvio padrão	Erro relativo (%)
Amostra inicial	1/191	70	67	6,95	6,65	1335,20	1278,06	40,41	3,09
Concentrado NF	1/200	89	89	8,84	8,84	1776,66	1776,66	0	0
Concentrado DF	1/90	48	46	4,77	4,57	434,22	416,16	12,77	3,00
Concentrado EV	1/600	94	96	9,34	9,53	5610,41	5729,65	84,32	1,49
Permeado NF	1/100	86	85	8,54	8,44	862,69	852,67	7,09	0,83
Permeado DF	1/20	102	100	10,13	9,93	212,70	208,54	2,95	1,40
Pó NF	1/10	55	56	5,47	5,57	60,13	61,22	0,77	1,27
Pó DF	1/10	32	33	3,18	3,28	35,03	36,12	0,77	2,17
Pó EV	1/10	81	84	8,05	8,34	91,77	90,14	2,31	2,57

**Tabela A.11** – Análise ao íão Sódio. Método de fotometria de chama.

Amostra	Diluição	Leitura		[Na] calibração (mg/L)		[Na] (mg/L)		Desvio padrão	Erro relativo (%)
Amostra inicial	1/191	30	29	2,92	2,82	561,16	542,04	13,52	2,5
Concentrado NF	1/200	39	39	3,82	3,82	767,64	767,64	0,00	0,0
Concentrado DF	1/90	25	27	2,42	2,62	220,65	238,78	12,82	5,6
Concentrado EV	1/600	38	40	3,72	3,92	2235,43	2355,15	84,66	3,7
Permeado NF	1/100	33	33	3,22	3,22	325,37	325,37	0,00	0,0
Permeado DF	1/20	42	43	4,12	4,22	86,48	88,57	1,48	1,7
Pó NF	1/10	26	25	2,52	2,42	27,77	26,67	0,77	2,8
Pó DF	1/10	15	14	1,43	1,33	15,72	14,62	0,77	5,1
Pó EV	1/10	40	38	3,92	3,72	43,11	40,91	1,55	3,7

#### A.7 Análise de pH



**Figura A.5** – pH amostra de soro de leite magro ao longo de 75 minutos.



## A.8 Resistências Transporte de Massa

### A.8.1 Concentração da amostra de soro de leite integral

**Tabela A.12** – Fluxos de permeação para a Nanofiltração com água pura.  
Condições operatórias: T = 50°C, P = 7 bar, V<sub>inicial</sub> = 6L, sistema fechado.

Tempo ( min )	Volume recolhido ( L )	Área ( m <sup>2</sup> )	Fluxo ( L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )
0	0,94	0,9	62,67
3	0,93	0,9	62,00
6	0,92	0,9	61,33

**Tabela A.13** – Fluxos de permeação. Concentração da amostra de soro de leite integral.  
Condições operatórias: T = 50 °C, P = 7 bar, v<sub>tangencial</sub> = 0,68 m.s<sup>-1</sup>.

Tempo (min)	Volume (L)	Área (m <sup>2</sup> )	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )
0	0,225	0,9	15,000
3	0,161	0,9	10,700
6	0,115	0,9	7,667
9	0,092	0,9	6,133
12	0,078	0,9	5,200
15	0,065	0,9	4,333
18	0,054	0,9	3,600
21	0,046	0,9	3,067
24	0,030	0,9	2,000
27	0,031	0,9	2,067

**Tabela A.13** (Continuação) – Fluxos de permeação da nanofiltração da amostra de soro de leite integral.  
Condições operatórias: T = 50 °C, P = 7 bar, v<sub>tangencial</sub> = 0,68 m.s<sup>-1</sup>.

Tempo (min)	Volume (L)	Área (m <sup>2</sup> )	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )
30	0,024	0,9	1,600
30	0,024	0,9	1,600
33	0,022	0,9	1,467
36	0,020	0,9	1,333
39	0,019	0,9	1,267
42	0,016	0,9	1,067
45	0,016	0,9	1,067
48	0,018	0,9	1,200
51	0,009	0,9	0,600
54	0,010	0,9	0,667
57	0,009	0,9	0,600
60	0,009	0,9	0,600

**Tabela A.14** – Fluxo de água após o ensaio de concentração da amostra de soro de leite integral.

Tempo (min)	Volume (L)	Área (m <sup>2</sup> )	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )
0	0,54	0,9	36,00
3	0,46	0,9	30,66
6	0,46	0,9	30,66
9	0,46	0,9	30,66

**Tabela A.15** – Fluxo de permeação após limpeza com água.

Tempo (min)	Volume (L)	Área (m <sup>2</sup> )	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )
0	0,80	0,9	53,33
3	0,79	0,9	52,66
6	0,79	0,9	52,66

**Tabela A.16** - Fluxo de permeação após limpeza química.

Tempo (min)	Volume (L)	Área (m <sup>2</sup> )	Fluxo (L/h.m <sup>2</sup> )
0	1,00	0,9	66,66
3	1,02	0,9	68,00
6	1,01	0,9	67,33

**Tabela A.17** – Resistências ao Transporte de Massa da nanofiltração da amostra de Soro de leite integral.

<b>P ( bar )</b>	7
<b>V tangencial ( m.s<sup>-1</sup> )</b>	0,68
<b>T ( °C )</b>	50
<b>J inicial ( L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> )</b>	15,000
<b>J final ( L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> )</b>	0,667
<b>μ<sub>p</sub> ( mPa.s )</b>	1,40
<b>R<sub>Total</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	2,70E+15
<b>R<sub>Membrana</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	4,01E+13
<b>R<sub>Fouling</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	7,61E+12
<b>R<sub>PC</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	2,65E+15
<b>R<sub>membrana</sub> ( % )</b>	1,5
<b>R<sub>Fouling</sub> ( % )</b>	0,3
<b>R<sub>PC</sub> ( % )</b>	98,2

## A.8.2 Concentração do Soro de leite magro

**Tabela A.18** – Fluxos de permeação para Nanofiltração com água pura.  
Condições operatórias: T = 50 °C, P = 7 bar, V<sub>inicial</sub> = 6L, sistema fechado.

Tempo ( min )	Volume ( L )	Área ( m <sup>2</sup> )	Fluxo ( L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
0	1,12	0,9	74,67
3	1,12	0,9	74,67
6	1,12	0,9	74,67

**Tabela A.19** – Fluxos de permeação da nanofiltração da amostra de soro de leite magro.  
Condições operatórias: T = 50 °C, P = 7 bar, v<sub>tangencial</sub> = 0,68 m.s<sup>-1</sup>.

Tempo ( min )	Volume ( L )	Área ( m <sup>2</sup> )	Fluxo ( L/h.m <sup>2</sup> )
0	0,350	0,9	23,333
3	0,290	0,9	19,333
6	0,190	0,9	12,667
9	0,135	0,9	9,000
12	0,071	0,9	4,733
15	0,052	0,9	3,467
18	0,049	0,9	3,267
21	0,035	0,9	2,333
24	0,027	0,9	1,800
27	0,025	0,9	1,667
30	0,019	0,9	1,267
33	0,017	0,9	1,133
36	0,015	0,9	1,000
39	0,014	0,9	0,933
42	0,013	0,9	0,867

**Tabela A.20** – Fluxo de água após ensaio de concentração da amostra de soro de leite magro.

Tempo ( min )	Volume ( L )	Área ( m <sup>2</sup> )	Fluxo ( L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
0	0,92	0,9	61,33
5	0,88	0,9	58,67
10	0,84	0,9	56

**Tabela A.21** – Fluxo de permeação após limpeza com água.

Tempo ( min )	Volume ( L )	Área ( m <sup>2</sup> )	Fluxo ( L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> )
0	1,12	0,9	74,67
3	1,12	0,9	74,67
6	1,12	0,9	74,67

**Tabela A.22** - Fluxo de permeação após limpeza química.

<b>Tempo ( min )</b>	<b>Volume ( L )</b>	<b>Área ( m<sup>2</sup> )</b>	<b>Fluxo ( L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> )</b>
0	1,40	0,9	93,33
3	1,41	0,9	94,00

**Tabela A.23** – Resistências ao Transporte de Massa da amostra de Soro de leite magro.

<b>P ( bar )</b>	7
<b>v<sub>tangencial</sub> ( m.s<sup>-1</sup> )</b>	0,68
<b>T ( °C )</b>	50
<b>J<sub>inicial</sub> ( L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> )</b>	23,333
<b>J<sub>final</sub> ( L.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup> )</b>	0,867
<b>μ<sub>p</sub> ( mPa.s )</b>	1,40
<b>R<sub>Total</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	2,08E+15
<b>R<sub>Membrana</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	3,36E+13
<b>R<sub>Fouling</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	0,00
<b>R<sub>PC</sub> ( m<sup>-1</sup> )</b>	2,04E+15
<b>R<sub>Membrana</sub> ( % )</b>	1,6
<b>R<sub>Fouling</sub> ( % )</b>	0,0
<b>R<sub>PC</sub> ( % )</b>	98,4