

ASPECTOS RELACIONADOS À HIGIENIZAÇÃO EM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS NA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

Cleaning and hygienic aspects related to membranes processes in the dairy industry

Adbeel Santos Lima¹

Luiz Carlos Gonçalves Costa Júnior²

Maximiliano Soares Pinto³

RESUMO

A utilização da tecnologia de separação por membranas pelas indústrias de laticínios vem crescendo vertiginosamente nos últimos anos. O principal fator limitante para sua aplicação está relacionado com a formação de deposições denominadas incrustações. Assim, o objetivo deste trabalho é apresentar os aspectos mais importantes relativos ao mecanismo de formação dessas deposições bem como de suas principais implicações para o dimensionamento de sistemas de limpeza e sanificação para plantas que processam leite e seus derivados.

Termos para indexação: separação por membranas; higienização; laticínios, "fouling".

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de membranas é um método de separação viável que trabalha em níveis iônicos e moleculares, sendo sua aplicação adaptada à indústria de laticínios desde o início da década de 1970 (TETRA PAK, 1995). Seu uso tem expandido rapidamente no processamento do leite e de seus derivados, sobretudo nos últimos anos, principalmente por permitir o fracionamento e concentração de seus componentes sem mudança de fase, e ao mesmo tempo, mantendo as propriedades químicas e físicas desejáveis dos produtos e compostos obtidos (D'SOUZA & MAWSON, 2005). Essas características, para muitas aplicações, fornecem uma solução muito mais econômica que métodos convencionais, tais como filtração a vácuo ou filtro prensa (GEAFILTRATION, 2008), além de provocar menores alterações nos constituintes do leite se comparada à tecnologia de concentração por evaporação, a exemplo das soroproteínas lácteas. (WALTRA *et al.* 2004).

Na indústria de laticínios, as principais tecnologias de membranas utilizadas e suas principais aplicações são (TETRA PAK, 1995):

- Osmose inversa (OI): utilizada na concentração de soluções por eliminação da água, sendo muito comum

como tratamento primário para posterior concentração por evaporação;

- Nanofiltração (NO): concentração dos componentes orgânicos por desmineralização parcial. Exemplos de sua aplicação são a recuperação de peptídeos e aminoácidos;
- Ultrafiltração (UF): concentração de grandes moléculas e macromoléculas. A concentração do soro de leite, a padronização do teor de proteínas, gorduras e sólidos totais; e
- Microfiltração (MF): separação de macromoléculas e redução de microrganismos, a exemplo da redução no teor de gordura do soro destinado a ultrafiltração, bem como o fracionamento de proteínas, pois a microfiltração é capaz de separar as caseínas das soroproteínas.

Todas as técnicas mencionadas utilizam um sistema de filtração por membranas seguindo um fluxo cruzado ("cross-flow") que está ganhando rapidamente aceitação no mercado global. Essa configuração minimiza a formação de depósitos na superfície da membrana, principalmente a chamada "concentração da polarização". Seja na osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração ou microfiltração, o líquido que alimenta o sistema é

1 Professor / Pesquisador BSc EPAMIG ILCT adbeel.lima@epamig.br;

2 Professor / Pesquisador DSc EPAMIG ILCT luizcarlos@epamig.br

3 Professor / Pesquisador DSc EPAMIG ILCT max@epamig.com

forçado tangencialmente por meio de bombas através da superfície da membrana, sendo que uma parte fica retida nas membranas (retentado) e outra passa por ela (permeado).

Esses sistemas podem operar de forma descontínua ou contínua. A forma descontínua é utilizada para filtração de pequenos volumes, como em planta piloto, por exemplo. Já as plantas que operam de forma contínua são desenhadas de maneira que o fluxo do líquido passe em série por diversos estágios, com crescente concentração (RENNER & ABD EL-SALAM, 1991.). No caso da aplicação da ultrafiltração, a concentração é comumente acompanhada de diafiltração, onde água é adicionada para permitir melhor eficiência do procedimento (CHERYAN, 1998).

Os módulos utilizados na filtração por membranas podem ser vistos no Quadro 1.

Quadro 1. Principais módulos de filtração por membranas.

| Desenho | Aplicação típica | | |
|--------------------------------|------------------|----|----|
| | OI | NF | UF |
| Membranas em espiral | OI | NF | UF |
| Placas | UF | OI | |
| Tubular - baseada em polímeros | UF | OI | |
| Tubular - baseada em cerâmica | MF | UF | |
| Fibras ocas | UF | | |

As membranas se classificam de acordo com a massa molecular de corte, que está relacionada com a molécula menor que passa através da membrana; no entanto, devido às distintas interações, uma membrana não pode ser selecionada unicamente com base na massa molecular de corte (GEAFILTRATION, 2008). Na moderna indústria de laticínios, as configurações mais frequentemente adotadas são: enroladas em espiral, sendo constituídas de acetato de celulose (AC), polisulfona (PSF), polivinilideno fluoridado (PVDF) e as chamadas "Thin Film Composite" (TFC), "compostos de camada fina". O acetato de celulose foi o primeiro material utilizado, apresentando limitações quanto à temperatura de uso e pH da solução de alimentação, podendo ser degradado por microrganismos, possui baixo custo e menor tendência ao entupimento, sendo utilizada membranas de OR, NF e UF. As membranas compostas de polisulfona e poliamida são mais resistentes, podendo trabalhar em uma ampla faixa de pH (2-12) e em temperaturas de até 80°C. Esse é o material mais utilizado na indústria de laticínios e de alimentos, podendo ser instaladas em sistemas de OR, NF e UF. As membranas tipo camada fina (TFC) são construídas por meio da sobreposição de materiais, permitem alto fluxo e possuem alta tolerância à temperatura e pH, no

entanto, possui limitações quanto à presença de cloro (JOHNSON DIVERSARY, 2006).

As principais aplicações do processo de separação por membranas na indústria de laticínios são (GEAFILTRATION, 2008):

- Produção de WPC (Concentrado Protéico de Soro) de alto teor de proteínas, acima de 82-85% (m/m), bem como WPI (Isolado Protéico de Soro) 90% (m/m);
- Padronização de proteína do leite destinado à produção de queijos com a finalidade de aumento do rendimento;
- Concentração e desmineralização de soro para redução de custos com energia;
- Redução de carga BOD/COD do condensado de evaporação e do fluxo de permeado para otimização dos custos com tratamento de efluentes;
- Limpeza de salmoura;
- Redução da carga microbiana do leite ou do soro de leite; e
- Clarificação e reutilização de soluções de limpeza CIP (Clean-In-Place) cáustica e ácida.

O maior problema dos processos de separação por membranas está relacionado com a formação de incrustações ou do inglês, "fouling" e da concentração da polarização ou camada gel polarizada (RAMACHANDRA RAO, 2002; D'SOUZA & MAWSON, 2005). Durante o processamento ocorre um declínio progressivo na taxa de fluxo do permeado e na permeabilidade da membrana. A viabilidade econômica da aplicação dessa tecnologia depende fundamentalmente da capacidade de permeação, reduzindo o consumo de energia (CHERYAN, 1998). Para aplicações na indústria de alimentos e em biotecnologia, a formação das incrustações na superfície da membrana e nos poros com componentes orgânicos, inorgânicos e microrganismos presentes no alimento, requer o desenvolvimento de sistemas de limpeza capaz de assegurar a performance operacional do equipamento e o nível de segurança alimentar próprios desse tipo de atividade econômica (SANTOS & OLIVEIRA, 2007). Enquanto os fenômenos que governam o processo de formação das incrustações já são bem documentados, há pouca informação sobre o processo de limpeza e sanificação de membranas. Há uma particular falta de literatura sobre o conhecimento fundamental do fenômeno de limpeza (transferência de massa, reações) (D'SOUZA e MAWSON, 2005). Entender esses mecanismos é muito importante para o aprimoramento das técnicas de higienização (BLANPAN-AVET; MIGDAL & BÉNÉZECH, 2004). O objetivo deste trabalho de revisão é

apresentar os principais parâmetros envolvidos na formação das incrustações durante a filtração por membranas, as técnicas para sua remoção e controle, bem como fornecer subsídios para futuros estudos.

2 A FORMAÇÃO DAS INCRUSTAÇÕES ("FOULING") E DA CAMADA POLARIZADA

Em princípio, todos os componentes, a exceção do solvente, presentes no líquido que escoam através das membranas podem formar depósitos ou camadas que prejudicam a eficiência do processo. As características físicas e químicas dos componentes individualmente, as interações entre eles, o tipo de membrana e nível de fluxo do permeado determinam a natureza e a extensão das incrustações. Frequentemente as espécies dominantes que causam incrustações estão presentes somente em quantidades traços, e sua concentração pode ser virtualmente independente do componente principal que se deseja concentrar. Por exemplo, há queda na taxa de permeação em vários sistemas aquosos causados por deposição de partículas e microrganismos e que estão naturalmente presentes nesse fluxo, enquanto que as incrustações oriundas de processos biológicos de separação são frequentemente causadas por proteínas desnaturadas e ou agregadas (MAKARDIJ; CHEN & FARID, 1999). A rápida diminuição na taxa de fluxo do permeado nos primeiros minutos de processamento é largamente atribuída à formação da camada polarizada ou gel. Essa descreve um incremento na concentração do soluto adjacente à membrana, resultando de um balanço entre:

- 1 – Transporte de solutos para a membrana;
- 2 – Rejeição do soluto, seguida de acumulação sobre a membrana, e;
- 3 – Retorno por difusão do soluto para a fase de fluxo devido ao gradiente de concentração que foi estabelecido (MARSHALL & DAUFIN, 1995; CHERYAN, 1998).

Depois da queda inicial da taxa de fluxo, normalmente rápida, ocorre uma estabilização nessa taxa, tipicamente depois de 1-2 horas. Esse valor é comumente usado para caracterizar o comportamento de uma membrana em determinadas condições de operação. Continuando o processo de filtração, a taxa de fluxo do permeado continua diminuindo lentamente, depois de várias horas de trabalho, se tornando substancialmente menor do que aquela do estado de equilíbrio inicial. (D'SOUZA e MAWSON, 2005). As incrustações podem ser definidas como o material que deixa a fase líquida e se adere à superfície da membrana ou no interior

dos poros. Em conseqüência, há alteração nas propriedades de transporte da membrana, causando uma redução tanto na permeabilidade da membrana como na seletividade (MARSHALL & DAUFIN, 1995). O fenômeno da formação e desenvolvimento de incrustações em membranas na indústria de laticínios ocorre devido a (D'SOUZA e MAWSON, 2005):

- Adsorção de proteínas;
- Deposição de proteínas ou de partículas, incluindo caseínas, finos de queijo, microrganismos e agregados protéicos;
- Deposição de partículas lipídicas; e
- Deposição de minerais, especialmente fosfato de cálcio.

A adsorção se refere a moléculas em contato direto com a superfície da membrana, enquanto a deposição (algumas vezes chamadas de agregação) refere-se a todo material, formando um depósito sobre a membrana que foi adicionado após a camada inicial (MARSHALL *et al.*, 1993). É importante tentar diferenciar o efeito da incrustação e da polarização de concentração (MAKARDIJ; CHEN & FARID, 1999). A última é um fenômeno reversível que pode ser minimizado alterando-se as condições de operação. Vários trabalhos têm atribuído ao rápido declínio de fluxo do permeado que ocorre inicialmente à polarização de concentração. O declínio que ocorre ao longo do processamento é atribuído ao efeito da incrustação (MARSHALL; MUNRO & TRÄGARDH, 1996; ALTMANN & RIPPERGER, 1997). Entretanto, é importante observar que as incrustações também podem se desenvolver rapidamente, um exemplo clássico é o da adsorção de soroproteínas que pode ocorrer em segundos, dependendo da temperatura. Além do mais, o declínio que ocorre ao longo do processamento pode não ser devido às incrustações, mas a alterações no líquido, como aumento da viscosidade, ou uma acumulação do retentado, no caso de processos que utilizam a recirculação desse, ou até mesmo por alterações estruturais nas membranas (RAMACHANDRA RAO, 2002; MAKARDIJ, CHEN & FARID, 1999). Retornar totalmente o retentado e o permeado foi a forma sugerida para se eliminar a influência da polarização de concentração em um estudo sobre o declínio na taxa de fluxo durante a ultrafiltração do leite integral, leite desnatado, soro de leite e soro fermentado (RAMACHANDRA RAO, 2002).

2.1 A influência dos componentes do líquido que está sendo filtrado

2.1.1 O papel das proteínas

As proteínas do leite podem ser divididas em dois grandes grupos: as caseínas e as

soroproteínas. Essa diferenciação é feita usando-se como critério o fato de que as caseínas são resistentes ao aquecimento e precipitam por acidificação, enquanto as soroproteínas são sensíveis ao aquecimento e não precipitam no seu ponto isoelétrico (WALTRA *et al.*, 2004). As duas maiores frações de soroproteínas são a β -lactoglobulina (β -LG) e a α -lactoalbumina (α -LA). Ambas são de natureza globular e sensíveis ao calor. No entanto, a β -LG é predominante, representando cerca de 50% das soroproteínas, e é mais sensível ao calor que a α -LA. Assim, o comportamento da β -LG é determinante para a formação dos depósitos (VISSER & JEURNINK, 1997).

As proteínas sofrem desnaturação quando submetidas ao aquecimento, sobretudo quando a solução é elevada a temperaturas superiores a 50° C, afetando as interações não-covalentes envolvidas na estabilização das estruturas secundárias e terciárias, como, por exemplo, ligações iônicas, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals. Essas interações são facilmente desfeitas pela ação do calor resultando em perda de solubilidade, uma vez que, após a desnaturação, os grupos hidrofóbicos são expostos diminuindo as interações proteínas-água. Além do mais, ocorre também a disponibilização de grupos sulfidrilas livres da β -LG, o que permite que sejam formadas novas pontes dissulfídicas dentro e entre moléculas (GUIMARÃES, 2003). Por tanto, a temperatura de processo quando se trabalha com leite e derivados (soro, leiteiro etc) deve ser considerada como fator determinante na formação de incrustações.

A adsorção de proteínas ocorre rapidamente em uma membrana limpa, só podendo ser removida por meio de agentes químicos. Os fatores como grau de hidrofobicidade, temperatura e pH determinam o grau de adsorção. De uma forma geral, a deposição das proteínas lácteas sobre a membrana ocorre em várias camadas, sendo que a parte reversivelmente aderida pode ser removida pela força de arraste promovida pela pressão transmembranar.

2.1.2 O papel dos minerais

Os minerais do leite, sobretudo o cálcio, juntamente com as proteínas, são os principais responsáveis pelo processo de formação das incrustações, e quando a precipitação mineral é evitada, o principal componente destas são as proteínas (MARSALL & DAUFIN, 1996). Estudos avaliando o efeito de componentes de baixa massa molecular tais como sais e lactose, concluíram que em ausência de proteínas, os componentes de baixa massa molecular passam pela membrana, sem causar incrustações; no entanto, havendo proteína nas membranas de

ultrafiltração, o cálcio apresenta um considerável efeito na resistência do depósito e na queda de fluxo (KESSLER *et al.*, 1982). Os íons cálcio presentes no leite influenciam na temperatura de desnaturação, promovem a agregação da α -LG, incrementam a incrustação pela formação de pontes entre as proteínas adsorvidas na superfície de troca de calor e os agregados presentes no leite que está sendo processado (CHRISTIAN *et al.*, 2002). O teor de fosfato de cálcio e a atividade do íon Ca^{2+} exercem pequena interferência sobre a β -LG em sua forma nativa, porém, a β -LG desnaturada pelo calor é muito sensível aos íons Ca^{2+} . Não se pode esquecer que a solubilidade dos sais no leite é diminuída com a elevação da temperatura (SILVA, 2004). Mais uma vez, observa-se a importância do controle da temperatura durante o processamento.

2.1.3 A influência da lactose e da gordura

A lactose não apresenta um papel importante no desenvolvimento das incrustações (KULOZIK, 1995), embora seja preciso salientar que dependendo das condições de processamento, a altas temperaturas a lactose pode ser degradada contribuindo para o abaixamento do pH, o que influencia notadamente na solubilidade das soroproteínas (SILVA, 2004). No entanto, essas condições de operação não são comuns na aplicação da tecnologia de separação por membranas na indústria de laticínios.

Já no caso da gordura, vai depender da aplicação. Nos casos onde o teor inicial do fluxo é elevado, ela pode comprometer a eficiência do processo (MARSHALL & DAUFIN, 1995).

3 A INFLUÊNCIA DO TIPO DE MEMBRANA

A eficiência da concentração está relacionada com o(s) material(is) que compõem a membrana. A estrutura de membrana deve possuir (JOHNSON DIVERSAY, 2006):

- Grupos hidrofílicos capazes de interagir com as moléculas a serem filtradas;
- Alta capacidade de umectação; e
- Baixíssima espessura de modo a diminuir a resistência à passagem de solução.

A adsorção de proteínas de forma individual em membranas hidrofóbicas é mais acentuada quando comparada a membranas com superfície hidrofílica, a exemplo das constituídas de acetato celulose. Estudos realizados com membranas que foram cobertas com materiais poliméricos e tensoativos não-iônicos, catiônicos e aniônicos mostraram que em todos os casos, os não iônicos diminuíram a adsorção de β -lactoglobulina, independentemente do pH do líquido que estava sendo filtrado. A adsorção em membranas

cobertas com polímeros iônicos depende do pH. Os não iônicos e as cobertas com materiais hidrofílicos compostos de metilcelulose apresentaram melhores resultados, reduzindo a adsorção de proteínas pela prevenção de interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (VAN DER HORST, 1995). Membranas hidrofóbicas, a exemplo das polisulfona, polipropileno, fluoreto de polivinilideno e politetrafluoretileno adsorvem mais proteínas que as hidrofílicas (acetado de celulose, poliácilamida), sendo uma das razões para se escolher membranas hidrofílicas para processos de separação que envolvem proteínas (MAKARDIJ; CHEN & FARID, 1999).

4 MONITORAMENTO DAS INCRUSTAÇÕES

Para um dado permeado com uma viscosidade cinemática (μ , Pa, s), o fluxo de permeado ($J=L/m^2/h$) é descrito pela equação de D'Arcy's (BLANPAN-AVET; MIGDAL & BÉNÉZECH, 2004; MULDER, 1996).

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{\mu R_{tot}} ; \text{ em que:}$$

" P_{TM} " é a diferença de pressão transmembrana e R_{tot} é a soma de: resistência inerente da membrana (R_m) devido ao comprimento, diâmetro e tortuosidade da estrutura dos poros e da resistência da incrustação, que pode ser em seguida ser subdividido em irreversível (R_{ir}) e reversível (R_{rf}):

$$J = \frac{\Delta P_{TM}}{\mu (R_m + R_{ir} + R_{rf})} ; \text{ em que}$$

R_m pode ser determinado medindo-se o fluxo da água pura, com uma ou mais condições de pressão e temperatura de trabalho. Quando a incrustação não estiver presente, ($R_{ir}=R_{rf}=0$). R_{ir} e R_{rf} podem ser calculados pela medida do fluxo depois de iniciado o processamento, J_f , e novamente depois de rinsado com água para remover a incrustação reversível.

Uma outra forma de se avaliar o nível das incrustações foi utilizada por RAMACHANDRA RAO (2002), o chamado "fouling coeficient" ou "FC". Valores utilizados são de 0 (nenhum "fouling") até 1,0 (muito "fouling"):

$$FC = 1 - \frac{\text{(Fluxo da água de rinsagem após o processamento)}}{\text{(fluxo da água pura antes do início do processamento)}}$$

5. A HIGIENIZAÇÃO DE MEMBRANAS

As operações de higienização podem ser divididas em duas etapas distintas: a limpeza e a

sanificação. A limpeza tem como objetivo remover as sujidades orgânicas e inorgânicas das superfícies de processamento, já a sanificação visa eliminar totalmente os microrganismos patogênicos e reduzir a níveis seguros os alteradores (HAYES, 1995; LELIEVELD *et al*, 2003). Além disso, ela deve assegurar que os equipamentos estejam em condições ideais de processamento no que se refere à higiene (SANTOS & OLIVEIRA, 2007). A eficiência de um procedimento de higienização é determinada por quatro variáveis: energia química; energia mecânica; tempo e temperatura.

Essas variáveis são inter-relacionadas e para que sejam otimizadas é necessário conhecer a natureza das sujidades e das superfícies a que estão aderidas (ANDRADE & MACEDO, 1996). Devido às características construtivas e de processamento, o desenvolvimento de sistemas de higienização para plantas industriais que utilizam o processo de separação por membranas apresenta alguns complicadores que os tornam diferenciados. O processo de limpeza e sanificação deve ser planejado de forma a minimizar os efeitos danosos das soluções de limpeza sobre as membranas, os custos de aquisição dessas soluções, os custos com o tratamento ambiental, consumo de água e do tempo de parada da produção (D'SOUZA & MAWSON, 2005). É importante observar que a incorreta aplicação de soluções de limpeza e sanificação resulta em danos irreversíveis à membrana (KRACK, 1996). Os custos com reposição de membranas em plantas que utilizam esse tipo de tecnologia de filtração representam entre 25 e 40% dos custos totais de operação, além disso, trabalhando-se em regime de baixa eficiência haverá aumento no tempo de limpeza, energia consumida, custos laboratoriais e problemas com contaminação (CHERYAN, 1998).

5.1 As soluções de limpeza

As soluções de limpeza utilizadas na indústria de alimentos são constituídas basicamente de substâncias alcalinas, ácidas, sequestrantes e surfactantes (HAYES, 1995). No caso de soluções detergentes para uso em membranas, componentes enzimáticos também podem fazer parte da formulação (BOHNER & BRADLEY, 1992). As substâncias alcalinas são utilizadas com a finalidade de remover gorduras por saponificação e proteínas por hidrólise. As mais utilizadas são o hidróxido de sódio (NaOH) e de potássio (KOH), sendo considerados alcalinos fortes. São bons detergentes, sobretudo a altas temperaturas, e amplamente utilizados na indústria de laticínios em virtude do baixo preço (D'SOUZA & MAWSON, 2005).

No entanto, é preciso observar que a utilização do NaOH pode provocar danos à estrutura da

membrana, sobretudo em temperaturas elevadas (BOHMER & BRADLEY, 1991). Devido à forma habitual de obtenção do NaOH no Brasil, pode haver alta presença de cloretos nessas soluções. A presença de cloretos pode reagir com a parte iônica da membrana, neutralizando o seu sítio ativo. Além desses, a utilização de fosfatos como ingrediente também é muito comum, pois além de proporcionarem alcalinidade ativa à solução, também possuem ação de molhagem, sendo menos corrosivos. Os produtos ácidos são utilizados com o objetivo de remover deposições minerais, sendo que os mais utilizados em membranas são os ácidos nítrico e fosfórico, entretanto, a utilização de ácidos orgânicos mais brandos, como o cítrico, apesar de mais caros, tem crescido (D'SOUZA & MAWSON, 2005).

Os agentes surfactantes são fundamentais na formulação de detergentes para serem utilizados em membranas. Eles solubilizam e emulsionam as gorduras, atuando de forma sinérgica com os ingredientes alcalinos e ácidos, reduzindo os danos à membrana. Os surfactantes são classificados como aniônicos, não iônicos, catiônicos e anfóteros. Para aplicação em membranas, é preciso observar que alguns surfactantes podem interagir com as mesmas, aderindo de forma irreversível. Assim, aniônicos e anfóteros são os mais recomendados (D'SOUZA & MAWSON, 2005).

Outro aspecto importante é a formação de espuma, e, caso sua quantidade seja excessiva, a eficiência da bomba será comprometida, resultando em maiores tempos de limpeza (SANTOS, 2008). Antiespumantes devem ser adicionados às formulações detergentes destinadas a membranas; entretanto, vários agentes antiespumantes utilizados podem obstruir os poros das membranas, sendo que poucos no mercado são compatíveis com as mesmas, o que torna sua seleção muito importante (KRACK, 1995).

A utilização de componentes enzimáticos na formulação de soluções de limpeza vem ganhando muito espaço atualmente, o que acontece pelo fato de serem muito menos agressivos às membranas, prolongando a vida de utilização das mesmas (ARGÜELLO *et al.*, 2002). Além do mais, elas são biodegradáveis, reduzem o consumo de água e energia, uma vez que são aplicadas a baixas temperaturas. Proteases são mais frequentemente utilizadas, podendo ser de forma isolada ou como complemento de detergentes alcalinos (KRACK, 1995). Resultado experimental empregando lipase de forma isolada reduziu significativamente a quantidade de lipídios em uma membrana constituída de polisulfona, porém, detergentes contendo proteases e lipases parecem ser mais efetivos (D'SOUZA & MAWSON, 2005), embora existam alguns entraves para sua aplicação em larga escala, sendo o alto custo o principal. Elas também

são mais lentas em sua atuação, quando comparadas aos detergentes químicos tradicionais. Outro fator importante é que no caso de haver hidrólise parcial das proteínas, fragmentos resultantes podem aumentar o tempo necessário de rinsagem (SMITH & BRADLEY, 1987). Subprodutos indesejáveis da hidrólise protéica também podem contaminar os alimentos que estão sendo processados.

5.2 As soluções sanitizantes

A realização da etapa de sanificação pode ser feita por meios físicos ou químicos. A sanificação por meio físico (calor), seja na forma de vapor ou de água quente, não é recomendada para equipamentos de separação por membranas, diferentemente de outras superfícies. O uso de altas temperaturas resulta em modificações físico-químicas nos resíduos aderidos, bloqueando os poros e tornando o procedimento mais difícil (MAKARDIJ; CHEN & FARID, 1999).

A legislação brasileira estabelece que os princípios ativos dos produtos desinfetantes em uso na indústria de alimentos devem ser aqueles que constam da lista do Code of Federal Regulation nº 21, parágrafo 178.1010 e as da Diretiva nº 98/8/CE (BRASIL, 2007). Os mais utilizados para membranas são: o cloro, na forma de hipoclorito (NaClO) e de seus derivados orgânicos, como o dicloroisocianúrico, o peróxido de hidrogênio, e o ácido peracético. Os hipocloritos são muito utilizados em função do baixo custo, no entanto, vários trabalhos têm demonstrado que esse composto pode reduzir significativamente a vida útil de alguns tipos de membrana, como as poliméricas, ou tornar seu processo de desinfecção menos eficiente (BOHNER & BRADLEY, JR, 1992; CHERYAN, 1998).

O peróxido de hidrogênio é eficiente quanto utilizado em membranas poliméricas (CHERYAN, 1998), no entanto, sua utilização pode apresentar o inconveniente da presença de resíduos de metais pesados. O ácido peracético é uma solução que não existe como uma entidade isolada, pois, é na verdade uma mistura estabilizada de ácido acético e peróxido de hidrogênio (HAYES, 1995; LELIEVELD *et al.*, 2003). Devido ao seu amplo espectro de atuação e características operacionais, esse composto tem sido considerado ideal para aplicação em quase todos os tipos de membranas, sendo capaz de atravessar até mesmo membranas de nanofiltração e de osmose inversa, sanificando o lado do permeado.

Produtos baseados em sais (quaternário de amônio) ou iodo não devem ser utilizados, pois adsorvem à superfícies das membranas causando danos irreversíveis (KRACK, 1995). É importante observar que o composto quaternário de amônio faz parte da classe de tensoativos denominados

catiônicos, e por tanto, não devem fazer parte também da formulação de detergentes destinados a esse tipo de aplicação, o que não é muito comum até mesmo devido às pobres propriedades detergentes deste composto.

A utilização do dióxido de cloro (ClO_2) é uma alternativa. Esse composto já é utilizado desde a década de 1940 na desinfecção de águas. Como tinha que ser gerado no local de aplicação, sua utilização em plantas processadoras de alimentos era inviável (ARISTENIN, 2003). Só recentemente com o desenvolvimento do chamado “dióxido de cloro estabilizado em solução aquosa” se tornou possível sua utilização como sanificante industrial. Ele apresenta várias vantagens em relação aos outros sanificantes comumente utilizados, como: amplo espectro de atuação seja contra microrganismos gram negativos e gram positivos, fungos e leveduras, além de ter ação esporicida; é pouco reativo com a matéria orgânica, o que não resulta em formação de derivados clorados carcinogênicos.

Um estudo avaliando a utilização do ClO_2 como sanificante de membranas utilizadas em ultrafiltração não observou nenhum dano à mesma (BOHNER & BRADLEY, 1992). Um trabalho recente, por meio da técnica de ATP-bioluminescência, avaliou a eficiência do ClO_2 em solução estabilizada como sanificante de superfícies de aço inoxidável, empregadas no processamento de queijos. Os resultados encontrados mostraram sua eficiência e superioridade comparada ao hipoclorito (SANTOS *et al.*, 2008).

O quadro 2 apresenta uma visão geral dos principais componentes empregados na formulação das soluções de higienização e sua incompatibilidade com as membranas mais utilizadas (JOHNSON DIVERSAY, 2006):

5.4 O papel da qualidade da água

A água apresenta importância fundamental, sendo amplamente consumida durante as operações de limpeza e sanificação. Impurezas presentes na água podem bloquear os poros das membranas durante a higienização, ou até mesmo contribuir para a formação de biofilmes bacterianos. (KRACK, 1995). A dureza da água é outro parâmetro que deve ser considerado. A presença de altas quantidades de sais, sobretudo cálcio e magnésio podem agravar a formação da incrustação ou reduzir a eficiência dos agentes detergentes (HAYES, 1995). Alta concentração de sílica acarreta o mesmo problema. Portanto, a água utilizada na higienização de membranas deve apresentar as características de potabilidade. Em situações onde o tratamento convencional da água não consegue atingir os padrões exigidos para essa aplicação, tratamentos adicionais como filtração ou desmineralização, bem como a aplicação de produtos químicos e desinfecção são necessários (D’SOUZA & MAWSON, 2005).

6 ASPECTOS OPERACIONAIS

O planejamento das operações de higienização depende do tipo de produto processado, tipo de membrana, produtos químicos empregados e desenho da planta. Em sua grande maioria, a técnica empregada é a chamada “CIP” (Clean-in-Place). A principal vantagem da aplicação dessa técnica é a possibilidade de otimização das quatro variáveis responsáveis pela eficiência da higienização: tempo, temperatura, ação química e ação mecânica. A seqüência do procedimento é normalmente: enxágüe, limpeza com detergente alcalino, enxágüe, limpeza com detergente ácido, enxágüe e sanificação. É desejável uma etapa

Quadro 2. Incompatibilidade entre princípios ativos e tipos de membranas.

| <i>Componente</i> | <i>Incompatibilidade</i> | |
|-------------------|---|--|
| Ativos Ácidos | Ácido Fosfórico Ácido Nítrico | Membrana cerâmica |
| Ativos alcalinos | Hidróxido de Potássio Hidróxido de Sódio | Acetato de celulose |
| Seqüestranes | Tripolifosfato de sódio Gluconato de sódio | Acetato de celulose |
| Tensoativos | Aniônicos Anfóteros | Não-iônicos e catiônicos são prejudiciais às membranas |
| Desinfetante | Ácido peracético Hipoclorito de sódio | Os hipocloritos devem ser utilizados com cautela, principalmente em membranas TFC. Sais quaternário, bem como iodo não devem ser utilizados |

alcalina enzimática após a etapa alcalina tradicional. O tempo para cada operação deve ser aquele estritamente o necessário para que a ação química possa ocorrer (LELIEVELD *et al.*, 2003), e para o enxágüe, o tempo vai ser sempre proporcional ao tamanho da planta, usualmente entre 5 e 20 minutos (KRACK, 1995). A escolha correta do detergente influencia diretamente no tempo de enxágüe (HAYES, 1995).

De uma forma geral, temperaturas elevadas aumentam a velocidades das reações químicas, e com isso, há redução no tempo de limpeza; no entanto, no caso das membranas, a temperatura não deve ser muita elevada. Trabalhos têm demonstrado que temperaturas entre 50°C e 55°C apresentam melhores resultados que temperaturas elevadas, sendo que isso é atribuído a alterações provocadas nas sujidades quando estas são submetidas a altas temperaturas, como a insolubilização de minerais e de soroproteínas (MAKARDIJ; CHEN & FARID, 1999; D'SOUZA & MAWSON, 2005).

No caso da utilização de detergentes baseados em enzimas, a temperatura deve ser rigorosamente controlada, pois são termolábeis. Outro fator é que o poder corrosivo das soluções de limpeza sobre as membranas aumentam com a elevação da temperatura. A concentração das soluções deve ser a estritamente necessária. O uso de forma errada vai reduzir significativamente a vida útil das membranas. É importante observar que as variáveis responsáveis pela eficiência de um procedimento de higienização atuam de forma sinérgica, portanto, um simples aumento na concentração não significa necessariamente que o tempo total vá diminuir, é preciso considerar outros fatores, como segurança, custos, danos à superfície, etc. (SANTOS & OLIVEIRA, 2007).

Um incremento na ação mecânica geralmente resulta em melhoria no processo de limpeza e nos casos em que ela ocorre por circulação, a velocidade mínima deve ser de 1,5 m/s, de forma que o regime de escoamento seja transitório ou turbulento; no entanto, para o caso das membranas, recomenda-se que se utilizem altas velocidades e baixas pressões. Embora a velocidade de escoamento das soluções de limpeza seja importante, trabalhos têm demonstrado que ela é menos determinante para a eficiência da higienização de membranas que para outros tipos de processamento (D'SOUZA & MAWSON, 2005). Pressões de 1-2 bar para ultrafiltração e microfiltração e de 2-8 bar para osmose inversa e nanofiltração tem sido indicadas para se obter uma limpeza eficiente (JOHNSON DIVERSAY, 2006).

Com relação à sequência das etapas da higienização, algumas variações vêm sendo estudadas. Para membranas poliméricas, é comum

a realização de uma segunda limpeza alcalina adicionada de hipoclorito para que o fluxo retorne ao normal mais rapidamente (KRACK, 1995). Em alguns casos, quando a deposição mineral é mais acentuada, uma primeira etapa ácida pode ser indicada. É importante observar que detalhes comparando essas alternativas são raros na literatura (D'SOUZA & MAWSON, 2005). É comum a utilização dos chamados "detergentes alcalinos clorados" na tentativa de se eliminar a etapa de sanificação, no entanto, esse procedimento é questionável pelo fato de que o cloro é altamente sensível à matéria orgânica e posteriormente será consumido durante a limpeza. Além disso, a ação desse sobre os microrganismos ocorre a baixos valores de pH, onde há presença de ácido hipocloroso, o que não acontece no pH normal de soluções alcalinas.

Em relação à etapa de sanificação, é preciso considerar que o equipamento e demais superfícies devem estar em condições microbiologicamente aceitáveis no momento da utilização. Assim, essa etapa deve ser realizada imediatamente antes do início do processamento. Caso se deseje realizar a sanificação após a limpeza, não há nenhuma contra-indicação, a não ser custos, embora, sempre antes de se iniciar um ciclo produtivo deve-se realizar tal procedimento. É importante fazer uma distinção. No caso de plantas industriais que trabalham em regime contínuo, a limpeza acontece entre os ciclos de produção.

Nos processos de separação por membranas que operam de forma contínua, a limpeza é realizada durante o processamento, não havendo esterilidade a baixas temperaturas, portanto, a alternativa de se realizar a etapa de sanificação mesmo na limpeza chamada de "intermediária" deve ser estudada com atenção. Outro aspecto importante é a manutenção das membranas. Quando a planta industrial não está em funcionamento, a membrana não deve ficar seca, podendo ser mantida em água. Melhores resultados são obtidos quando se utilizam soluções que mantêm os sólidos em suspensão, devendo-se fazer uma recirculação diária de no mínimo 10 minutos.

7 ALTERNATIVAS PARA AMPLIAR O INTERVALO ENTRE OS CICLOS DE LIMPEZA

Devido às características específicas dos processos de separação por membranas, a presença de incrustações é inevitável. Com a finalidade de aumentar o tempo de processamento industrial sem que o mesmo tenha que ser interrompido para as operações de limpeza e sanificação, algumas alternativas podem ser utilizadas. Tratamentos físicos, tais como pré-filtração, pré-aquecimento,

centrifugação ou microfiltração podem ser utilizados para remoção de finos de caseínas, resíduos de fosfolípidios e até mesmo remoção de bactérias. Esses podem ser combinados com pré-tratamentos químicos que incluem o ajuste do pH e a adição de agentes sequestrantes de cálcio. A idéia básica é dar estabilidade ao fluxo, sendo necessário um amplo conhecimento da composição e das propriedades físicas e químicas do mesmo para que se possa escolher a melhor alternativa (POULIOT, 1996). Medidas operacionais visando incremento da turbulência como a aplicação de refluxo, e de construção, podem diminuir as incrustações.

8 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA HIGIENIZAÇÃO

Em termos operacionais, normalmente se considera que a higienização está completa quando os valores de pressão do fluxo de permeado retornam ao valor original, ou seja, aquele do início do processamento, o que muitas vezes é determinado utilizando-se água pura. A avaliação direta das membranas não é prática comum nas indústrias, pois exigiria longa pausa, uma vez que os equipamentos teriam que ser desmontados. Métodos indiretos são mais utilizados, principalmente a avaliação da composição, aparência e qualidade microbiológica da água de enxágue final (BOHNER & BRADLEY, 1992). É muito importante observar que essa metodologia não avalia a adesão microbiana às superfícies, ou seja, não avalia a formação de biofilmes.

Em tecnologia de membranas é comum empregar o termo "bio-fouling", pois, em virtude de suas características estruturais, há grande presença de matéria orgânica e inorgânica na matriz desses biofilmes. Em trabalhos a nível de planta piloto, esse inconveniente pode ser evitado com a instalação de um dispositivo paralelo que permita a inspeção necessária. Já no caso industrial são necessários mais avanços. Análises mais detalhadas podem ser realizadas por meio de SEM (microscopia eletrônica de varredura), AFM (microscopia de força atômica) entre outras (D'SOUZA & MAWSON, 2005). De qualquer forma, vale lembrar que qualquer procedimento de avaliação da eficiência na aplicação de sanificantes deve ser feita imediatamente antes do início do processamento (ANDRADE & MACÊDO, 1996).

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para se obter produtos com a qualidade, segurança e eficiência econômica requeridas por uma empresa inserida em um ambiente

competitivo, é fundamental o aprimoramento das técnicas de higienização. Os mecanismos de limpeza e sanificação bem como suas implicações em termos microbiológicos para os produtos obtidos carecem de mais estudos. Assim, é preciso caracterizar, para cada tipo de produto processado, a composição das sujidades e em seguida, avaliar como as seqüências das operações de limpeza e sanificação influenciam o resultado final.

O conhecimento da microbiota aderida às membranas em função do tipo de produto que está sendo processado e do tipo de membrana utilizado é fundamental para a correta escolha e aplicação dos sanificantes. De forma geral, a adesão microbiana e suas formas de resistência nos processos de separação por membranas precisam ser melhores estudados, bem como comportamento das soluções de limpeza e desinfecção no lado do permeado. Além disso, deve-se avaliar a eficiência do sanificante ClO_2 em solução estabilizada quando utilizado em membranas. Métodos mais aplicáveis do ponto de vista prático para a avaliação da eficiência da higienização também devem ser desenvolvidos; nesse sentido, a utilização da técnica de ATP-bioluminescência para se avaliar as condições microbiológicas tanto da água de rinsagem final, quanto na formação de biofilmes, parece ser promissora.

Por fim, deve-se sempre atentar que o desenvolvimento de um sistema de higienização, independente do tipo de tecnologia de processamento, deve ser realizado de forma individualizada, respeitando-se as características e particularidades de cada planta industrial.

SUMMARY

Cleaning and hygienic aspects related to membranes processes in the dairy industry

The use of membrane separation in the dairy industry has grown dramatically in recent years. The main limiting factor application is related to the formation of depositions called fouling. The objective of this work is to present the most important aspects relating to the mechanism of fouling formation, as well as its major implications for the scaling up of cleaning systems for milk processing plants.

Index terms: membrane separation; cleaning; dairy, fouling.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALTMANN, J. RIPPERGER, S. **Journal of Membrane Science**, 124, p. 119 – 128, 1997.
- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na Indústria de Alimentos**. Ed. Varela, São Paulo, 1996. 182p.

- ARENSTEIN, I. R. Dióxido de cloro estabilizado em solução aquosa: coadjuvante tecnológico em alimentos. **XX Congresso Nacional de Laticínios**. Juiz de Fora, EPAMIG/CEPE/ILCT, p. 254-256, 2008.
- ARGÜELLO, M.; ÁLVAEZ, S.; RIERA, F.A.; ÁLVAREZ, R. Enzymatic Cleaning of Inorganic Ultrafiltration Membranes Fouled by Whey Protein. **Journal Agriculture Food Chemical**, v. 50, p. 1951 – 1958, 2002.
- BLANPAIN-AVET, P.; MIGDAL, F.F.; BÉNÉZECH, T. The Effect of Multiple Fouling and Cleaning Cycles on a Tubular Ceramic Microfiltration Membrane Fouled with a Whey Protein Concentrate – Membrane Performance and Cleanig Efficiency. **Food and Bioproducts Processing**, Trans IChemE, Part C, n. 82, v. 3. p. 231-234p. 2004.
- BOHNER, H.F.; BRADLEY, Jr. R.L. Effective cleaning and sanitizing of polysulphone ultrafiltration membrane systems. **Journal of Dairy Science**, v.75, p.718-724, 1992.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução – RDC n. 14 de 28/02/2007, Regulamento Técnico para Produtos Saneantes com Ação Antimicrobiana harmonizado no âmbito do MERCOSUL através da Resolução GMC nº 50/06, que consta em anexo à presente Resolução. Diário Oficial da União – 05/03/2007.
- CHERYAN, M. 1998. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Pensylvânia, USA: Technomic publishing coporation, 1998.
- CHRISTIAN, G.K. CHANGANI, S.D., FRYER, P.J. The Effect of Adding Minerals on Fouling from Whey Protein Concentrate: Development of a Model Fouling Fluid for a Plate Heat Exchanger. **Institution of Chemical Engineers**, v.80, n.C4, p.231-239, 2002.
- D'SOUZA, N.M.; MAWSON, A.J. Membrane Cleanig in the Dairy Industry: A Review. **Critical Reviews in Food Science an Nutrition**, v.45, p. 125-134. 2005.
- GEAFILTRATION. **Sistemas de Filtração por Membranas**. Disponível em: <<http://www.geafiltration.com.br>>. Acesso em 2 de jun. 2008.
- GUIMARÃES, D.H.P. **Análise da incrustação da α -lactoglobulina e da ovoalbumina na superfície aquecida de um tubo**. 2003. [S.N.].Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, S.P, 2003.
- HAYES, P.R. **Food Microbiology and Hygiene**. London: Chapman & Hall, 2ed. 1995, 516p.
- KESSLER, H.G; GERNEDEL, C.; NAKANISHI, K. The Effect of Low Molecular Weight Milk Constituents on the Flux in Ultrafiltration. **Milchwissenschaft**, v. 37, p. 584-587, 1982.
- KULOZIK, U. Water rinsing in reverse osmosis and ultrafiltration. In Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membrane Processes. **Bruxelas, Special Issue 9505, FIL-IDF**, p. 136-150, 1985.
- KRACK, R. Chemical Agents and Costs in Cleaning and Disinfection of Membrane Equipamnet. In: **Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membrane Processes. Bruxelas, Special Issue 9505, FIL-IDF**, p. 151-174, 1995.
- LELIEVELD, H. L.; MOSTERT, M.A.; HOLAH, J.; WHITE, B. **Hygiene in Food Processing: principles and practice**. Woodhead Publishing in Food Science and Technology, 2003, 379p.
- MAKARDIJ, A.; CHEN, X.D.; FARID, M.M. Microfiltration and Ultrafiltration on Milk: Some Aspects of Fouling and Cleanig. **Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE, Part C**, v. 77, p. 107-113. 1999.
- MARSHALL, A.D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane “fouling” by dairy fluids. In: **“fouling” and Cleaning in Pressure Driven Membrane Processes. IDF Special Issue 9504. FIL – IDF**, p. 8-35, Brussels, 1995.
- MARSHALL, A.D.; DAUFIN, G. Physico-Chemical Aspects of Membrane Fouling by Dairy Fluids. In **Advances in Membrane Technology for Better Dairy Products**. IDF Bulletin, Bruxelas, Belgica, n. 311. 1996.
- MARSHALL, A.D.; MUNRO, P.A.; TRÄGARDH, G. The Effect of Protein Fouling in Microfiltration and Ultrafiltration on Permeat Flux, Protein Retention and Selectivity: A review. **Desalination**, v.91, p. 65-108, 1993.
- MULDER, M. **Principles of Membrane Technology**. 2nd. Kluwer Academic Publishers, Boston. 1996.
- POULIOT, Y. Pretreatment to Minimize Long-term fouling. In **Advances in Membrane**

Technology for Better Dairy Products. IDF Bulletin, Bruxelas, Belgica, n. 311. 1996.

RAMACHANDRA RAO, H.G. 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.

RENNER, E; ABD EL-SALAM, M.H. **Application of Ultrafiltration in Dairy Industry.** London; New York; Elsevier Applied Science, 1991, 371p.

SANTOS, A. L.; COSTA JUNIOR, L. C. G.; PINTO, M. S.; PAULA, J. C. J. Avaliação da eficiência de sanitizantes e do tipo de sanitização em superfícies de tanque de fabricação de queijos por meio da técnica de ATP-bioluminescência. In: **Anais do XXV Congresso Nacional de Laticínios.** Juiz de Fora. Julho de 2008.

SANTOS, A. L.; OLIVEIRA, P. B. Operações de Higienização na Indústria de Laticínios: aspectos determinantes para sua eficiência – uma revisão. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes.** Juiz de Fora, n.359, p. 25-30, 2007.

SILVA, P.H.F. **Leite UHT: fatores determinantes para sedimentação e gelificação.** Juiz de Fora. Do Autor, 128p. 2004.

SMITH, K. E.; BRADLEY, Jr.R.L. Evaluation of Efficacy of Four Commercial Enzyme-Based Cleaners of Ultrafiltration Systems. **Journal of Dairy Science**, v.70, p. 1168-1177, 1987.

TETRA PAK PROCESSING SYSTEMS AB, **Dairy Processing Handbook**, texto de Bylund, G., 1995. 1 CD-ROM.

VAN DER HORST, H.C. Fouling of Organic Membranes During Processing of Dairy Fluids. In **Advances in Membrane Technology for Better Dairy Products.** IDF Bulletin, Bruxelas, Belgica, n. 311. 1996.

VISSER, J.; JEURNINK, T. J. M. Fouling of heat exchangers in the dairy industry. **Experimental Thermal and Fluid Science.** 1997; 14; 407-424.

WALSTRA, P.; GEURTS, T.J.; NOOMEN, A.; JELLEMA, A. VAN BOEKEL, M. A. J. S. **Ciência de La Leche Y Tecnologia do Los Productos Lácteos.** Zaragoza: Ed. Acribia, 2004. 730p.

