

OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE CONCENTRADO PROTEICO DE SORO POR ULTRAFILTRAÇÃO E DIAFILTRAÇÃO

PRODUCTION AND PURIFICATION OF WHEY PROTEIN CONCENTRATED BY ULTRAFILTRATION AND DIAFILTRATION

Juliane Mossmann, Gabriela Sara Viganó, Vandré Barbosa Brião*

Universidade de Passo Fundo. Endereço: BR 285, Bairro São José, CEP 99052-900, Passo Fundo, RS, Brasil, Fone: 3316 8269, *Autor correspondente E-mail: vandre@upf.br

RESUMO

A recuperação das proteínas presentes no soro de leite é possível através da ultrafiltração, que associada à etapas de purificação, permite a produção de concentrados com maior teor de pureza. Neste estudo, foram avaliadas pressões de 2 e 4 bar aplicadas à membrana de ultrafiltração (UF) associada à diafiltração (DF), na recuperação das proteínas do soro de leite e a influência no declínio de fluxo ao longo do processo. Após verificação da melhor pressão de trabalho, realizou-se a concentração das proteínas. O estudo alcançou um concentrado proteico da ordem de 82%, através da ultrafiltração seguida de diafiltração. E evidenciou a interferência do aumento da pressão no bloqueio de poros da membrana, comprovado por modelos matemáticos aplicados. Palavras-chave: CPS; ultrafiltração; bloqueio de poros

ABSTRACT

The recovery of proteins present in whey is possible through ultrafiltration, which, combined with purification steps, allows the production of concentrates with higher purity. In this study, pressures of 2 and 4 bar applied to the ultrafiltration membrane (UF) associated with diafiltration (DF), the recovery of whey proteins and the influence of flow decline throughout the process were evaluated. After checking the best working pressure, the protein concentration was performed. The study reached a protein concentrate of the order of 82%, through ultrafiltration followed by diafiltration. And it evidenced the interference of the increase of the pressure in the pore blocking of the membrane, proven by mathematical models applied.

Keywords: WPC, ultrafiltration, pore blocking.

1 INTRODUÇÃO

O soro lácteo representa a porção aquosa que se separa do coágulo durante a fabricação do queijo ou na produção da caseína [1]. Logo, sua composição é 94 a 95% de água, 3,8 a 4,2% de lactose, 0,8 a 1% de proteínas e 0,7 a 0,8% de minerais [2]. As principais frações proteicas encontradas são β -lactoglobulinas e α -lactoalbuminas, quem compõe cerca de 70% do total. Estão presentes também a albumina do soro bovino (BSA), imunoglobulina, glicomacropéptídeos, subfrações como lisozima, lactoferrina e lactoperoxidase [3]. Além das características nutricionais, as proteínas presentes no soro são conhecidas pela sua versatilidade funcional tecnológica na utilização sob a forma de ingredientes em produtos alimentícios [4].

A concentração, ou recuperação das proteínas do soro é realizada através da ultrafiltração por membranas em refinarias de beneficiamento de soro de leite [5, 6, 7, 8]. As membranas de ultrafiltração apresentam características e seletividade que permitem a retenção destes compostos, pois seus poros

possuem diâmetro na faixa entre 5 a 300 nm enquanto o tamanho das proteínas está na faixa entre 2 e 10 nm [9].

Os principais produtos obtidos no processo de beneficiamento de soro de leite incluem: soro de leite em pó desmineralizado, concentrados proteicos (CPS), isolados proteicos (IPS) e permeado em pó [10]. A fração concentrada por ultrafiltração caracteriza-se como CPS (ou WPC, de *Whey Protein Concentrate*, da língua inglesa) quando possui um percentual de proteína entre 34 a 82%. Para ser considerada IPS, a fração proteica deve conter um teor maior que 90% [11, 12].

A concentração de proteínas de soro de leite por ultrafiltração ocorre através da passagem de água, lactose e sais, que escoam por através dos poros da membrana, enquanto que as proteínas ficam retidas na superfície. O fluxo pelo qual o fluido escoar no decorrer do processo, torna-se limitado pela formação de depósitos na interface da membrana [13].

A deposição indesejada de partículas na interface na membrana de maneira irreversível é denominada *fouling*. Quando este fenômeno ocorre, geralmente está associado a fenômenos de adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta [14]. Alguns autores associam este efeito à incrustação formada por agregados de proteínas e fosfatos de cálcio [13]. A formação de agregados proteicos ocorre na etapa de elaboração de queijos devido ao tratamento térmico [15]. Estes compostos possuem grupos sulfidrilas expostos, os quais permitem que outras moléculas de proteínas liguem-se a eles formando uma barreira limitante de fluxo [16]. Torna-se essencial, portanto, conhecer o modo como ocorre a incrustação, bem como modelar esse processo, de modo a se prever o comportamento do fluxo permeado ao longo do tempo.

O mecanismo de incrustação das membranas durante os processos de filtração pode ser explicado por equações matemáticas com significado físico, como o modelo explicado por Ho e Zydney [17]. O modelo propõe que a incrustação inicia com o bloqueio dos poros e termina com a formação de torta e o fluxo é definido a partir da soma do fluxo através dos poros abertos (considerando-se apenas a resistência da membrana) e por poros parcialmente fechados, onde a resistência é dada pela formação da torta [17].

A ultrafiltração por membranas torna o soro de leite coproduto de queijarias, tornando-se uma estratégia rentável [8, 18]. No entanto, a incrustação das membranas é fator indesejável pois diminui a eficiência do processo [13]. Segundo Wang et al. [19], as condições de operação como pressão, concentração e pH, são fundamentalmente importantes para determinar as características do fluxo do permeado.

Este trabalho objetivou avaliar a ultrafiltração e diafiltração para a recuperação e purificação das proteínas do soro de leite em duas pressões de operação, modelando o fluxo permeado e caracterizando o produto obtido.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Matéria-Prima

O soro de leite em pó utilizado foi doado gentilmente pelo Laticínio RELAT (Estação-RS), com teor de proteínas (após reconstituído, em base úmida) de 0,61 %. O soro em pó foi reconstituído por meio da adição de um volume de 50 litros de água aquecida a 45°C, em 3,5 kg de soro em pó, a fim de atingir uma concentração de 7% de sólidos.

2.2 Membrana

A membrana de ultrafiltração utilizada foi de polietersulfona, de configuração espiral, com peso molecular de corte de 10 kDa e área de 5,4 m² (Koch Membrane Systems)

Permeado de uma membrana de osmose inversa foi alimentado ao equipamento para a medida da permeabilidade hidráulica da membrana. Essa foi determinada sendo ajustadas diferentes pressões

mantendo-se com vazão de recirculação de 4.000 L/h. A permeabilidade hidráulica da membrana (L_p) foi calculado conforme a Equação (1), em que ΔP é a pressão aplicada (bar) e J_w o fluxo com água medido.

$$J_w = L_p \Delta P \quad (1)$$

2.3 Ensaios de ultrafiltração e diafiltração

Os experimentos foram realizados em um equipamento piloto de separação por membranas fornecido pela empresa WGM Sistemas (São Paulo – Brasil). O diagrama do equipamento e o procedimento operacional são encontrados em Brião et al. [39].

O soro reconstituído foi alimentado no equipamento e as variáveis de resposta foram o fluxo permeado e a rejeição de proteínas, lactose, cinzas, gordura e sólidos totais. As condições testadas foram 200 kPa (2,0 bar) e 400 kPa (4,0 bar). Os fluxos permeado e retido foram medidos por rotâmetros instalados no equipamento. Partiu-se de um volume de 250 L de soro de leite reconstituído, separando o permeado (contendo lactose e sais) e retornando o retido (contendo as proteínas) ao tanque, reduzindo este volume até 10 L. Com isto obteve-se um fator de concentração de 25 vezes. Para a diafiltração, adicionou-se 50 L de permeado obtido de uma membrana de osmose inversa, e o procedimento repetido mais quatro vezes, totalizando um volume de diafiltração de 250 L. A condutividade do retido foi acompanhada durante o processo de diafiltração para avaliação preliminar da eliminação dos sais.

O coeficiente de colmatação (CC) da membrana foi obtido através da Equação 2 em que J_w representa o fluxo com água obtido na pressão de trabalho, J_f é o fluxo de permeado medido com água após o enxágue da membrana no término do experimento:

$$J_w = 1 - \frac{J_f}{J_w} \quad (2)$$

2.6 Caracterização físico-química

A determinação de pH foi realizada com um pHmetro (Tecnal-Tec2), de acordo com as normas técnicas do Lanara [20] e a condutividade elétrica das amostras, foi realizada em condutivímetro (Tecnal-Tec2). A concentração de proteína no soro, nos permeados, nos retidos, e no concentrado final foi mensurada através do método de Lowry [21]. A concentração de lactose foi obtida através do método do DNS, segundo Miller [22]. A determinação do teor de gordura foi realizada pelo método de Gerber, conforme descrito pelo Instituto Adolfo Lutz [23]. O extrato seco total foi determinado gravimetricamente após secagem em estufa a 105°C [24]. O teor de cinzas foi quantificado de acordo com as Normas Analíticas Do Instituto Adolfo Lutz [23].

2.7 Modelos matemáticos para o mecanismo de fouling

O modelo matemático estudado foi o modelo proposto por Ho e Zydney [17]. As premissas do modelo consideram que a colmatação começa com o bloqueio dos poros, e avança para a formação de torta. Há uma apresentação mais detalhada das premissas no trabalho original de Ho e Zydney [17] e no trabalho de Brião et al. [38].

$$J = J_0 \left[\exp \left(- \frac{\alpha \Delta P C_b}{\mu R_m} t \right) + \frac{R_m}{R_m + R_p} \left(1 - \exp \left(- \frac{\alpha \Delta P C_b}{\mu R_m} t \right) \right) \right] \quad (3)$$

Na Equação 3, J é o fluxo permeado (m s^{-1}) em qualquer tempo t (s), J_0 é o fluxo inicial. ΔP é a pressão (Pa), C_b é a concentração da solução (g L^{-1}), μ a viscosidade do permeado (Pa s), e R_m é a resistência da membrana (m^{-1}). O modelo tem dois parâmetros (α e R_p). α representa o parâmetro de bloqueio dos poros ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) e R_p (m^{-1}) é a resistência de depósito de solutos na torta formada sobre a membrana.

Na proposição do modelo, o mecanismo de bloqueio de poros (α) é dominante no início de modo que a queda de fluxo permeado é controlada pelo primeiro termo da equação 3. Com o passar do tempo, o mecanismo de formação de torta torna-se dominante (R_p) e o segundo termo controla a taxa de filtração.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo foi desenvolvido utilizando o Microsoft Excel 2010. A Equação 3 foi inserida como uma função da planilha e a função Solver ativada para minimizar a soma residual de quadrados entre as previsões numéricas e dados experimentais usando o procedimento de otimização de regressão não linear conforme descrito em Brião et al. [38]. A planilha também faz o ajuste aos modelos clássicos de bloqueio de poros e formação de torta, separadamente.

2.8 Análise dos dados

Os resultados foram submetidos à análise estatística de Variância (ANOVA), seguido pelo teste de comparação de médias de Tukey a 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios de ultrafiltração para determinação da melhor pressão operacional

A permeabilidade hidráulica encontrada pelo coeficiente angular da reta (Figura 1), apresentou resultado de $30,63 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ($0,31 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$). Brião e Tavares [6], encontraram valores de permeabilidade hidráulica de $1,12 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ para uma membrana tubular de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e corte de 80 kDa e $0,37 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ para uma membrana espiral de polietersulfona (PES) com corte de 8 kDa, valor muito próximo da permeabilidade hidráulica obtida neste trabalho.

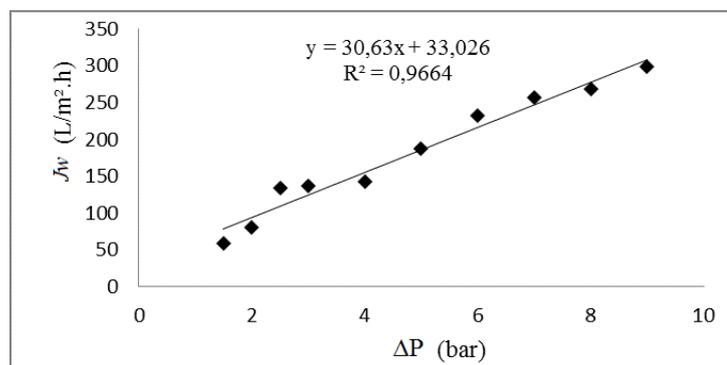


Figura 1: Permeabilidade hidráulica da membrana de UF com corte de 10 kDa

O fluxo do permeado reduziu ao longo do tempo para as duas pressões utilizadas (2 bar e 4 bar), conforme ilustrado na Figura 2.

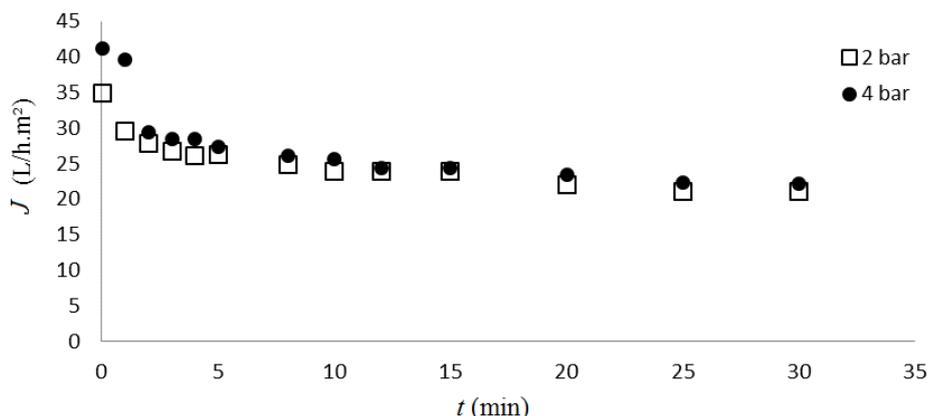


Figura 2: Fluxo permeado ao longo do tempo na ultrafiltração do soro de leite às pressões de 2 e 4 bar

O ensaio realizado com pressão de 4 bar permitiu um maior fluxo inicial. A partir de 5 minutos de processo, o fluxo permeado obtido com ambas pressões permaneceu em patamares muito próximos, estabilizando em torno de $20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para ambas as pressões. A redução do fluxo ocorre devido à formação de depósitos na interface da membrana. A pressão utilizada, resulta em uma maior taxa de transporte, aumento da concentração e difusividade dos solutos no sentido oposto à pressão aplicada [13, 15].

O fluxo permeado do soro menor que o fluxo de água evidencia que o efeito de polarização por concentração é bastante significativo para o soro na concentração inicial e esse efeito tende a se agravar à medida que o soro vai sendo concentrado. Neste caso pode-se afirmar que o aumento do fluxo é limitado pelo aumento da camada polarizada, isto é, o aumento da pressão transmembrana é contra balanceado pelo aumento da resistência total.

O coeficiente de colmatação da membrana foi de $0,59 (\pm 0,02)$ para a pressão de 2 bar, enquanto que para a pressão aplicada de 4 bar o valor foi de $0,70 (\pm 0,04)$. Este resultado evidencia a influência da pressão no processo. A ocorrência da formação de torta tem sido atribuída principalmente às proteínas do soro e à precipitação de fosfato de cálcio na camada gel que se forma em membranas que processam derivados do leite [25, 26, 27].

As Figuras 3 e 4 demonstram que o modelo proposto por Ho e Zydney [17] realiza um bom ajuste aos dados experimentais de declínio de fluxo ao longo ultrafiltração. A concentração de soro de leite operada em 2 bar de pressão aponta que o modelo de formação de torta está mais próximo do ajuste para o modelo de Ho e Zydney, pois os valores de R^2 são mais próximos.

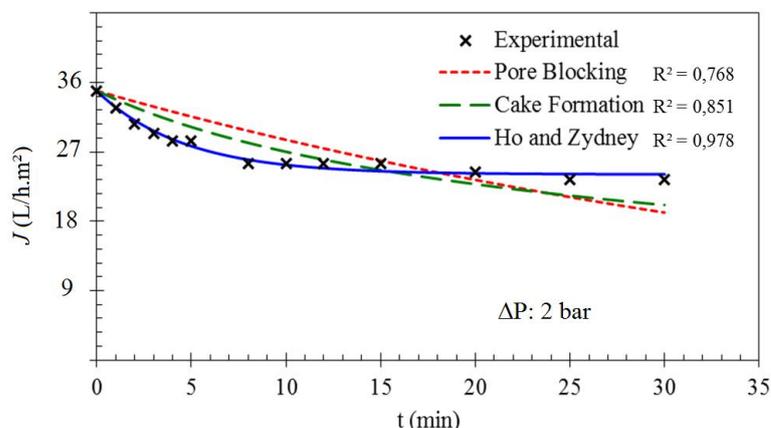


Figura 3: Modelagem do fluxo permeado para ultrafiltração de soro de leite utilizando pressão de 2 bar

A Figura 4 mostra um comportamento semelhante à Figura 3. O modelo de Ho e Zydney obteve um melhor ajuste dos dados, mostrando que o declínio de fluxo inicia pelo bloqueio de poros e à medida que a torta se forma na superfície da membrana, esse mecanismo torna-se dominante para representar os dados.

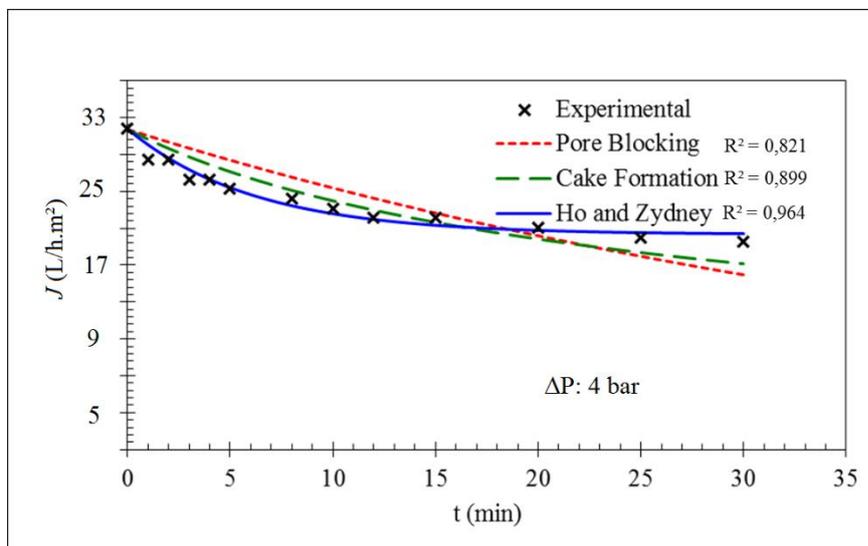


Figura 4: Modelagem do fluxo permeado para ultrafiltração de soro de leite utilizando pressão de 4 bar

A caracterização do soro de leite a média das concentrações nos permeados e retidos, bem como o fluxo permeado e a rejeição dos parâmetros analisados nas duas pressões testadas estão apresentados na Tabela 1. Observa-se que o retido ainda contém lactose e cinzas, motivo pelo qual a diafiltração é inserida no processo para complementar a purificação das proteínas.

Tabela 1: Caracterização do soro na alimentação, permeado e retido obtidos à pressão de 2 bar

	Proteína (g/100 g)	Lactose (g/100 g)	Cinzas (g/100 g)	Gordura (g/100 g)
Soro	0,61±0,03	5,58 ± 0,53	0,44 ± 0,15	0,26 ± 0,03
Retido	0,54	5,14	0,46	0,20
Permeado	0,01	3,87	0,36	ND

ND: não detectado pelo método analítico

* Índices iguais na mesma coluna representam valores estatisticamente iguais com significância de 5%

A caracterização do soro de leite reconstituído demonstra que o constituinte em maior proporção é a lactose, sendo que o soro possuía 0,61g/100g de proteínas, as quais buscava-se reter. Observa-se que o somatório dos constituintes iguala 6,89 g/100g, valor próximo ao valor da diluição do soro em pó realizada (7 g/100mL).

A composição de soro doce de queijo apresentada por Musale e Kulkarni [28] é 0,7% de proteínas, 0,2% de gordura, 4,77% de lactose e 0,6% de cinzas com pH entre 5,9 e 7,5. Cada processo para produção de queijo possui características específicas, e gera soro com características diferentes, mas o resultado demonstrado na Tabela 1 mostra uma composição típica para soro de leite doce.

A Tabela 2 apresenta a comparação das variáveis de resposta (rejeição dos parâmetros e fluxo permeado) frente à variação da pressão.

A variável primária de resposta é a rejeição de proteínas pela membrana. Observa-se que o aumento de pressão não elevou a rejeição deste parâmetro, o que indica que ambas as pressões podem ser utilizadas obtendo resultados iguais. Outra variável de igual importância é o fluxo permeado. A Tabela 2 mostra de forma numérica o que foi visualizado na Figura 2, pois após 30 min de filtração, ambas as pressões apresentaram valores estatisticamente iguais de fluxo (cerca de $21 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Quanto aos demais constituintes, desejava-se selecionar a condição de pressão que apresentasse a menor rejeição, e as duas pressões testadas demonstraram as mesmas rejeições para esses compostos.

Tabela 2: Média do fluxo permeado e das rejeições de proteína, lactose, cinzas e gordura pela membrana durante a UF de soro de leite

Pressão (bar)	Fluxo permeado ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Proteína (%)	Lactose (%)	Cinzas (%)	Gordura (%)
2	$21,08 \pm 4,2^{(a)}$	97,18 ^(a)	11,26 ^(a)	25,63 ^(a)	100,0 ^(a)
4	$22,15 \pm 1,8^{(a)}$	98,66 ^(a)	15,21 ^(a)	27,25 ^(a)	100,0 ^(a)

* Índices iguais representam valores estatisticamente iguais com significância de 5%

A rejeição de proteínas pela membrana de ultrafiltração ficou na ordem de 98% e de lactose oscilou entre 11% a 15%. Observou-se ainda que a membrana possui alta rejeição à gordura presente no soro de leite. Isto leva ao fato de que o concentrado proteico de soro (CPS) deve ser produzido com soro desnatado, ou caso contrário, o CPS apresentará também gordura em concentrações altas, o que se considera indesejável para o produto.

Embora os sais possuam tamanho menor que o tamanho dos poros das membranas de UF, a ultrafiltração de soro de leite apresentou rejeição de cinzas na ordem de 25%. O fato ocorre devido ao cálcio e fósforo participarem de forma ativa na colmatação da membrana, estando estruturados junto às proteínas e auxiliando na adsorção destas à membrana, ocasionando a colmatação. Além disso, há a precipitação de fosfato de cálcio na superfície da membrana, ocasionando a rejeição destes sais. Considerando este fator, o soro utilizado para a concentração deve ser previamente desmineralizado através de nanofiltração, proporcionando um produto final com baixo teor de cinzas.

A Tabela 2 mostra que ambas as pressões produzem resultados iguais estatisticamente em termos de fluxo e rejeição dos compostos estudados. Contudo, tendo em vista o fato de que a pressão de 4 bar colmatou a membrana com maior intensidade, e considerando trabalhos anteriores [7, 29], selecionou-se a pressão de 2 bar para efetuar a concentração do soro de leite para a obtenção do CPS.

3.2 Obtenção e caracterização do Concentrado Proteico de Soro

A Figura 5 mostra que o fluxo inicial ($16 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) durante o processo de concentração das proteínas do soro foi menor que o fluxo inicial nos experimentos para identificação da melhor pressão de trabalho ($35 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), e esse comportamento se prolongou durante o processo de concentração. A queda inicial mais acentuada ocorreu devido à formação da camada de polarização por concentração e ao *fouling* e o decaimento final se deve ao aumento da camada de torta e de concentração e consequentes mudanças nas propriedades de transporte e nas propriedades da solução. Vale ressaltar que a redução de fluxo permeado é um dos fatores limitantes do processo, do ponto de vista técnico e econômico.

Chollangi e Hossain [30] realizaram experimentos com soluções de lactose com e sem proteína e observaram que com o aumento da pressão transmembrana o fluxo permeado aumentou para ambas as soluções. Entretanto, para a solução sem proteína, o fluxo foi maior do que a solução com proteína em todas as pressões. A presença da proteína aumenta o potencial para *fouling* e em consequência diminui o fluxo permeado.

Na Figura 5 também destaca-se que durante o tempo decorrido até 250 min foi realizado o processo de concentração das proteínas. Após, foi iniciada a diafiltração (5 ciclos de 50 litros),

adicionando-se permeado de uma membrana de osmose inversa para a lavagem do concentrado, reduzindo-se o teor de lactose e sais no CPS. Por esse motivo observam-se oscilações no fluxo permeado, pois ocorriam no momento em que se adicionava o líquido de diafiltração, de modo que elevava-se o volume no tanque, e em contra-partida, reduzia-se o efeito de polarização de concentração.

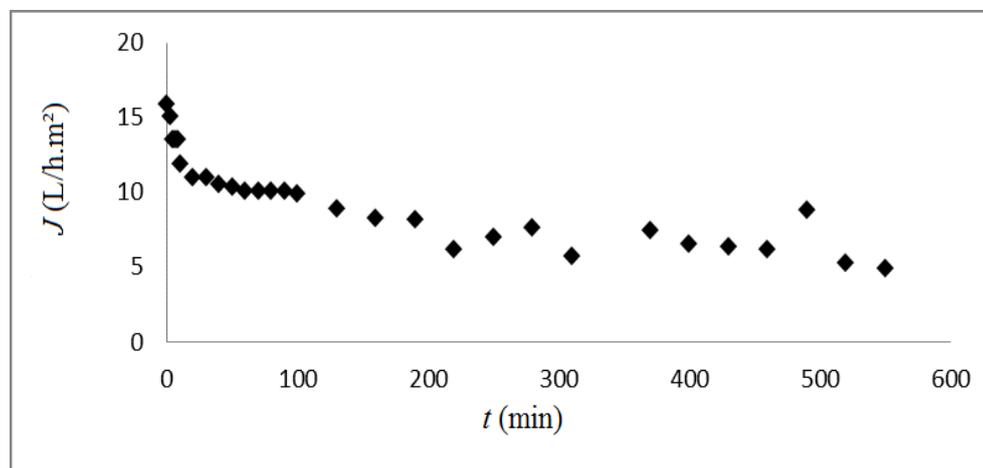


Figura 5: Fluxo permeado durante a obtenção do CPS por ultrafiltração seguida de diafiltração

A Tabela 3 apresenta a caracterização da alimentação do soro no processo (FC = 0), do CPS após a UF (FC = 25) e do CPS final (após a diafiltração).

Tabela 3: Concentrações de proteína, lactose, gordura e cinzas do soro e do CPS ao longo das etapas de UF e DF para a purificação das proteínas do soro

Fator de concentração (FC) dos retidos	Proteína (g/100 g)	Lactose (g/100 g)	Gordura (g/100 g)	Cinzas (g/100 g)
FC 0 (alimentação)	1,03 ± 0,009 ^c	6,21 ± 0,03 ^b	0,035 ± 0,02 ^c	0,37 ± 0,03 ^b
FC 25 (após a UF)	7,51 ± 0,09 ^b	12,60 ± 0,42 ^a	1,1 ± 0,00 ^b	0,86 ± 0,29 ^a
CPS Final (após DF)	7,88 ± 0,13 ^a	2,16 ± 0,03 ^c	1,8 ± 0,00 ^a	0,32 ± 0,003 ^b

* Índices iguais em uma mesma coluna representam valores estatisticamente iguais com significância de 5%.

Valduga et. al. [30] e Rodrigues et al. [31] analisaram a gordura presente no soro de leite e encontraram valores entre 1,8% e 2,0%, respectivamente. Nas análises do soro utilizado para a determinação da pressão operacional no presente trabalho, foi verificado um teor de gordura de 0,2%, conforme observado também por Musale e Kulkarni [28]. A diferenciação da composição físico-química entre os soros pode ser explicada pelas variações na composição da matéria-prima (leite) e no processamento dos diferentes tipos de queijos [30]. O resultado obtido na análise da gordura presente no soro de alimentação do sistema é inferior aos citados anteriormente. Isso se deve ao fato de que o soro utilizado na alimentação era desnatado.

Todos os constituintes, exceto proteína e gordura, diminuíram consideravelmente após a realização da diafiltração. O aumento de gordura, mesmo após a DF, é explicado pela total rejeição da membrana de ultrafiltração frente a este composto, como pode ser visualizado na Tabela 2. No entanto, o CPS final não apresentou valores elevados de gordura em função do baixo percentual deste na alimentação. A redução da lactose após a DF foi considerável, resultando em um produto com maior teor de proteínas em base seca e menor teor de sais e lactose.

A ultrafiltração de soro de leite apresentou rejeição de cinzas na ordem de 25%. O soro utilizado foi um produto parcialmente desmineralizado, partindo de uma concentração de 0,37% de cinzas, a qual

duplicou ao atingir o fator de concentração 25. Após o processo de DF o teor de cinzas foi reduzido até um valor estatisticamente igual ao inicial, fornecendo um produto final com baixo teor de cinzas.

Os resultados encontrados estão de acordo com os presentes na literatura: Zydney [32], Chollangi e Hossain[33], Butylina et al. [34], Rektor e Vatai [35], Baldasso e Barros [7], que realizaram trabalhos mostrando que os componentes de baixa massa molar (sais e lactose) permeiam preferencialmente as membranas de UF, as quais retêm as moléculas de proteína.

A Figura 6 mostra o aumento da concentração de proteínas ao longo da UF e DF do soro. Partiu de um valor de 13% de proteínas (em base seca) no soro, e após o processo de concentração por ultrafiltração atingiu-se o valor de 59% (fator de concentração 25). Contudo, a lavagem do CPS durante o processo de diafiltração (representada pelo fator de concentração 40) levou ao aumento deste valor para 82%. Esta concentração identifica o produto obtido como Concentrado Proteico de Soro (CPS).

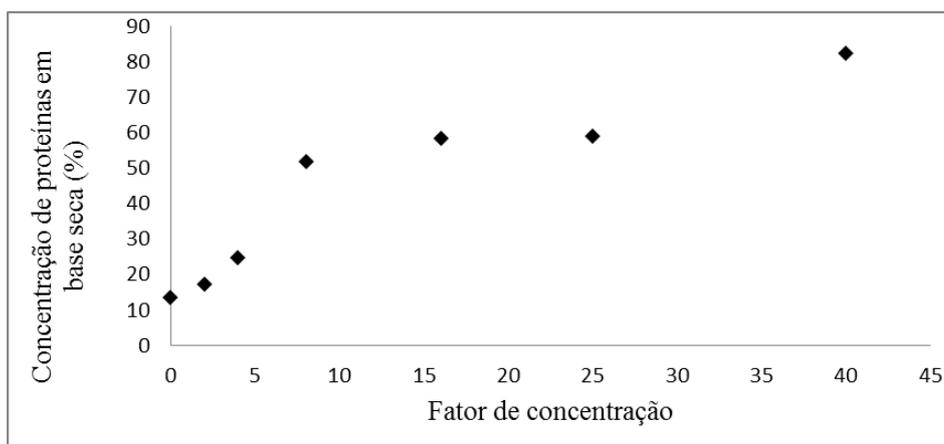


Figura 6: Concentração de proteínas (em base seca) no CPS durante a ultrafiltração

Pagno et al.[2] produziram um concentrado proteico de soro utilizando a UF seguida de DF utilizando vários volumes de água de DF. O CPS produzido pelos autores utilizando a metade de volume de água de DF em relação ao volume de soro, continha 56% de proteína, valor inferior ao CPS obtido neste trabalho. Os autores também testaram um volume de água de DF igual ao volume de soro e obtiveram um CPS com 80% de proteína. Este resultado é muito próximo ao encontrado neste trabalho, no qual também foi utilizado o mesmo volume de soro para a DF.

Borges et al. [36] ultrafiltraram soro de leite até um fator de concentração igual a 12, e associando 15 vezes o volume de soro para a DF, produziram CPS com concentração de proteína superior a 80%. No presente trabalho foi utilizado um fator de concentração igual a 25, e com apenas um volume de soro para DF obteve-se uma concentração de proteínas de 82%. Ao confrontar estes dois estudos, pode-se afirmar que é possível atingir um CPS da mesma ordem, fazendo uso de fatores de concentração menores e associando maiores volumes de diafiltração, o que resulta em um CPS ainda mais purificado.

A condutividade elétrica do CPS ao longo do processo de DF é apresentada na Figura 7. Observa-se que a lavagem do CPS reduz a condutividade elétrica do mesmo, devido ao arraste dos sais pelo permeado, purificando o produto. A condutividade elétrica do CPS antes da DF era de $1720 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, e ao final de um ciclo de DF (240 L de DF permeados), a condutividade elétrica do CPS era apenas 27% do valor inicial ($480 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

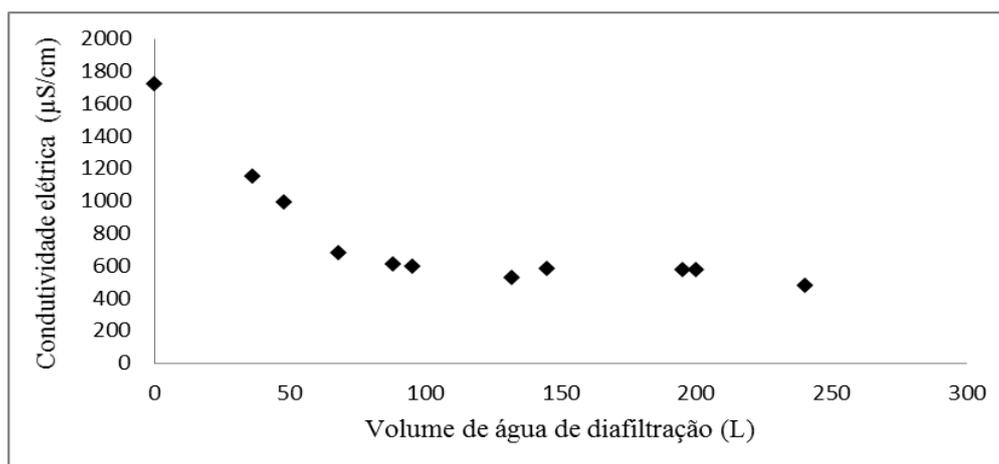


Figura 7: Condutividade elétrica do CPS ao longo do processo de diafiltração

No decorrer de toda a execução do processo, através da maior separação de lactose e sais minerais, constatou-se que a DF foi essencial para que se atingisse os 80% de proteínas em base seca encontrados. Segundo Ebersold e Zydney [37], a DF é empregada para separações de proteína, gerando alto grau de purificação e ao mesmo tempo bons fatores de rendimento, promovendo a produção de um concentrado mais puro.

4 CONCLUSÃO

As duas pressões testadas demonstraram o mesmo efeito na rejeição e concentração de proteínas do soro de leite. Porém, a pressão de 4 bar colmatou a membrana com maior intensidade.

O modelo matemático de Ho e Zydney para a avaliação da incrustação da membrana e declínio de fluxo comprovou que o aumento da pressão ocasiona maior colmatação e não promove maiores fluxos permeados.

A ultrafiltração seguida de um ciclo de diafiltração possibilitou a obtenção de um concentrado proteico de soro (CPS) com 82% de proteínas, demonstrando a viabilidade do uso da tecnologia de ultrafiltração na obtenção de concentrados proteicos de soro.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LUCK, P.B.; VARDHANABHUTI, B.; YONG, Y.H.; LAUNDON, T.; BARBANO, D.M.; FOEGEDING, E.A. Comparison of functional properties of 34% and 80% whey protein and milk serum protein concentrates. *Journal of Dairy Science*, v. 96, p. 5522–553, 2013.
- [2] PAGNO, C. H.; BALDASSO, C.; TESSARO, I. C.; FLORES, S. H.; JONG, E. V. Obtenção de concentrados proteicos de soro de leite e caracterização de suas propriedades funcionais tecnológicas. *Alim. Nutr., Araraquara*, v. 20, n. 2, p. 231-239, 2009.
- [3] HARAGUCHI, F.K.; ABREU, W.C.; HEBERTH, P. Whey protein: composition, nutritional properties, applications in sports and benefits for human health. *Rev. Nutr., Campinas*, v. 19, p. 79-488, 2006.

- [4] ALVES, M.P.; MOREIRA R.O.; RODRIGUES, P. H. J.; MARTINS, M. C. F.; PERRONE, I. T.; CARVALHO, A. F. Soro de leite: tecnologias para processamento de coprodutos. *Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes*, v.69, p. 212-226, 2014.
- [5] ATRA, R.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E.; BALINT, A. Investigation of ultra and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering*, v. 67, n. 3, p. 325-332, 2005.
- [6] BRIÃO, V.B.; TAVARES, C.R.G. Ultrafiltração como processo de tratamento para o reuso de efluentes de laticínios. *Nota Técnica. Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.12, p. 134-138, 2007.
- [7] BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. *Desalination*, v. 278, n. 1-3, p. 381-386, 2011.
- [8] SMITHERS, G.W. Whey-ing up the options e Yesterday, today and tomorrow. *International Dairy Journal*, v. 48, p. 2-14, 2015.
- [9] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- [10] CORREIA, L.FLM., MAUBOIS, J.L., CARVALHO, A.F. Aplicações de tecnologias de membranas em laticínios. *Revista Indústria de Laticínios*, v.15, p.74-78, 2011.
- [11] SIKAND, V.; TONG, P. S.; ROY, S.; RODRIGUES-SAONA, L. E.; MURRAY, Solubility of commercial milk protein concentrates and milk protein isolates. *Journal of Dairy Science*, n. 94 , v. 12 , p. 6194 – 6202, 2011.
- [12] JERVIS, S.; CAMPBELL, R.; WOJCIECHOWSKI, K.L.; FOEGEDING, E.A.; DRAKE, M.A.; BARBANO, D.M. Effect of bleaching whey on sensory and functional properties of 80% whey protein concentrate. *Journal of Dairy Science*, v. 95, p. 2848-2862, jun., 2012.
- [13] STEINHAEUER, T.; MARX, M; BOGENDÖRFER, K.; KULOZIK, U. Membrane fouling during ultra-and microfiltration of whey and whey proteins at diferente environmental conditions: The role of aggregated whey proteins as fouling initiators. *Journal of Membrane Science*, v. 489, p. 20-27, 2015.
- [14] MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2. ed. USA: Kluwer Academic Pub, 1996
- [15] MOUROUZIS, M.S.A.; KARABELAS, A.J. Whey protein fouling of microfiltration ceramic membranes—Pressure effects. *Journal of Membrane Science*, v. 282, p. 124-132, 2006.
- [16] KELLY, S.T; ZYDNEY, A.L. Mechanisms for BSA fouling during microfiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 107, p. 115-127, 1995.

- [17] HO, C.C; ZYDNEY, A.L. A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 232, p. 389–399, 2000.
- [18] WENTEN, I.G. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. *Desalination*, v. 391, p. 112-125, 2016.
- [19] WANG, Z.; YAO, J.; ZHOU, C.; CHU, J. The influence of various operating conditions on the permeation flux during dead-end microfiltration. *Desalination*, v. 212, p. 209-218, 2006.
- [20] BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. *Lanara - Métodos Analíticos Oficial para controle de Produtos de Origem Animal e seus Ingredientes. Métodos Físicos e Químicos*, Brasília, v. 2, p. 3-6, 1981.
- [21] LÖWRY, O.H.; ROSEBROUGH, M.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the foline reagent. *J. Biol. Chem.*, 193: 265, 1951.
- [22] MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.*, v. 31, p. 426-428, 1959.
- [23] INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4 ed. p.840-841. São Paulo, 2008.
- [24] AOAC. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALITICAL CHEMISTS. *Official methods of analysis*. 15 ed, Method 947.05, Virginia, 1990.
- [25] BOER, R.; HIDDINK, J. Membrane process in the dairy industry. *Desalination*, v.35, p.169-192, 1990.
- [26] BOXTEL, A. J. B; OTTEN, Z.E.H.; LINDEN, H.J.L.J. Evaluation of process models for fouling control of reverse osmosis of cheese whey. *Journal of Membrane Science*, v.54, p.89-111, 1991.
- [27] RAO, H. G. R. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk. *Desalination*, v. 144 p. 319-324, 2002.
- [28] MUSALE, D. A.; KULKARNI, S. S. Effect of Whey Composition on Ultrafiltration Performance. *J. Agric. Food Chem.* v. 46, p. 4717-4722, 1998.
- [29] BOSCHI, J. R. Concentração e purificação das proteínas de queijo por ultrafiltração. *Dissertação (Mestrado em pesquisa e desenvolvimento de processos)*, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [30] VALDUGA, E.; PAVIANI, L. C.; MAZUR S.P.; FINZER, J. R. D. Aplicação do soro de leite em pó na panificação. *Alim. Nutr.*, v.17, p. 393-400, 2006.
- [31] RODRIGUES, A. P.; FONTANA, C. V.; PADILHA, E.; SILVESTRIN, M.; AUGUSTO, M.M.M. Elaboração de sorvete sabor chocolate com teor de gordura reduzido utilizando soro de leite em pó. *Vetor*, v.16, p.55-62, 2006.

- [32] ZYDNEY, A. Protein Separations Using Membrane Filtration: New Opportunities for Whey Fractionation. *International Dairy Journal*, v. 8, p. 243-250, 1998.
- [33] CHOLLANGI, A.; HOSSAIN, M. Separation of proteins and lactose from dairy wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, 2006.
- [34] BUTYLINA, S.; LUQUE, S.; NYSTROMA, M. Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, v.280, p. 418-426, 2006.
- [35] REKTOR, A.; VATAI, G. Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination*, v.162, p.279-286, 2004.
- [36] BORGES, P. F. Z.; SGARBIERI, V.C.; DIAS, N. F.G. P.; JACOBUCCI, H. B.; PACHECO, M. T. B.; BALDINI, V. L. S. Produção piloto de concentrados de proteínas de leite bovino: composição e valor nutritivo. *Brazilian Journal of Food Technology*. p.1-8, 2001.
- [37] EBERSOLD, M. F.; ZYDNEY, A. L. The effect of membrane properties on the separation of protein charge variants using ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, v.243 p.379-388, 2004.
- [38] BRIÃO, V. B.; SBEGHEN, A. L., COLLA, L. M.; CASTOLDI, V.; SEGUENKA, B.; SCHIMIDT, G. O.; COSTA, J. A. V. Is downstream ultrafiltration enough for production of food-grade phycocyanin from *Arthrospira platensis*? *Journal of Applied Phycology*, v.32(2), p.1129-1140, 2020.
- [39] BRIÃO, V. B.; SALLA, A. C. V; MIORANDO, T.; HEMKEMEIER, M.; FAVARETTO, D. P. C. Water recovery from dairy rinse water by reverse osmosis: Giving value to water and milk solids. *Resources, Conservation & Recycling*, v. 140, p. 313-323, 2019.