



DESMINERALIZAÇÃO DO SORO DE LEITE ATRAVÉS DA ELETRODIÁLISE

Camila Baldasso¹, Isabel Cristina Tessaro¹, Gabriel Schmitt Ruver¹

¹ Laboratório de Separação por Membranas - LASEM
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: cbaldasso@gmail.com; isabel@enq.ufrgs.br

Resumo: O soro de leite, produzido indiretamente pela indústria de laticínios durante a fabricação de queijos e caseína, pode conferir como matéria-prima novas potencialidades à tecnologia alimentar devido às propriedades funcionais e nutricionais dos seus componentes. A tecnologia de separação por membranas, como a eletrodiálise (ED), vem sendo empregada para obter permeados do soro de leite desmineralizado, pois este processo permite a obtenção de uma corrente rica em lactose. Dentro deste contexto, os objetivos deste trabalho são separar os diversos componentes do soro lácteo de forma a realçar as suas propriedades nutritivas e funcionais. No atual trabalho são apresentados testes preliminares realizados para a desmineralização do permeado do soro do leite através da eletrodiálise, testando diferentes soluções de eletrodos, e variando a condutividade elétrica destas soluções. As soluções de eletrodos com condutividade elétrica de 12 e 18 mS.cm⁻¹ preparadas com K₂SO₄ apresentaram resultados satisfatórios, com redução da condutividade elétrica superior a 90 %.

Palavras-chave: soro de leite; lactose; eletrodiálise, desmineralização.

1 Introdução

O soro lácteo é a porção aquosa do leite que se separa do coágulo durante a fabricação convencional de queijos ou da caseína. É um subproduto de importância relevante na indústria de laticínios, tendo em vista o volume produzido e sua composição nutricional; 10 litros de leite produzem cerca de 1 quilograma de queijo e 9 litros de soro; neste volume encontra-se cerca da metade dos sólidos do leite, sobretudo lactose, proteínas solúveis e sais minerais.

Estima-se que a produção mundial de soro seja de 180 a 190 milhões de toneladas por ano. Apenas metade deste total é processada em produtos alimentícios retornando à alimentação animal ou humana, ou ainda para a produção de medicamentos e outros produtos. A outra metade é descartada como efluente em sistemas hídricos ou como adubo diretamente no solo. Quando incorporado às águas residuais dos laticínios, sem tratamento, o soro constitui a principal fonte poluidora do meio ambiente gerada por esse setor; a carga poluente, representada pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pode chegar a 60.000 mg.O₂.L⁻¹; valor cerca de 100 vezes maior que o de um esgoto doméstico (Richards, 2002).

Por outro lado, existe um grande potencial de crescimento para os produtos do soro no nosso país. A expressiva produção brasileira de queijo gera grande quantidade dessa matéria-prima, porém a maioria do soro

gerado é indevidamente descartada. Pequena parte do soro é empregada na fabricação de ricota e na produção de bebidas lácteas, outro pequeno percentual é seco por algumas indústrias, mas o mais comum ainda é a utilização do soro na alimentação de animais ou seu lançamento em rios, após tratamento (Porto *et al.*, 2005; Neves, 2001).

O fracionamento do soro em lactose e proteínas representa um expediente que permite a utilização dos constituintes de maior importância comercial presentes neste subproduto. O desenvolvimento de técnicas de fracionamento, de modificação e de preservação das proteínas do soro pode contribuir para a recuperação desse valioso nutriente, assim como melhorar a expressão de suas propriedades funcionais.

Entretanto, a manufatura de concentrados de proteínas do leite não pode resolver o problema da utilização do soro porque o permeado ainda contém uma grande quantidade de lactose e de sais, caracterizando uma DBO elevada, assim, um tratamento adicional ou o reuso do permeado é necessário.

Os minerais do leite podem ser usados para fortificação de alimentos e bebidas com cálcio. A lactose por ser fonte de material energético pode ser utilizada para diversos processos biotecnológicos e como componente utilizado na indústria alimentícia; é um componente essencial na produção de produtos de leite fermentado, afeta a textura de certos produtos concentrados e congelados; é altamente envolvida em mudanças de cor e sabor induzidas pelo calor em produtos de leite aquecidos. A lactose ainda pode ser

utilizada para fins farmacêuticos, pois confere compressibilidade, fluidez e dureza na confecção de comprimidos, revestimento de pílulas e na produção de cosméticos (Fox e McSweeney, 1998; Giroto e Pawlowsky, 2001).

As tecnologias de processamento de soro têm crescido exponencialmente nos últimos anos devido ao desenvolvimento dos processos de separação com membranas e dos métodos de troca iônica, bem como a um melhor entendimento do valor nutritivo do soro como matéria-prima (Huffman, 1996).

Entre os PSM mais utilizados destacam-se: a micro, a ultra e a nanofiltração, a osmose inversa e a eletrodialise (ED).

A ED é um processo de separação por membranas no qual íons são transportados através de membranas íon-seletivas por influência de um campo elétrico. Os íons migram em direção aos eletrodos quando um campo elétrico é aplicado por meio de uma corrente contínua. Os ânions migram pela membrana aniônica em direção ao ânodo e os cátions migram para o cátodo pelas membranas catiônicas. Durante o processo de migração, os ânions são barrados pelas membranas catiônicas e os cátions pelas membranas aniônicas, formando-se duas soluções, uma concentrada e outra diluída em íons (Rautenbach e Albrecht, 1989).

Na solução cátions e ânions transportam a corrente elétrica, porém, nas membranas, somente um íon pode transportar a corrente, o cátion ou ânion, dependendo do tipo de membrana. A velocidade de transporte de íons no interior da membrana é duas vezes maior que o transporte na solução. Esta diferença na velocidade de transporte pode ocasionar polarização por concentração na interface membrana-solução.

A polarização 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. Se uma corrente elétrica excessivamente alta for aplicada, a concentração de íons na camada estagnada próxima a membrana cai a zero. Da mesma forma, do outro lado da membrana vai ocorrer um acúmulo de íons, já que estes chegarão a uma taxa maior do que conseguem difundir para o seio da solução. Quando essa situação é atingida o processo passa a ser limitado pela difusão dos íons até a membrana através da camada estagnada. O valor de corrente em que esse fenômeno ocorre é denominado de corrente limite. Ou seja, corrente limite é o primeiro valor de corrente no qual o processo passa a ser limitado pela difusão. Para o fenômeno de polarização ser evitado deve-se determinar a corrente limite (Mulder, 1996).

Na indústria de alimentos, a ED é largamente empregada por possibilitar a separação dos eletrólitos de vinhos (Heimoff, 1996), a neutralização ácida de sucos de frutas (Calle *et al.*, 2002) e a desmineralização do soro do leite (Porter, 1990).

Segundo Strathmann (2001), na indústria de laticínios, a ED pode ser largamente empregada por possibilitar a separação de eletrólitos em processos como a desmineralização do soro do leite. Greiter *et al.* (2004) compararam o desempenho de uma unidade de ED com uma de troca iônica na desmineralização do soro e relataram o melhor desempenho da primeira técnica em

relação à separação de íons e o menor consumo de energia no processo.

Dentro deste contexto o objetivo geral deste trabalho é separar os diversos componentes do soro lácteo de forma a realçar as suas propriedades nutritivas e funcionais. Para alcançar este objetivo, serão testados diferentes processos de separação com membranas que poderão ser utilizados isoladamente ou de modo combinado. O objetivo específico desta etapa é estudar a desmineralização do permeado do soro de leite através da eletrodialise.

2. Materiais e Métodos

Nesta seção são apresentados os materiais utilizados na realização dos experimentos, os métodos analíticos para análise das amostras e a metodologia experimental para a realização dos experimentos de desmineralização do soro lácteo.

2.1 Materiais

2.1.1 Solução teste

Neste trabalho, fez-se uso de soluções de soro de queijo reconstituído. O soro de leite utilizado neste trabalho foi doado pela Eleva Alimentos (Teutônia, RS), proveniente da fabricação do queijo Mussarela. Para a realização dos experimentos, o soro foi reconstituído dissolvendo-se manualmente o soro em pó em água destilada em pH neutro e à temperatura de 50°C, mantendo o teor de sólidos em torno de 6 %, para simular o soro *in natura*. As concentrações médias iniciais e o percentual em base seca de lactose, proteína e sais foram iguais a 42 g.L⁻¹ (72,4 %); 9 g.L⁻¹ (15,6 %) e 7 g.L⁻¹ (12 %) respectivamente; a quantidade de gordura foi considerada desprezível. O soro reconstituído foi ultrafiltrado em membrana polimérica de massa molar de corte (MMC) de 10 kDa da Koch Membrane Systems até um fator de concentração volumétrico de 6 e a seguir foram realizadas duas diafiltrações com 5 L de água, seguidas de duas diafiltrações com 2,5 L de água, para realizar a purificação protéica. O concentrado protéico purificado continha em média 37,5 g.L⁻¹ (71 %, base seca) de proteína, 15 g.L⁻¹ (29 %, base seca) de lactose e não apresentava presença detectável de sais, enquanto o permeado deste processo não continha proteína, mas continha 42 g.L⁻¹ (84 %, base seca) de lactose e 8 g.L⁻¹ (16 %) de sais, condutividade elétrica de 6 mS.cm⁻¹ e pH em torno de 6. Os experimentos de desmineralização foram realizados com o permeado, contendo lactose e sais.

2.1.2 Soluções de eletrodos

Para realização dos testes de desmineralização foram testados nos eletrodos, quatro tipos de soluções salinas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Sais utilizados no compartimento dos eletrodos nos experimentos de desmineralização do soro de queijo.

Sal	Pureza	Fabricante	Preço (R\$/kg)
K ₂ SO ₄	P.A	Reagentes Analíticos Dinâmica	38
KCl	P.A	Cromoline Química Fina Ltda	38
NaCl	P.A	Reagentes Analíticos Dinâmica	8,3
CaCl ₂	P.A	Reagentes Analíticos Dinâmica	26

2.1.3 Equipamento de eletrodialise

A Figura 1 mostra uma fotografia da unidade de bancada da eletrodialise.

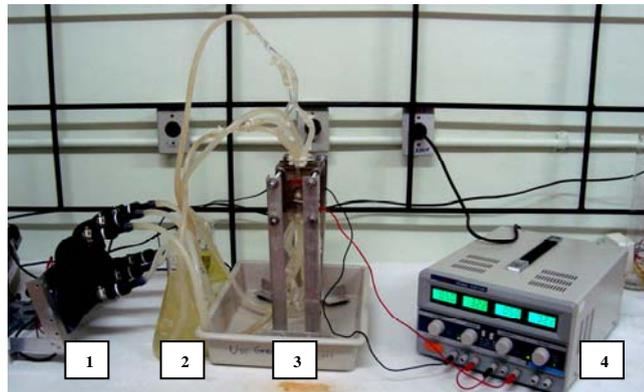


Figura 1. Fotografia da unidade de bancada de eletrodialise.

Legenda: (1) bombas; (2) soluções de alimentação e de eletrodos; (3) célula de eletrodialise de três compartimentos; (4) fonte de corrente contínua.

A unidade de bancada de eletrodialise, como pode ser observada na Figura 1, é composta dos seguintes equipamentos:

- sistema de bombeamento para eletrodialise (1) - com três bombas integradas (confeccionada pelo Laboratório de separação por membranas - LASEM);
- célula de eletrodialise de três compartimentos (3) - confeccionada em acrílico (confeccionada pelo LASEM);
- fonte de corrente contínua (4) - Icel Manaus PS-6000, 0-30 V; 0-6 A.

2.1.4 Células de eletrodialise utilizadas

Para realização dos experimentos de eletrodialise foram confeccionadas, em acrílico, células com três compartimentos. O compartimento intermediário era separado do anódico por uma membrana aniônica, e do compartimento catódico por uma membrana catiônica. Nessa célula, os eletrodos eram de titânio (ânodo) e de aço inox (cátodo), ambos com 16 cm².

2.1.5 Membranas utilizadas

Neste trabalho foram utilizadas membranas com 16 cm² de área em contato com as soluções de alimentação e com as soluções de eletrodos.

2.2 Metodologia

A primeira etapa deste trabalho foi a aquisição de alguns equipamentos, como a fonte de corrente contínua, o projeto dos módulos, a escolha e a montagem dos eletrodos e a montagem do aparato de eletrodialise.

Alguns testes preliminares foram necessários antes dos testes de desmineralização propriamente ditos. O primeiro procedimento a ser realizado, foi a determinação da corrente limite do sistema com todos os sais em estudo, de acordo com o método de Cowan e Brown (1959). A voltagem foi aumentada, ponto a ponto, em incrementos pequenos o suficiente, de modo que valores quase-estacionários de corrente e potencial fossem obtidos. O valor de corrente limite corresponde ao ponto de mudança da inclinação da curva, são nestes valores de potencial e corrente que se deve trabalhar para evitar os

fenômenos de polarização por concentração que prejudicam a eficiência do processo.

O permeado obtido como descrito no item 2.1.1 foi tratado com sistemas de membranas (eletrodialise) para obter uma fração rica em lactose, livre de sais. Foram realizados testes de desmineralização de 300 minutos, coletando amostras iniciais e finais da solução de eletrodos e da solução de alimentação.

A solução de permeado foi tratada com diferentes soluções de eletrodos: KCl, K₂SO₄, NaCl e CaCl₂, todas com condutividade elétrica inicial de 6 mS.cm⁻¹. Após avaliar a solução de eletrodos com melhor desempenho, esta foi testada variando-se a condutividade elétrica: 3, 6, 12, 18 mS.cm⁻¹.

Nas células com três compartimentos, a vazão da solução de alimentação e da solução de eletrodos, no modo batelada, foi de 14 mL.s⁻¹. Em cada ensaio foram tratados 0,7 L de permeado do soro. No compartimento catódico e anódico circulavam 2,5 L das soluções salinas.

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e, no mínimo, em duplicata.

2.3 Métodos analíticos

Foram monitorados o pH e a condutividade elétrica das soluções de eletrodos e de alimentação a cada 10 minutos.

As análises de pH foram realizadas com o pHmetro Denver Instrument UB-10, *ultra basic electrode* 300729-1. A condutividade elétrica foi mensurada com condutivímetro Digimed - DM31, eletrodo DMC-010M.

O processo de desmineralização foi acompanhado medindo-se a condutividade elétrica da solução de permeado de soro e o teor de remoção de sais foi calculado conforme sugerido por Casademont *et al.* (2009):

$$DR = \frac{(X_i - X_f)}{X_i} * 100 \quad (1)$$

onde DR é razão de desmineralização expressa em porcentagem, X_i e X_f são, respectivamente, a condutividade elétrica inicial e final do permeado de soro, expresso em mS.cm⁻¹.

3. Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho.

A Figura 2 mostra a curva de densidade de corrente em função da voltagem aplicada para as quatro soluções salinas testadas, todas elas com condutividade elétrica inicial de 6 mS.cm⁻¹, para avaliar se a corrente limite havia sido atingida.

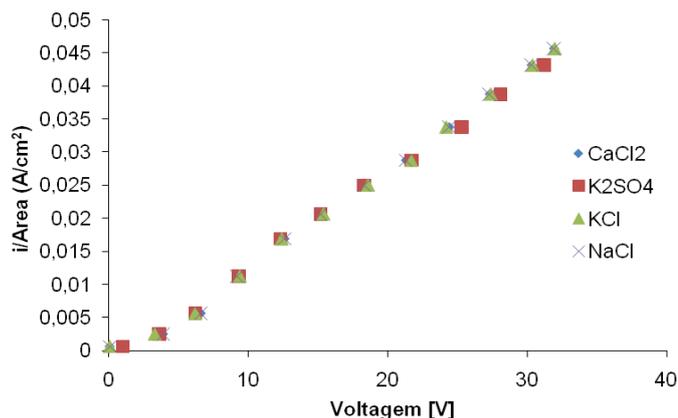


Figura 2. Curva de corrente limite – densidade de corrente elétrica (corrente/área – $A \cdot cm^{-2}$) em função da voltagem, para as soluções de eletrodos com condutividade elétrica de $6 mS \cdot cm^{-1}$ (cloreto de cálcio – $CaCl_2$, sulfato de potássio – K_2SO_4 , cloreto de potássio – KCl , cloreto de sódio – $NaCl$).

Como se pode observar na Figura 2, os sais apresentaram comportamentos semelhantes e as curvas não apresentaram mudança de inclinação, indicando que a corrente limite não foi atingida. Devido a este fator, decidiu-se trabalhar com a maior corrente inicial atingida a $32,2 V$ que foi em torno de $0,8 A$.

A Figura 3 mostra os gráficos de condutividade elétrica em função do tempo de experimento para as quatro soluções salinas testadas. Calculando-se a porcentagem de desmineralização através da Equação (1), chega-se a resultados de remoção de sais de 88% para as soluções de KCl e $CaCl_2$, de 86% para K_2SO_4 , e de 80% para a solução de $NaCl$.

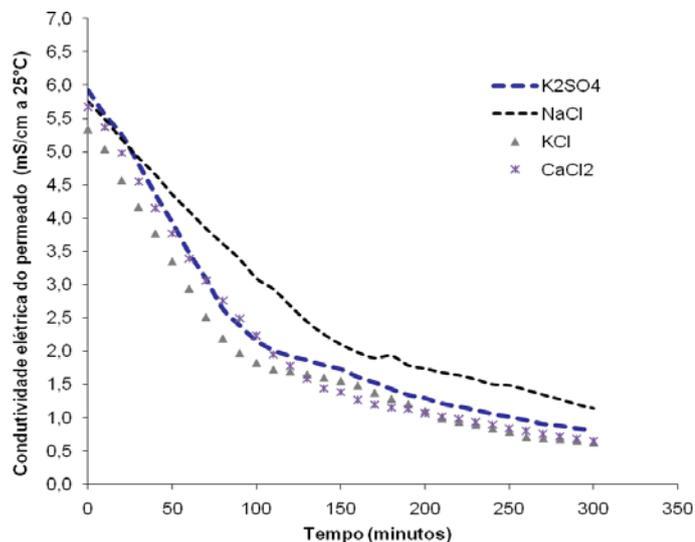


Figura 3. Gráfico de condutividade elétrica da solução de permeado ($mS \cdot cm^{-1}$ a $25^\circ C$) em função do tempo (min) variando as soluções de eletrodos com condutividade elétrica inicial de $6 mS \cdot cm^{-1}$ (cloreto de cálcio – $CaCl_2$, sulfato de potássio – K_2SO_4 , cloreto de potássio – KCl , cloreto de sódio – $NaCl$).

Apesar de apresentarem os melhores desempenhos em relação à desmineralização, as soluções de KCl e $CaCl_2$ ao final do experimento apresentavam-se com coloração amarronzada e turva. Além do mais, os eletrodos e as membranas ficavam com camadas de precipitado em suas superfícies o que dificultava a

limpeza ao final do experimento. A solução de $NaCl$, apesar de ser o sal com menor custo, como mostra a Tabela 1, além de apresentar os fenômenos citados anteriormente, ainda promoveu a corrosão do eletrodo de aço inoxidável, impossibilitando a sua utilização para testes posteriores. A partir destes resultados, concluiu-se que a solução de K_2SO_4 é a melhor opção para prosseguir com os testes de desmineralização, porque apresentou desempenho na remoção de sais comparável aos das soluções com melhor eficiência neste quesito e foi aquela que apresentou as melhores perspectivas para ser tratada posteriormente.

A Figura 4 mostra a curva de densidade de corrente em função da voltagem aplicada para as soluções de K_2SO_4 , com quatro condutividades elétricas iniciais distintas: 3 ; 6 ; 12 ; $18 mS \cdot cm^{-1}$; estes testes tem como objetivo a avaliação da corrente limite.

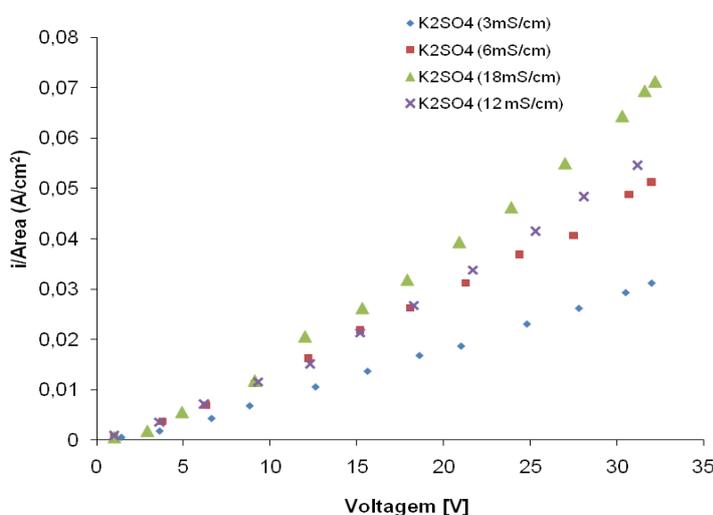


Figura 4. Curva de corrente limite – densidade de corrente elétrica (corrente/área – $A \cdot cm^{-2}$) em função da voltagem, para as soluções de eletrodos de $-K_2SO_4$ com condutividade elétrica de 3 ; 6 ; 12 ; $18 mS \cdot cm^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 4, para nenhuma das soluções testadas atingiu-se a condição de corrente limite. Devido a este fator, decidiu-se trabalhar com a maior corrente inicial, atingida a $32,2 V$, que variou de $0,5 A$ para a solução com menor condutividade elétrica até $1,2 A$ para a solução com maior condutividade elétrica.

A Figura 5 apresenta as curvas de variação de condutividade elétrica em função do tempo de experimento para as soluções de sulfato de potássio com diferentes condutividades elétricas.

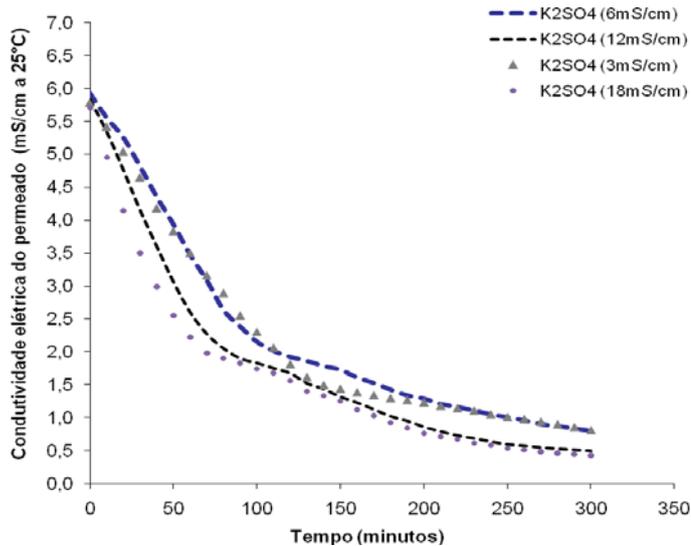


Figura 5. Gráfico de condutividade elétrica da solução de permeado ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25°C) em função do tempo (min) com solução de eletrodos de K_2SO_4 , com as seguintes condutividades elétricas: 3; 6; 12; 18 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Pode-se observar na Figura 5 que as soluções de K_2SO_4 que apresentaram os melhores resultados na diminuição da condutividade elétrica da solução de permeado foram as com condutividade elétrica de 12 e 18 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, apresentando remoção de sais de 91 e 92 %, respectivamente. As soluções com 3 e 6 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ apresentaram resultados também satisfatórios, mas com desempenho inferior aos citados anteriormente, ambas com remoção de 86 % de sais.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos as seguintes conclusões parciais podem ser consideradas:

- a densidade de corrente limite não foi atingida em nenhum dos experimentos realizados;
- a solução salina que apresentou melhor eficiência em termos gerais na desmineralização do permeado foi a de sulfato de potássio, apesar de não ser aquela que promoveu a maior redução de condutividade elétrica;
- as soluções de eletrodos, preparadas com sulfato de potássio com condutividade elétrica de 12 e 18 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, apresentaram redução de condutividade elétrica superior a 90 %.

5. Próximas etapas

Na continuidade do trabalho as seguintes etapas deverão ser realizadas:

- análises - lactose, proteína, ST, caracterização da solução salina;
- testes com célula de 5 compartimentos (aumentando número de módulos);
- testes com soro reconstituído (sem ser o permeado);
- testes com soro *in natura*;
- testes de desmineralização do permeado: NF;
- tratamento da solução enriquecida com sais por OI ;

- finalizar otimização do processo UF/DF;
- modelagem do processo de desmineralização;
- testes de fracionamento protéico;
- projeto de indústria com reaproveitamento das correntes de permeado e de concentrado e viabilidade econômica deste.

6. Referências

- CALLE, E.V., RUALES, J., DORNIER, M., SANDEAUX, R., POURCELLY, G.; *Deacidification of the clarified passion fruit juice*. International Congress on Membranes and Membrane Processes. Desalination. v.6, n.149, p. 357-361, 2002.
- CASADEMONT C. *et al.*, *Electrodialysis of model salt solution containing whey proteins: Enhancement by pulsed electric field and modified cell configuration* Journal of Membrane Science, n. 328, pag. 238–245, 2009.
- COWAN, D.A., BROWN, J.H., *Effect of Turbulence on limiting current in electrodialysis cells*, Ind. Eng. Chem. V. 51, n. 1445, 1959.
- FOX, P.F. & MCSWEENEY, P.L.H. *Dairy Chemistry and Biochemistry*, First Edition, London: Thomson Science, 378 p. 1998.
- GIROTO, J.M. & PAWLOWSKY, U. *O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento*. Brasil Alimentos, n.10, p. 43-46, 2001.
- GREITER, M.; NOVALIN, S.; WENDLAND, M.; KULBE, K. D.; FISCHER, J. *Electrodialysis versus ion exchange: comparison of the cumulative energy demand by means of two applications*. Journal of Membrane Science, v. 233, p.11-19, 2004.
- HEIMOFF, S. *Electrodialysis remove crystals*. Wine Business Monthly, 1996. Disponível em:<http://www.winebusiness.com/Archives/Monthly/1996/9696/bm059621.htm>, acesso em maio de 2009.
- HUFFMAN, L.M. *Processing whey protein for use as a food ingredient*. Food Technology, Feb, 1996.
- MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2ndEd. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 564 p., 1996.
- NEVES, B.S. *Aproveitamento de subprodutos da indústria de laticínios*. In: Embrapa Gado De Leite. Sustentabilidade da pecuária de leite no Brasil: qualidade e segurança alimentar, p.97-108, 2001.
- PORTER, M.C. *Handbook of industrial membrane technology*. Noyes Publications, New Jersey, 1990.
- PORTO, L.M.; SANTOS, R.C.; MIRANDA, T.L.S. *Determinação das melhores condições operacionais no processo de produção de ricota*. Boletim CEPPA, v. 23, n.1, p.173-182, 2005.
- RAUTENBACH, R. & ALBRECHT, R. *Membrane Processes*. John Wiley & Sons, New York, USA, 459 p, 1989.
- RICHARDS, N.S.P.S. *Soro Lácteo – Perspectivas Industriais e Proteção ao Meio Ambiente*. Food Ingredients, n. 17, p. 20-27, 2002.

STRATHMANN, H. *Electrodialysis*. In: Winston Ho, W.S.; Sirkar, K.K. Membrane Handbook. Academic Publishers, London, p. 219-255, 2001.