

ENPROMER'99

II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL
30 de Agosto a 02 de Setembro de 1999
Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

A ULTRAFILTRAÇÃO DO SORO DE QUEIJO UTILIZANDO MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSE

D.J. ARAÚJO, D.L. CARVALHO, F.S. PAIVA, A.M.F. XAVIER e V.L. CARDOSO
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia.
Caixa Postal 593 - CEP: 38400-902 – Uberlândia – MG. Brasil.
e-mail: vicelma@ufu.br

Keywords: synthesis of membranes, ultrafiltration process, cellulose acetate, operating pressure, flow rate.

Abstract

This work consist on the characterization and synthesis of membranes concerning permeability and selectivity. These membranes are intended to be used in ultrafiltration process. Experiments were led using a device to spread membranes and a continuous ultrafiltration system. Every membrane was made using the phase inversion process and the immersion precipitation technique. The used membranes used were made from a cellulose acetate - acetone - formamide ternary solution. The partial evaporation time of the solvent at the end of the spreading process (t_v) was the synthesis variable. Two times were used: 3 and 7 seconds. The membranes were tested in a continuous ultrafiltration system. The variables studied were the pressure and the flow rate. The results showed that the best operations conditions occurred when a 50 Psi operating pressure was used with for a system working at 50 L/h.

1. Introdução

Membranas podem ser definidas como barreiras poliméricas ou inorgânicas, empregadas na “filtração” em escala molecular. A seletividade à passagem de solutos de soluções homogêneas está relacionada com as dimensões das moléculas ou partícula, com o tamanho dos poros da membrana e com a difusividade do soluto na matriz polimérica ou com as cargas elétricas associadas (Kesting, 1980).

Os processos de microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e nanofiltração são técnicas similares a processos convencionais de filtração, nos quais uma solução contendo sólidos dissolvidos ou em suspensão, é forçada através de uma membrana, que permite a passagem do solvente, retendo o soluto.

O transporte através de membranas porosas ocorre preferencialmente, pelos poros. No entanto, o tipo de fluxo nos poros depende do tipo de força motriz aplicada na membrana, por exemplo, o fluxo pode ser difusivo se a força motriz for um gradiente de concentração como o que ocorre nos processos de diálise, ou viscoso quando se aplica um gradiente de pressão, como por exemplo o que ocorre na ultrafiltração (Hwang e Kammermeyer, 1975 e Mears, 1976). A seletividade é função da diferença de tamanho entre as moléculas que compõem a mistura a ser fracionada e os poros da membrana. Na maioria dos processos de separação que utiliza

membranas porosas, o material da membrana pouco interage com as espécies permeantes. Entretanto, em alguns casos as interações físico-químicas (forças de atração e repulsão) entre o polímero e os permeantes são significativas e devem ser consideradas.

O processo de ultrafiltração consiste em um procedimento de separação em fase líquida por permeação através de uma membrana de permeabilidade seletiva tendo como força motriz a diferença de pressão hidrostática que atua no sentido de promover o fluxo convectivo pelos poros da membrana retendo o soluto desejado com a relação entre as diferenças de tamanho molecular das moléculas/diâmetro dos poros. Quando se aplica pressão a um fluido que entra no sistema de ultrafiltração, os componentes maiores que o poro mínimo da membrana são retidos, formando o concentrado ou retido e, os menores atravessam a membrana semi-permeável, constituindo o permeado. O grau de concentração é obtido pela relação ponderal ou volumétrica entre a corrente de alimentação e o retido final obtido.

A aplicação da ultrafiltração na indústria de laticínios apresentou grande crescimento nos últimos anos. Este processo de separação é utilizado na concentração de proteínas do soro de queijo, subproduto obtido no processo tradicional de produção de queijos (Peres, 1997). Neste processo, a fração solúvel de proteínas do leite (cerca de 20%

- principalmente lactoalbuminas e lactoglobulinas), que não coagulam conjuntamente com a caseína, saem junto com o soro. A não incorporação destas proteínas solúveis ao produto representa uma perda no rendimento do processo e nas características nutricionais do queijo, uma vez que estas proteínas representam uma fração de aminoácidos superior à da caseína (Renner e Abdel El-Salam, 1991). Além disso, o descarte do soro de queijo é um problema de controle ambiental, uma vez que estas proteínas quando descartadas nas correntes naturais, contribuem no aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

A falta de proteínas de alta qualidade na alimentação de grande parte da população mundial reflete-se nos elevados índices de mortalidade infantil, especialmente entre um e quatro anos de idade, devido à subnutrição. Alguns órgãos internacionais como FAO, UNESCO, OMS têm intensificado os estudos destinados a enriquecer o valor nutritivo dos cereais, acrescentando-lhes proteínas lácteas de forma que os aminoácidos contidos no leite complementem a maioria das deficiências de proteínas dos cereais.

A cidade de Uberlândia encontra-se na região do Triângulo Mineiro onde predominam-se atividades agropecuárias. A Cooperativa Agropecuária Ltda. de Uberlândia (CALU), a maior de Uberlândia, processa 100.000 litros de leite por dia no período de safra e 30.000 L/dia no período de entre safra, tendo como principais produtos finais: leite dos tipos C e B (integral e desnatado); manteiga; queijo dos tipos: mussarela, Minas Frescal, ricota e prato; queijo parmesão ralado. Além da CALU ainda existem a PROLAT Produtos Lácteos Ltda. que produz somente manteiga e a TRILAT- Leite e derivados que produz leite pasteurizado tipo C, iogurte, leite achocolatado, bebida láctea, queijos tipo prato, mussarela e Minas Frescal. Ainda na região, existem a COOPRATA na cidade de Prata, a Parmalat Indústria e Comércio de Laticínios nas cidades de Bálamo, Pedrinópolis e Tupacigura e a Canto de Minas na cidade de Ituiutaba. Como o soro de queijo produzido, geralmente é descartado pelas empresas, pensou-se na recuperação dessas proteínas de alto valor nutritivo, visando sua possível aplicação no enriquecimento de alimentos.

Assim, o objetivo deste trabalho foi recuperar as proteínas do soro de queijo empregando-se o processo de ultrafiltração utilizando membranas de acetato de celulose sintetizadas em laboratório.

2. Metodologia Experimental

Os filmes poliméricos foram obtidos empregando-se uma máquina elétrica com velocidade controlada. Os experimentos foram

conduzidos em uma unidade de ultrafiltração operando em regime contínuo, conforme mostrado na Fig. 1.

Todas as membranas foram sintetizadas a partir de uma solução ternária contendo 25% de acetato de celulose 30% de formamida e 45% de acetona em peso. As membranas foram obtidas através da técnica de inversão de fases empregando-se o processo de precipitação por imersão. Neste trabalho estudou-se dois tempos de evaporação parcial do solvente (tv): 3 segundos e 7 segundos.

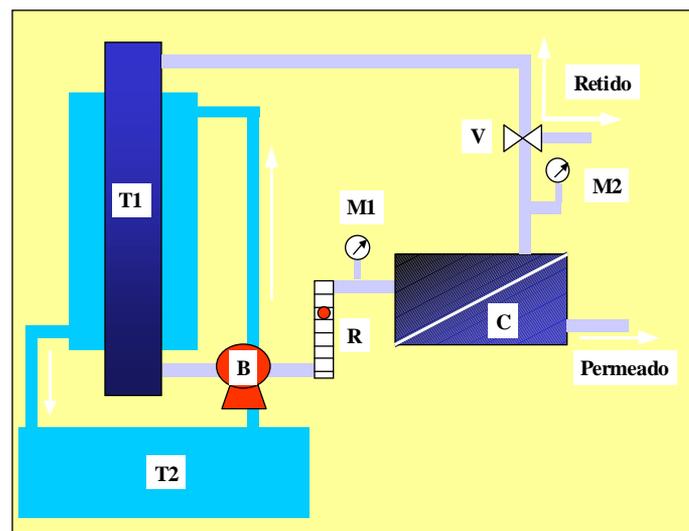


Figura 1. Esquema da unidade de ultrafiltração

Legenda

T1	- Tanque de alimentação
T2	- Tanque de refrigeração
B	- Bomba de deslocamento positivo
R	- Rotâmetro
M1	- Manômetro
M2	- Manômetro
C	- Célula de permeação
V	- Válvula

As membranas foram compactadas empregando-se água destilada, medindo-se o fluxo de água permeada até que o mesmo permanecesse constante.

Após a compactação as membranas foram caracterizadas em relação ao fluxo de permeado e a seletividade, empregando-se solução de poli(etilenoglicol) com o peso molecular ponderal médio de 10.000 (PEG-10.000) a 2% P/P. A influência da pressão foi verificada para três valores de vazão: 35, 40 e 50 L/h, sendo que para cada vazão foram estudados cinco níveis de pressão (20, 30, 40, 50 e 60 Psi). Para comparação foram realizados também testes com água destilada para a menor vazão de circulação (35 L/h).

O fluxo de permeado (ϕ) foi calculado através da Eq. 1 e a seletividade através do cálculo do coeficiente de rejeição (R) de acordo com a Eq. 2.

$$\bar{o} = \frac{\text{Volume de permeado}}{\text{tempo} \times \text{área de membrana}} \quad (1)$$

$$R (\%) = \frac{C_{i0} - C_{iP}}{C_{i0}} \times 100 \quad (2)$$

onde C_{iP} e C_{i0} são as concentrações do soluto na corrente do permeado e da alimentação, respectivamente.

Em seguida estudou-se a influência da pressão de operação (30, 40, 50 e 60 Psi) e da vazão de circulação (40 e 50 L/h) no fluxo de permeado e na seletividade para a ultrafiltração do soro de queijo.

Após terem sido selecionadas as melhores condições operacionais em termos de pressão e de vazão de operação, foram realizados experimentos para estudar a influência do grau de concentração (volumétrico) na ultrafiltração do soro de queijo, visando obter um retido de alto valor nutritivo.

3. Resultados e Discussões

As Figuras 2 e 3 apresentam os resultados do fluxo de permeado em função da pressão de operação utilizando-se solução de PEG-10.000 nas vazões de 35, 40 e 50 L/h, comparativamente aos obtidos com água à vazão de 35 L/h. As membranas de acetato de celulose empregadas foram sintetizadas a partir de tempos de evaporação parcial do solvente de 3 e 7 segundos, sendo denominadas de AC3 e AC7, respectivamente. As Figs. 4 e 5 apresentam os resultados de rejeição de PEG-10.000 obtidos nas mesmas condições.

Observa-se nas Figs. 2 e 3 que os valores de fluxo instantâneo de permeado nos ensaios com água destilada foram sempre superiores aos obtidos com a solução de PEG-10.000 evidenciando a presença do fenômeno de polarização de concentração e/ou de formação de camada gel. Verifica-se também que o fluxo de permeado nos testes com o PEG-10.000 aumentou com a vazão de circulação e com a pressão aplicada, o que demonstrou a influência do número de Reynolds na minimização da formação da camada gel.

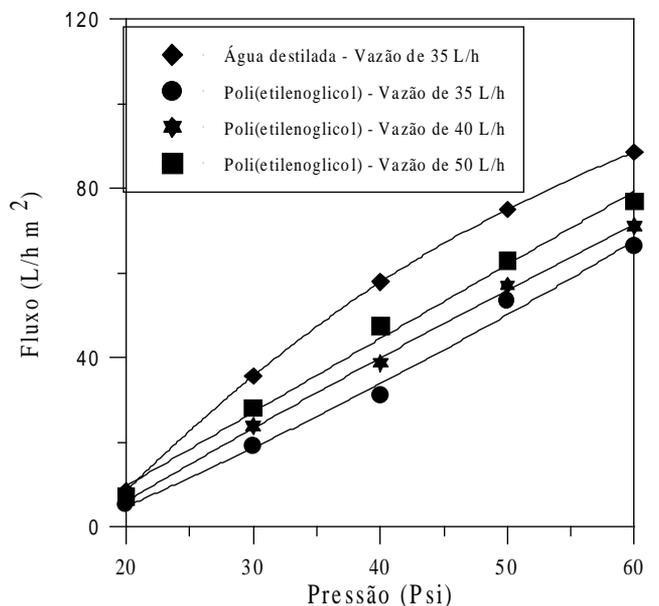


Figura 2. Fluxo de permeado em função da pressão de operação variando-se a vazão de circulação utilizando-se água destilada e PEG-10.000 (2% P/P). Membranas de acetato de celulose ($t_v = 3$ s).

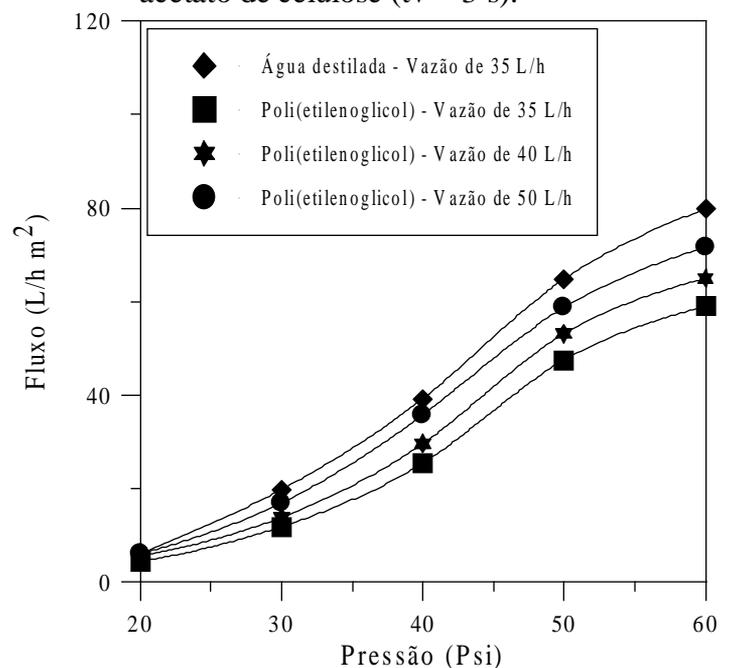


Figura 3. Fluxo de permeado em função da pressão de operação variando-se a vazão de circulação utilizando-se água destilada e PEG-10.000 (2% P/V). Membranas de acetato de celulose ($t_v = 7$ s).

Comparando-se os valores de fluxo instantâneo de permeado nas Figs. 2 e 3, verifica-se que as membranas obtidas com o $t_v = 7$ segundos apresentaram os menores fluxos de permeado e as maiores seletividades comparativamente com as obtidas com $t_v = 3$ segundos, conforme pode ser observado nas Figs. de 2 a 5.

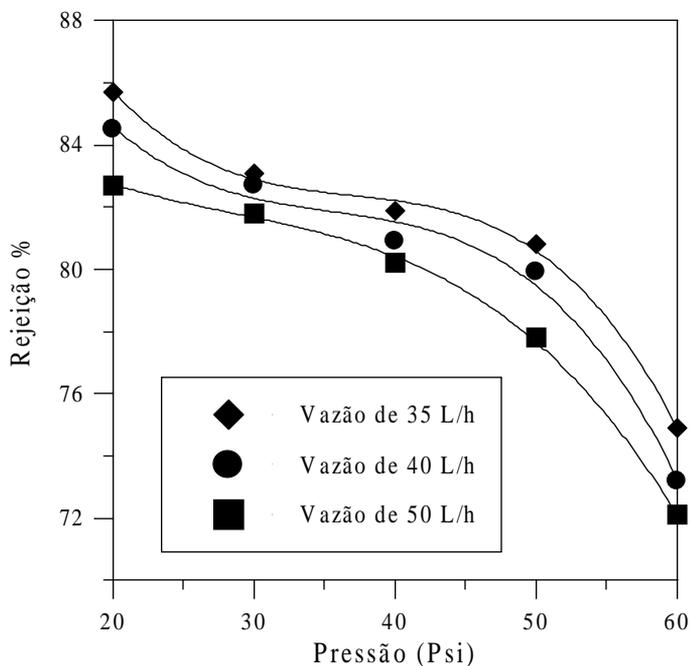


Figura 4. Rejeição de PEG-10.000 de permeado em função da pressão de operação variando-se a vazão de circulação utilizando-se água destilada e PEG-10.000 (2% P/P). Membranas de acetato de celulose ($t_v = 3$ s).

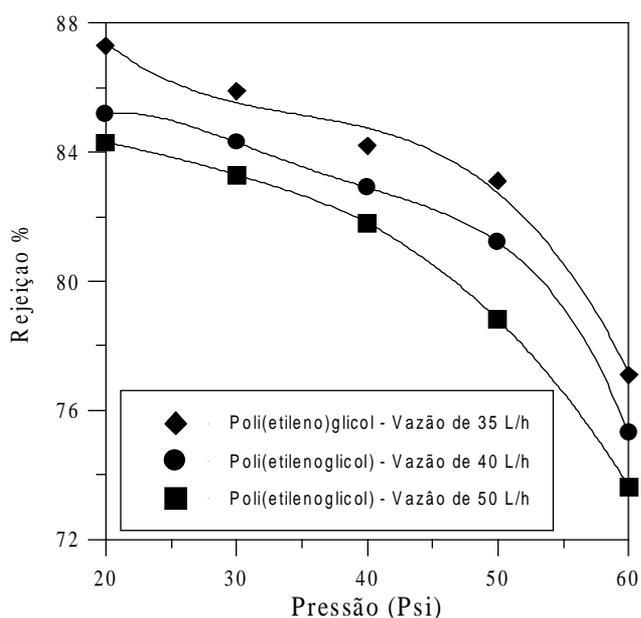


Figura 5. Rejeição de PEG-10.000 de permeado em função da pressão de operação variando-se a vazão de circulação utilizando-se água destilada e PEG-10.000 (2% P/P). Membranas de acetato de celulose ($t_v = 7$ s).

Os resultados preliminares obtidos com o PEG-10.000 indicaram as condições iniciais para o estudo da ultrafiltração do soro de queijo parmesão, isto é, vazões de 40 e 50 L/h e pressões de 30, 40, 50 e 60 Psi.

Os resultados de fluxo de permeado e de rejeição empregando-se o soro de queijo, de acordo com as condições mencionadas anteriormente, estão

mostrados nas Figs. 6 e 7, respectivamente. Comparando-se as Figs. 2 a 5 com as 6 e 7, observa-se um comportamento semelhante entre as mesmas, isto é, o aumento do fluxo de permeado e a redução da rejeição com o aumento da pressão. Verifica-se que os valores da rejeição de soro de queijo foram próximos dos obtidos com a solução de PEG-10.000. Entretanto nota-se uma queda do fluxo de permeado, o que pode ser atribuída à presença de gorduras e de sais minerais, que provocaram a redução da pressão efetiva (devido ao aumento da pressão osmótica) e também contribuem para a formação da camada gel.

Analisando-se o efeito da pressão de operação (Figs. 6 e 7), observa-se que para a pressão de operação de 50 para 60 Psi não houve um aumento significativo do fluxo instantâneo médio de permeado quando comparado aos aumentos de fluxo ocorridos entre as pressões de 30 para 40 Psi e de 40 para 50 Psi. Fazendo esta mesma análise para a rejeição, verifica-se uma maior redução da mesma para a pressão de operação de 60 Psi comparativamente a de 50 Psi. Além disso, essa redução na rejeição foi menor para as outras pressões estudadas, demonstrando que está ocorrendo uma estabilização do fluxo de permeado e uma maior queda da rejeição, após a pressão de 50 Psi. Além disso, nota-se também que na condição de vazão de circulação de 50 L/h foi onde obteve-se os maiores fluxos de permeado.

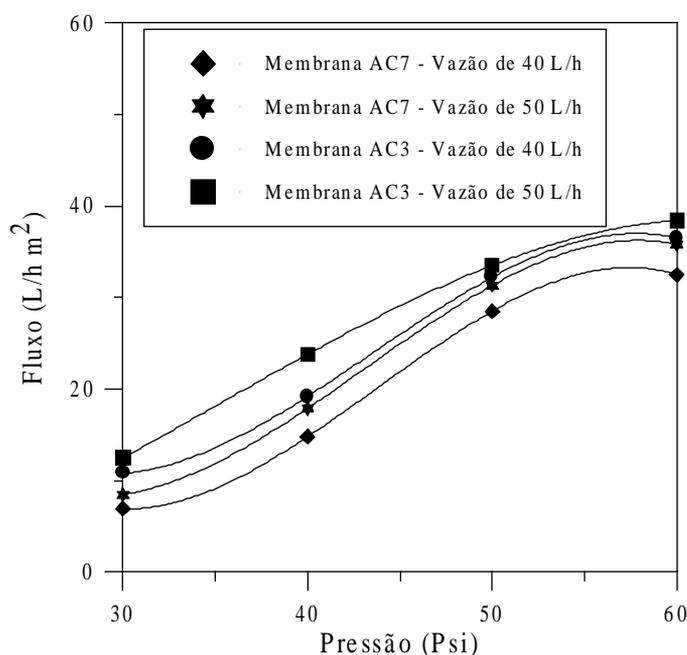


Figura 6. Fluxo de permeado em função da pressão de operação para as membranas AC3 e AC7 utilizando-se as vazões de circulação de 40 e 50 L/h, empregando-se soro de queijo.

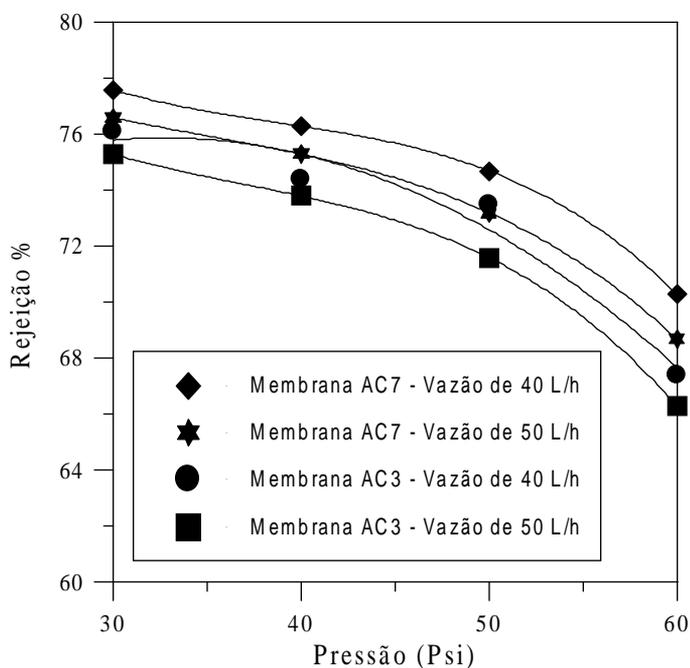


Figura 7. Rejeição em função da pressão de operação para as membranas AC3 e AC7 utilizando-se as vazões de circulação de 40 e 50 L/h, empregando-se soro de queijo.

Os resultados do estudo destas variáveis (pressão de operação, vazão de circulação, fluxo de permeado e rejeição) permitiram a definição das condições de operação do estudo da influência do grau de concentração volumétrico em regime contínuo. Assim, adotou-se para o estudo do grau de concentração volumétrico a pressão de operação de 50 Psi e a vazão de circulação de 50 L/h. Vale ressaltar que os resultados de fluxo e de rejeição referem-se a permeados e concentrados acumulados.

A Tabela 1 apresenta os resultados da influência do grau de concentração na recuperação das proteínas na ultrafiltração do soro de queijo à pressão operação de 50 Psi, vazão de circulação de 50 L/h e à temperatura (T) igual a $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, empregando-se membranas de acetato de celulose sintetizadas com $t_v = 3$ e 7 segundos.

Tabela 1. Influência do grau de concentração de proteínas na ultrafiltração do soro de queijo em função da rejeição. Membranas de AC3 e AC7. $P = 50$ Psi, vazão de circulação de 50 L/h, $T = 30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Tv (s)	Grau de Concentração (volumétrico)	Rejeição (%)	Fluxo (L/h)
7	1,0	71,0	31,7
	1,5	85,2	26,3
	2,0	89,0	24,9
3	1,0	68,9	33,9
	1,5	79,1	28,9
	2,0	83,7	27,1

Verifica-se, também, na Tab. 1 que a rejeição aumentou com o grau de concentração e que quando este foi igual a dois, obteve-se a maior rejeição de proteínas (89%) para membrana com $t_v = 7$ segundos. Verifica-se também que para o mesmo grau de concentração volumétrico ($GC = 2$), ocorreu um aumento de 25% na rejeição e uma queda de 21% no fluxo de permeado para a membrana AC7 enquanto que para a membrana AC3 observa-se um aumento de 21% na rejeição e uma redução de 20% no fluxo de permeado em relação ao valores obtidos para essas membranas com o grau de concentração igual a 1. Esse resultado demonstra a influência do tempo de evaporação parcial do solvente nas propriedades de transporte da membrana, mostrando um melhor desempenho para a membrana AC7. A análise do grau de concentração foi interessante pois permitiu obter uma fração mais rica em proteínas visando a sua possível aplicação no enriquecimento de alimentos. Entretanto, testes de longa duração deverão ser realizados para se avaliar de uma maneira mais completa o comportamento do fluxo de permeado e o tempo de vida útil da membrana, já que com o aumento da concentração de proteínas na fração retida provavelmente implicará na queda do mesmo e conseqüentemente na necessidade de maiores áreas de permeação tendo como conseqüência o aumento do custo do processo.

4. Conclusões

De acordo com os resultados apresentados anteriormente pode-se concluir que:

- Para a formulação de membranas utilizadas, observou-se que o tempo de evaporação do solvente influencia nas propriedades de transporte da membrana (fluxo de permeado e rejeição).
- O fluxo de permeado utilizando-se a solução de PEG-10.000 foi maior em relação ao soro de queijo. Este fato pode ser atribuído à presença de sais e de gorduras que favoreceu a formação de camada gel.
- Para o grau de concentração volumétrico igual a 2 obteve-se uma rejeição de 89% de proteínas, 25% superior ao valor obtido quando foi utilizado o grau de concentração volumétrico igual a 1.
- As melhores condições operacionais da ultrafiltração do soro de queijo obtidas neste estudo, foram nos ensaios conduzidos à pressão de 50 Psi, com vazão de 50 L/h, empregando-se a membrana de acetato de celulose sintetizada à partir da formulação de 25% de acetato de celulose, 30% de formamida e 45% de acetona

com tempo de evaporação do solvente de 7 segundos.

Referências

Hwang S. e Kammermeyer K. *Membrane in separations*, John Wiley & Sons, New York (1975).

Kesting R.E. *Synthetic polymeric membranes*, Mc Graw Hill Book, New York (1980).

Mears P. *Membrane separation processes*, Elsevier Scientific Publishing Company (1976).

Renner E., Abdel El-Salam M.H. *Application of ultrafiltration in dairy industry*, Barking: Elsevier Science Publishers (1991).

Peres, L. *Estudo da ultrafiltração por membranas minerais de leite coagulado enzimaticamente*, Tese de doutorado, Unicamp (1997).

Agradecimentos

À Cooperativa Agropecuária Ltda. de Uberlândia (CALU) pelo fornecimento do soro de queijo.

À CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.