

MODELAGEM DE UM PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E FRACIONAMENTO DOS COMPONENTES DO SORO DO LEITE ATRAVÉS DE TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

G. L. de JESUS¹, D. TOSS², C. BALDASSO², I. C. TESSARO¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

²Universidade de Caxias do Sul, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia

E-mail para contato: gljesus@enq.ufrgs.br

RESUMO – Os processos de separação por membranas têm demonstrado grande importância nos últimos anos em uma gama de aplicações. Neste mesmo âmbito e considerando o alto volume de soro de leite gerado na produção de queijo, além de seu elevado potencial poluidor, a busca por técnicas adequadas de fracionamento, modificação e preservação das proteínas do soro tem se intensificado. Foi verificado que a utilização de membranas de eletrodialise e osmose inversa, no tratamento de efluentes gerados na produção de queijos se apresentam como métodos atraentes e econômicos. O objetivo do trabalho é comparar modelos matemáticos dos processos de concentração e purificação do soro de leite com dados experimentais. Alvitrou-se um modelo matemático para o processo de purificação da lactose por eletrodialise e para o processo de recuperação da água por osmose inversa. Os modelos mostraram-se adequados ao início do processo e no decorrer houve discrepâncias, por não considerarem o fenômeno de *fouling*.

1. INTRODUÇÃO

Soro de leite é o líquido remanescente após a recuperação do queijo, contém cerca de 55% dos sólidos existentes no leite integral original, incluindo proteínas de soro de leite (20% das proteínas totais) e a maior parte da lactose, minerais e vitaminas solúveis em água. Representa cerca de 80 a 90% do volume de leite utilizado na fabricação de queijo. Possui uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO) entre 30.000 e 60.000 mg de O₂/L e, em média, cada tonelada de soro não tratado despejado por dia equivale à poluição diária de cerca de 470 pessoas (Atra, 2005). Segundo Santos *et al.* (2008), no Brasil a produção de bebida láctea é uma das principais opções de aproveitamento do soro de leite. O notável aumento no consumo de bebidas fermentadas verificado nos últimos anos em nosso país acarreta uma utilização racional de soro de queijo na elaboração desses produtos, aproveitando-se, assim, esse subproduto de grande valor nutricional. Concentrados de proteína de soro são geralmente usados como ingredientes em numerosos alimentos, devido à sua funcionalidade tecnológica e alto valor nutritivo (Pintado *et al.*, 2001).

Porém o grande volume de soro de leite gerado na produção de queijo brasileira ainda gera

impactos ambientais. Na grande maioria das vezes, este soro é descartado como efluente, que quando não tratado ocasiona danos severos. Porém, com técnicas adequadas de fracionamento, de modificação e de preservação das proteínas do soro, este resíduo pode ser utilizado para elevar o valor nutricional de alimentos. Desta forma, consegue-se agregar valor ao subproduto da produção de queijo, e conseqüentemente, diminuir a poluição gerada por este setor.

Dentre as operações unitárias para o fracionamento do soro de leite, destacam-se a osmose inversa e a eletrodialise. A osmose inversa é o processo mais preciso de separação líquido/líquido com membranas. A água é, em princípio, o único material que passa através da membrana; essencialmente todos os sólidos dissolvidos e suspensos são rejeitados (Wagner, 2001). A eletrodialise é uma técnica eletroquímica que utiliza membranas de troca iônica para remoção de íons pela aplicação de um campo elétrico. Dois principais fenômenos limitantes de fluxo permeado são encontrados nos PSM: a polarização por concentração e o *fouling*. São caracterizados por uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, normalmente acompanhados por um decréscimo na rejeição do soluto (Habert *et al.*, 2006). O *fouling* é caracterizado por um declínio de fluxo permeado, devido à adsorção de espécies/solutos na superfície da membrana, promovida pelas interações entre o soluto e a membrana e/ou agregação destas nos poros, provocando um bloqueio parcial ou mesmo total dos mesmos (Baker, 2004). Em membranas de eletrodialise, também pode ocorrer *scaling*, o *fouling* mineral, que é a formação de um precipitado cristalino de sal inorgânico usualmente do lado da membrana aniônica onde a concentração de cátions é alta devido à polarização por concentração. A polarização por concentração descreve o conjunto de fenômenos que ocorrem quando uma corrente elétrica passa através de uma interface a uma densidade de corrente maior do que aquela que a interface pode prontamente transmitir.

Estes fatores limitantes dos PSM, vem sendo estudados experimentalmente e através de modelagem computacional, com o objetivo de otimizar o processo. Pyung-Kyu *et al.* (2012), para a modelagem do efeito do *fouling* na dessalinização da água do mar através de osmose inversa, utilizaram no modelo um único parâmetro que considera o efeito do *fouling* na membrana para ajustar os resultados da simulação de dados experimentais. O modelo foi simulado repetidas vezes, até se estabelecer um valor do parâmetro com erro mínimo. Os resultados sugerem que o ajuste de parâmetros é uma estratégia eficaz para estimar o efeito do *fouling*. Esfahani *et al.* (2013) determinaram o intervalo de limpeza de membranas de osmose inversa utilizadas no processo de dessalinização da água do mar através do estudo da ocorrência de *fouling*. Também compararam um modelo matemático que considera a ocorrência do fenômeno com outro que não considera. Devido à complexidade do modelo e presença de muitos componentes e parâmetros, foi realizada análise de sensibilidade para determinação dos parâmetros-chave relacionados ao *fouling*. Desta forma, foi possível analisar o mecanismo de *fouling* e determinar os intervalos ideais de limpeza da membrana. Qureshi *et al.* (2013) propuseram um modelo matemático para prever a diminuição de fluxo de permeado, ocasionado pela ocorrência do fenômeno de *fouling*, em um sistema de osmose inversa. Foram atribuídas duas constantes relacionadas ao *fouling* e os resultados indicaram que o modelo pode prever com precisão o comportamento do fenômeno.

Neste contexto, a busca por tecnologias de reaproveitamento do soro de leite tem sido foco de uma gama de estudos. A viabilidade de alguns processos tem posto em cheque grande parte destes

estudos, porém a utilização dos PSM tem se mostrado promissor. Com a utilização de modelos matemáticos, é possível a visualização de alternativas de otimização, simulação e estimação de parâmetros do processo.

2. METODOLOGIA

Buscou-se na literatura modelos que descrevem o processo de purificação da lactose através de eletrodialise e o processo de recuperação da água através de osmose inversa. Os modelos foram validados utilizando dados obtidos experimentalmente.

2.1 Purificação da lactose por eletrodialise

Os experimentos de separação por eletrodialise foram realizados num equipamento composto por células de acrílico com três compartimentos. O compartimento intermediário é separado do anódico por uma membrana aniônica com área de 16 cm² de estireno-DVB, grupo funcional amina quaternária, e do compartimento catódico por uma membrana catiônica estireno-DVB, grupo funcional ácido sulfônico, com mesma área, ambas da *DowexTM MarathonTM*. O cátodo utilizado foi confeccionado em aço inoxidável 316 e o ânodo em titânio. Os dados coletados foram concentração do soro como função do tempo.

Para o processo de eletrodialise o modelo foi baseado ao proposto por Sadrzadeh et al. (2007). O modelo é descrito pela Equação 1. Um elemento diferencial de um compartimento diluído é representado na Figura 1.

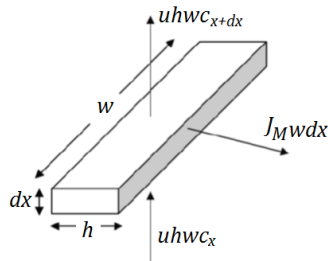


Figura 1 – Elemento diferencial de um compartimento diluído.

$$\frac{uh^2FN}{\delta\alpha_{md}u^{1/3}EC(12,64 - 8,92C^{0,5} + 8,21C)}dC = dx \quad (1)$$

onde u é a velocidade do fluxo (m/s), h é a espessura do compartimento diluído (m), J_M é o fluxo molar através do compartimento diluído, F é a constante de Faraday (C/kmol), N é o número de pares de células (discutido na sequência), α_{md} é uma constante (m^{2/3}/s^{2/3}), E é o potencial elétrico (V) e C é a concentração dos íons (kmol/m).

Por substituição de $1/\delta\alpha_{md} = \beta_{md}$, $u_{md} = Q/A_m$ e $N = 1$; e utilizando as condições de contorno em $x = 0$; $C = C_0$, a integral pode ser calculada numericamente ou analiticamente,

conforme Equação 2 e 3.

$$\frac{\beta_{md} Q^{2/3} h^2 F N}{E A_m^{2/3}} f(C_0, C) = \int_0^l dx \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração do retido (kmol/m^3).

$$f(C_0, C) = \int_0^l \frac{1}{C(12,64 - 8,92C^{0,5} + 8,21C)} dC \quad (3)$$

A solução final para o parâmetro de modelo (β_{md}) é mostrado na Equação 4:

$$\beta_{md} = \frac{E A_m^{2/3} l}{Q^{2/3} h^2 F} f(C_0, C) \quad (4)$$

onde A_m é área da membrana (m^2) e Q é uma constante.

2.2 Recuperação da água por osmose inversa

Os experimentos de separação por osmose inversa foram realizados num equipamento composto por um banho termostático de 20 L, um tanque de alimentação de mesmo volume, uma bomba de deslocamento positivo de vazão máxima de 8 L/s, um pré-filtro de polipropileno com abertura de 1 μm , dois manômetros para tomadas de queda de pressão e um módulo de membrana espiral. A membrana de osmose inversa foi a BW30-2514 (*Filmtec*) com área de permeação de 0,7 m^2 . Os dados coletados foram a concentração do permeado em função do tempo de separação.

Para a recuperação da água por osmose inversa utilizou-se o modelo proposto por Sundaramoorthy *et al.* (2011). As equações da concentração do permeado, C_p , avaliadas em $x = 0$ e $x = L$ são apresentadas nas Equações 5 e 6:

$$C_p(x) = \frac{C_i}{\left[1 + \frac{J_{v(0)}/B_s}{e^{J_{v(0)}/k_i}} \right]} \quad (5)$$

$$C_p(L) = \frac{C_0}{\left[1 + \frac{J_{v(L)}/B_s}{e^{J_{v(L)}/k_o}} \right]} \quad (6)$$

onde C_i é a concentração do soluto na alimentação (kmol/m^3), J_v é o fluxo de solvente (m/s), B_s é um

parâmetro do modelo cujo valor é $8,468 \times 10^{-8}$, k_i e k_o são os coeficientes de transferência de massa no canal de entrada de alimentação e de saída, respectivamente. Também foi avaliado o coeficiente de retenção da membrana, descrita pela Equação 7.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_i} \quad (7)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo aplicado ao processo de purificação da lactose por eletrodialise faz, apenas, uma relação baseada nas diferenças de concentração entre a corrente diluída e a corrente concentrada, sendo esta diferença de concentração a força motriz avaliada. Fenômenos de polarização por concentração e *fouling* são desconsiderados. A concentração de alimentação no modelo proposto se mantém constante durante todo o processo, o que difere do presente trabalho. Desta forma, foram desconsideradas as alterações na força motriz ocasionadas pela diferença de concentração entre a solução de alimentação e a solução diluída. Sendo assim, foi alvitado um ajuste para o modelo, a partir dos dados experimentais.

Para o ajuste, avaliou-se a tendência entre a diferença de concentração de alimentação com tempo, considerando-se assim a força motriz provocada pela diferença de concentração. Dessa forma obtém-se uma nova equação diferencial, onde o parâmetro β_m deixa de ser constante e passa a variar com o tempo, assim o modelo passa a ter o formato da Equação 8.

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{EA_m^{2/3} C(t) (12,64 - 8,92C(t)^{0,5} + 8,21C(t))}{-0,0116e^{-0,007t} Q^{2/3} h^2 FN} \quad (8)$$

A resolução da Equação 8 é mostrada na Figura 2. Observa-se que o modelo apresenta um leve ajuste apenas ao início do processo, pois não leva em conta a diminuição da eficiência da membrana ocasionada pelo *fouling*, considerando apenas a redução da força motriz decorrente da diferença de concentração. Essa divergência é presenciada a partir do ponto de intersecção entre os dados experimentais e os teóricos, onde os dados experimentais seguem uma tendência distinta do modelo. Embora o modelo considere uma diminuição da força motriz decorrente da diminuição da concentração, os dados experimentais mostram que, na prática isso não ocorre, devido ao *fouling* (Ayala-Bribiesca, et al., 2006).

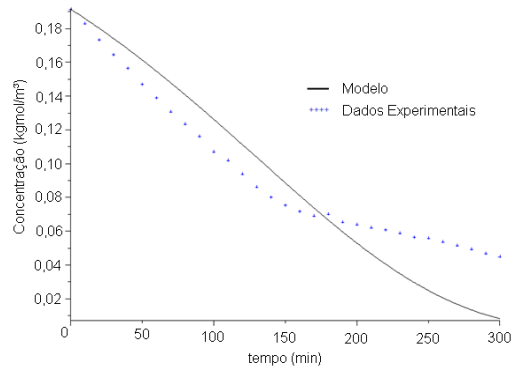


Figura 2 – Comparação entre os dados experimentais e o modelo proposto.

Para o processo de recuperação da água por osmose inversa, o modelo proposto apresentou algumas divergências em relação aos dados obtidos experimentalmente. Este modelo foi operado com concentração de alimentação constante, desconsiderando desta forma, alterações na força motriz ocasionadas pela diferença de concentração entre a solução de alimentação e a solução diluída, além de desconsiderar o fenômeno de incrustações (*fouling* ou *scaling*). No sistema experimental, a queda de pressão dentro do canal de alimentação foi desconsiderada.

Para a estimativa dos valores de C_p através do modelo, foi assumido um valor de concentração de permeado em função da concentração de alimentação. Para esta estimativa, considera-se um valor arbitrário para o coeficiente de retenção (R). Em decorrência do processo experimental não possuir uma concentração de alimentação constante, e apresentar uma redução em seu coeficiente de retenção no decorrer da trajetória (em função da ocorrência do fenômeno de incrustações), foi, então, avaliado o comportamento da retenção experimental no decorrer do tempo, obtendo-se a tendência apresentada pela Equação 9.

$$R(t) = 0,9957e^{-4.10^{-5}t} \quad (9)$$

Esta regressão apresentou uma correlação igual a 0,9898. Os valores de C_p foram calculados através do modelo e comparados com os valores de C_p assumidos, sendo considerado válido na convergência dos mesmos. A comparação dos valores de C_p obtidos experimentalmente e estimados pelo modelo são apresentados na Figura 3. A Figura 4 mostra o comportamento do coeficiente de retenção com o tempo. Observa-se, em ambas as Figuras, que o modelo permite prever os dados experimentais, porém até o momento onde se inicia o fenômeno de incrustações. No entanto, o modelo não descreve o comportamento deste fenômeno, evidenciado através da divergência do modelo em relação aos dados experimentais (Figuras 3 e 4) após aproximadamente 1h 10min do início do processo.

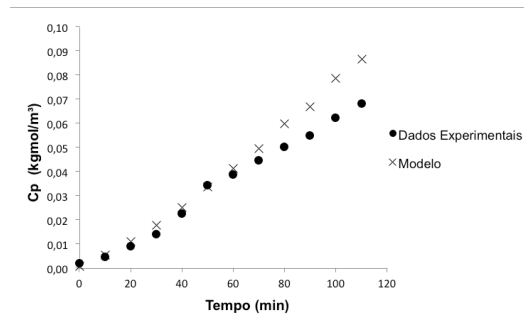


Figura 3 – Comparação dos valores de C_p experimentais e calculados através do modelo proposto.

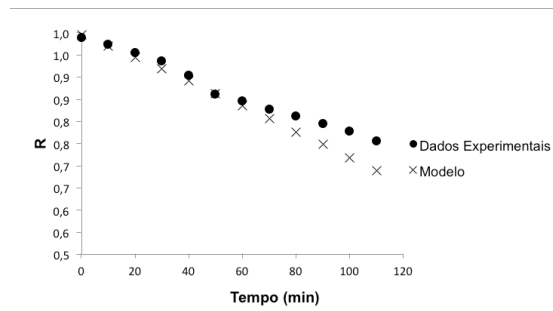


Figura 4 – Comparação do coeficiente de retenção (R) experimental e calculado.

A dificuldade de se estabelecer um modelo matemático que corresponda exatamente ao fenômeno de *fouling*, em situações experimentais e reais, deve-se às propriedades das variáveis envolvidas no processo de ocorrência do fenômeno, a composição do mesmo e a qualidade do modelo proposto. Muitas vezes, a reprodutibilidade de ajuste de curva é afetada por variações na alimentação e ao longo da trajetória, que não podem ser atribuídas às qualidades mensuráveis. Isso resulta em uma maior variação do modelo em relação aos dados reais. Para reverter esta condição, são estipulados parâmetros, que permitem avaliar a influência ocasionada por variações de comportamento do *fouling* ao longo da trajetória e a análise detalhada da resistência à permeação. Hoek (2008), para a modelagem dos efeitos do *fouling* em processos de osmose inversa, verificou que o modelo proposto prediz razoavelmente os dados obtidos experimentalmente, mas inicialmente subestima a queda de pressão hidráulica. Utilizando a correlação empírica de Schock e Miquel (1987), que considera a utilização de parâmetros, foi possível considerar esta queda de pressão e o modelo pode então, descrever o fenômeno de *fouling*. Sadrzadeh et al. (2009) estabeleceram parâmetros de ajuste dos modelos para processos de eletrodialise, considerando desta forma a ocorrência do fenômeno de *fouling*.

4. CONCLUSÃO

A modelagem de processos permite um entendimento mais ativo do comportamento de um sistema. Desta forma, é possível prever o comportamento de algumas variáveis e estabelecer parâmetros de processo. No entanto, para processos que envolvem separação por membranas, o

desenvolvimento do modelo é dificultado pela ocorrência do fenômeno de incrustações, pondo em prova sua fidedignidade. O fenômeno de *fouling* ocorre em praticamente todos os PSM e em decorrência das propriedades das variáveis intrínsecas deste fenômeno, a modelagem torna-se dificultosa. Com o ajuste dos modelos de purificação da lactose por eletrodialise e de recuperação da água por osmose inversa, pode-se prever o aparecimento do *fouling* e a partir de que ponto este fenômeno interfere a trajetória dos sistemas, porém não foi possível descrever o comportamento do mesmo no decorrer dos processos.

5. REFERÊNCIAS

- ATRA, R. et al. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *J. Food Eng.*, v. 67, p. 325-332, 2005.
- AYALA-BRIBIESCA, E. et al. Effect of concentrate solution pH and mineral composition of a whey protein diluate solution on membrane fouling formation during conventional electro dialysis. *J. Membr. Sci.*, v. 280, p. 790-801, 2006.
- BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- ESFAHANI, I. J. et al. Proposed new fouling monitoring indices for seawater reverse osmosis to determine the membrane cleaning interval. *J. Membr. Sci.*, v. 442, p. 83-96, 2013.
- HABERT, A. C. et al. *Processos de Separação com membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HOEK, E. M. V. et al. Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *J. Membr. Sci.*, v. 314, p. 33-49, 2008.
- PINTADO, M. E. et al. Review: technology, chemistry and microbiology of whey cheeses. *Food Sci. Technol. Internat.*, v. 7, p. 105-116, 2001.
- PYUNG-KYU, P. et al. Full-scale simulation of seawater reverse osmosis desalination processes for boron removal: Effect of membrane fouling. *Water Res.*, v. 46, p. 3796-3804, 2012.
- QURESHI, B. A. et al. Desing and performance evaluation of reverse osmosis desalination systems: An emphasis on fouling modeling. *Appl. Therm. Eng.*, v. 60, p. 208-217, 2013.
- SADRZADEH, M. et al. Mathematical modeling of desalination by electro dialysis. *Desalination*, v. 206, p. 538-546, 2007.
- SADRZADEH, M. et al. Neural network modeling of Pb^{2+} removal from wastewater using electro dialysis. *Chem. Eng. Process.*, v. 48, p. 1371-1381, 2009.
- SANTOS, C.T. et al. Influência da concentração de soro na aceitação sensorial de bebida láctea fermentada com polpa de manga. *Alim. e Nut.*, v.19, n.1, p. 55-60, 2008.
- SUNDARAMOORTHY, S. et al. Reprint of: "An analytical model for spiral wound reverse osmosis membrane modules: Part II – Experimental validation". *Desalination*, v. 280, p. 432-439, 2011.
- WAGNER, J. *Membrane filtration handbook practical tips and hints*, Osmonics: Minnetonka, 2001.