

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Tese Apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de
DOUTOR em Tecnologia de Alimentos.

ULTRAFILTRAÇÃO DE SORO DOCE DE QUEIJO MINAS FRESCAL.
EFEITO DE PRÉ-TRATAMENTOS DO SORO NO DESEMPENHO DA
MEMBRANA E NA COMPOSIÇÃO E SOLUBILIDADE DO
CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO

Parecer

Este exemplar corresponde a relação final da tese defendida por Walkiria Hanada Viotto e aprovada pela Comissão Julgadora em 12.11.93.

Walkiria Hanada

Salvador Massaguer Roig
Viotto 814

ORIENTADOR

Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig

Campinas, 1993

Banca Examinadora

Salador Masaguing

Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig
(orientador)

Robert M. Young

Prof. Dr. Roberto Herminio Moretti
(membro)

4 2 1 0

Prof. Dr. Aloísio José Antunes
(membro)


Prof. Dr. Eliseu Antonio

Prof. Dr. Eliseu Antonio Rossi
(membro)

Prof. Dr. Luiz Francisco Prata
(membro)

Repleto

Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre
(membro)

Ses plecte

Prof. Dr. Morris William Montgomery

Campinas (S.P.), *R* de novembro de 1993.

Aos meus pais, Luiz e Cecília.

Ao Viotto, Marcelo e Lucas.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig pela orientação, amizade e estímulo, durante estes anos de convívio, contribuindo de forma marcante para o meu desenvolvimento acadêmico e tornando este trabalho, uma experiência rica e agradável.

À Prof. Dra. Lúcia Maria Valente Soares pelo apoio e orientação nas análises de cálcio.

Ao Prof. Dr. Aloísio José Antunes (FEA-UNICAMP), Prof. Dr. Ranulfo Monte Alegre (FEA-UNICAMP), Prof. Dr. Morris William Montgomery (FEA -UNICAMP), Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti (FEA-UNICAMP), Prof. Dr. Luiz Francisco Prata (UNESP) e Prof. Dr. Eliseu Antonio Rossi (UNESP) pelo exame prévio do manuscrito e sugestões sobre a tese.

À técnica Maria Elizabete Dias Fernandes pelo auxílio durante os processamentos e pela valiosa ajuda nas análises físico-químicas.

Aos funcionários da planta-piloto de Laticínios e do Laboratório Geral do Departamento de Tecnologia de Alimentos pelo apoio e colaboração prestados, durante o decorrer dos experimentos, em especial, às técnicas Cláudia Breviário e Kimie Alice M. Shiosawa.

Ao Viotto pelo amor, apoio e companheirismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Fundo de Apoio à Pesquisa (FAP) pelo apoio financeiro recebido.

À Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação pelas cópias da tese.

ÍNDICE GERAL

	página
Índice Geral -----	i
Índice de Tabelas -----	iii
Índice de Figuras -----	ix
Índice de Anexos-----	xi
Resumo -----	xii
Summary -----	xiv
I. Introdução -----	1
II. Objetivo -----	5
III. Revisão Bibliográfica -----	6
III.1. Soro -----	6
III.1.1. Definição e composição do soro -----	6
III.1.2. Valor nutricional do soro de queijo -----	8
III.1.3. Produção de soro de queijo -----	11
III.1.4. Carga poluidora e processamentos tradicionais do soro -----	12
III.2. Fundamentos de ultrafiltração -----	15
III.2.1. Processos de membrana -----	15
III.2.2. Membranas -----	20
III.2.3. Planta de ultrafiltração -----	22
III.2.4. Fatores que afetam o desempenho de membranas de ultrafiltração -----	23
III.2.4.1. Características de retenção de membranas -----	23
III.2.4.2. Fatores que afetam a taxa de permeação de membranas -----	28
III.2.4.3. Limpeza e vida útil de membranas -----	32
III.3. "Fouling" de membranas de ultrafiltração utilizadas no processamento de soro de queijo -----	34
III.3.1. Papel das proteínas e dos sais de cálcio na formação do "fouling" -----	35
III.3.2. Efeito do "fouling" sobre a retenção e o rendimento -	42
III.4. Processamento de concentrado protéico de soro por ultrafiltração -----	44
III.4.1. Uso de pré-Tratamentos do soro -----	45

III.4.2. Caracterização dos fluxos líquidos da ultrafiltração	50
III.4.3. Efeito do processamento sobre as propriedades funcionais -----	51
IV. Material e Métodos -----	58
IV.1. Obtenção do soro -----	58
IV.2. Pré-tratamento do soro -----	60
IV.3. Ultrafiltração do soro -----	62
IV.3.1. Limpeza e sanificação da unidade de ultrafiltração --	64
IV.4. Efeito do pré-tratamento do soro no desempenho da ultrafiltração -----	64
IV.4.1. Curvas de permeação -----	64
IV.4.2. Determinação de retenção, rendimento e fator de concentração dos componentes -----	65
IV.5. Efeito do pré-tratamento na composição e solubilidade protéica -----	66
IV.6. Métodos analíticos -----	67
IV.7. Análise estatística -----	67
IV.8. Equipamentos usados -----	68
V. Resultados e Discussão -----	70
V.1. Obtenção do soro -----	70
V.2. Tratamento do soro doce de queijo -----	72
V.3. Concentração e fracionamento do soro por ultrafiltração -	76
V.4. Eficiência do processo de ultrafiltração -----	78
V.4.1. Efeito do pré-tratamento do soro sobre o fluxo de permeado -----	80
V.4.2. Efeito do pré-tratamento do soro na retenção da membrana -----	98
V.4.3. Efeito do tratamento do soro no rendimento protéico --	126
V.5. Efeito do tratamento do soro sobre a composição do retentado e permeado -----	132
V.6. Efeito das condições de processamento sobre a solubilidade protéica do retentado -----	138
VI. Conclusões -----	147
VII. Referências Bibliográficas -----	149

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Comparação da composição do soro doce e soro ácido -	6
Tabela 2.	Características das proteínas do soro -----	7
Tabela 3.	Composição de aminoácidos do soro de queijo cheddar -----	9
Tabela 4.	Composição de vitaminas do soro de queijo -----	10
Tabela 5.	Composição dos principais minerais do soro doce e soro ácido -----	10
Tabela 6.	Soro de leite industrializado em 1986 -----	12
Tabela 7.	Características dos dejetos de processamento de alimentos -----	12
Tabela 8.	Desmineralização de soro por ultraosmose -----	17
Tabela 9.	Concentração de soro de queijo por UF -----	19
Tabela 10.	Variáveis relativas ao processamento que afetam as propriedades funcionais dos CPS -----	52
Tabela 11.	Funcionalidade de proteína em alimentos -----	56
Tabela 12.	Condições de tratamento do soro utilizadas no delineamento fatorial completo -----	60
Tabela 13.	Condições de tratamento do soro efetuado para avaliação do efeito da temperatura de UF e de tratamento térmico adicional -----	61
Tabela 14.	pH, acidez e composição do leite cru -----	70
Tabela 15.	pH, acidez e composição do soro doce de queijo minas frescal -----	71
Tabela 16.	pH, acidez e composição do soro tratado usado na UF -----	73
Tabela 17.	Efeito da clarificação na composição do soro -----	74
Tabela 18.	Efeito do tratamento térmico do soro na desnaturação da proteína -----	75
Tabela 19.	Mudança na % de sólidos totais, proteína total, gordura e cinzas durante a UF de soro clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 -----	76
Tabela 20.	Concentração e fracionamento dos componentes do soro Durante a UF -----	77

Tabela 21. Fator de concentração dos componentes durante a UF de soro doce clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P12-T8) -----	78
Tabela 22. Efeito do tratamento do soro sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, durante o processo de ultrafiltração -----	84
Tabela 23. Efeitos calculados dos tratamentos do soro sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura -----	85
Tabela 24. Efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico -----	88
Tabela 25. Efeito médio do tratamento térmico nos 2 níveis de pH -----	89
Tabela 26. Efeito da temperatura de UF e do tratamento térmico na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura de soro clarificado e ajustado a pH 5,6 -----	97
Tabela 27. Retenção dos componentes do soro integral, tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P7-T1) -----	99
Tabela 28. Retenção dos componentes do soro integral, tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P9-T2) -----	99
Tabela 29. Retenção dos componentes do soro clarificado, tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P11-T3) -----	99
Tabela 30. Retenção dos componentes do soro clarificado, tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P10-T4) -----	100
Tabela 31. Retenção dos componentes do soro clarificado, tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P1-T4) -----	100
Tabela 32. Retenção dos componentes do soro integral, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P6-T5) -----	100
Tabela 33. Retenção dos componentes do soro integral, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P8-T6) -----	101

Tabela 34. Retenção dos componentes do soro clarificado tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P13-T7) -----	101
Tabela 35. Retenção dos componentes do soro clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P12-T8) -----	101
Tabela 36. Retenção dos componentes do soro clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P4-T8) -----	102
Tabela 37. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de sólidos totais, durante a UF -----	105
Tabela 38. Efeitos calculados dos tratamentos do soro sobre a retenção de sólidos totais -----	105
Tabela 39. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de proteína bruta durante a UF -----	107
Tabela 40. Efeitos calculados dos tratamentos do soro sobre retenção de proteína bruta pela membrana -----	108
Tabela 41. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de proteína durante a UF -----	108
Tabela 42. Efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de proteína pela Membrana -----	109
Tabela 43. Efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico sobre a retenção de proteína -----	110
Tabela 44. Efeito médio do tratamento térmico nos 2 níveis pH sobre a retenção de proteína -----	110
Tabela 45. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de nitrogênio não protéico (NNP) durante a UF -----	112
Tabela 46. Efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de nitrogênio não protéico (NNP) pela membrana -----	113
Tabela 47. Efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico sobre a retenção de NNP -----	114
Tabela 48. Efeito médio do pH sobre a retenção de NNP para o soro clarificado e soro integral -----	114

Tabela 49. Efeito médio do tratamento térmico sobre a retenção de NNP para o soro clarificado e soro integral -----	115
Tabela 50. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de cinzas durante a UF -----	116
Tabela 51. Efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de cinzas pela membrana -----	117
Tabela 52. Efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico sobre a retenção de cinzas -----	117
Tabela 53. Efeito médio do tratamento térmico nos 2 níveis de pH sobre a retenção de cinzas -----	118
Tabela 54. Efeito médio do pH sobre a retenção de cinzas do soro integral e do soro clarificado -----	119
Tabela 55. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de cálcio durante a UF -----	120
Tabela 56. Efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de cálcio pela membrana -----	120
Tabela 57. Efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico sobre a retenção de cálcio -----	121
Tabela 58. Efeito médio do pH sobre a retenção de cálcio do soro integral e do soro clarificado -----	122
Tabela 59. Efeito médio do tratamento térmico sobre a retenção de cálcio para o soro clarificado e soro integral -----	122
Tabela 60. Efeito do tratamento do soro sobre o coeficiente de retenção de fósforo durante a UF -----	123
Tabela 61. Efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de fósforo pela membrana -----	123
Tabela 62. Efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico sobre a retenção de fósforo -----	124
Tabela 63. Efeito médio do pH sobre a retenção de fósforo do soro integral e do soro clarificado -----	125
Tabela 64. Efeito médio do tratamento térmico sobre a retenção de fósforo para o soro clarificado e para o soro integral -----	125
Tabela 65. Efeito do tratamento do soro sobre o rendimento de proteína durante a UF -----	126

Tabela 66. Efeitos calculados do tratamento do soro sobre o rendimento de proteína -----	127
Tabela 67. Efeito médio do tratamento térmico nos 2 níveis de pH sobre o rendimento de proteína -----	128
Tabela 68. Efeito médio do pH sobre o rendimento de proteína do soro integral e do soro clarificado -----	128
Tabela 69. Efeito médio do tratamento térmico sobre o rendimento de proteína para o soro clarificado clarificado e soro integral -----	129
Tabela 70. Efeito do tratamento do soro sobre a composição do retentado -----	132
Tabela 71. Composição do permeado médio -----	133
Tabela 72. Composição do permeado do soro doce de queijo minas frescal, clarificado, tratado a 76°C/1 min, e pH ajustado a 6,5 (P12-T8) -----	134
Tabela 73. Teor de proteína no permeado obtido da UF de leite -----	135
Tabela 74. Perda de proteína bruta e proteína no permeado durante o processo de UF -----	136
Tabela 75. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, integral, tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P7-T1) -----	138
Tabela 76. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, integral e tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P9-T2) -----	138
Tabela 77. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, clarificado e tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P11-T3) -----	139
Tabela 78. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, clarificado e tratado a 68°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P10-T4) -----	139

Tabela 79. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, integral e tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P6-T5) -----	139
Tabela 80. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, integral e tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P8-T6) -----	140
Tabela 81. Solubilidade protéica do retentado durante UF do soro doce de queijo minas frescal, clarificado e tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 (P13-T7) -----	140
Tabela 82. Solubilidade protéica do retentado durante UF do Soro doce de queijo minas frescal, clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P12-T8) -----	140
Tabela 83. Efeito da % de proteína do CPS e do pH de pasteurização sobre a solubilidade a pH 4,6 do CPS -----	143
Tabela 84. Solubilidade protéica do CPS a pH 3 e pH 7 após pasteurização em função do pH de aquecimento e teor de proteína bruta -----	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Fluxograma do processamento de queijo minas frescal -----	59
Figura 2.	Fluxograma de obtenção do concentrado protéico de soro -----	63
Figura 3.	Comportamento do pH e acidez do soro doce de queijo durante o processo de ultrafiltração, em função do fator de concentração volumétrico Fc -----	79
Figura 4.	Declínio da taxa de permeação em função do tempo de ultrafiltração de soro doce de queijo minas frescal clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 -----	81
Figura 5.	Declínio da taxa de permeação em função do fator de concentração volumétrico, durante a UF do soro doce de queijo minas frescal clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 -----	82
Figura 6.	Relação fluxo de permeado/fluxo de água pura em função do tempo de UF do soro doce de queijo minas frescal submetido aos vários tratamentos ----	83
Figura 7.	Relação fluxo de permeado/fluxo de água pura em função do fator de concentração volumétrico, durante a UF do soro submetido a vários tratamentos -----	87
Figura 8.	Efeito do pH sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura durante a UF de soro tratado a 68°C/1 minuto -----	90
Figura 9.	Efeito do pH sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura durante a UF de soro tratado a 76°C/1 minuto -----	91
Figura 10.	Efeito do tratamento térmico sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura durante a UF de soro ajustado a pH 5,6 -----	92
Figura 11.	Efeito do tratamento térmico sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura para o soro ajustado a pH 6,5 -----	93

Figura 12. Efeito da temperatura de ultrafiltração e de tratamento térmico adicional sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura durante UF do soro doce de queijo minas frescal clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 5,6 -----	96
Figura 13. Efeito do fator de concentração volumétrico sobre o fluxo de permeado e sobre a retenção dos componentes, durante a ultrafiltração de soro doce de queijo minas frescal clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5 -----	103
Figura 14. Rendimento dos componentes do soro clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e ajustado a pH 6,5, durante a UF, em função do fator de concentração Volumétrico -----	131
Figura 15. Efeito do tratamento do soro sobre o teor de proteína no permeado -----	137
Figura 16. Efeito do teor de sólidos totais do retentado sobre a solubilidade protéica a pH 4,6 durante a ultrafiltração -----	142

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Composição, pH e acidez de soro doce de queijo minas frescal durante a ultrafiltração -----	172
ANEXO 2. Fator de concentração dos componentes do soro doce de queijo durante o processo de UF -----	179
ANEXO 3. Dados relativos ao fluxo de permeado durante a ultrafiltração do soro doce de queijo minas frescal em membrana de fibras paralelas, peso molecular de corte de 10.000 Daltons, área de 1,4 m ² -----	185
ANEXO 4. Cálculo dos efeitos e das interações dos trata- mentos do soro -----	197
ANEXO 5. Rendimento dos constituintes do soro durante a ultrafiltração do soro doce de queijo submetido à várias condições de tratamento -----	204
ANEXO 6. Composição de permeado durante a UF de soro doce de queijo submetido à várias condições de trata- mento -----	208

RESUMO

Soro de queijo Minas Frescal foi submetido a várias condições de pré-tratamentos e concentrado por ultrafiltração em membrana de fibras paralelas.

Foi estudado o efeito combinado dos pré-tratamentos clarificação, tratamento térmico e ajuste do pH do soro, sobre o desempenho do processo de ultrafiltração, particularmente a influência sobre fluxo de permeado, retenção de componentes pela membrana e rendimento protéico.

Amostras de soro original, soro tratado, retentado e permeado obtidos a fatores de concentração volumétrico de 2, 5, 10 e 15 foram analisadas quanto a composição e quanto a solubilidade protéica a pH 3, pH 4,6 e pH 7.

O acompanhamento das mudanças de composição, em todas as etapas do processo permitiu verificar o efeito do pré-tratamento do soro sobre a composição final do concentrado protéico de soro e a perda de proteína no permeado, que variaram em função das condições de pré-tratamento.

As análises de solubilidade protéica a pH 4,6 mostraram que a pasteurização do concentrado protéico de soro foi a etapa que causou maior desnaturação protéica, resultando na diminuição da solubilidade das proteínas.

Houve declínio do fluxo de permeado, diminuição do rendimento de proteína e aumento da retenção dos componentes com o aumento do fator de concentração volumétrico e do tempo de UF.

A clarificação não exerceu nenhum efeito sobre a taxa de permeação durante a ultrafiltração, mas o aumento do pH de 5,6 para 6,5 e o aumento da intensidade do tratamento térmico provocaram o aumento do fluxo de permeado.

A retenção dos componentes variou em função das condições de tratamento do soro, indicando que a retenção foi dependente do pré-tratamento e não somente uma característica da membrana.

Das condições estudadas, a utilização de tratamento térmico a 68°C/1 minuto e o ajuste do pH do soro a 5,6 favoreceram a obtenção de rendimentos de proteína mais elevados.

SUMMARY

Minas Frescal cheese whey was submitted to a combination of various pre-treatments and concentration by ultrafiltration in hollow fiber membrane.

The combined effect of the pre-treatments as clarification, heat treatment and adjustment of whey pH, on performance of UF was investigated, particularly the influence on permeate flux, components retention by membrane and protein yield.

Samples of whey, treated whey, retentate and permeate obtained with different volumetric concentration factor (2, 5, 10 and 15) were characterized by their composition and protein solubility at pH 3, pH 4.6 and pH 7.

Following the observed changes of composition in all stages of processing permitted to verify the effect of whey pre-treatment on final composition of whey protein concentrate and on the protein lost in the permeate, which depend on pre-treatment conditions.

Analysis of protein solubility at pH 4.6 showed that pasteurization of whey protein concentrate was the step responsible for major protein denaturation, resulting in reduction of protein solubility.

As the volumetric concentration factor and time of ultrafiltration increased, there were a decline of permeate flux, increase of components retention and reduction of protein yield.

The clarification did not affect permeation rate during ultrafiltration, but the increase of pH 5.6 to 6.5 and the increase of heat treatment intensity improved the permeate flux.

The retention of components varied with whey pre-treatments conditions, indicating that retention was dependent of pre-treatment and not only a membrane characteristic.

Within the conditions studied, the utilization of heat treatment at 68°C/1 minute and the adjustment of whey pH to 5.6 favoured higher protein yields.

I. INTRODUÇÃO

A produção mundial de soro está na ordem de 178,2 milhões de toneladas métricas com a produção de queijo aumentando a 2% ao ano (ANÔNIMO, 1992). Os dados do Ministério da Agricultura (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 1989) mostram que no Brasil, de 1980 a 1986, a produção de queijos vem crescendo à taxa média de 4,6% ao ano, o que significa a produção de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas de soro em 1992.

Quando o soro é descartado no esgoto - uma prática ainda comum nos laticínios do Brasil - ele se constitui no mais potente dos dejetos lácteos e um dos resíduos mais poluentes da indústria de alimentos. 100 kg de soro líquido, contendo aproximadamente 3,5 kg de demanda biológica de oxigênio (BOD) e 6,8 kg de demanda química de oxigênio (COD), tem uma força poluidora equivalente ao esgoto produzido por 45 pessoas (WEBB & WHITTIER, 1970).

Por outro lado, o soro tem proteínas de excelente valor nutritivo, tendo um coeficiente de eficiência protéica de 3,4, o que supera o da caseína que é 2,9 (DELANEY, 1976). Apesar da falta de dados disponíveis sobre o seu descarte como efluente líquido e uso como ração animal, presume-se que toneladas de proteínas estão sendo desperdiçadas, uma vez que não estão disponíveis para o consumo humano.

Com o aumento da produção de queijos e maior fiscalização das leis anti-poluição, a prática de descarte do soro sem tratamento vem se tornando cada vez mais difícil. O custo elevado do tratamento biológico de resíduos (MELACHOURIS, 1984), a preocupação com o meio-ambiente e o alto valor nutritivo do soro tem contribuído para que, nos últimos anos tenham havido consideráveis esforços para se adicionar opções mais valiosas aos velhos esquemas de uso do soro, dos quais, até então, o mais sofisticado era

a secagem, por rolo ou *spray*, antes da eventual venda aos fabricantes de ração animal.

Devido ao seu alto teor de água (93%) e baixo teor protéico (0,7%), o uso de soro em produtos alimentícios tem sido bastante limitado, já que o custo da secagem é bastante elevado (RYDER, 1980). O fracionamento dos componentes do soro por ultrafiltração (UF) modifica este quadro, tornando viável o aproveitamento das proteínas do soro (THIJSSSEN & VAN OYEN, 1977). A ultrafiltração é um processo de fracionamento físico-químico e uma técnica de concentração onde uma solução pressurizada flui sobre uma membrana porosa. A membrana só permite a passagem de moléculas pequenas. O processo permite a separação seletiva da proteína de lactose, sais e água, a graus variados, sob condições brandas de temperatura e pH, evitando um alto grau de desnaturação protéica. O retentado ou concentrado (a solução na qual a proteína é concentrada) flui sobre a membrana, enquanto sob o efeito de pressão, a água flui através da membrana, junto com solutos de baixo peso molecular (o permeado). A proteína é retida pela membrana, junto com glóbulos de gordura, colóides ou sólidos em suspensão, e é concentrada em relação aos outros solutos do soro original (GLOVER, 1986).

Historicamente, a UF deixou de ser uma técnica de laboratório no final dos anos 60 e, apesar das dificuldades normalmente encontradas na introdução de uma nova tecnologia, as unidades de UF estão agora instaladas nos laticínios em todo o mundo - principalmente na Europa, América do Norte e Nova Zelândia.

A instalação de membranas progrediu a uma taxa anual de 20%, e no final da década de 70, a área total de superfície de membrana era de 55000 m², 80% para tratamento de soro. Em 1988, já haviam 150000 m², a maioria destinada ao tratamento de soro, com um considerável crescimento do uso para leite desde 1980 (MAUBOIS, 1991). Isso se deve ao desenvolvimento de membranas de UF de melhor performance e vida útil mais prolongada.

No Brasil, a adesão ao processo de UF se traduz na instalação e funcionamento de plantas comerciais destinadas à fabricação de queijo, concentração e purificação de enzimas e vacinas. Não há, entretanto, nenhuma unidade comercial para concentração de soro por UF, apesar do aumento crescente de fábricas no exterior e do uso progressivo dos concentrados protéicos de soro (CPS) produzidos por UF como ingredientes em produtos alimentícios.

Do ponto de vista tecnológico, o CPS apresenta propriedades funcionais como solubilidade, retenção de água, emulsificação, viscosidade, gelificação e capacidade de formação de espuma, o que o torna apto a ser incorporado como ingrediente em vários produtos alimentícios já existentes ou a serem desenvolvidos.

A durabilidade das membranas tem melhorado progressivamente desde que a primeira aplicação foi registrada para leite no início dos anos 70 até a atual geração de membranas de polissulfona, que apresenta um bom desempenho. Entretanto, as membranas são caras, representando de 14 a 38% do custo capital de uma planta de UF (DEJEMEK & ENGWALL, 1980) e as garantias não ultrapassam os 12 meses para aplicações lácteas (SUTHERLAND & FREE, 1991).

O principal problema encontrado no uso da UF para fabricação em escala industrial é a diminuição da taxa de permeação durante o processamento, chegando de 1/20 a 1/5 do fluxo original com água pura (HIDDINK *et alii*, 1981). As causas para declínio do fluxo de permeado são os fenômenos de compactação e polarização da concentração. A compactação da membrana pode ser descrita como uma deformação mecânica e/ou compressão dos poros por influência da pressão hidrostática, fenômeno mais importante em sistemas de osmose reversa que empregam pressões muito superiores às utilizadas na ultrafiltração (TARNAWSKI & JELEN, 1986; KUO & CHERYAN, 1983). Durante a UF, com a retirada de permeado através da membrana, ocorre a formação de uma camada secundária dos componentes retidos, sobre a superfície da membrana. Este fenômeno é conhecido como concentração polarizada ou, se a camada superficial se torna aderente à membrana, o termo "fouling" é mais apropriado (BEATON,

1979). No caso do soro, isto é causado principalmente pela precipitação de sais de cálcio e/ou adsorção de proteínas do soro, que ocorrem na superfície e dentro dos poros da membrana (HANEMA-AIJER *et alii*, 1989).

Assim, qualquer tratamento tecnológico que leve a remoção de parte ou toda membrana secundária e que evite ou reduza a precipitação dos sais de cálcio, pode minimizar o "fouling" da membrana e melhorar a taxa de permeação. Com esse intuito, há uma série de propostas de pré-tratamentos do soro a ser submetido à UF. São elas: clarificação e filtração (MARSHALL, 1979; DE WIT *et alii*, 1978; LEE & MERSON, 1976a) aquecimento e ajuste de pH (HICKEY *et alii*, 1980a; MATTHEWS *et alii*, 1978; HAYES *et alii*, 1974; KIM *et alii*, 1989; HIDDINK *et alii*, 1981), substituição do cálcio pelo sódio (ENNIS *et alii*, 1981; JOHNS & ENNIS, 1981), desmineralização (HIDDINK *et alii*, 1981; HAYES *et alii*, 1974), seqüestro de cálcio com EDTA ou adição de citrato de sódio (LEE & MERSON, 1976b; HAYES *et alii*, 1974; BRULE *et alii*, 1978) e pré-concentração do soro (DE BOER *et alii*, 1977).

O pré-tratamento oferece um meio de se controlar a composição e o processamento do soro e, portanto, altera a taxa de permeação, composição e propriedades do CPS resultante. A caracterização dos fluxos líquidos do processo de UF, o acompanhamento das mudanças de composição e propriedades funcionais do CPS e o efeito sobre o desempenho da membrana, provocado pelo uso de pré-tratamentos do soro, contribuem para um melhor entendimento do fenômeno de "fouling" durante a UF do soro, sendo extremamente importantes para o estabelecimento de uma tecnologia de obtenção comercial do CPS.

II. OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar o efeito combinado de pré-tratamentos do soro, como clarificação, tratamento térmico e ajuste de pH, sobre o desempenho do processo de UF (fluxo de permeado, retenção dos componentes pela membrana e rendimento protéico), durante a obtenção do concentrado protéico de soro. A caracterização da composição do permeado e do retentado, a vários fatores de concentração (2, 5, 10 e 15) visou contribuir para o entendimento da formação do "fouling" de membranas de UF no processamento de soro doce de queijo Minas Frescal. O acompanhamento da solubilidade protéica a pH 3, 4,6 e 7, durante todo o processamento dos soros tratados, visou verificar o efeito de cada etapa e das condições de tratamento do soro que afetaram adversamente a solubilidade da proteína, bem como enfocar as possibilidades de uso do CPS em sistemas alimentícios ácidos ou neutros.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1. SORO

III.1.1. Definição e Composição do Soro

O soro pode ser definido como a parte aquosa do leite que permanece depois da separação do coágulo proveniente da coagulação do leite por ácido ou enzimas proteolíticas.

O soro pode ser de dois tipos: soro doce ou soro ácido. Em geral, classifica-se como soro ácido, aqueles provenientes da fabricação de caseína ou da produção de queijos por coagulação ácida. O soro doce é o obtido da fabricação de queijos ou caseína por coagulação enzimática (HARPER & SEILBERLING, 1976). Enquanto o soro ácido tem pH de 4,5 a 5,5 e teor de sais de 0,7%, o soro doce tem pH de 5,6 a 6,5 e 0,5% de minerais (IDF, 1978). A Tabela 1 compara a composição do soro ácido e do soro doce.

Tabela 1. Comparação da Composição do Soro Doce e Soro Ácido

Componente	Soro Doce (%)	Soro Ácido (%)
Sólidos Totais	6,5	5,2
Lactose	4,9	4,3
Proteína (N x 6,38)	0,8	0,6
Nitrogênio Não Protéico (% Nitrogênio Total)	(22)	(27)
Acido Láctico	0,1-0,2	0,7-0,8
Cinzas	0,5	0,7

Fonte: HARPER & SEIBERLING (1976)

A composição do soro varia substancialmente, dependendo da variedade de queijo produzido ou do método de fabricação empregado. Em média, ele contém 65 g sólidos/kg , compreendendo cerca de 50 g de lactose, 6 g de proteína, 6 g de cinzas, 2 g de nitrogênio não protéico (NNP) e 0,5 g de gordura. A fração protéica contém aproximadamente 50% de β -lactoglobulina, 25% de α -lactoalbumina e 25% de outras frações protéicas, incluindo as imunoglobulinas (ZADOW, 1986). A Tabela 2 mostra algumas das características das proteínas do soro.

Tabela 2. Características das Proteínas do Soro

Proteína	% proteína	Peso Molecular	PI
β -Lactoglobulina	55-65	18.300	5,13 - 5,14
α -Lactoalbumina	15-25	14.200	4,2 - 4,5
Imunoglobulinas	10-15	80.000-900.000	5,5 - 8,3
Albumina Soro Bovino	5-6	66.300	4,7 - 4,9
Caseína Solúveis	1-2	15.000	4,6 - 5,1
Proteínas Menores	< 0,5	30.000-100.000	

Fonte: HARPER (1984); EIGEL *et alii*

Quando o pH do leite chega a 4,6, ocorre a precipitação das caseínas e o sobrenadante contém várias proteínas que se denominam conjuntamente proteínas do soro. As proteínas do soro constituem cerca de 20% da proteína total do leite e compreendem um grupo variado, em que predominam a β -lactoglobulina e a α -lactoalbumina. Na maioria, são proteínas globulares desnaturáveis pelo calor, incluindo-se ainda os produtos da proteólise das caseínas que não sofrem desnaturação térmica e que, ao pH do leite encontram-se, em parte, nas micelas de caseína. Portanto, as proteínas do soro lácteo não são idênticas às proteínas do soro de queijo, obtido pela ação da renina. Outra diferença é que nas últimas inclui-se o glicomacropéptido, originado pela ação proteolítica sobre a kapa-caseína (WALSTRA & JENNESS, 1987).

Além do tipo de soro e do método de fabricação empregado, fatores sazonais também contribuem para a variação na composição do soro. MATTHEWS (1978) comparou as mudanças na composição de vários tipos de soro durante um período de 12 meses, verificando aumento no teor de proteína e decréscimo no teor de lactose, no início da entressafra. As maiores diferenças entre os vários tipos de soro estavam no teor mais baixo de cálcio e fosfato e maior porcentagem de proteína e gordura no soro doce obtido pelo uso de renina; no soro láctico, houve menor concentração de lactose e gordura, maior concentração de nitrogênio não protéico (NNP) e presença de lactato.

III.1.2. Valor Nutricional do Soro de Queijo

O valor nutricional do soro de queijo está principalmente na qualidade de suas proteínas, que apesar de não estarem presentes em quantidades significativas, são de qualidade excepcional. A qualidade nutricional de uma proteína depende do padrão e concentração de aminoácidos essenciais, que são aqueles que o organismo humano não consegue sintetizar (PORTER, 1978).

Dietas deficientes em um ou vários dos aminoácidos essenciais impedem um crescimento normal e podem levar à enfermidades ou mortalidade crescentes, além de provocar danos cerebrais irreversíveis que afetam a capacidade de aprendizado (CHEFTEL *et alii*, 1989). Admite-se que cerca de 1 milhão de pessoas sofre de desnutrição crônica, provocada por uma deficiência calórico-protéica, especialmente nos países do Terceiro Mundo.

As proteínas de origem animal são relativamente caras e seu suprimento para a população é um dos maiores problemas mundiais. As proteínas do leite, caseína e proteínas do soro, contêm em quantidades variadas todos os aminoácidos necessários aos seres humanos e possuem um excedente de aminoácidos essenciais que as tornam valiosas na suplementação de proteínas vegetais (CHEFTEL *et*

alii, 1989). A Tabela 3 mostra a composição de aminoácidos do soro de queijo Cheddar.

Tabela 3. Composição de Aminoácidos do Soro de Queijo Cheddar

Aminoácido	Soro (%)
Lisina	1,12
Histidina	0,24
Arginina	0,29
Treonina	0,63
Valina	0,67
Metionina	0,23
Isoleucina	0,60
Leucina	1,32
Fenilalanina	0,42
Triptofano	0,24
Ácido Aspártico	1,24
Serina	0,59
Ácido Glutâmico	2,16
Prolina	0,64
Glicina	0,25
Alanina	0,56
Cistina	0,24
Tirosina	0,36

Fonte:MC DONOUGH et alii (1968)

A caseína, pelo seu excelente valor nutricional, é usada rotineiramente como uma proteína de referência para avaliar a qualidade protéica em alimentos. As proteínas do soro tem um quociente de eficiência protéica (PER) de 3,4, superando o da caseína que é de 2,9 (DELANEY, 1976), em razão do seu maior teor em aminoácidos sulfurados. Além disso, a α -Lactoalbumina contém quantidades significativas de triptofano (JONAS et alii, 1976).

A Tabela 4 apresenta o teor aproximado de vitaminas do soro de queijo.

Tabela 4. Composição de Vitaminas do Soro de Queijo

Vitaminas	$\mu\text{g}/100 \text{ mL}$
Tiamina	40,0
Riboflavina	80,0
Ácido Pantotênico	350,0
Vitamina B6	20,0
Biotina	1,5
Vitamina B12	0,15
Ácido Nicotínico	70,0

Fonte: FAO (1972)

Além das proteínas, o soro de queijo é rico em cálcio e fósforo como mostra a Tabela 5.

Tabela 5. Composição dos Principais Minerais do Soro Doce e Soro Ácido

Minerais	Soro Doce (mg/100 g)	Soro Ácido (mg/100 g)
Cálcio	36,5	92,8
Magnésio	6,5	9,0
Sódio	45,5	39,8
Potássio	123	153
Fósforo	43,0	58,0

Fonte: WONG et alii (1978)

III.1.3. Produção de Soro de Queijo

Segundo Schelhaas (SCHELHAAS, 1991), dos produtos lácteos, o queijo é o produto com maior potencial de crescimento na década de 90. Nos últimos anos, a quantidade de leite usado na fabricação deste produto vem crescendo lenta e firmemente, perfazendo em 1991 cerca de 31% do total de leite processado (ANÔNIMO, 1992). Considerando que para a fabricação de 1 kg de queijo são produzidos em média 8,5 kg de soro, pode-se estimar que em 1991, foram produzidos cerca de 116 milhões de toneladas de soro de queijo, o que significa aproximadamente 813 mil toneladas de proteína de alto valor nutritivo.

No Brasil, a produção de soro é constituída quase que exclusivamente de soro doce, provindo da fabricação de queijos de coagulação enzimática (Minas frescal e meia-cura, Prato, Mussarella e outros), que são os mais comercializados no país. Já o soro ácido, originário da manufatura de queijos de coagulação ácida, de consumo mais reduzido (Ricota, Quarg e requeijão) e da fabricação de caseína, praticamente inexistente no país, pouco contribui no computo geral. A produção de soro vem aumentando anualmente como resultado do crescimento da indústria queijeira, como atestam os dados do Ministério da Agricultura (1989). Para uma produção de 6,65 milhões de toneladas de leite *in natura* em 1986, aproximadamente 201,9 mil toneladas de queijo foram produzidas, o que corresponde a aproximadamente 1,72 milhões de toneladas de soro de queijo no país. A Tabela 6 mostra que o soro industrializado neste mesmo ano não passou de 138,4 toneladas, o que significa o descarte de 1,58 milhões toneladas de soro, ou mais precisamente 11,7 mil toneladas de proteína de alto valor nutricional, além de causar sérios problemas de poluição ambiental se não sofrerem tratamento apropriado.

Tabela 6. Soro de Leite Industrializado em 1986

Produto	toneladas
Soro Líquido Resfriado	108.550
Soro Concentrado	10.463
Soro em Pó Industrial	7.845
Soro Líquido para Alimentação Animal	11.256
Soro em Pó para Alimentação Animal	245

Fonte: MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (1989)

III.1.4. Carga Poluidora e Processamentos Tradicionais do Soro

O soro de queijo é um dos resíduos mais poluentes da indústria de alimentos e o mais potente dos dejetos lácteos como mostra a Tabela 7. 100 kg de soro líquido contendo aproximadamente 3,5 kg de demanda biológica de oxigênio (DBO) e 6,8 kg de demanda química de oxigênio (DQO), tem uma força poluidora equivalente ao esgoto produzido por 45 pessoas (WEBB & WHITTIER, 1970).

Tabela 7. Características dos Dejetos de Processamento de Alimentos

	DBO, mg/L
Resíduos do Processamento de Laticínios	
processamento de leite fluído	
processamento de sorvetes	2500
processamento de queijo "Cottage"	6000
processamento de soro em pó	40
Outros Resíduos de Processamento de Alimentos	
Confeitaria	2500
Enlatamento de Carnes	1500
Planta de Produtos Açucarados	4000
Abatedouro de Aves	5000
Resíduos Brutos	
Soro Doce	35000
Soro Ácido	45000
Água de processamento de peixe	50000
Esgoto Doméstico	300

Fonte: JELEN (1979)

O soro consiste de 50% dos sólidos iniciais do leite e mais de 85% do volume de leite inicial. Sua natureza perecível não permite a estocagem por um período prolongado, sendo necessário encontrar um destino adequado aos consideráveis volumes produzidos diariamente.

Várias alternativas tem sido usadas pela indústria láctea: descarte em rios, esgotos e solo, alimentação animal, evaporação e secagem, desmineralização, extração e refino de lactose, e ultrafiltração.

O custo do tratamento biológico de resíduos, anterior ao descarte em rios e esgotos, é elevado e segundo estimativa de RYDER (1980), o custo operacional é de 20,40 libras/tonelada de queijo.

A utilização como fertilizante é uma técnica bastante difundida em muitos países e além de vantajosa economicamente, apresenta bons resultados para o agricultor (RYDER, 1980).

Apesar dos bons resultados com o uso de soro líquido na alimentação animal, notadamente de bovinos e suínos (MANN, 1986), problemas como custos de transporte e dificuldade de descarte de todo o volume de soro, principalmente em épocas de pico de produção, tornam esta opção factível somente para alguns fazendeiros e pequenos laticínios.

A recuperação de lactose por cristalização ou por secagem em spray depois de substancial purificação do material líquido é uma alternativa viável, mas encontra obstáculos no fato de que o mercado de lactose é relativamente pequeno e estático, apesar de novas aplicações industriais estarem sendo ativamente pesquisadas. Um exemplo disso é a combinação de ultrafiltração e enzimas imobilizadas na obtenção industrial de produtos com lactose hidrolisada, destinados ao mercado dietético e nutricional (JELEN, 1979; SHET et alii, 1988).

A desmineralização tem sido utilizada para reduzir o alto teor mineral do soro e o produto final tem empregado especialmente na formulação de produtos alimentícios para bebês (METTLER, 1980; SHAHANI, 1979) e em produtos dietéticos. A influência da desmineralização nos custos de processamento do soro é considerável e equivale ao custo da secagem em *spray* por tonelada de sólidos. O alto custo faz com que esse processo somente seja empregado quando houver uma garantia de alto retorno do investimento (MARSHALL, 1979). Além disso, é necessário manusear grandes quantidades do efluente resultante, o que tem restringido sua adoção pela indústria (HOULDSWORTH, 1980).

Para grandes quantidades de soro, o processo de secagem é mais viável que as outras opções discutidas anteriormente. Os custos operacionais são praticamente determinados pela energia requerida para remover a água, o que faz com que o custo de produção esteja permanentemente associado com o preço da energia (RYDER, 1980).

Outras opções incluem a precipitação térmica de proteínas do soro, a lactoalbumina tradicional ou a recuperação da gordura do soro de queijo por centrifugação.

O soro líquido tem sido usado para a manufatura de vários tipos de bebidas (MANN, 1986; DODS, 1989) comercializadas com sucesso por vários processadores; entretanto, são ainda uma raridade na maioria dos países. Similarmente, a fermentação de soro para produtos especiais como ácido láctico, vitaminas ou antibióticos tem sido usada comercialmente por um número limitado de fabricantes altamente especializados. Os aspectos técnicos dessas tecnologias tradicionais de processamento de soro estão disponíveis em uma série de revisões sobre o assunto (HOLSINGER et alii, 1974; WEBB & WHITTIER, 1970).

Em 1979, HARPER & HALL (1976) afirmavam que o processamento econômico de soro requeria grandes volumes para se tornar rentável, necessitando-se cerca de 450 toneladas por dia. Eles

postulavam que o processamento de quantidades menores seria mais atrativo se métodos mais econômicos estivessem disponíveis para concentrar o soro ao menos até 25% de sólidos, sendo o concentrado então, enviado a uma central processadora.

O uso de ultrafiltração (UF) para a produção de concentrados protéicos de soro viabilizou economicamente o aproveitamento das proteínas do soro, de reconhecido valor nutritivo e mudou substancialmente a atitude da indústria, particularmente nos países desenvolvidos, em relação ao reconhecimento do soro como uma matéria-prima valiosa, com grande potencial de retorno financeiro (ZADOW, 1986). Já em 1982, cerca de 8% do total de sólidos de soro era processado, anualmente, nos EUA, por UF (ZALL, 1984). Apesar de não ser a panacéia universal, este processo atérmico, de baixo custo energético, tem resultado na produção de concentrados protéicos de soro (CPS) com propriedades funcionais de considerável interesse para a indústria láctea e de alimentos, o que o torna um substituto potencial de ingredientes como leite em pó, albumina de ovo e soja. A UF do soro de queijo reduz em 10% a DBO, sendo ainda necessário viabilizar o uso do permeado rico em lactose e sais. Deste permeado, a lactose pode ser recuperada para uso farmacêutico ou alimentício. O permeado pode também ser utilizado em ração animal, como meio de fermentação na produção de álcool, ácidos e biomassa (ZADOW, 1984).

III.2. FUNDAMENTOS DE ULTRAFILTRAÇÃO

III.2.1. Processos de Membrana

As técnicas de ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), osmose reversa (OR) ou hiperfiltração, nanofiltração (NF) ou ultraosmose e eletrodialise (ED) são conhecidas coletivamente como processos de membrana. A tecnologia envolve a separação de componentes de um fluido por meio de membranas especiais, permitindo a concentração, o fracionamento e a purificação destes compostos (KESSLER, 1981).

A eletrodiálise difere dos outros processos porque, apesar de seu elemento principal ser também uma membrana, a força motriz é uma diferença de potencial, fazendo com que os íons passem através da membrana, de acordo com a carga. A eletrodiálise é, portanto, um processo de deionização (HOULDSWORTH, 1980).

Para os demais processos, a força motriz é a pressão. Basicamente, uma solução contendo um ou mais solutos escoia tangencialmente sobre uma membrana semi-permeável, sob pressão, onde solvente e os solutos com tamanho menor que os poros da membrana passam através dela e são recolhidos como permeado ou filtrado, enquanto que as partículas maiores são retidas pela membrana e recolhidas numa solução denominada retentado ou concentrado (ANÔNIMO, 1990).

O uso industrial, em larga escala, só foi possível quando sistemas de filtração tangencial foram introduzidos, em meados de 1970, para os processos de membrana. Na filtração convencional, o fluido escoia perpendicularmente através da membrana filtrante, fazendo com que os sólidos se depositem sobre a superfície e provocando a interrupção do processo para a limpeza ou substituição da membrana. Os sistemas de filtração tangencial são mais eficientes, permitindo o processamento de grandes volumes de fluido, já que o escoamento tangencial ou paralelo à superfície da membrana, a alta velocidade, tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície (PAULSON et alii, 1984).

Os processos de membrana separam seletivamente, com base no peso e tamanho molecular, desde amido e bactérias até íons. Assim, a microfiltração separa macro-materiais e sólidos em suspensão na faixa de 0,02 a 2,0 microns. Exemplos de materiais removidos por MF são amido, bactérias, fungos, leveduras e óleos emulsionados. Na indústria láctea, as membranas de MF permitem uma "esterilização" sem tratamento térmico de leite ou soro, garantindo a exclusão de 99,5% dos microorganismos (MAUBOIS, 1991). Outra aplicação diz respeito à remoção ou fracionamento de

material lipídico de soro (PEARCE & MARSHALL, 1991). Isso representa um avanço tecnológico na qualidade, padronização, prevenção de defeitos causados por microorganismos e aumento da vida de prateleira dos produtos lácteos.

A mais recente das tecnologias de membrana, conhecida como ultraosmose ou nanofiltração, usa membranas que são seletivamente permeáveis à água e íons minerais, mas retém substancialmente a lactose. No soro de queijo, o processo de desmineralização resulta simultaneamente em concentração de lactose e proteína. Na Tabela 8, pode ser visto que os íons monovalentes são mais permeáveis que os íons multivalentes, o que é nutricionalmente desejável na maioria das aplicações. O custo capital da nanofiltração é bem menor que de outras técnicas de desmineralização e tem a vantagem de produzir pouco efluente (PEARCE & MARSHALL, 1991).

A osmose reversa ou hiperfiltração é a mais complexa das técnicas de membrana; ela retém quase todos os solutos dissolvidos - incluindo sais, açúcares e íons - mas permite a passagem de solvente ou água. Para superar a elevada pressão osmótica através da membrana, é necessário o uso de pressões maiores que 100 atmosferas (ANÔNIMO, 1990).

**Tabela 8. Desmineralização de Soro por Ultraosmose
(concentração 3:1 + diafiltração 1:1)**

Componente do Soro	Remoção (%)
Sódio	56
Potássio	56
Cálcio	5
Lactose	3

Fonte: PEARCE & MARSHALL, 1991

A osmose reversa tem sido largamente utilizada no Oriente Médio para dessalinizar a água do mar ou recuperar água salobre. Na Arábia Saudita, onde o índice pluviométrico é menor que 4

polegadas por ano, a dessalinização de água gera cerca de 1 bilhão de galões de água potável por dia (HAGGIN, 1988).

Na indústria de alimentos, a osmose reversa é usada para a remoção de álcool e pigmentos do vinho; na indústria láctea, a principal aplicação é a concentração de soro para facilitar o manuseio, transporte e estocagem. A maior parte das membranas de osmose reversa é destinada ao tratamento de soro, tendo alcançado a marca de 50-55.000 m² de área instalada (MAUBOIS, 1991). Há alguma atividade na fabricação de sorvete e iogurte, tentativas de uso na fabricação de queijo Cheddar e considerações da osmose reversa como uma etapa inicial na secagem de leite, do ponto de vista de economia energética (GLOVER, 1986).

De todas as tecnologias de membrana, a ultrafiltração é a mais difundida e utilizada. O processo permite a concentração e o fracionamento simultâneo de componentes ao utilizar membranas com poros entre 0,002 a 0,2 microns. Isso corresponde a um peso molecular de 500 a 300.000 Daltons, o que permite a passagem de água e pequenas moléculas ou íons como açúcares e sais inorgânicos e assegura a retenção de macromoléculas e colóides como proteínas, gorduras, gomas. etc. O processo opera à pressões menores que 5 atmosferas (BEATON, 1979).

A Tabela 9 apresenta a evolução da composição do soro de queijo Cottage durante a etapa de UF, mostrando a progressiva concentração de proteína. Dependendo do nível de extração de permeado é possível obter retentados de diferentes composições. A razão proteína/lactose aumenta com a redução do volume. Teoricamente, qualquer nível de concentração protéica poderia ser obtida, contudo o baixo valor da razão proteína/lactose no soro torna difícil preparar retentados com mais de 50-60% de proteína em peso seco. Uma forma de aumentar-se o teor protéico do retentado é a diafiltração, que pela adição de água e contínua remoção de mais permeado, remove mais extensivamente lactose e sais minerais (MC DONOUGH *et alii*, 1968). O processo de diafiltração, junto com a UF, é uma forma de produzir um concentrado rico em proteínas e gordura, com teores muito baixos de lactose e sais

minerais. A diafiltração, portanto, pode ser entendida como um processo de purificação (GLOVER, 1986).

Tabela 9. Concentração de Soro de Queijo por UF

Fração (%)	% de Água Removida			
	0	80	90	95
Sólidos Totais	6,60	9,50	13,00	18,00
Lactose	4,80	5,50	5,60	5,50
Proteína (N x 6,38)	0,67	2,85	5,50	9,54
Cinzas	0,74	0,79	0,77	0,75

Fonte: MC DONOUGH *et alii* (1968)

Portanto, a UF fornece uma nova forma de concentrar solutos de alto peso molecular presentes em solução, sem aplicação de calor e sem o uso de condições físicas ou químicas severas. Para as proteínas, isso significa concentração sem qualquer modificação séria da sua estrutura e funcionalidade. Por exemplo, as proteínas em alimentos podem ser concentradas com um mínimo de desnaturação e enzimas podem ser concentradas sem perda significativa de atividade. Essas características tem levado a popularização desta técnica no fracionamento e concentração de materiais biológicos na indústria química e farmacêutica, mas é na indústria láctea que ela se implantou no início da década de 70 e é para esse setor que tem se dirigido a maioria das pesquisas e estudos publicados na literatura.

Em laticínios, sua maior aplicação continua sendo o fracionamento de soro para a produção de concentrados protéicos de soro e um crescente aproveitamento de leite processado por UF para a fabricação de queijos. À medida em que os problemas tecnológicos gerados por este novo processo foram sendo minimizados ou superados, a área de membranas foi crescendo anualmente. A descrição em detalhes do desenvolvimento, nos últimos 22 anos, da UF de leite para produção de queijos pode ser encontrada em duas excelentes revisões escritas sobre esse assunto (LELIÉVRE & LAWRENCE, 1988;

JOHNSON & OLSON, 1987). Em menor grau, encontram-se aplicações para a manufatura de leites fermentados (MORGENSEN, 1980).

III.2.2. Membranas

Morfologicamente, as membranas podem ser classificadas como assimétricas ou microporosas (PAULSON et alii, 1984). As membranas assimétricas, também chamadas de anisotrópicas, possuem uma camada fina de 0,1-0,2 micrômetros de espessura, seletivamente permeável, que efetua a separação e determina o fluxo enquanto o corpo principal da membrana é de natureza esponjosa, com poros extremamente abertos. Isto resulta no fenômeno conhecido como anisotropia ou assimetria, em que o comportamento da membrana muda dependendo de qual face da membrana está sendo usada na filtração da solução. Portanto, nas membranas anisotrópicas, o tamanho dos poros muda através da extensão da membrana. Já as membranas microporosas ou isotrópicas possuem poros de tamanho uniforme, de uma superfície à outra. As membranas de UF e OR são anisotrópicas e as de MF são geralmente isotrópicas (CHERYAN, 1986a).

Historicamente, a tecnologia de membrana deixou de ser uma técnica somente de laboratório, no final dos anos 60, depois da descoberta fundamental das membranas assimétricas. Essas membranas tem permeabilidade à água 100 vezes maior que as membranas simétricas (MAUBOIS, 1991).

O desenvolvimento da técnica de ultrafiltração em escala comercial só foi possível devido a pesquisas de melhoria do material usado na construção e na configuração das membranas.

As primeiras membranas, feitas essencialmente de acetato de celulose, foram desenvolvidas por LOEB e SOURIRAJAN (citado por MELLO, 1989) para a dessalinização da água do mar. Essa primeira geração de membranas, apresenta limites de trabalho em relação ao pH (3 a 8) e temperatura (50°C), além de sensibilidade a microorganismos e desinfetantes (MAUBOIS, 1980). Isso coloca severas res-

trições às operações de limpeza, fundamentais em se tratando de alimentos, principalmente no caso de produtos lácteos.

Atualmente, a maior parte da área de membranas instalada mundialmente constitui-se das chamadas membranas de segunda geração, feitas de polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. Suas características são a maior resistência a temperatura (75°C) e pH (2 a 12), boa resistência à compostos clorados (até 200 ppm), apesar de apresentarem baixa resistência à compactação mecânica (GLOVER, 1986).

Durante os anos 70, a indústria nuclear desenvolveu as membranas minerais para a separação de isótopos de urânio. Por razões estratégicas, essas membranas só se tornaram disponíveis comercialmente no início dos anos 80, nos dois países produtores, EUA e França. Feitas de um componente mineral, óxido de zircônio ou alumina depositadas sobre um suporte de grafite, essas membranas possuem grande resistência mecânica, suportando altas pressões (20 bars). Além disso, toleram toda a faixa de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400°C. Pelas suas propriedades mecânicas e físico-químicas, esta terceira geração de membranas possibilitou a diversificação de novos usos na indústria láctea por permitir a obtenção de níveis mais elevados de concentração (SUTHERLAND & FREE, 1991).

Há vários tipos de configurações de membrana: a de placas, a tubular, a de fibras capilares e a espiral. As diversas configurações contêm e dão suporte às membranas. Cada tipo tem vantagens e desvantagens com relação a desempenho, custo de investimento e custo operacional, volume morto e eficiência de limpeza (MAUBOIS, 1980). Assim, a configuração espiral e a de fibras paralelas, por serem estruturas mais densamente "empacotadas", ocupam menor espaço de instalação e apresentam baixo consumo de energia em relação a configuração tubular. Por outro lado, a estrutura tubular é indicada para o uso de fluídos mais viscosos ou altamente concentrados e são mais vantajosas em relação a eficiência de limpeza. Já a configuração de placas apresenta baixo volume morto, permite

a detecção e substituição de pequenas áreas de membrana e apresenta baixo consumo de energia (GLOVER, 1986).

III.2.3. Planta de Ultrafiltração

Os fatores que determinam o projeto de uma planta de UF são:

- 1) o desempenho da membrana - fluxo de permeado em relação à concentração desejada;
- 2) a velocidade do fluxo - compromisso entre alta velocidade do fluido para controlar a polarização e a energia requerida pelo bombeamento;
- 3) queda de pressão ao longo da planta - escolha de velocidade do fluido, arranjo dos módulos e bombas para assegurar uma pressão de trabalho adequada em toda a membrana;
- 4) o volume de líquido a ser processado;
- 5) o tempo de retenção do líquido na planta em relação ao crescimento bacteriano;
- 6) custo fixo e operacional dos equipamentos e membranas.

Um exemplo do estudo da viabilização de uma planta comercial de UF foi o realizado por MORETTI (1973), para soro doce de queijo Minas Frescal. O trabalho mostra a influência do arranjo de módulos e bombas, da velocidade do fluido, da pressão utilizada e da diafiltração sobre o fluxo do permeado e rendimento protéico. Como resultado, uma patente sobre "tratamento de proteína de soro" foi registrada nos Estados Unidos (MALASPINA & MORETTI, 1974) e em mais 18 países (MORETTI, 1993).

A operação de uma planta de UF em sistema contínuo é mais adequado para instalações comerciais, onde o padrão usual é processar continuamente por 20 h e realizar a limpeza em 4 h (GLOVER, 1986). Essas plantas podem conter centenas de m² de área de membrana e operam em múltiplos estágios (4 a 20), geralmente à temperatura de 50°C, um compromisso entre fluxo e crescimento microbológico excessivo (MARSHALL, 1976). O tamanho dessas sucessivas unidades vai diminuindo para manter o fluxo de concentrado, cujo volume vai diminuindo com o aumento da concentração. No sistema batch, o fluido retorna ao tanque de alimentação e nenhum retentado é retirado, antes da concentração final ter sido atingida.

III.2.4. Fatores que afetam o Desempenho de Membranas de UF

As características importantes das membranas, do ponto de vista de eficiência de separação e viabilidade econômica do processo, são retenção ou rejeição da membrana, taxa de permeação, limpeza e vida útil.

A extensão de um processo de ultrafiltração é medido, geralmente, pelo fator de concentração (F_c) onde (LEWIS, 1982):

$$F_c = \frac{\text{volume do fluido original}}{\text{volume do retentado}} \quad (1)$$

Na ultrafiltração de leite e soro de queijo, fatores de concentração de 4 e 20, respectivamente, são os valores mais tipicamente usados. Outros termos usados são "fator de redução volumétrico" e "recuperação", este último não recomendado por ser freqüentemente confundido com rendimento.

III.2.4.1. Características de Retenção de Membranas

Na seleção de uma membrana, é necessário conhecer suas características de retenção ou rejeição. A rejeição ou retenção (R) de uma substância é definida pela FIL-IDF (FIL-IDF, 1962) como

$$R = 1 - \frac{Y_p}{Y_r} \quad (2)$$

onde Y_p = % do componente Y no permeado

Y_r = % do componente Y no retentado

uma substância com um valor de rejeição de 1 (100%) terá zero de concentração no permeado ($Y_p = 0$). Os valores de rejeição de membrana para cada componente podem ser determinados pela análise simultânea de amostras do permeado e do fluído de alimentação.

Na determinação de valores de rejeição de sistemas protéicos alimentícios alguns problemas devem ser considerados. Se o material contém quantidades significativas de nitrogênio não protéico (NNP), a maior parte desse nitrogênio permeia através da membrana e, nessa situação, além dos valores de rejeição de nitrogênio total, é interessante determinar os valores de rejeição de NNP e de proteína. Além disso, é importante observar se e como os valores de rejeição mudam durante o curso da ultrafiltração, já que eles afetam e dificultam o cálculo do rendimento. Alguns trabalhos (BASTIAN *et alii*, 1991; LEWIS, 1982) mostram que o nível de rejeição aumenta com concentração e que estes valores podem mudar significativamente durante o processamento, especialmente quando o valor inicial de rejeição é baixo.

A Equação (2), utilizada com freqüência na maioria dos trabalhos científicos que versam sobre UF de produtos lácteos, não depende do fator de concentração. Ela relaciona os constituintes em suspensão do permeado e retentado, tais como gordura e caseína micelar, mas não considera que a concentração ocorre somente pela remoção da fase aquosa. Isso resulta em valores de retenção negativos, o que implica que os componentes do permeado se tornam concentrados ou que os componentes com retenções negativas passam pela membrana mais rapidamente que a água. GLOVER (citado por BASTIAN, 1991) sugeriu que o coeficiente de retenção para moléculas parcialmente retidas seja expresso com base na fase aquosa. Isso significa que a concentração de compostos parcialmente retidos sejam expressos não como porcentagem do retentado, mas como uma porcentagem da fase aquosa do retentado. Portanto

$$Y \text{ na solução} = 100 \times \frac{Y}{\% \text{ água} + Y} \quad (3)$$

onde $Y = \% \text{ de qualquer componente no retentado ou permeado.}$

Substituindo a Equação (3) na Equação (2), tem-se a equação apropriada para determinar a retenção de componentes parcialmente retidos, como por exemplo, a lactose.

$$R = 1 - \frac{(Y_p) (\% \text{ agua}_p + Y_p)}{(Y_r) (\% \text{ agua}_r + Y_r)} \quad (4)$$

A Equação (4) também permite a determinação de retenções instantâneas a vários pontos durante o processo de UF. Ela compara a transferência de constituintes parcialmente retidos com a transferência de água através da membrana (BASTIAN *et alii*, 1991).

Em soluções com várias proteínas, como o soro de queijo, diferentes características de rejeição levam à diferentes distribuições de nitrogênio no produto final. Numa mistura de proteínas é altamente provável que as de alto peso molecular sejam concentradas preferencialmente, o que no caso do soro, ocorreria com as imunoglobulinas e com a albumina do soro bovino (MATTHEWS *et alii*, 1976; LEWIS & RUTTER, 1979).

A rejeição ou retenção é o fator mais importante para se determinar o rendimento e a separação de uma membrana particular. É muito comum que os fabricantes de membranas expressem o seu desempenho por meio do seu valor de corte, dado em peso molecular (dalton); por exemplo, uma membrana com peso molecular de corte de 10.000 Daltons e rejeição de 95 a 100% de todas as substâncias acima deste peso molecular. O valor de corte representa o tamanho da maior molécula passível de permeação. A informação, fornecida pelos fabricantes de membrana, apresenta vários inconvenientes: 1) a definição implica que todos os componentes de peso molecular maior ou igual ao peso molecular de corte seriam retidos pela membrana, independente da forma ou carga elétrica da molécula e isso não é verdadeiro; 2) freqüentemente, não se fornece as condições de operação (temperatura, pressão, etc), ou a natureza e concentração das substâncias utilizadas para caracterizar a

membrana e, todos esses fatores afetam os valores de retenção; 3) os fabricantes utilizam dextranas ao invés de proteínas como material para essa caracterização em virtude de custo, acessibilidade e facilidade de análise. A escolha é inadequada, pois as dextranas são moléculas lineares enquanto as proteínas são geralmente globulares e portanto, uma membrana caracterizada com dextrana como tendo um peso molecular de corte de 10.000 Daltons e valores de rejeição de 95%, pode apresentar valores bem mais elevados de rejeição para uma proteína globular de mesmo peso molecular (LEWIS, 1982).

Segundo PERI e SETTI (1976), a variação da pressão de trabalho e da velocidade do fluxo tem pouco efeito sobre a retenção.

Para CHERYAN (1986b), os fatores que afetam a retenção das membranas são : 1) tamanho e forma da molécula; 2) tipo do material da membrana, apontando que provavelmente isso se deve mais a distribuição de poros do que à natureza química da membrana, apesar dos efeitos de adsorção não poderem ser descartados; 3) configuração, já que as retenções são diferentes para a mesma membrana na configuração placa e fibras paralelas; 4) presença de outros solutos, devido a polarização da concentração e a formação de uma "membrana dinâmica secundária" pelas macromoléculas sobre a superfície da membrana; 5) adsorção de solutos pela membrana pode causar diminuição no rendimento e afetar os valores de rejeição, já que os solutos não aparecem no permeado em sua total concentração até que os sítios de adsorção estejam completamente saturados; 6) efeito do microambiente, como pH e força iônica da solução, já que afetam a conformação e a forma da molécula do soluto.

O valor de retenção de uma substância é usado para se determinar o rendimento. O rendimento (Re) de um componente é a fração do componente original que é recuperado no concentrado final. Para a extração de proteínas, é desejável maximizar o rendimento. Para a remoção de fatores tóxicos ou substâncias indesejáveis pode ser desejável minimizar o rendimento.

Num processo de UF *batch* , o rendimento (Re) de um componente é dado por (LEWIS, 1982):

$$Re = F_c^{R-1} \quad (5)$$

e a concentração (C) do componente no concentrado final pode ser expresso por:

$$C = Y_o \times F_c \times Re \quad (6)$$

onde Y_o = concentração do componente Y no fluído original.

Quando a retenção de uma substância particular se altera durante o processo de UF, como normalmente acontece, a Equação (5) não pode ser usada diretamente para calcular-se o rendimento de uma substância. Entretanto, o rendimento (Re) de qualquer substância pode ser facilmente determinado pela medida da concentração inicial (Y_o), concentração final (Y_r) e fator de concentração (F_c), substituindo-os na equação:

$$Re = \frac{Y_r}{(F_c) Y_o} \quad (7)$$

Além disso, um valor de rendimento médio do processo, para a substância, pode ser calculado usando a Equação (8).

$$Re_m = \frac{\log Y_r / Y_o}{\log (F_c)} \quad (8)$$

Portanto, o conhecimento das concentrações do componente ou substância no fluido original e no retentado, além do fator de concentração são extremamente úteis na caracterização do comportamento da membrana durante o processamento; é mais simples calcular o rendimento desses dados do que dos valores de rejeição determinados a diferentes estágios durante o processo.

III.2.4.2. Fatores que afetam a taxa de permeação das membranas

O fluxo de permeado ou a taxa de permeação é a variável crítica na determinação da eficiência do processo de UF, sendo desejável a máxima taxa de permeação com o mínimo gasto de energia.

A literatura é farta em artigos versando sobre os fatores que afetam a taxa de permeação durante a UF, além de apresentar uma série de tentativas de modelagem do fluxo em função de parâmetros operacionais (pressão, temperatura, velocidade de escoamento e turbulência) e propriedades físicas do fluido (viscosidade, difusividade, densidade) (JELEN, 1979; CHIANG & CHERYAN, 1987; PERI & SETTI, 1976; PORTER, 1972). Nenhum deles é totalmente satisfatório. O problema principal parece residir na dificuldade de modelar precisamente o fenômeno que ocorre próximo à superfície da membrana.

Durante a UF, o soluto é conduzido à superfície da membrana por transporte convectivo e uma porção do solvente é removido do fluido. Isto resulta num aumento localizado da concentração do soluto na superfície da membrana, diminuindo o fluxo de permeado, independente dos solutos terem sido parcial ou completamente retidos pela membrana. Este acúmulo de solutos é conhecido como polarização da concentração e é o principal responsável pelo declínio no fluxo, quando comparado com o fluxo de água pura. A polarização da concentração é um problema maior em sistemas protéicos ou com solutos ou partículas grandes. Esses compostos, sendo em grande parte rejeitados pela membrana, tendem a formar camadas altamente viscosas, semelhantes a um gel, sobre a membrana.

Portanto, o fluxo de permeado se depara com uma resistência adicional, além daquela já oferecida pela membrana e pela camada limite. Camada de concentração limite pode ser definida como a linha que separa a região de concentração mais alta, próxima a superfície da membrana, da concentração mais baixa e uniforme do restante do fluido (CHERYAN, 1986c).

Em sistemas limitados pela polarização da concentração, o efeito sobre o desempenho das membranas pode ser drástico. BRUIM *et alii* (citado por CHERYAN, 1986c) demonstrou que durante a UF de leite desnatado houve uma redução do fluxo para 5% do seu valor inicial em 25 segundos.

A hipótese mais aceita para explicar a redução do fluxo é que, inicialmente, a acumulação dos solutos causam uma queda brusca no gradiente de concentração dentro da camada limite. Isso provoca um transporte do soluto de volta ao fluxo principal devido a efeitos de difusão. Uma situação de equilíbrio é alcançada quando a concentração do soluto alcança um máximo, isto é, mais nenhuma molécula pode ser acomodada devido ao arranjo empacotado e a mobilidade restrita das moléculas. Esta concentração, se bastante alta, pode causar a precipitação do soluto e o entupimento da membrana (PORTER, 1972).

Outro fator que pode afetar a taxa de permeação da membrana é a pressão utilizada. À baixas pressões, baixas concentrações do fluido e alta velocidade, isto é, sob condições onde os efeitos da polarização da concentração são mínimos, o fluxo será afetado pela pressão (CHERYAN & KUO, 1984; NICHOLS, 1981). Quando o processo se desvia substancialmente de qualquer uma dessas condições, o fluxo torna-se independente da pressão. A independência em relação ao fluxo ocorre devido à consolidação da camada gel-polarizada. Nestas condições, o fluxo será controlado pela eficiência em minimizar a espessura da camada secundária e pela velocidade de arraste das moléculas polarizadas (CHERYAN, 1977).

Nas condições de polarização da concentração, o aumento da pressão traz como consequência uma camada de sólidos mais espessa

e mais densa. Teoricamente, o fluxo aumenta linearmente com o aumento da pressão de trabalho. Todavia, na prática, há um desvio substancial dessa relação teórica. Na UF de soluções protéicas, não se observa aumento do fluxo de permeado acima de uma certa pressão crítica (JELEN, 1979; CHERYAN, 1977). As possíveis causas para o desvio da linearidade incluem, além da polarização da concentração, mudanças nas propriedades da membrana e da solução e "fouling" da membrana.

As mudanças nas propriedades da membrana podem ocorrer como consequência de deterioração química ou física. A deterioração química pode ocorrer se o pH, temperatura ou outros fatores forem incompatíveis com material da membrana. Procedimentos de limpeza muito drásticos, algumas vezes necessários em sistemas alimentícios, podem levar à deterioração química da membrana e diminuição significativa de sua vida útil.

A deterioração física da membrana está relacionada ao uso de altas pressões, o que pode mudar a permeabilidade da membrana num fenômeno denominado compactação. Isso pode ser descrito como uma deformação mecânica e/ou compressão, tanto da subcamada porosa quanto da fina camada da membrana propriamente dita, sob a influência da pressão aplicada. A compactação da membrana pode resultar em diminuição do tamanho dos poros, com conseqüente aumento na resistência hidráulica e diminuição da taxa de permeação (TARNAWSKI & JELEN, 1986).

Há opiniões diferentes com relação à importância do fenômeno de compactação em membranas de UF, já que este processo emprega pressões muito mais baixas que a osmose reversa, onde a compactação de membranas geralmente ocorre. Apesar de alguns trabalhos (TARNAWSKI & JELEN, 1986; NICHOLS & CHERYAN, 1981) terem demonstrado que a compactação pode causar redução significativa da permeabilidade de membranas, os modelos mais utilizados para descrever a UF (PORTER, 1972; PERI & SETTI, 1976) baseiam-se na teoria de polarização da concentração de macromoléculas, desconsiderando completamente o fenômeno de compactação.

O aumento da velocidade tangencial aumenta a taxa de permeação por provocar turbulência. A agitação e mistura do fluido, perto da superfície da membrana, arrasta os sólidos acumulados, reduzindo a espessura da camada limite. Este é um dos métodos mais efetivos para o controle da polarização da concentração (DEJMEK et alii, 1974s; TZENG & ZALL, 1990).

Em geral, temperaturas mais altas aumentam o fluxo de permeado. Quando a taxa de permeação é plotada contra a temperatura, a relação é geralmente linear (BRESLAU & KICULLEN, 1977; TAKAHASHI et alii, 1979). Segundo POMPEI et alii (1973), a taxa de permeação a 50°C é 4 a 5 vezes maior do que a 5°C. As causas sugeridas para o aumento do fluxo devido a temperatura são: mudança na porosidade da membrana, diminuição da viscosidade da solução e velocidade de difusão mais elevada (LEWIS, 1982). Na prática, considerações de ordem química e microbiológica ditam a faixa de temperatura utilizada. Do ponto de vista de fluxo, é desejável trabalhar a maior temperatura possível, compatível com a estabilidade da membrana e do produto. A faixa de 5 a 45°C não é recomendável pelo risco de crescimento microbiano e temperaturas maiores que 60°C causam desnaturação protéica. Portanto, a faixa de 50-55°C tem sido a mais utilizada, como uma solução de compromisso entre fluxo elevado e manutenção de propriedades funcionais do produto final (FENTON-MAY & HILL, JR., 1971).

O fluxo diminui com o aumento do fator de concentração, como mostram os resultados obtidos por vários pesquisadores (PORTER, 1972; FENTON-MAY & HILL, JR., 1971). Durante a UF, há um aumento do teor de sólidos e conseqüentemente da viscosidade do líquido, causando um declínio na taxa de permeação. Tem sido demonstrado que o aumento no teor protéico é o principal responsável pelo aumento na viscosidade. Há uma relação linear quando o fluxo é plotado contra o log do fator de concentração (YAN et alii, 1979; PORTER, 1972; BRESLAU & KILCULLEN, 1977). Com o aumento da concentração, além do aumento da viscosidade, há um aumento da densidade e um decréscimo da difusividade, o que diminui o fluxo de permeado em relação ao fluxo de água pura devido a essas mudanças nas propriedades físicas do fluido.

III.2.4.3. Limpeza e Vida Útil de Membranas

A durabilidade das membranas tem melhorado progressivamente desde que a primeira aplicação foi registrada para leite no início dos anos 70 e a atual geração de membranas de polissulfona oferece boa performance. Entretanto, as membranas são caras, representando de 14 a 38% do custo capital de uma planta de UF e as garantias não ultrapassam os 12 meses para aplicações lácteas (SUTHERLAND & FREE, 1991).

A vida útil das membranas pode ser afetada pelo tipo de agente de limpeza e procedimentos empregados. Esses, por sua vez, dependem da natureza do resíduo presente na membrana, após o processamento. No caso do soro de queijo, os resíduos são constituídos principalmente de proteína e sais de cálcio. Em suma, a composição do fluido e o material da membrana determinam o tipo de interação membrana-soluto e a natureza dos resíduos responsáveis pela obstrução da membrana. Os fatores físico-químicos como pH, força iônica e temperatura, e condições operacionais como pressão, temperatura e fator de concentração, utilizadas na UF, influenciam a intensidade do "fouling" e conseqüentemente a intensidade da limpeza. Quanto mais drásticas forem as condições de limpeza, maiores serão os custos e mais curta a vida útil da membrana (ZADDOW, 1986).

Dependendo da natureza e extensão do "fouling", a restauração do fluxo pode requerer poderosos agentes de limpeza, o que pode danificar a membrana. Isto é particularmente verdadeiro para as membranas de primeira geração, sendo um problema bem menor para as membranas poliméricas, tendo sido eliminado com a terceira geração de membranas. Já que o "fouling" resulta em declínio de fluxo, isto é considerado num projeto de uma planta de UF pelo aumento da área superficial de membrana, o que significa mais custo.

Não há muitos estudos sobre a limpeza de membranas (BRAGULLA & LINTNER, 1986; TZENG & ZALL, 1990). Segundo DAUFIN et alii (1992b), o fenômeno químico que controla a limpeza ainda não está

totalmente entendido, razão pela qual estudos sobre a cinética de limpeza se fazem necessários, além da necessidade de se conhecer melhor a ação dos agentes de limpeza na dispersão ou solubilização dos resíduos.

A regra básica na limpeza e manutenção das membranas é nunca deixar a membrana secar em contato com o fluido, após o processo de ultrafiltração. O fim do processamento deve ser imediatamente seguido pelo enxague com água de toda a planta, incluindo-se os tanques, bombas, tubulações, acessórios, etc. até que se obtenha água limpa em todas as saídas. Em termos práticos, uma membrana é considerada limpa quando o fluxo original com água pura é restaurado (CHERYAN, 1986d).

Ácidos, como nítrico e fosfórico, tem sido utilizados com o propósito de dissolver compostos minerais que se precipitam dentro dos poros da membrana, como os sais de cálcio no soro de queijo. Resíduos orgânicos, como proteínas e gordura são removidos por detergentes alcalinos à base de hidróxido de sódio. Geralmente, há adição de surfactantes e complexantes de cálcio, como por exemplo o EDTA, além de cloro, na forma de hipoclorito, conhecido pela sua eficácia como sanificante e agente eficaz na dilatação dos poros e portanto eficiente no arraste do material alojado dentro dos poros. Portanto, antes do uso de cloro, a membrana deve estar totalmente livre de agentes redispersantes, ou então eles ficarão presos dentro da subestrutura da membrana (GIESE, 1991; BRAGULLA & LINTNER, 1986).

Quando o "fouling" da membrana é mais severo, o uso de detergentes enzimáticos com proteases e lipases é necessário para suplementar ou substituir a limpeza com detergente alcalino (BEATON, 1979).

Várias formulações de detergentes e sanificantes comerciais estão disponíveis no mercado e tem sido avaliados para membranas de polissulfona e outros materiais não celulósicos (BOHNER & BRADLEY, JR., 1992; BOHNER & BRADLEY, JR., 1990; SMITH, & BRADLEY, JR., 1986; DAUFIN *et alii*, 1992b).

Para remover os resíduos acumulados na superfície da membrana e, às vezes, dentro dos poros da membrana, o sistema é submetido a procedimento CIP ("clean-in-place") à alta velocidade e dura em média 1-2 horas (BEATON, 1979).

III.3. "FOULING" DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRAÇÃO UTILIZADAS NO PROCESSAMENTO DE SORO DE QUEIJO

O principal problema que ocorre na UF, particularmente em fluídos com multi-componentes como o soro de queijo, é o que se define vagamente como "fouling" da membrana. O "fouling" manifesta-se como um declínio do fluxo de permeado com o tempo de processo e é no seu estrito senso, o declínio de fluxo que ocorre quando todos os parâmetros operacionais, tais como pressão, velocidade tangencial, temperatura e fator de concentração são mantidos constantes (CHERYAN, 1986d). Segundo HIDDINK *et alii* (1981), durante a UF do soro doce de queijo, a taxa de permeação cai para 1/20 a 1/5 do fluxo original com água pura. O controle do "fouling", a um nível que permita taxas de permeação mais altas e assegure uma vida útil mais prolongada à membrana, é uma contribuição extremamente importante para a total aceitação dessa técnica na indústria láctea.

Os efeitos de diminuição do fluxo de permeado, devido a polarização da concentração e mudança nas propriedades do fluído, são freqüentemente confundidos com o declínio do fluxo devido ao "fouling" da membrana. Os efeitos da polarização da concentração são reversíveis, já que podem ser reduzidos pela diminuição da pressão transmembrana ou pela diminuição da concentração da solução. Já os efeitos do "fouling" podem ser caracterizados por um declínio irreversível do fluxo (DAUFIN *et alii*, 1992a).

TONG *et alii* (1988) concluíram que o declínio do fluxo durante a UF ocorre em dois estágios: 1) uma queda pronunciada devido ao "fouling" da membrana por adsorção e 2) um declínio do

fluxo mais gradual devido a polarização da concentração. A natureza e extensão do "fouling" depende da natureza química da membrana, das interações específicas entre membrana e componentes da solução e, também entre os componentes da solução. O consenso geral parece ser que o "fouling" da membrana é resultado da acumulação de partículas sobre a superfície da membrana e/ou cristalização e precipitação de solutos menores sobre a superfície e dentro dos poros da membrana (CHERYAN, 1986d).

Quase todos os constituintes do soro podem ser responsáveis, em alguma extensão, pelo "fouling" da membrana durante a UF. A literatura menciona proteínas, lípides, sais de cálcio e microorganismos. LEE e MERSON (1976a) atribuem o "fouling" a acumulação de finos de caseína, complexo lipoproteína, precipitado mineral e proteínas de soro desnaturadas, ao longo da membrana.

MULLER e HARPER (1979) assinalam que o tipo de soro é um fator importante. Quando o soro ácido é ultrafiltrado, o "fouling" é causado principalmente por proteínas (LEE & MERSON, 1976a; LEE & MERSON, 1976b). Para o soro doce, o principal responsável é o fosfato de cálcio, porque sua solubilidade diminui com o aumento da temperatura e pH (MAUBOIS, 1980). Apesar dessas afirmativas, a elucidação dos compostos responsáveis pelo "fouling" da membrana e do seu mecanismo de formação continuam a ser investigados. A literatura registra informações contraditórias, provavelmente devido a infinidade de fatores físico-químicos, tipos de superfície de membrana e fatores de processamento envolvidos no fenômeno. O único consenso é que as proteínas e os sais de cálcio são os principais responsáveis pelo declínio irreversível do fluxo de permeado com o tempo de UF.

III.3.1. Papel das Proteínas e dos Sais de Cálcio na Formação do "Fouling"

Para muitos pesquisadores, as proteínas são mais importantes que os sais de cálcio no "fouling" da membrana durante a UF de soro (HANEMAAIJER *et alii*, 1989; TADDEI *et alii*, 1989; TONG *et alii*, 1988). Como as proteínas são rejeitadas pela membrana, elas tendem

a apresentar altas concentrações na superfície da membrana. Essa concentração é alta o bastante para formar uma camada gelificada, o que aumenta a resistência hidráulica da membrana.

A adsorção da proteína como resultado das interações com a membrana, pode desempenhar um papel considerável na limitação do fluxo. Esta adsorção de proteínas sobre a superfície da membrana é afetada pela concentração, pH, força iônica e temperatura. Segundo HANEMAAIJER *et alii* (1989), ela pode aumentar em 10 vezes a resistência ao fluxo e ocorre no início da UF do soro. Uma visão mais detalhada do mecanismo e cinética de adsorção de proteínas em superfícies é apresentada em uma revisão sobre o assunto, publicada por MC GUIRE & KRISDHASIMA (1991).

As proteínas do soro, associadas ao fenômeno de "fouling" das membranas de UF, tem sido extensivamente estudadas. LEE *et alii* (1975) ao examinarem os depósitos formados sobre a superfície de membranas durante a UF de soro de queijo Cottage, por microscopia eletrônica, mostraram que o "fouling" deve-se a uma série de eventos, iniciados por partículas relativamente grandes como microrganismos e complexos protéicos, que formam uma matriz porosa sobre a superfície da membrana. A β -lactoglobulina e a albumina do soro bovino preenchem a matriz e formam folhas sobre a membrana. Eles afirmam que a β -lactoglobulina e a γ -globulina são as principais responsáveis pelo declínio do fluxo.

CHERYAN & MERIN (1979) ao estudarem o "fouling" durante a UF de frações individuais de proteínas do soro de queijo Cottage, encontraram que a α -lactoalbumina demonstra maior tendência à formação da camada gelificada e, em consequência, apresenta fluxo inicial mais baixo.

As caseínas também tem sido responsabilizadas pela redução do fluxo, durante a UF de soro. Segundo DE WIT & DE BOER (1975), quando finos de caseína foram removidos do soro, a taxa de permeação foi o dobro da obtida para o soro controle.

HAYES *et alii* (1974) apontam que, para o caso particular do soro ácido, um componente da caseína solúvel, que permanece no soro, forma um complexo com a β -lactoglobulina e o cálcio, acarretando o "fouling" e conseqüente declínio de fluxo.

O soro de queijo deve conter muito pouca caseína, porém fatores como baixa qualidade do leite, técnicas inadequadas de fabricação do queijo ou falhas nos procedimentos de manipulação do leite podem aumentar a quantidade de caseína e seus produtos de proteólise no soro (BARBANO & SHERBON, 1984; LAW, 1979).

HICKEY & HILL (1980) publicaram que o glicomacropeptídeo, resultado da ação da renina sobre a κ -caseína, causou 25 a 35% de redução na taxa de permeação.

De acordo com TONG *et alii* (1989), a α -lactoalbumina e produtos de proteólise de caseína são adsorvidas preferencialmente sobre membranas de polissulfona e estão associadas ao declínio de fluxo durante a UF.

As características da superfície da membrana tem influência considerável sobre a quantidade e o tipo de proteína adsorvida, e sobre o efeito dessa adsorção no fluxo e rejeição. Segundo HANEMAAIJER *et alii* (1989), o aumento da adsorção das proteínas do soro, em pH próximo ao ponto isoelétrico, é muito mais pronunciado para as membranas de polissulfona do que para as membranas hidrofílicas. Em membranas hidrofóbicas, como as de polissulfona, a quantidade de α -lactoalbumina adsorvida é muito maior que as de β -lactoglobulina. Por ser uma proteína de tamanho menor que a β -lactoglobulina, a α -lactoalbumina está mais apta a penetrar nos poros da membrana, encontrando provavelmente uma grande área superficial disponível para a adsorção.

Atualmente, a maioria dos sistemas de UF usados para o processamento de soro utilizam membranas hidrofóbicas de polissulfona. As membranas de fabricantes distintos podem ter características de carga diferentes, podendo acarretar afinidades diferentes para as proteínas individuais (TONG *et alii*, 1988).

É quase impossível discutir o "fouling" das proteínas sem considerar os efeitos simultâneos do pH, força iônica, natureza dos sais e outros fatores ambientais. É interessante notar que o soro causa muito mais "fouling" que o leite desnatado. Isto é curioso, porque o leite contém muito mais sólidos, proteína e cálcio (que são considerados os principais causadores do "fouling"), que o soro. Uma explicação plausível seria a de que 2/3 das proteínas no leite estão na forma de micelas de caseína, que são bastante grandes (10-100 nm) e que elas simplesmente escoariam sobre a superfície da membrana. Além disso, a maior parte do cálcio presente no leite está ligado dentro da micela e, portanto, sem possibilidade de formar "pontes" entre a proteína e a membrana.

Os sais minerais exercem uma profunda influência sobre o "fouling" de membranas. Por um lado, eles podem interagir diretamente com a membrana ou precipitar na membrana, causando a redução no fluxo de permeado. Por outro, eles contribuem para a força iônica da solução, que por sua vez, afeta a conformação e dispersão das proteínas e conseqüentemente o "fouling".

Para o soro de queijo, parece que tanto o complexo de caseinato de cálcio quanto o complexo de fosfato de cálcio - chamado "apatita" ou "hidroxiapatita" - desempenham papel fundamental no "fouling" da membrana. O tamanho dos complexos de caseinato de cálcio aparentemente afeta sua tendência ao "fouling". A adição de EDTA ou citrato de sódio ao soro de queijo Cottage reduz o "fouling", possivelmente pela redução no tamanho do complexo de caseinato de cálcio. Todavia, o excesso de EDTA ($>0,02M$) resulta em excesso da remoção de cálcio e numa redução do tamanho a um ponto de instabilidade que aumenta a velocidade do "fouling" (LEE & MERSON, 1976b).

O mecanismo pelo qual o cálcio dissociado pode causar a redução do fluxo, durante a UF de soro de queijo, ainda não está claro. Os íons cálcio podem reduzir o fluxo por formação de pontes salinas entre membrana e proteína ou por cristalização do fosfato de cálcio. Os íons podem interagir e ligar-se a grupos carregados

negativamente, por efeitos eletrostáticos ou de carga, resultando numa "ponte salina" entre a membrana de polissulfona eletronegativa e proteínas com carga residual negativa, o que leva a um "fouling" mais rápido das proteínas (HENG & GLATZ, 1991). Além do mais, o permeado que passa através dos poros é uma solução de lactose, sais minerais e nitrogênio não protéico. Devido ao obstáculo e a resistência friccional exercida pelas paredes dos poros, a solução torna-se mais concentrada e instável dentro dos poros, ocasionando a precipitação ou a cristalização de parte do sais dentro dos poros, o que sugere que a diminuição do fluxo pode ser parcialmente devida a esse bloqueio dos poros. Já que a solubilidade desses sais de cálcio diminui com o aumento da temperatura, o uso de temperaturas de ultrafiltração mais elevadas pode resultar em maior "fouling" (MAUBOIS, 1980). À temperatura ambiente, o soro é bastante estável e a precipitação só ocorre acima de 40°C (SCHMIDT & BOTH, 1987).

Os sais são mais estáveis no soro devido ao efeito estabilizante ou protetor das proteínas do soro mas se desestabilizam dentro dos poros na ausência dessas proteínas. Segundo BRULE *et alii* (1978), essa precipitação não ocorre no soro, porque as proteínas estão numa concentração acima de 0,7%.Adicionalmente, resultados de HICKEY & HILL (1980) mostram que a formação de géis de fosfato de cálcio reduzem as taxas de permeação somente quando as circunstâncias favorecem a formação do gel nos poros da membrana, fato também confirmado por HIDDINK *et alii* (1981).

Em análises destrutivas de seções transversais e superfície de membranas utilizadas na UF de soluções salinas modelo, HANEMAAIJER *et alii* (1989) verificaram que os sais precipitam-se sobre e especialmente dentro dos poros da membrana e que esses depósitos consistem quase que exclusivamente de cálcio e fósforo. Em experimentos com soro doce de queijo, os mesmos autores registraram fluxo muito maior e deposição menos intensa de cálcio e fósforo em relação às soluções modelo. Eles atribuíram este fato à ação inibidora sobre a cristalização do fosfato de cálcio exercida por vários componentes do soro, especialmente alguns polipeptídeos com grande número de resíduos de fosfoserina. SCHMIDT *et alii* (1987)

identificaram a caseína, fosfopeptídeos da caseína e várias preparações do soro doce ou ácido como inibidores da precipitação do fosfato de cálcio. A 25°C, a inibição foi maior a pH 6,7, enquanto a 50°C o efeito inibidor aumentou com o decréscimo do pH. O componente ativo, responsável pela inibição foi identificado como um peptídeo da β -caseína, cujo mecanismo seria o de adsorção à superfície do núcleo do fosfato de cálcio, via seus resíduos de fosfoserina, prevenindo o crescimento do cristal.

A pré-concentração do soro, antes da UF, não somente induz a complexação de sais de cálcio como fosfato tricálcico como também produz um aumento na força iônica. Este aumento da força iônica melhora a dispersão das proteínas do soro, como mostrado por LEE e MERSON (1976a), e leva conseqüentemente a uma melhora na taxa de permeação. A adição de cloreto de cálcio 0,2 M ou cloreto de sódio 0,6 M melhorou o fluxo em 70%. Este resultado pode ser explicado pelos aspectos estruturais da camada gel-polarizada. A microscopia eletrônica mostra uma diferença na natureza dos depósitos com e sem sais. A adição de grandes quantidades de sais muda a estrutura foliar compacta para uma matriz porosa. A remoção completa dos sais reduz dramaticamente a espessura do depósito de proteína.

Já que os valores de pK do fosfato de cálcio são 2,14, 7,20 e 12,4, o aumento do pH do soro aumenta a quantidade de sais de cálcio insolúveis, que se precipitam sobre a membrana. Portanto, uma forma importante de se controlar o "fouling" é o ajuste de pH para controlar a solubilidade dos sais, aumentando a permeação através da membrana.

A influência do pH sobre o "fouling" da membrana tem sido bastante estudada e o ajuste do pH do soro, um tratamento bastante utilizado para promover aumento das taxas de permeação (MULLER et alii, 1973; HIDDINK et alii, 1981).

O pH afeta as proteínas de duas maneiras: solubilidade e conformação. A solubilidade de uma proteína é mais baixa no seu ponto isoelétrico e, em geral, o fluxo é mais baixo no ponto isoelétrico da proteína e mais alto quando o pH se distancia do

ponto de mínima solubilidade (LEE & MERSON, 1976a; LEE & MERSON, 1976b). Segundo MULLER & HARPER (1979), as taxas de permeação são altas abaixo de pH 3,0 e baixas ao redor de pH 4,0-5,0. O desempenho da membrana varia com o tipo de soro e o pH e está relacionado a mudanças na natureza do depósito que se forma sobre a superfície da membrana durante a UF. A interação entre proteínas e membranas também muda com o pH. Entretanto, estes efeitos devem ser considerados em conjunto com o efeito do pH sobre a solubilidade dos sais de cálcio, além das interações entre cálcio e proteínas e do efeito da temperatura sobre esses compostos.

É bem conhecido que o aumento da temperatura pode induzir mudanças na natureza do fosfato de cálcio e alterar sua distribuição entre as fases solúvel e coloidal. Tais mudanças são geralmente reversíveis, total ou parcialmente, dependendo da severidade do tratamento térmico empregado (PYNE, 1962). Outras mudanças, como a expulsão de dióxido de carbono e a formação de tipos de fosfato de cálcio insolúvel sob aquecimento, como a hidroxiapatita, são de natureza irreversível. A influência da perda de gás carbônico sobre a acidez titulável pode ser bastante significativa (FOX, 1985). Quando o leite é aquecido acima de 60°C, há uma leve redução no pH, atribuído a interação entre bicarbonato e íons cálcio, com formação de algum carbonato de cálcio.

O resfriamento de um leite submetido a tratamento térmico acarreta a dissolução de cálcio e fósforo coloidais e o restabelecimento da partição anterior a níveis entre 90-99%, dependendo da temperatura de resfriamento (POULIOT *et alii*, 1989). Experimentos de KANNAN & JENNESS (1961), com soro aquecido, indicam que essa reversão sob resfriamento não ocorre tão facilmente ou completamente nessas soluções.

O tratamento térmico do soro é freqüentemente combinado com o ajuste de pH para maximizar o fluxo. Os tratamentos mais comuns utilizam 72 - 85°C por 15 segundos e então ajuste do pH a 5,6 para o soro ácido, ou somente o tratamento térmico para o soro doce. O tratamento térmico aparentemente causa a formação de complexos de caseína- β -lactoglobulina, que não provocam a redução do fluxo (LEE

& MERSON, 1976a). O tratamento térmico entre 50 a 60°C por 30 a 90 minutos tem a função de estabilizar o complexo cálcio-proteína (ROBINCHAUX & ROBERT, 1982). Outra proposta de tratamento mais severo é efetuado em trocador de calor a placas. Aparentemente, isto causa a precipitação dos sais de cálcio fora da membrana (MAU-BOIS, 1980).

Ao avaliar o papel de componentes do soro doce no "fouling" de uma membrana mineral de UF, TADDEI *et alii* (1989) observam que partículas em suspensão contribuem para a formação da camada polarizada reversível, mas não desempenham um papel significativo no "fouling" irreversível. Já a gordura residual e as fosfolipoproteínas podem adsorver-se à membrana, ou principalmente, estarem envolvidas na construção da camada polarizada. As evidências indicam que materiais lipídicos (gordura residual, lipoproteínas) presentes no soro doce, contribuem grandemente para a formação da camada polarizada e para o "fouling" irreversível por adsorção.

A estabilidade do sistema protéico do soro diminui com a concentração. O efeito do pH faz com que a proteína, que seria solúvel a concentração normal de sólidos, precipite. A precipitação do fosfato de cálcio ocorre com o aumento da temperatura e do pH. Portanto, segundo DAUFIN *et alii* (1992a), num pH intermediário como a faixa de pH do soro doce (5,6-6,5) ocorre "fouling" mineral e protéico, com o pH apresentando tendências opostas: a pH < 6,4, predomina o "fouling" protéico e a pHs maiores, a influência dos sais inorgânicos insolúveis é maior. Quando o teor de cálcio e fósforo é abaixado para um nível predeterminado, ocorre menos "fouling" devido à proteínas, a pH neutro (7,0).

III.3.2. Efeito do "Fouling" sobre a Retenção e Rendimento

Os valores de rejeição e rendimento também podem ser afetados. Se o acúmulo de sólidos sobre a membrana é intenso, a formação da membrana secundária pode mudar as propriedades de separação e transporte do sistema. Também, se o volume processado é pequeno, a quantidade de sólidos adsorvidos sobre a superfície

da membrana pode ser bastante significativa para afetar o rendimento.

POULIOT *et alii* (1992) obtiveram resultados demonstrando que o aumento da velocidade tangencial não afetou significativamente a retenção das proteínas do soro, mas teve um efeito crescente sobre a taxa de permeação. Portanto, a velocidade tangencial é um fator importante no controle da polarização da concentração, mas tem efeito limitado na obstrução dos poros e na adsorção de soluto. A rejeição das proteínas do soro aumentou significativamente com a pressão e o fator de concentração. Os autores concluíram que o fluxo de permeado é controlado principalmente pelo "fouling" de superfície (polarização da concentração), enquanto que as propriedades de rejeição dependem do "fouling" interno da membrana microporosa.

Uma membrana de UF típica, utilizada para a concentração de soro de queijo, tem provavelmente as seguintes características de rejeição: lactose, 0,1; minerais, 0,05; nitrogênio não protéico, 0,10; proteína, 0,98 e gordura 1,0. A rejeição de substâncias de baixo peso molecular é ligeiramente maior que zero e a rejeição de proteínas é levemente menor que 1. A retenção aumenta com o fator de concentração, enquanto o rendimento diminui; a queda no rendimento pode ser considerável a altos fatores de concentração e deve ser levada em conta do ponto de vista econômico (LEWIS, 1982).

PERI & SETTI (1976) encontraram valores de retenção de 0,91 a 0,95 para proteína e 0,30 para NNP, na UF de soro doce até um fator de concentração de aproximadamente 15. . Ao estudar as mudanças nas frações nitrogenadas durante a UF de soro de queijo Cheddar, em membranas tubulares de diferentes fabricantes, MATTHEWS *et alii* (1976) encontraram que a retenção de NNP, depois de 1 hora de processo, foi de 0,39 e depois de 7 horas, subiu para 0,77. Para outra membrana, os valores encontrados foram 0,34 e 0,54, respectivamente. A retenção de proteína variou de 0,98 a 0,99 durante a UF. A mudança na rejeição do NNP foi atribuída à formação

da camada gel-polarizada que aumentou com o aumento dos sólidos do retentado.

HIDDINK *et alii* (1981), ao compararem as características de retenção de uma membrana tubular e outra de placas, para soro de queijo submetido a vários tipos de pré-tratamento, não observaram diferença significativa na retenção dos dois tipos de membrana. A principal conclusão foi que a retenção é grandemente dependente do pré-tratamento e não é meramente uma característica da membrana. Assim, a retenção de proteína, NNP e lactose foi maior a pH 4,5 (pH próximo ao ponto isoeletrico das proteínas do soro), o que pode ser atribuído ao depósito sobre a membrana com características de uma membrana secundária. Já a retenção de cinzas foi alta a pH elevado e baixa a pH ácido, em razão da solubilidade do fosfato de cálcio diminuir com o decréscimo do pH. Em geral, todos os tratamentos que contribuem para diminuir o "fouling" também provocam aumento no fluxo e diminuição na retenção como visto por vários trabalhos (TADDEI *et alii*, 1989; HIDDINK *et alii*, 1981).

III.4. PROCESSAMENTO DE CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO POR UF

Em 1990, somente nos EUA, a indústria de alimentos fabricou aproximadamente 80.000 toneladas de concentrado protéico de soro (CPS) com teores entre 35-75% de proteína (MORR, 1992).

Em geral, o procedimento industrial para a fabricação de concentrados protéicos de soro (CPS) envolve as seguintes operações: 1) pasteurização do soro fresco contendo cerca de 0,7% de proteína; 2) concentração por UF até um fator de concentração volumétrico de 20-25; 3) diafiltração contra um volume ≥ 3 volumes de água; 4) concentração por evaporação à vácuo (opcional); e 5) secagem em *spray dryer* (MORR, 1984; MORETTI, 1976).

Apesar dos inúmeros pré-tratamentos propostos e desenvolvidos para a remoção de lípidos e minerais do soro de queijo antes

da UF, em geral, a indústria pouco os tem adotado, provavelmente em virtude do aumento do número de operações unitárias e conseqüente aumento no custo final do CPS. Além disso, como a introdução de etapas adicionais estende o tempo de processamento, aumenta o potencial para ocorrência de problemas microbiológicos. Quando feito de forma cuidadosa e apropriada, além da melhora no desempenho da UF, o pré-tratamento oferece um meio de controlar-se a composição e o processamento de soro e conseqüentemente, a composição e as propriedades do CPS.

III.4.1. Uso de Pré-Tratamentos do Soro

No caso do soro, o "fouling" e o conseqüente declínio do fluxo com o tempo de UF é causado principalmente pela precipitação de sais de cálcio e/ou adsorção de proteínas do soro, que ocorrem na superfície e dentro dos poros da membrana (HANENAAIJER et alii, 1989). Assim, qualquer tratamento tecnológico que leve a remoção de parte ou toda membrana secundária e que evite ou reduza a precipitação dos sais de cálcio pode minimizar o "fouling" da membrana e melhorar a taxa de permeação. Com esse intuito, há uma série de propostas de pré-tratamentos do soro a ser submetido à UF, onde suas características físico-químicas são modificadas, notadamente àquelas que afetam o fluxo como pH, força iônica, tipo de íons inorgânicos presentes e história de temperatura do soro.

O uso de filtração (LEE & MERSON, 1976a) e clarificação centrífuga (PATOCKA & JELEN, 1987) tem o objetivo de remover partículas em suspensão como gordura residual, microorganismos, finos de caseína, etc e, com isso, retardar a formação da camada secundária sobre a membrana ativa. O fluxo de permeado é cerca de 3 vezes maior quando o soro de queijo Cottage é filtrado a 0,4 microns (LEE & MERSON, 1976a); para o soro de queijo centrifugado, a taxa de permeação é o dobro no período inicial e cerca de 1,8 vezes maior durante as 5 horas posteriores, em relação ao soro sem tratamento (PATOCKA & JELEN, 1989).

A utilização de agentes precipitantes para remover lípidos tem um efeito benéfico no desempenho da UF. Pesquisadores holandeses (DE WIT *et alii*, 1978) propuseram uma técnica de clarificação para remover a fração lipídica do soro antes da UF. O processo envolve desmineralização, ajuste do pH a 4,6 e floculação removendo 90% da matéria gordurosa, 99% de todas as bactérias e 10% da proteína originalmente presente. O material floculado é removido por gravidade. Os CPS obtidos apresentam boas propriedades funcionais (DE BOER *et alii*, 1977).

O simples ajuste do pH do soro ácido de 4,6 para 7,0, pela adição de hidróxido de cálcio ou sódio, faz o fosfato de cálcio precipitar. O sedimento, removido por gravidade, contém lípidos e proteínas, além de minerais. A aplicação dessa técnica de neutralização melhora o fluxo mas as concentrações de minerais no CPS resultante aumentam devido ao alto coeficiente de rejeição do cálcio e fosfato a pH 7. O fosfato de cálcio residual não removido no processo de decantação fica retido no produto. Esse processo compreende a base da patente concedida a J. M. Attebery (US Patent 3 560 219; citada por MATTHEWS, 1978) e uma variante do pré-tratamento proposto por KIM *et alii* (1989) que confirmaram ser a taxa de permeação do soro assim tratado, o dobro do soro controle. As proteínas do CPS obtido pela UF do soro tratado são mais solúveis a pH 3, mas apresentam menor poder de emulsificação que as proteínas do CPS do soro controle.

O aumento do fluxo de permeado durante a UF de soro ácido e de soro doce por abaixamento do pH tem sido comprovado por inúmeros trabalhos (MULLER *et alii*, 1973; HAYES *et alii*, 1974; LEE & MERSON, 1976b; BRESLAU & KILCULLEN, 1977; PATOCKA & JELEN, 1987; KUO & CHERYAN, 1983). A diminuição do pH tem o efeito de solubilizar o fosfato de cálcio; abaixo do pH 5, não é provável a precipitação do fosfato de cálcio. Além disso, o pH afeta a carga elétrica e o meio de hidratação da proteína. Quanto maior a distância do ponto isoelétrico, maior será a carga líquida. Uma alta carga líquida favorece a dispersão da proteína e diminui a tendência à deposição. O efeito do pH sobre o comportamento de associação/dissociação da β -lactoglobulina, que constitui aproximadamente 50% da proteína

bruta no soro, é bem conhecido (MC KENZIE, 1971; WHITNEY, 1988). Na faixa de pH de 5,2 a 7,5, todas as variantes genéticas da β -lactoglobulina existem como dímeros. A dissociação, para a forma monomérica, tem sido observada abaixo do pH 3,5, com a extensão da dissociação aumentando em função da diminuição do pH. A faixa de pH geralmente utilizada neste pré-tratamento vai de 3,0 a 1,5, sendo que a melhora na taxa de permeação depende do tipo de soro utilizado, particularmente do seu teor mineral (MULLER et alii, 1974).

Para soro de queijo Cottage, que contém quase duas vezes mais cálcio que outros queijos de coagulação enzimática e um pH de 4,5, o aumento no fluxo do permeado, depois do ajuste a pH 2,5 e 1,5, foi respectivamente de 20% e 24% em relação ao soro original; entretanto, a pH 1,5 houve uma mudança desagradável no odor do soro, o que torna esse tratamento questionável para fins comerciais (PATOCKA & JELEN, 1987). O mesmo defeito foi observado por KUO & CHERYAN (1983). Para o soro ácido de caseína clorídrica, houve um aumento de 68% no fluxo quando o pH foi ajustado de 4,5 a 3,0, comportamento similar ao observado para o soro de queijo Cheddar (MULLER et alii, 1973). Para o soro doce de queijo Gouda, o abaixamento do pH de 6,6 a 3,0 também proporcionou um aumento significativo do fluxo (HIDDINK et alii, 1981). A retenção de cinzas, cálcio e fósforo para os soros tratados, independente do tipo, foi muito baixa, aumentando a permeação através da membrana (PATOCKA & JELEN, 1987; HIDDINK et alii, 1981; KUO & CHERYAN, 1983).

Um dos principais fatores que influenciam o desempenho das membranas é o estado dos minerais, particularmente o fosfato de cálcio. Para soros ácidos, com pH ao redor de 4,6, o fosfato de cálcio deve ser considerado solúvel. Todavia, a pHs mais elevados, o fosfato de cálcio é muito menos solúvel e pode obstruir a membrana. O ajuste do pH, seguido por um tratamento térmico, leva a deposição do fosfato de cálcio sobre a superfície do trocador de calor a placas. Na Austrália, o ajuste do pH do soro ácido tem se tornado um método muito importante para garantir fluxos economicamente viáveis na obtenção de concentrados protéicos de soro por

UF (HAYES *et alii*, 1974). Se o pH de um soro ácido for elevado rapidamente, o fosfato de cálcio pode vir a formar apatitas, de uma natureza gelatinosa, que facilmente obstruem a membrana. Quando o pH é ajustado gradualmente e há um tempo para o equilíbrio ser obtido, a apatita formada está numa forma física diferente que parece não ser prejudicial à maioria das membranas (HAYES *et alii*, 1974).

O método CSIRO, de tratar o soro ácido de caseína a 80°C por 15 segundos, seguido de mudança de pH entre 5,2 e 5,9 (HAYES *et alii*, 1974), tem recebido considerável atenção como método de pré-tratamento. Este trabalho foi confirmado por MATTHEWS *et alii* (1978a, 1978b) com soro ácido de caseína clorídrica, sulfúrica e ácido láctica, com aumento particularmente grande no fluxo durante o processamento de soro de caseína clorídrica. Quando comparado com o soro ácido, ao pH normal de 4,4, o soro pré-tratado apresentou um fluxo de permeado 2 vezes maior. TARNAWSKI & JELEN (1986), ao usar este tratamento em soro de queijo Cottage, obteve uma melhora na taxa de permeação, mas não nos níveis declarados por HAYES *et alii* (1974). O método acarreta grande retenção de minerais e portanto o CPS resultante apresenta teores elevados de cinzas. Uma outra desvantagem deste pré-tratamento é que parte das proteínas do soro se desnatura.

Para o soro doce, pH na faixa de 5,6-6,5, HAYES *et alii* (1974) propõem somente o aquecimento do soro a 85°C por 15 segundos, o que ocasiona um aumento de 50% no fluxo de permeado. Uma outra prática crescente é a de manter o soro, particularmente o doce, por cerca de 1 hora a 55°C com conseqüente melhora no desempenho da UF (WHEY RESEARCH WORKSHOP DISCUSSION, 1979).

Apesar das várias hipóteses sobre o exato papel desempenhado pelo cálcio e fósforo no declínio do fluxo durante a UF de soro doce ou ácido, é certo que a precipitação de sais de cálcio instáveis, dentro e sobre os poros da membrana, resulta em menores taxas de permeação. Portanto, qualquer tratamento que afete a solubilidade ou reduza a quantidade de sais de cálcio deve promover uma melhora no fluxo. Com esse objetivo, vários pesquisadores

(HAYES *et alii*, 1974; LEE & MERSON, 1976b; PATOCKA & JELEN, 1987; HIDDINK *et alii*, 1981; BRULE *et alii*, 1978) tem sugerido o uso de agentes quelantes, como EDTA, polifosfatos ou ácido cítrico, para seqüestrar o cálcio iônico. Para o soro ácido, os melhores resultados foram obtidos usando 1 meq de EDTA/1 meq de cálcio ou 1,25 meq de ácido cítrico/1 meq de cálcio. O excesso de EDTA ou ácido cítrico resultou em menores aumentos do fluxo (PATOCKA & JELEN, 1987).

Os efeitos da desmineralização e a substituição de íons cálcio por íons sódio tem sido examinados em vários trabalhos (HAYES *et alii*, 1974; HIDDINK *et alii*, 1981; ENNIS *et alii*, 1981; JOHNS & ENNIS, 1981). Em geral, a desmineralização, por troca iônica ou eletrodialise tende a melhorar a eficiência do processo de UF. Entretanto, o benefício global não é grande se o objetivo é obter uma alta concentração protéica, já que a eficiência do processo é baixa a essas altas concentrações, possivelmente devido aos efeitos da remoção mineral sobre o estado de hidratação das proteínas. Segundo ENNIS *et alii* (1981), a remoção de cálcio provoca um aumento no pH do soro ácido, em função do efeito alcalino da adição dos íons sódio. O fluxo variou em função da porcentagem de substituição e do pH do soro.

Para o soro doce, o objetivo principal da desmineralização é evitar a precipitação de fosfato de cálcio. A comparação de soro de queijo Gouda descalcificado e soro de queijo Gouda desmineralizado mostrou um fluxo de permeado menor para o soro desmineralizado, provavelmente causado pela sua força iônica mais baixa. A diminuição da força iônica diminui a dispersão de algumas das proteínas do soro. No soro descalcificado, houve retenção mais baixa de cinzas (0,08) em relação ao soro não tratado (0,27), provocado pela substituição do cálcio pelo sódio pelo processo de troca iônica. No soro desmineralizado, houve uma retenção bem mais alta de cinzas (0,57); os componentes minerais não removidos devem estar firmemente ligados à proteína (HIDDINK *et alii*, 1981).

A pré-concentração do soro, antes da UF, não somente induz a complexação dos sais de cálcio como fosfato tricálcico mas também

produz um aumento na força iônica. Este aumento na força iônica melhora a dispersão das proteínas do soro como mostra o estudo realizado por LEE & MERSON (1976b) e leva conseqüentemente a uma melhora na taxa de permeação. Os resultados deste trabalho mostram que a adição de cloreto de cálcio 0,2 M ou cloreto de sódio 0,6 M melhoram a taxa de permeação em 70%. Este resultado pode ser explicado pelos aspectos estruturais da camada de gel que recobre a membrana de UF. A adição de sais resulta numa camada mais fina, quebradiça e porosa ao invés da estrutura compacta que causa a diminuição do fluxo (LEE & MERSON, 1975).

A maioria dos trabalhos sobre pré-tratamentos tem estudado o seu efeito sobre o aumento da taxa de permeação das membranas. Pouca ou nenhuma atenção tem sido dada ao efeito desses pré-tratamentos sobre o rendimento dos componentes e a funcionalidade dos correspondentes CPS.

III.4.2. Caracterização dos Fluxos Líquidos da UF

A UF resulta na produção de retentado e permeado. Portanto, no estudo do processamento de soro por UF, há necessidade de caracterizar o soro, retentado e permeado para permitir o acompanhamento e garantir a eficiência do processo quanto a fluxo, retenção e rendimento dos componentes, além do entendimento de como as variáveis do processamento influem nas propriedades funcionais. A caracterização destes fluxos líquidos consiste na determinação de nitrogênio protéico e não protéico, cálcio e fósforo, extensão da desnaturação protéica e várias frações protéicas.

Segundo MELACHOURIS (1984), a determinação da distribuição desses componentes-chave permite acompanhar com consistência o processamento, detectar possíveis variações da matéria-prima e alertar para os possíveis problemas que ocorrem numa planta de processamento.

A literatura registra inúmeros trabalhos sobre a composição do CPS em pó (MORR *et alii*, 1973; KOHNHORST & MAANGINO, 1985; LIAO

& MANGINO, 1987; MORR & FOEGEDING, 1990; PATEL et alii, 1990), bem como vários trabalhos sobre a composição do soro (JOSEPHSON et alii, 1975; MATTHEWS, 1978; WONG et alii, 1978; HIDDINK et alii, 1981). Dados sobre a composição do retentado e permeado durante a UF são encontrados para leite (DAVIES & WHITE, 1960; PERI et alii, 1973; GREEN et alii, 1984; BARBANO et alii, 1988; SRILAORKUL et alii, 1989; BASTIAN et alii, 1991; PREMARATNE, & COUSIN, 1991; ST-GELAIS et alii, 1992) mas para o soro são bastante escassos (MC DONOUGH et alii, 1968; HILLIER, 1976; MATTHEWS et alii, 1976; MELLO, 1989). Geralmente, esses trabalhos apresentam dados de composição de retentados em função da concentração, mas não registram dados relativos à composição do permeado durante a UF, limitando-se a determinação da composição do permeado médio.

III.4.3. Efeito do Processamento sobre as Propriedades Funcionais

Os CPS são usados como ingredientes funcionais na formulação de produtos alimentícios, por suas características de solubilidade, capacidade de emulsificação, capacidade de formação de espuma, capacidade de gelificação e retenção de água. Os CPS são vendidos como ingredientes protéicos e, portanto, competem com outras fontes, como leite em pó desnatado, albumina do ovo e proteína de soja (MELACHOURIS, 1984).

É necessário que o CPS ofereça vantagens econômicas e tecnológicas sobre os outros ingredientes, para realmente ocupar todo o seu potencial como substituto dessas fontes protéicas. Há então que resolver-se os problemas referentes à qualidade, que consistem principalmente na grande variabilidade da composição, propriedades físico-químicas, funcionalidade e sabor do CPS.

Em um estudo recente, de avaliação de oito CPS comerciais, MORR & FOEDFEDING (1990) comprovaram um grau muito alto de variação entre eles. Muita desta variabilidade na composição e propriedades do CPS deve-se à variação da própria matéria-prima e das condições de processamento empregadas na sua manufatura (MELACHOURIS, 1984). As variáveis do processamento e fatores relacionados que alteram

potencialmente a funcionalidade do CPS estão sumarizados na Tabela 10. Alguns desses fatores tem sido investigados em profundidade, enquanto que outros não.

Tabela 10. Variáveis Relativas ao Processamento que Afetam as Propriedades Funcionais dos CPS

Variável do Processamento	Efeito sobre a funcionalidade	
	Direto	Indireto
Tratamento Térmico		
História do Aquecimento		
Pasteurização do Leite	x	x
Tratamento Térmico Soro	x	x
Aquecimento durante UF	x	x
Pasteurização do Retentado	x	x
Evaporação e Concentração	x	x
Desidratação	x	x
Aquecimento como Ingrediente	x	x
Ultrafiltração		
Fatores acidentais ou miscelâneos (bombeamento, espuma, etc)	x	x
Fabricação de queijo ou caseína		
Tipo de queijo		x
Renina (ou substitutos de renina)	x	x
Fermento Láctico		x
Modificação do Processo (cozimento da massa, cloreto de cálcio, ácido)		x
Fatores de Estocagem		
Condições Estocagem Soro	x	x
Fatores Microbiológicos		
Carga Microbiana	x	x
Adição de Peróxido	x	

Fonte: SCHMIDT et alii (1984)

Durante o processamento, as proteínas do soro estão sujeitas à desnaturação e interações induzidas pelo calor que resultam em coagulação ou gelificação, dependendo da concentração proteica, pH, composição iônica e temperatura (DE WIT & KLARENBECK, 1984). Estas reações que envolvem pontes de hidrogênio, ligações hidrofóbicas, iônicas e mecanismos de intercâmbio de grupos sulfidrila-dissulfeto

são importantes pois afetam as propriedades funcionais do CPS e a maneira como elas interagem com outros componentes do sistema alimentício (MANGINO, 1984).

As mudanças irreversíveis da estrutura protéica podem ocorrer acima da temperatura de desnaturação e seus efeitos geralmente resultam em redução da solubilidade da proteína. A solubilidade, além de ser uma importante característica para a aplicação funcional de proteínas em sistemas alimentícios, é também um pré-requisito para propriedades funcionais derivadas como emulsificação, aeração e gelificação. Sua determinação, sob uma variedade de condições ambientais, pode dar valiosas informações sobre a história do processamento do produto e sua aplicação potencial em alimentos (MULVIHILL & FOX, 1987).

Em geral, a solubilidade do CPS preparados por UF é relativamente alta (HAGGETT, 1976; MORR, 1976; HIDALGO & GAMPER, 1977; HAGGETT, 1976). Os autores tem encontrado uma faixa de 88 a 100% de solubilidade proteica para o CPS (HAGGETT, 1976). Em trabalhos mais recentes, LIAO & MANGINO (1987) relatam valores de 25 a 82% de solubilidade para o CPS em pó de soro ácido e MORR & FOEGEDING (1990) valores de 64 a 91% de solubilidade a pH 3,0, 49 a 88% a pH 4,5 e 82 a 100% a pH 7,0 para amostras comerciais de CPS em pó, obtidos por UF.

É importante, para muitas aplicações em alimentos, que os CPS sejam preparados com as proteínas no estado solúvel. Para isso, é preciso cuidado em todas as etapas do processamento que exijam aquecimento, agitação e ajuste de pH para evitar a desnaturação protéica e conseqüente perda de solubilidade (MORR, 1976).

Após o desnovelamento, as proteínas do soro desnaturadas sofrem interações proteína-proteína que são funções da temperatura, pH e teor de cálcio. Essas interações resultam em agregados de alto peso molecular que diminuem ou impedem sua aplicação em bebidas (HOLSINGER *et alii*, 1974), emulsões (MORR, 1979) ou produtos aerados (DE VILBISS *et alii*, 1977).

DE WIT & KLARENBECK (1984), ao estudarem o efeito de vários tratamentos térmicos sobre a estrutura e solubilidade das proteínas do soro deixam claro que tratamentos térmicos brandos até 60°C podem afetar reversivelmente a solubilidade e as propriedades de aeração das proteínas. Estas mudanças reversíveis são causadas por perda parcial da estrutura tridimensional e mudanças da hidratação da proteína. Acima de 60°C, dependendo da composição, podem ocorrer mudanças irreversíveis na estrutura protéica que posteriormente sofrem influência das condições ambientais como pH, força iônica e concentração de proteína. Estes efeitos irreversíveis na desnaturação resultam em agregação proteica e perda de solubilidade da proteína. A fase de desdobramento das proteínas envolve interações moleculares como pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas, enquanto que a fase de agregação envolve pontes dissulfeto na presença de íons cálcio (SCHMIDT *et alii*, 1984).

A importância do efeito do tratamento térmico sobre as proteínas do soro tem suscitado enormes esforços para o entendimento do mecanismo de desnaturação térmica dessas proteínas. Por ser a principal proteína do soro, a β -lactoglobulina governa o comportamento térmico e funcional das proteínas do soro. Assim, a maioria dos trabalhos tem focalizado a atenção sobre esta proteína em especial (HILL, 1988; DANNENBERG & KESSLER, 1988; HILLIER & LISTER, 1979;).

Há um consenso geral sobre a importância do papel do cálcio e as interrelações com o pH na influência sobre a agregação das proteínas do soro e, também, sobre o papel da lactose na estabilização contra o calor; entretanto, os resultados sobre a influência do pH na desnaturação da β -lactoglobulina são conflitantes (MULVIHILL & DONOVAN, 1987).

A concentração da proteína influencia a desnaturação; o aumento da concentração retarda a desnaturação da β -lactoglobulina mas acelera a da α -lactoalbumina (HILLIER *et alii*, 1979).

Uma relação inversa entre a intensidade da desnaturação e o teor de sólidos em soro de queijo Colby e Cottage foi demonstrada

por NIELSEN *et alii* (1973), com desnaturação mínima das proteínas do soro ocorrendo a níveis intermediários de sólidos totais, apesar de haver um efeito protetor específico contra a desnaturação da β -lactoglobulina, a altos níveis de sólidos totais.

A sensibilidade cálcio, da β -lactoglobulina sob aquecimento, aumenta a $\text{pH} > 6,5$ (DE WIT & KARENBECK, 1984). Segundo MARSHALL (citado por MULVIHILL & DONOVAN, 1987), a máxima precipitação térmica das proteínas, no soro ácido, ocorre a $\text{pH} 6,5$, enquanto que no soro doce, acontece a $\text{pH} 4,5$. A razão para esta diferença está no teor de cálcio; o soro ácido contém 2,5 a 3 vezes mais cálcio que o soro doce. HIDALGO & GAMPER (1977) observaram que a precipitação térmica das proteínas ocorre em toda a faixa de pH para um CPS de soro doce, na presença de cálcio.

O aumento do teor de lactose inibe a desnaturação da β -lactoglobulina mas acelera a desnaturação da α -lactoalbumina segundo HILLIER *et alii* (1979). Outros pesquisadores tem demonstrado o efeito estabilizador de açúcares e alcoóis polihídricos (DE WIT, 1981; DE WIT & KLARENBECK, 1981); a adição de 4% de lactose ou 30% de sorbitol a uma solução 10% de β -lactoglobulina aumentou a temperatura de desnaturação em 2 e 12°C, respectivamente (DE WIT, 1981).

Os estudos dos efeitos do aquecimento sobre a funcionalidade da proteína tem se limitado, na maioria das vezes a estudos de solubilidade. Isso deve-se à falta de métodos padronizados para a determinação de propriedades funcionais (KILARA, 1984), além da falta de correlação entre esses métodos e a funcionalidade num sistema alimentício complexo, devido a interações com os componentes do alimento (HARPER, 1984). A determinação de solubilidade é um método já padronizado pelo esforço de estudos colaborativos entre vários laboratórios (MORR *et alii*, 1985).

O comportamento da solubilidade é um bom indicador do potencial e das limitações das aplicações do CPS em alimentos e de outras propriedades funcionais. De uma forma geral, pode-se dizer que a solubilidade protéica do CPS é diretamente proporcional às

propriedades de aeração e emulsificação, e inversamente proporcional a gelificação, retenção de água e viscosidade (DE WIT & DE BOER, 1975). A Tabela 11 ilustra as propriedades funcionais em alimentos.

Tabela 11. Funcionalidade de proteína em alimentos

Propriedade	Modo de Ação	Sistema Alimentício
Solubilidade	Solvatação da proteína	Bebidas
Ligação e Absorção de Água	Ligação de hidrogênio da água; a água fica presa.	Carnes, Embutidos, Pães. Bolos.
Viscosidade	Espessamento, ligação de água.	Sopas, Molhos, Maionese ou similar.
Gelificação	Formação de matriz proteica e solidificação	Carnes, Géis, Queijos e Produtos Assados.
Coesão-Adesão	Proteína atua como material adesivo	Embutidos Carneos, Produtos Assados e Massas.
Elasticidade	Ligação hidrofóbica no glúten; ligações dissulfídicas em géis	Carnes, Produtos de Panificação.
Emulsificação	Formação e estabilização de emulsões de gordura	Embutidos, Molhos, Sopas e Alimentos Infantis.
Formação de Espuma	Forma filmes estáveis para o aprisionamento do gás.	Coberturas, Sobremesas, Bolos.

Fonte: HARPER (1984)

Segundo VOUTSINAS *et alii* (1983), sob certas condições, o aquecimento pode resultar no aumento da capacidade de emulsificação de certas proteínas. O tratamento térmico brando aumenta o

"overrun" produzido pelo CPS, mas o aquecimento excessivo pode levar a uma diminuição da capacidade de formação de espuma do CPS (RICHERT *et alii*, 1974). HERMANSSON (1979), ao discutir os efeitos do aquecimento sobre a força de géis, observa que um balanço entre a razão de proteína desnovelada e agregada é necessária para uma ótima capacidade de gelificação.

Nesses e noutros estudos, o efeito do aquecimento é estudado depois do processamento das proteínas, ou seja, com o CPS em pó. Há poucos estudos sobre os efeitos do aquecimento durante o processamento (MANGINO *et alii*, 1987; MC DONOUGH *et alii*, 1974).

O CPS pode ser usado em muitas aplicações de alimentos: dietéticos e infantis (HOLMES, 1979; MC DONOUGH *et alii*, 1976; METTLER, 1980; MC DERMOTT, 1987), produtos de panificação (SANCHEZ *et alii*, 1989; ZADOW & HARDHAM, 1981; RENZ-SHAUEN & RENNER, 1987), produtos cárneos (HERMANSSON, 1975; ENSOR *et alii*, 1987), bebidas (DE BOER *et alii*, 1977; HOLSINGER *et alii*, 1974), iogurtes (JELEN *et alii*, 1987; GUIRGUIS *et alii*, 1984; BROOME *et alii*, 1982; MODLER *et alii*, 1983; TRATNIK & KRSEV, 1988; OPDAHL & BAER, 1991), como substitutos de gordura em alimentos (ANÔNIMO, 1990), bebidas (MORETTI, 1976; HOLSINGER *et alii*, 1974; KAUSTINEN & BRADLEY, JR., 1987) e outros (MELLO *et alii*, 1987; LEE & WHITE, 1991; MORR, 1979; DE WIT, 1984).

IV. MATERIAL E MÉTODOS

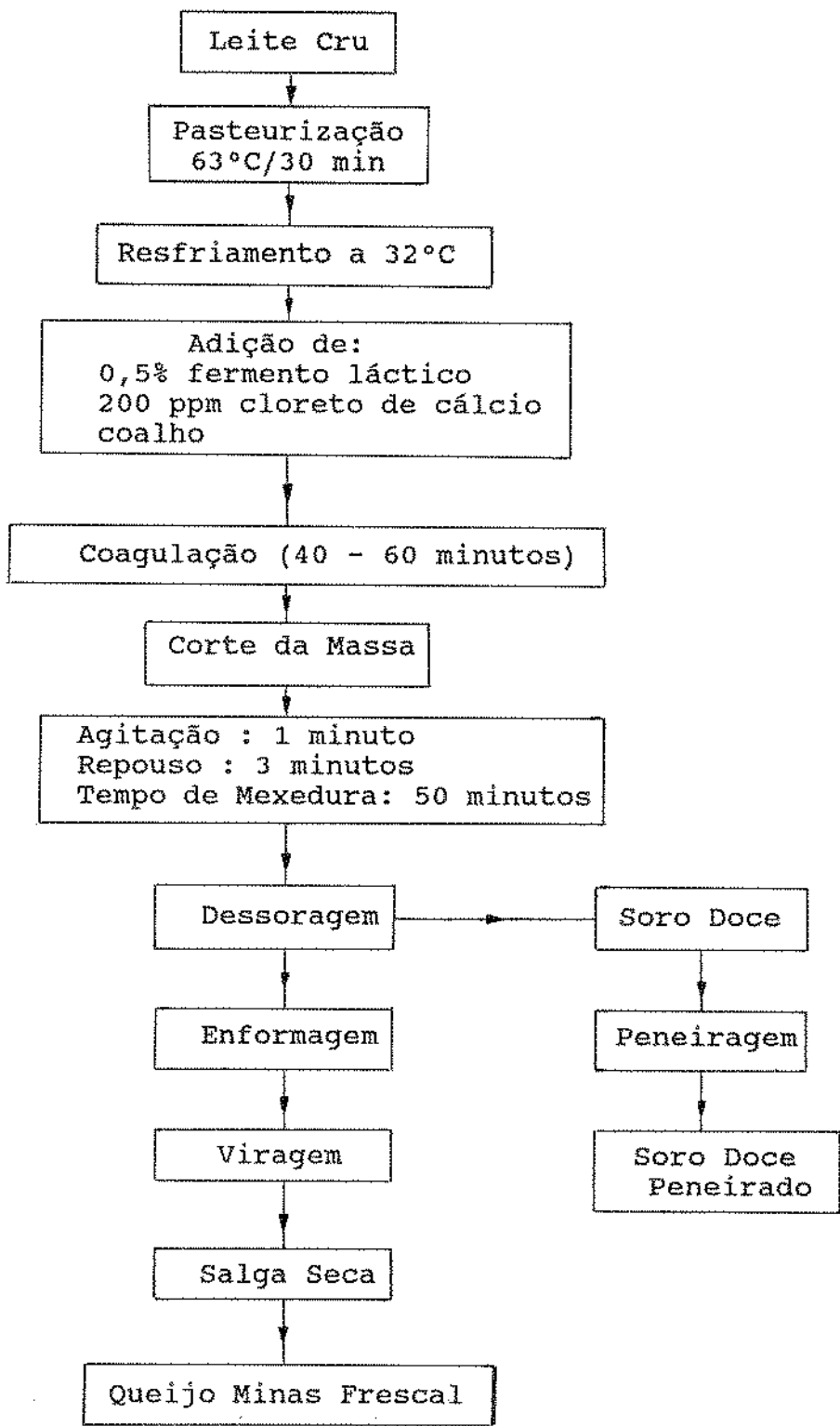
Este trabalho foi desenvolvido na Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas (FEA-UNICAMP). A obtenção do soro doce de queijo Minas Frescal, o tratamento do soro e o seu processamento por ultrafiltração (UF) até a obtenção do concentrado protéico de soro (CPS), foram realizados na Planta Piloto de Laticínios da FEA-UNICAMP.

Para acompanhar o efeito das condições de tratamento do soro sobre o desempenho da membrana de UF (fluxo de permeado, retenção e rendimento de componentes), bem como o efeito sobre a composição e solubilidade protéica do retentado, foram realizadas análises de composição e de solubilidade protéica a pH 3, 4,6 e 7. As análises foram realizadas no Laboratório Geral de Tecnologia de Alimentos da FEA-UNICAMP.

IV.1. OBTENÇÃO DO SORO

O soro doce de queijo foi obtido pela fabricação de queijo Minas Frescal, cujo fluxograma é mostrado na Figura 1. Para cada processamento, foram utilizados 100 litros de leite cru, que foi inicialmente peneirado em tela fina e pasteurizado a 63°C por 30 minutos em tanque encamisado provido de agitador, para evitar crescimento microbiano. O leite foi então resfriado a 32°C e colocado num tanque, onde se procedeu a coagulação. Foram adicionado 0,5% de cultura láctica (*Streptococcus lactis* + *Streptococcus cremoris*), 200 ppm de cloreto de cálcio em solução e coalho em pó disperso em água, suficiente para coagular os 100 litros de leite. Após agitação, o leite foi deixado em repouso por cerca de 45 minutos. O tempo de coagulação foi determinado pelo ponto de corte, ou seja, quando o coágulo se rompeu em fenda retilínea. O

Figura 1. Fluxograma do Processamento de Queijo Minas Frescal



coágulo foi cortado em cubos de 1,5 cm de aresta por meio de liras. A seguir foi realizada uma agitação cuidadosa durante aproximadamente 1 minuto, deixando-se em repouso por 3 minutos. Este procedimento alternado de agitação e repouso foi realizado durante 50 minutos, contados da primeira mexedura. A massa foi deixada a decantar durante 5-10 minutos e o soro, foi retirado através do registro do tanque e peneirado em tela de malha fina.

IV.2. PRÉ-TRATAMENTO DO SORO

O soro peneirado foi submetido a uma combinação de pré-tratamentos que foram clarificação centrífuga, tratamento térmico e ajuste do pH antes da UF. O delineamento experimental escolhido foi o fatorial completo com 3 variáveis a 2 níveis (BOX et alii, 1978), resultando em 8 condições de tratamento do soro, como mostra a Tabela 1. Portanto, o soro peneirado foi submetido ou não a uma clarificação, realizada em centrífuga de pratos; posteriormente, sofreu um tratamento térmico de 68°C/1 minuto ou 76°C/1 minuto em tanque encamisado provido de agitação, sendo resfriado a temperatura menor que 5°C e estocado por uma noite, em câmara frigorífica.

Tabela 12. Condições de Tratamento do Soro Utilizadas no Delineamento Fatorial Completo.

Tratamento	Processamento	Condições de Pré-Tratamento do Soro		
		Ajuste do pH	Clarificação	Tratamento Térmico
T1	P7	5,6	não	68°C/ 1 min
T2	P9	6,5	não	68°C/ 1 min
T3	P11	5,6	sim	68°C/ 1 min
T4	P10 e P1	6,5	sim	68°C/ 1 min
T5	P6	5,6	não	76°C/ 1 min
T6	P8	6,5	não	76°C/ 1 min
T7	P13	5,6	sim	76°C/ 1 min
T8	P12 e P4	6,5	sim	76°C/ 1 min

O soro resfriado foi então aquecido à temperatura ambiente e o pH foi ajustado a 5,6 ou 6,5, com solução de ácido láctico ou hidróxido de sódio. Após o ajuste de pH, o soro foi aquecido a 50°C, sendo então, ultrafiltrado a esta temperatura.

Com o intuito de verificar as conseqüências do aumento da intensidade do tratamento térmico e da temperatura de UF sobre o fluxo do permeado e sobre a solubilidade protéica, foram realizados dois experimentos adicionais. No primeiro, o soro doce clarificado, tratado a 76°C/1 min e ajustado a pH 5,6, foi ultrafiltrado a 55°C (tratamento T9) e no segundo, sofreu um tratamento térmico adicional de 55°C/1 hora após o ajuste do pH a 5,6, sendo então ultrafiltrado a 55°C (tratamento T10). Estes 2 experimentos foram comparados com o tratamento T7. A Tabela 13 mostra as condições utilizadas nestes experimentos adicionais.

Tabela 13. Condições de Tratamento do Soro Efetuados para Avaliação do Efeito da Temperatura de UF e de Tratamento Térmico Adicional.

Tratamento	Processamento	Clarificação	Tratamento Térmico	Ajuste do pH	T _{UF} (°C)
T7	P13	sim	76°C/1min	5,6	50
T9	P3	sim	76°C/1min	5,6	55
T10	P5	sim	76°C/1min + 55°C/1h	5,6	55

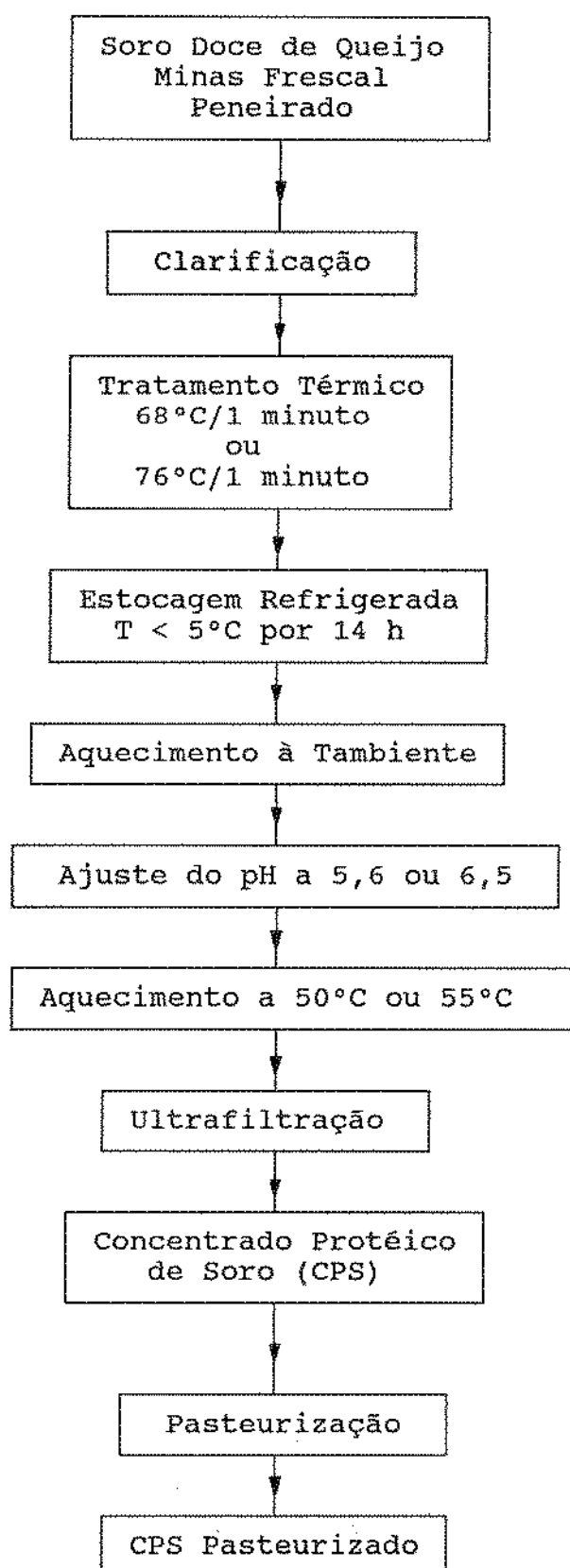
Todos os pré-tratamentos utilizados são operações rotineiras (clarificação e tratamento térmico) ou de fácil realização (ajuste do pH do soro) em laticínios. A escolha dos níveis de tratamento térmico utilizados (68°C/1 minuto ou 76°C/1 minuto) foi feita não somente para promover o aumento da taxa de permeação durante a ultrafiltração do soro mas teve em vista também, impedir o crescimento microbiano durante o processamento e preservar a solubilidade do concentrado protéico de soro resultante.

Os níveis de pH utilizados, 5,6 e 6,5, são os limites do pH do soro doce de queijo e, apesar do interesse prático no processamento industrial do CPS, tem sido pouco estudados, havendo poucas informações a respeito do efeito sobre o desempenho da membrana de UF. Apesar de ajustes de pH superiores ou inferiores a esses valores poderem ter efeitos benéficos no desempenho da membrana, o sabor e a solubilidade protéica podem ser prejudicados, razão pela qual optou-se por tratamentos que preservassem o CPS para uso em alimentos.

IV. 3. ULTRAFILTRAÇÃO DO SORO

A ultrafiltração foi realizada em sistema batch em membrana de fibras capilares ROMICON, com peso molecular de corte de 10.000 Daltons, área superficial de 1,4 m², sendo o volume morto da unidade de 0,976 kg. A pressão de entrada utilizada foi de 1,65 kgf/cm² e a pressão de saída de 0,65 kgf/cm². A temperatura de ultrafiltração foi 50 ou 55°C, dependendo do tratamento do soro. O processo foi interrompido quando se alcançou fator de concentração de 20, medido através do peso de permeado. Em alguns experimentos não foi possível alcançar Fc=20 pela grande formação de espuma, em consequência do pré-tratamento utilizado, o que ocasionou problemas de cavitação da bomba, impedindo o prosseguimento da UF do soro. Foram retiradas amostras de permeado e retentado a fatores de concentração 2, 5, 10 e 15. Do volume total de permeado recolhido durante a UF, foi retirada uma amostra denominada permeado médio, para análises de composição. O concentrado protéico de soro, resultante da UF do soro até fator de concentração de 20, ou o mais elevado possível, foi pasteurizado a 68°C/ 1 min. A Figura 2 mostra o fluxograma de obtenção do concentrado protéico de soro (CPS).

Figura 2. Fluxograma de Obtenção do Concentrado Protéico de Soro



IV.3.1. Limpeza e Sanificação da Unidade de UF

A limpeza da membrana de UF foi realizada, antes e após o processamento do soro, seguindo as especificações do fabricante:

1) Lavagem com água corrente e filtrada em filtro de fibra de celulose, com permeabilidade de 5 micra; 2) Lavagem com solução de soda 1% a 50°C por 30 minutos; 3) Enxague com água até neutralização do pH; 4) Lavagem com solução de ácido fosfórico 0,5% a 50°C por 30 minutos; 5) Enxague com água até neutralização do pH; 6) Lavagem com solução de hipoclorito de sódio 200 ppm a 25°C por 30 minutos; 7) Enxague com água; 8) Quando a membrana não estava em uso, era mantida em solução a 20 ppm de hipoclorito de sódio.

Quando o fluxo de permeado não se regenerou ao seu valor inicial após o processo de limpeza, foi utilizado o detergente enzimático P3 Ultrasil 50, produzido pela Henkel do Brasil. Uma solução a 0,7% desse detergente foi recirculada pela membrana a 40°C por 40 minutos. Dependendo do restabelecimento do fluxo, foi realizada outra limpeza a partir do item 3 ou o cartucho foi deixado imerso nesta solução por 1 semana, repetindo-se, após este período, o procedimento normal de limpeza.

IV.4. EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO DO SORO NO DESEMPENHO DA UF

IV.4.1. Curvas de Permeação

Como forma de se avaliar o declínio da taxa de permeação durante a UF e o efeito do pré-tratamento sobre a redução do "fouling" da membrana, o fluxo de permeado foi medido em função do tempo de processo.

Antes do início do processo, foi medida a taxa de permeação da membrana com água pura.

O tempo zero foi considerado como o tempo necessário para a saída de 0,976 kg de permeado, que é o volume morto retido nas tubulações, bombas e membrana, imundados com água, antes do início da UF.

O tempo foi medido em cronômetro e o permeado retirado e pesado em balança digital com capacidade de 10 kg e precisão de 0,002 kg. Como forma de avaliação da concentração, durante o processo de UF, mediu-se o tempo necessário para retirar-se aproximadamente 5 kg de permeado. Este procedimento foi repetido consecutivamente até atingir-se a concentração desejada do retentado (calculada por peso de permeado retirado).

O fluxo de permeado foi calculado em kg/h.m^2 e foram construídas curvas de permeação para avaliar a evolução do fluxo durante a UF. Para efeito de comparação entre os pré-tratamentos, utilizou-se a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, já que a taxa de permeação, após limpeza da membrana, nunca é exatamente a mesma. Assim, o uso da relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, ao invés do fluxo de permeado, evita o erro devido à diferente condição de fluxo inicial da membrana, para cada processamento.

IV.4.2. Determinação da Retenção, Rendimento e Fator de Concentração dos Componentes

A retenção do componente foi calculada de acordo com a equação 2, descrita em III.2.4. A determinação de retenção foi feita para cada processamento em função do fator de concentração volumétrico F_c , o que permitiu verificar se a retenção muda durante o processo de UF e qual o efeito do pré-tratamento na seletividade da membrana para um determinado componente do soro. Os componentes analisados foram sólidos totais, proteína bruta, proteína, nitrogênio não protéico, gordura, cinzas, cálcio e fósforo.

O cálculo do rendimento foi efetuado pela equação 7 e por balanço de massa. A determinação do rendimento, em função da concentração e do pré-tratamento utilizado, foi investigada pela sua importância do ponto de vista econômico, da viabilidade e conveniência das condições de pré-tratamento.

O fator de concentração dos componentes nos retentados foi calculado segundo a Equação (6).

IV.5. EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO NA COMPOSIÇÃO E SOLUBILIDADE PROTEICA

As amostras de soro inicial, soro tratado, retentado, permeado e CPS resultante da UF de soro submetido aos diversos pré-tratamentos, foram analisados quanto ao pH, acidez, composição centesimal, cálcio e fósforo. As amostras de retentado e permeado foram retiradas durante o decorrer da UF, a fatores de concentração 2, 5, 10 e 15 e foram analisadas quanto à composição química e solubilidade proteica a pH 3,0, 4,5 e 7,0. As análises de solubilidade foram realizadas também para amostras de soro original, soro tratado e para o CPS pasteurizado.

A solubilidade a pH 4,6 foi usada como medida da desnaturação protéica e a sua determinação em todas as etapas do processamento, permitiu verificar a influência do tratamento do soro, do processo de UF e da pasteurização do CPS na desnaturação protéica e a conseqüente perda de solubilidade no CPS final obtido.

A determinação de solubilidade a pH 3 e 7 foi determinada também, fornecendo uma perspectiva da aplicação potencial em sistemas alimentícios, a pH ácido e pH neutro.

IV.6. MÉTODOS ANALÍTICOS

Todas as determinações foram feitas em triplicata.

Sólidos Totais - em estufa a 105°C (AOAC, 1975).

Cinzas - em mufla (AOAC, 1975)

Gordura - pelo método de Gerber (AOAC, 1975)

Proteína Bruta - pela determinação de Nitrogênio Total (NT),
pelo método de micro-Kjeldahl; NT x fator 6,38
(FIL-IDF, 1962)

Nitrogênio Não Protéico (NNP) - segundo ASCHAFFENBURF & DREWRY
(1958), pelo método de micro-
Kjeldahl.

Proteína - calculada por (NT - NNP) x 6,38

Lactose - por diferença

Cálcio - pela precipitação como oxalato de cálcio e titulação
com permanganato de potássio (IAL, 1976)

Fósforo - reação com molibdato e determinação colorimétrica
do fosfomolibdato (AOCS, 1988).

pH e acidez Dornic - segundo IAL (1976)

Solubilidade da proteína - pelo ajuste do pH desejado, centrifuga-
ção da amostra a 10.000 rpm e determi-
nação de proteína no sobrenadante por
Kjeldahl. A solubilidade foi a razão
entre a % de proteína no sobrenadante
e a % de proteína na amostra (MORR et
alii, 1985).

IV.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi usado um planejamento fatorial completo, 2^3 , que
significa que há 3 variáveis e 2 níveis para cada variável
estudada. Neste delineamento, 2 variáveis, tratamento térmico e
ajuste de pH, são quantitativas e uma única variável é qualitativa
- clarificação. As respostas são fluxo de permeado/fluxo de água

pura, retenção do componente do soro, rendimento de proteína e solubilidade da proteína a pH 4,6.

O planejamento fatorial 2^3 permitiu relativamente poucas corridas por fator estudado e, apesar de ser incapaz de explorar completamente uma grande região no espaço do fator, pode indicar tendências principais e assim determinar uma direção promissora para experimentos posteriores, que visem obter a otimização do processo ou do parâmetro em estudo.

O cálculo do efeito principal de cada variável e das interações secundárias e terciária está exemplificado, em detalhes, no Anexo 4 e foi realizado segundo o procedimento recomendado por BOX *et alii* (1978).

IV.8. EQUIPAMENTOS USADOS

- Potenciômetro DIGIMED, modelo DMPH2, com faixa de medição de 0,00 até 14,00, compensação de temperatura de 0 a 100°C, sendo a temperatura de referência de 25°C, com eletrodo combinado de vidro.
- Centrífuga de Gerber marca FANEM, com capacidade para 8 butirômetros e rotação de 1000 a 1200 rpm.
- Digestor de proteínas para micro Kjeldahl marca SARGE Aparelhos Científicos Ltda.
- Destilador de Nitrogênio para macro e micro Kjeldahl marca TECNAL, modelo TE 036.
- Balança analítica marca METTLER, modelo AE 200.
- Balança semi-analítica marca METTLER, modelo A 1000.
- Balança digital marca TOLEDO, capacidade para 10 kg, precisão de 0,002 kg.
- Estufa de secagem e esterilização marca FANEM, modelo 315 SE.
- Mufla marca FORLABO, temperatura de até 1200°C.
- Banho-maria marca FANEM, modelo 102/6.
- Centrífuga refrigerada FANEM, modelo FR-22, para alta velocidade, com ajuste de temperatura (-30°C a +30°C), timer de 2 a 120

minutos, velocidade de até 16000 rpm, usada com cruzeta angular e adaptador de velocidade para 4 tubos de 25 mL.

- Tanque pasteurizador com agitação, aquecimento e resfriamento, marca INADAL, modelo Mix-Completo-100, capacidade de 100 litros.
- Espectrofotômetro UV/Visível marca BECKMAN INSTRUMENTS, modelo DU-70, 190-900 nm.
- Planta-piloto de ultrafiltração marca ALFA-LAVAL, modelo UFS-1.
- Cartucho de ultrafiltração marca ROMICON, modelo HF-15-43-PM10, com área de 1,4 m² e 635 mm de comprimento. Este cartucho contém aproximadamente 680 fibras paralelas de polissulfona com diâmetro interno de 1,1 mm. Suas condições de operação permitem uma variação de pH de 1,5 a 13,0 e temperatura de até 75°C. Apresenta resistência a até 200 ppm de cloro (25°C) e sua resistência à pressão é dependente da temperatura (a 20°C resiste a 3,80 bar, e a 75°C, até 1,75 bar).

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. OBTENÇÃO DO SORO

A Tabela 14 mostra a composição, o pH e acidez do leite cru, a ser pasteurizado, utilizado na fabricação do queijo Minas Frescal.

Tabela 14. pH, Acidez e Composição do Leite Cru

Data	Proces- samento	ST (%)	Prot. (%)	NNP (%)	Gord (%)	Cinz (%)	pH	Ac. (D)
07/05	P1	12,78	3,00	0,049	4,60	0,73	6,76	16,0
15/10	P3	12,08	3,27	0,044	3,65	0,70	6,76	18,0
19/11	P4	12,07	3,00	0,029	3,70	0,72	6,74	16,5
15/01	P5	11,28	3,26	0,031	3,40	0,70	6,69	16,0
29/01	P6	11,33	2,81	0,028	3,30	0,69	6,65	17,0
04/02	P7	11,46	2,87	0,027	3,35	0,75	6,58	19,0
19/02	P8	11,71	2,82	0,030	3,40	0,69	6,63	15,5
30/03	P9	13,21	3,14	0,034	5,00	0,72	6,57	17,0
12/05	P10	11,61	2,91	0,027	3,40	0,70	6,61	18,0
02/06	P11	11,22	2,86	0,034	3,30	0,71	6,62	18,0
23/06	P12	11,66	2,77	0,027	3,35	0,74	6,60	18,0
07/08	P13	12,52	2,79	0,026	4,10	0,69	6,54	16,0
Média		11,91	2,96	0,032	3,71	0,71	6,65	17,1
DP*		0,64	0,18	0,007	0,56	0,02	0,07	1,1

* DP=desvio padrão

Os resultados de pH e acidez foram os normalmente encontrados para leite em boas condições de higiene, sendo que o leite apresentou variações de composição, principalmente quanto ao teor

de gordura e proteína. O leite utilizado foi coletado durante as várias estações do ano, de vacas de raça holandesa, o que explica, respectivamente, as variações de composição e os teores mais reduzidos de sólidos totais e proteína bruta em relação aos valores médios encontrados na literatura (OLIVEIRA, 1986).

A Tabela 15 apresenta os valores de composição do soro obtido da fabricação de queijo Minas Frescal, depois de peneiragem em tela de malha fina.

Tabela 15. pH, Acidez e Composição do Soro Doce de Queijo Minas Frescal

Proc.	ST (%)	Prot. Bruta (%)	NNP (%)	Prot. (%)	G (%)	Cinz (%)	Ca ¹	P ¹	pH	Ac (°D)
P1	6,78	0,97	0,045	0,68	0,43	0,53	-	-	6,36	13,0
P3	6,76	1,13	0,055	0,78	0,25	0,49	39,3	42,0	6,59	12,0
P4	6,81	1,01	0,039	0,76	0,30	0,58	51,5	46,6	6,48	11,0
P5	6,42	0,93	0,038	0,69	0,50	0,50	36,0	32,9	6,55	10,0
P6	6,66	0,76	0,031	0,56	0,30	0,48	38,5	41,5	6,50	11,0
P7	6,55	0,88	0,034	0,67	0,25	0,49	38,5	35,9	6,48	15,5
P8	6,71	0,91	0,045	0,62	0,35	0,48	35,1	33,7	6,54	10,0
P9	6,94	0,98	0,041	0,72	0,40	0,50	50,6	40,4	6,46	13,0
P10	6,78	0,92	0,037	0,68	0,35	0,57	44,4	40,3	6,50	10,5
P11	6,66	0,80	0,036	0,57	0,40	0,55	34,0	39,6	6,50	10,0
P12	6,71	0,91	0,045	0,62	0,35	0,56	47,0	39,7	6,54	10,0
P13	6,88	0,75	0,031	0,56	0,40	0,52	60,3	40,6	6,42	12,0
Média	6,72	0,91	0,040	0,66	0,36	0,52	43,2	39,4	6,49	11,5
DP*	0,14	0,10	0,007	0,08	0,07	0,04	8,3	3,9	0,06	1,7

1 = mg/100 g de amostra

* DP=desvio padrão

Houve variação da composição do soro, sendo que esta variação acompanhou a variação na composição do leite mostrada na Tabela 14. Em média, a composição do soro doce foi de 6,72% de sólidos totais, 0,91% de proteína bruta, 0,66% de proteína, 0,040% de NNP, 0,36% de gordura, 0,51% de cinzas, 43,2 mg de cálcio/100 g de amostra e 39,4 mg de fósforo/100 g de amostra.

A gordura foi o componente que mais sofreu variação, provavelmente, por ser o componente mais variável do leite e o mais afetado por qualquer alteração nas condições de fabricação do queijo.

IV.2. TRATAMENTO DO SORO DOCE DE QUEIJO

O uso de pré-tratamentos do soro como clarificação, tratamento térmico e ajuste de pH, com o objetivo de melhorar a taxa de permeação durante a UF, mudou a composição do soro doce, como pode ser visto pela comparação entre as Tabelas 15 e 16. O exame da Tabela 16, que apresenta a composição final dos soros tratados, mostra que a clarificação foi o tratamento que mais acarretou mudanças na composição. A clarificação resultou em diminuição de sólidos totais, em razão do desnate do soro e da remoção de finos de caseína, provindos da fabricação do queijo e não retidos pela peneiragem do soro.

Tabela 16. pH, Acidez e Composição do Soro Tratado Usado na UF

Proces. Tratam. (a)	ST (%)	Prot. Bruta (%)	NNP (%)	Prot. (%)	G (%)	Cinz. (%)	Ca ^I	P ^I	pH	Ac (°D)
P1-T4	6,40	0,87	0,038	0,63	0,10	0,50	-	-	6,32	13,5
P3-T9	6,73	1,02	0,044	0,74	0,20	0,46	39,0	40,3	5,58	18,0
P4-T8	6,79	0,94	0,039	0,69	0,10	0,58	39,9	50,8	6,42	10,5
P5-T10	6,61	0,86	0,035	0,64	0,10	0,43	35,6	44,0	5,58	16,0
P6-T5	6,65	0,74	0,029	0,56	0,30	0,47	37,3	36,2	5,65	15,0
P7-T1	6,56	0,87	0,032	0,66	0,25	0,48	32,4	34,4	5,61	16,0
P8-T6	6,72	0,90	0,044	0,62	0,35	0,46	39,1	39,5	6,53	10,5
P9-T2	6,94	0,96	0,040	0,70	0,40	0,50	49,6	39,8	6,56	12,5
P10-T4	6,46	0,87	0,037	0,64	0,10	0,55	41,5	36,8	6,48	10,5
P11-T3	6,44	0,78	0,036	0,55	0,10	0,55	33,0	38,6	6,52	16,0
P12-T8	6,44	0,77	0,039	0,52	0,05	0,53	44,6	39,0	6,49	11,0
P13-T7	6,76	0,73	0,032	0,52	0,10	0,53	58,2	46,2	5,61	16,0

I = mg/100 g de amostra

(a) P se refere ao processamento e T, ao tratamento realizado

Como pode ser visto na Tabela 17, cerca de 75% da gordura original foi removida pela clarificação, promovendo o desnate do soro. Em menor grau, houve remoção de proteína e cinzas pela clarificação. O teor de proteína e cinzas removidos pela clarificação variou bastante, provavelmente em função da quantidade de finos remanescentes da fabricação do queijo.

Tabela 17. Efeito da Clarificação na Composição do Soro

Proces- samento	Trata- mento	Componente Removido (%)		
		Gord.	Prot. Bruta	Cinzas
P1	T4	76,7	6,2	6,0
P3	T9	20,0	7,1	6,1
P4	T8	66,7	4,0	zero
P5	T10	80,0	2,2	2,0
P10	T4	71,4	4,4	1,8
P11	T3	75,0	2,5	3,7
P12	T8	66,7	4,0	3,6
P13	T7	75,0	2,7	1,9

Além das mudanças de composição ocasionadas pela clarificação, o tratamento térmico e o ajuste de pH também provocaram pequenas modificações no teor de sólidos totais, proteína bruta, cinzas, pH e acidez do soro, em função do pH e da intensidade do tratamento térmico utilizados, como pode ser comprovado pelos dados da Tabela 15 e 16.

O ajuste do pH e o tratamento térmico contribuem principalmente para mudanças físico-químicas na estrutura protéica e no estado de solubilidade de sais como o fosfato de cálcio. O aquecimento na faixa de temperatura e pH utilizados nos tratamentos, além da presença de cálcio no soro, provocam segundo HILL (1988) a desnaturação e agregação das proteínas do soro. Além disso, o ajuste do pH e a intensidade do tratamento térmico afetam a solubilidade do fosfato de cálcio no soro. A solubilidade dos sais de cálcio é inversamente proporcional ao aumento do pH e da temperatura (SCHMIDT & BOTH, 1987).

A solubilidade da proteína a pH 4,6 tem sido um índice utilizado por muitos autores (LI-CHAN, 1983; GUY *et alii*, 1967),

como uma medida do grau de desnaturação das proteínas do soro. Os resultados obtidos para o soro inicial e soro após tratamento estão na Tabela 18 e revelam que a desnaturação da proteína foi função do tratamento térmico. Quando se utilizou o tratamento térmico mais suave de 68° por 1 minuto (T1, T2, T3 e T4), a perda de solubilidade da proteína foi menor em relação à ocorrida para o tratamento térmico mais energético a 76°C por 1 minuto (T5, T6, T7 e T8).

Tabela 18. Efeito do Tratamento Térmico do Soro na Desnaturação da Proteína.

Tratamento	% Proteína Solúvel a pH 4,6	
	Soro Inicial	Soro Tratado
T1	91,29 ± 1,74	88,89 ± 0,82
T2	80,61 ± 2,57	78,23 ± 2,10
T3	93,75 ± 2,65	88,89 ± 0,74
T4	90,51 ± 1,25	87,88 ± 1,15
T5	95,61 ± 2,01	93,92 ± 2,34
T6	85,72 ± 1,55	75,19 ± 0,65
T7	86,66 ± 2,31	79,45 ± 0,00
T8	94,58 ± 0,72	83,77 ± 0,92

Portanto, pode-se afirmar que os pré-tratamentos modificam a composição do soro de queijo, qualitativa e quantitativamente, o que acarreta consequências na eficiência do processo de UF, bem como na composição final do CPS.

V.3. CONCENTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DO SORO POR ULTRAFILTRAÇÃO

Durante a UF ocorrem mudanças na composição química devido a concentração e fracionamento do soro pela membrana porosa. A Tabela 19 mostra a composição de retentados obtidos da ultrafiltração de soro doce de queijo clarificado, tratado a 76°C por 1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P12 - T8). Dados similares de mudança de composição do retentado durante a UF, para todos os outros processamentos, podem ser vistos no Anexo 1.

Tabela 19. Mudança na % de Sólidos Totais, Proteína Total, Gordura e Cinzas durante a UF de Soro Clarificado, tratado a 76°C por 1 minuto e ajustado a pH 6,5 (P12 - T8).

Amostra	% do Componente					
	ST (%)	Prot. Bruta (%)	Prot. (%)	Gord. (%)	Cinz. (%)	Ca (%)
Soro	6,44	0,77	0,52	0,05	0,53	0,045
Retentado Fc=2	7,00	1,27	1,02	0,08	0,58	0,036
Retentado Fc=5	8,75	2,69	2,39	0,15	0,63	0,048
Retentado Fc=10	11,18	4,66	4,29	0,25	0,73	0,061
Retentado Fc=18	14,75	7,75	7,21	0,50	0,82	0,063

Os resultados mostram que com o decorrer da UF e o aumento do fator de concentração volumétrico, houve aumento seletivo de proteína e gordura em relação aos outros componentes do soro. O teor de proteína do soro clarificado, tratado a 76°C por 1 minuto e ajustado a pH 6,5, aumentou de 0,52% para 7,21% quando se chegou a fator de concentração volumétrico de 18. Já para a gordura, houve um aumento de 0,05% para 0,5% no retentado a Fc=18.

Durante a UF, ocorre a passagem de água e pequenos compostos como lactose e sais pela membrana, recolhidos na solução

de permeado, e a rejeição de macromoléculas como proteínas e gordura. Isso faz com que haja um aumento progressivo de proteína e gordura no retentado, bem como a diminuição de cinzas e lactose como decorrer da UF, como demonstram os dados da Tabela 20.

Tabela 20. Concentração e Fracionamento dos Componentes do Soro Durante a UF (P12 - T8)

Fc	Prot.Bruta/ST (%)	Gordura/ST (%)	Cinzas/ST (%)	Lactose/ST (%)
1,0	12,0	0,8	8,2	79,0
2,0	18,1	1,1	8,3	72,4
4,9	30,7	1,7	7,2	60,3
9,5	41,7	2,2	6,5	49,5
17,8	52,5	3,4	5,6	38,5

Os componentes minerais e o NNP, devido ao seu tamanho e peso molecular, deveriam permear livremente através da membrana e distribuir-se igualmente entre retentado e permeado. Portanto, tanto os componentes minerais quanto o NNP não deveriam ser concentrados durante o processo de UF. Na prática, durante a UF de soro, isso não acontece. A concentração de cinzas, cálcio, fósforo e NNP aumentam com o fator de concentração volumétrico Fc, apesar de ser a um grau menor que o da proteína e gordura, como mostra a Tabela 21, que apresenta o fator de concentração dos componentes do soro em função de Fc. Esse comportamento ocorreu para todos os processamentos realizados, independente do tipo de pré-tratamento utilizado, como pode ser verificado pelas tabelas do Anexo 2.

A causa para o aumento gradual da concentração dos componentes minerais do soro doce reside, segundo GLOVER (1971) e GREEN *et alii* (1984), na associação dos minerais com proteínas e gorduras ou mesmo com a membrana.

Tabela 21. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Clarificado, Tratado a 76°C/1 min. e ajustado a pH 6,5 (P12 - T8)

Fc	Fator de Concentração dos Componentes								
	ST	Prot. Total	Prot. Real	NNP	Gord.	Cinz.	Lact.	Ca	P
2,01	1,09	1,65	1,96	0,97	1,50	1,09	1,00	0,81	1,08
4,88	1,36	3,49	4,60	1,16	3,00	1,19	1,04	1,09	1,09
9,52	1,74	6,05	8,25	1,48	5,00	1,38	1,09	1,37	1,63
17,84	2,29	10,07	14,06	1,76	10,00	1,55	1,12	1,42	2,18

A Figura 3 mostra a evolução do pH e acidez do retentado durante a UF, revelando que o pH manteve-se praticamente constante com o tempo de UF e com o aumento do fator de concentração, apresentando leve aumento a Fc mais elevados. A acidez, por sua vez, aumentou com o tempo e com o aumento do Fc. O comportamento do pH e da acidez, independente do pré-tratamento utilizado, pode ser explicado pelo aumento progressivo da proteína no retentado, já que a proteína contribui na acidez e é um sistema tampão eficiente.

V.4. EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO

A separação e a concentração de proteínas do soro por UF é realizada por uma membrana seletivamente permeável que permite a passagem de água e pequenos solutos mas retém macromoléculas. A taxa de permeação, a retenção dos componentes do soro e o rendimento protéico são as variáveis mais importantes para se determinar a viabilidade econômica do processo, sendo desejável a obtenção de alto rendimento protéico junto a altas taxas de permeação.

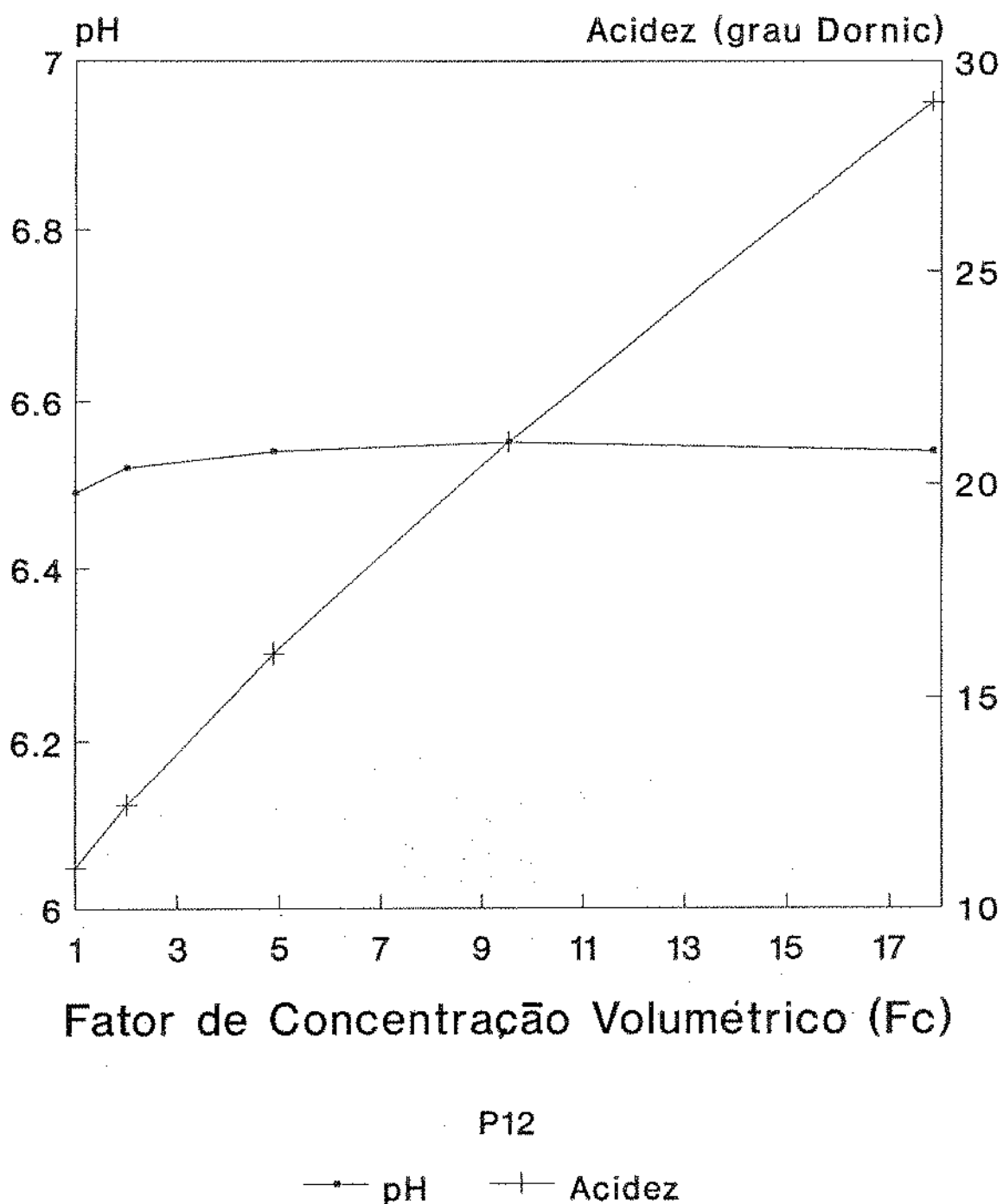


Figura 3. Comportamento do pH e Acidez do Soro Doce de Queijo Durante o Processo de Ultrafiltração, em função do Fator de Concentração Volumétrica, Fc.

V.4.1. Efeito do Pré-Tratamento do Soro sobre o Fluxo de Permeado

A Figura 4 mostra uma curva típica de permeação obtida nos experimentos, revelando que durante a UF do soro de queijo, o fluxo de permeado diminuiu com o tempo de processo. À medida que o fator de concentração volumétrico aumentou, a taxa de permeação diminuiu, como pode ser comprovado pela Figura 5 e como já demonstrado por vários autores (MAUBOIS, 1980; TADDEI *et alii*, 1988; TONG *et alii*, 1989).

O exame das Figuras 4 e 5 mostra que houve um declínio brusco do fluxo de permeado em relação ao fluxo de água pura, logo no primeiros instantes de UF e que com o decorrer do tempo, o fluxo de permeado caiu lenta e gradualmente, principalmente a partir do fator de concentração volumétrico (F_c) igual a 2. Esse comportamento típico do fluxo de permeado durante a UF repetiu-se em todos os processamentos realizados, independente do pré-tratamento do soro, como pode ser comprovado pelos dados do Anexo 3. Segundo TONG *et alii* (1989), o declínio de fluxo mais severo nos primeiros estágios de UF do soro está associado com a adsorção irreversível da proteína na superfície da membrana e o declínio mais gradual se deve à polarização da concentração.

Segundo HIDDINK *et alii* (1981), o fluxo de permeado cai abruptamente a $1/20$ a $1/5$ do fluxo de água pura na UF do soro de queijo, ou seja, a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura é de 0,05 a 0,20, já no início da UF. Nos experimentos realizados, a relação de fluxo de permeado/fluxo de água pura variou de 0,14 a 0,66, nos primeiros instantes de UF, como mostra a Figura 6, demonstrando o efeito benéfico dos pré-tratamentos utilizados na melhora do fluxo de permeado.

Para a comparação entre as diferentes condições de tratamento do soro sobre o fluxo de permeado durante a UF, utilizou-se a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, ao invés de fluxo de permeado; o intuito foi eliminar o erro devido ao fluxo inicial, após a limpeza da membrana, nunca ser exatamente

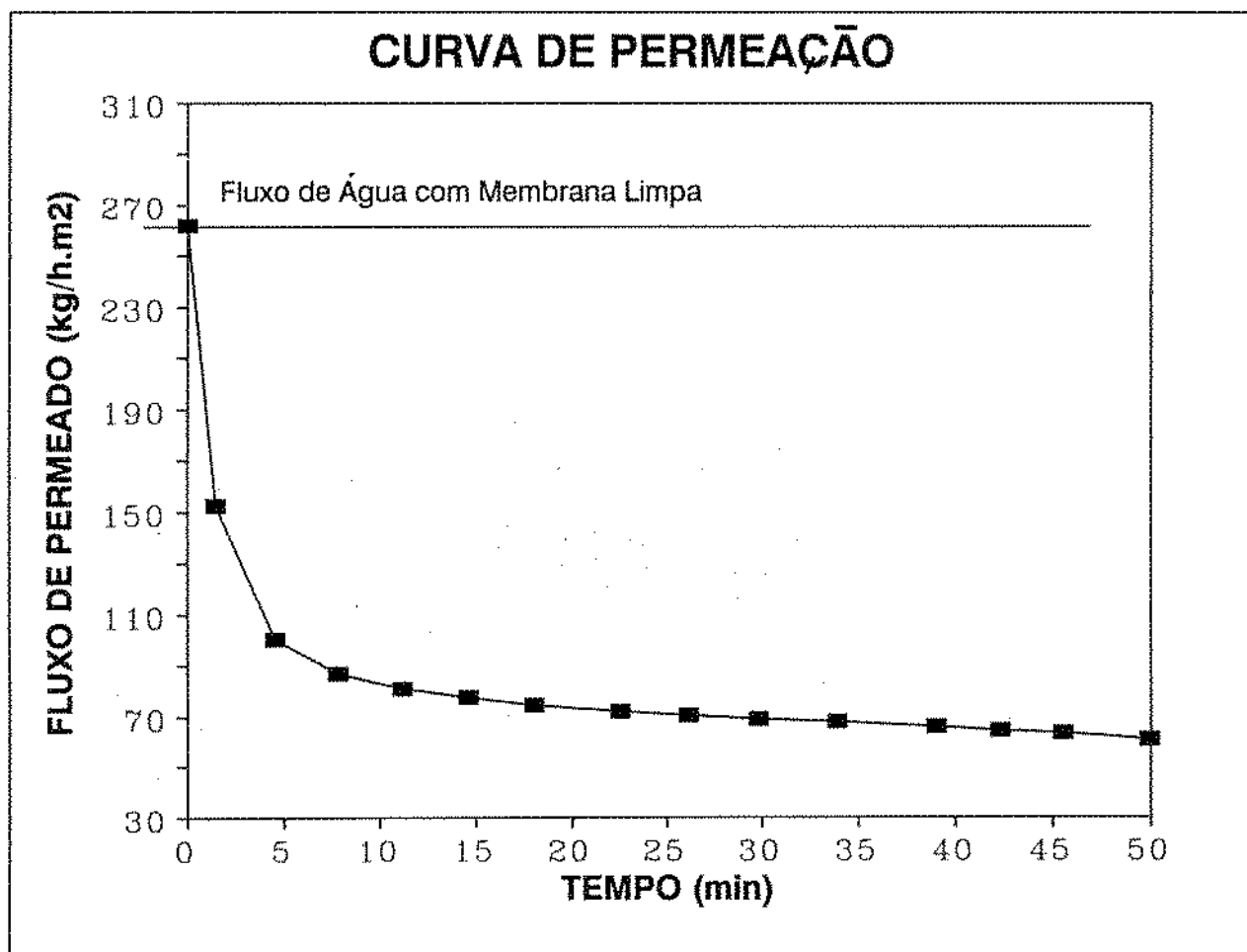


Figura 4. Declínio da Taxa de Permeação em função do Tempo de Ultrafiltração de Soro Doce de Queijo Minas Frescal Clarificado, Tratado a 76°C/1 minuto e Ajustado a pH 6,5.

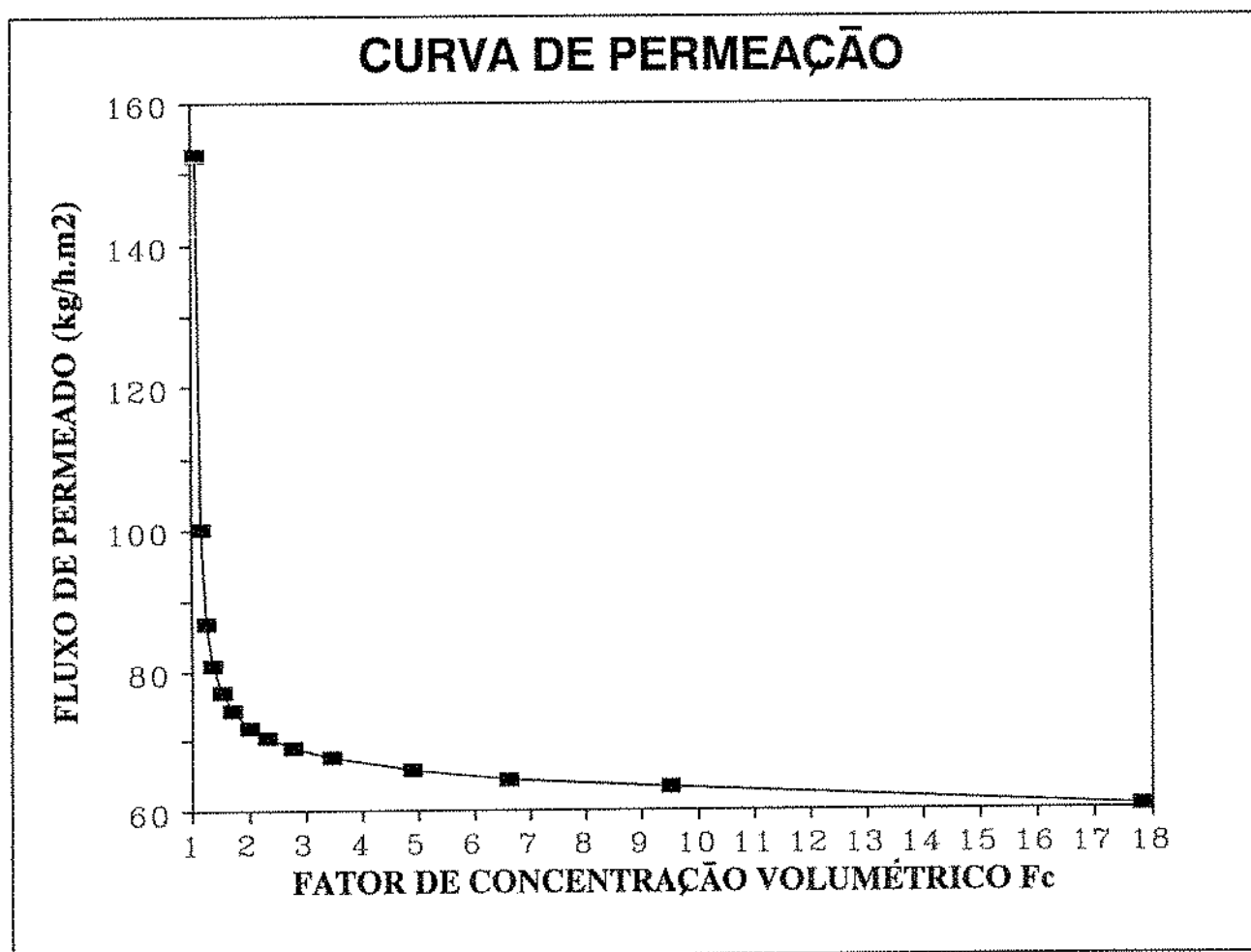


Figura 5. Declínio da Taxa de Permeação em função do Fator de Concentração Volumétrico, Durante a Ultrafiltração do Soro Doce de Queijo Minas Frescal Clarificado, Tratado a 76°C/1 minuto e Ajustado a pH 6,5.

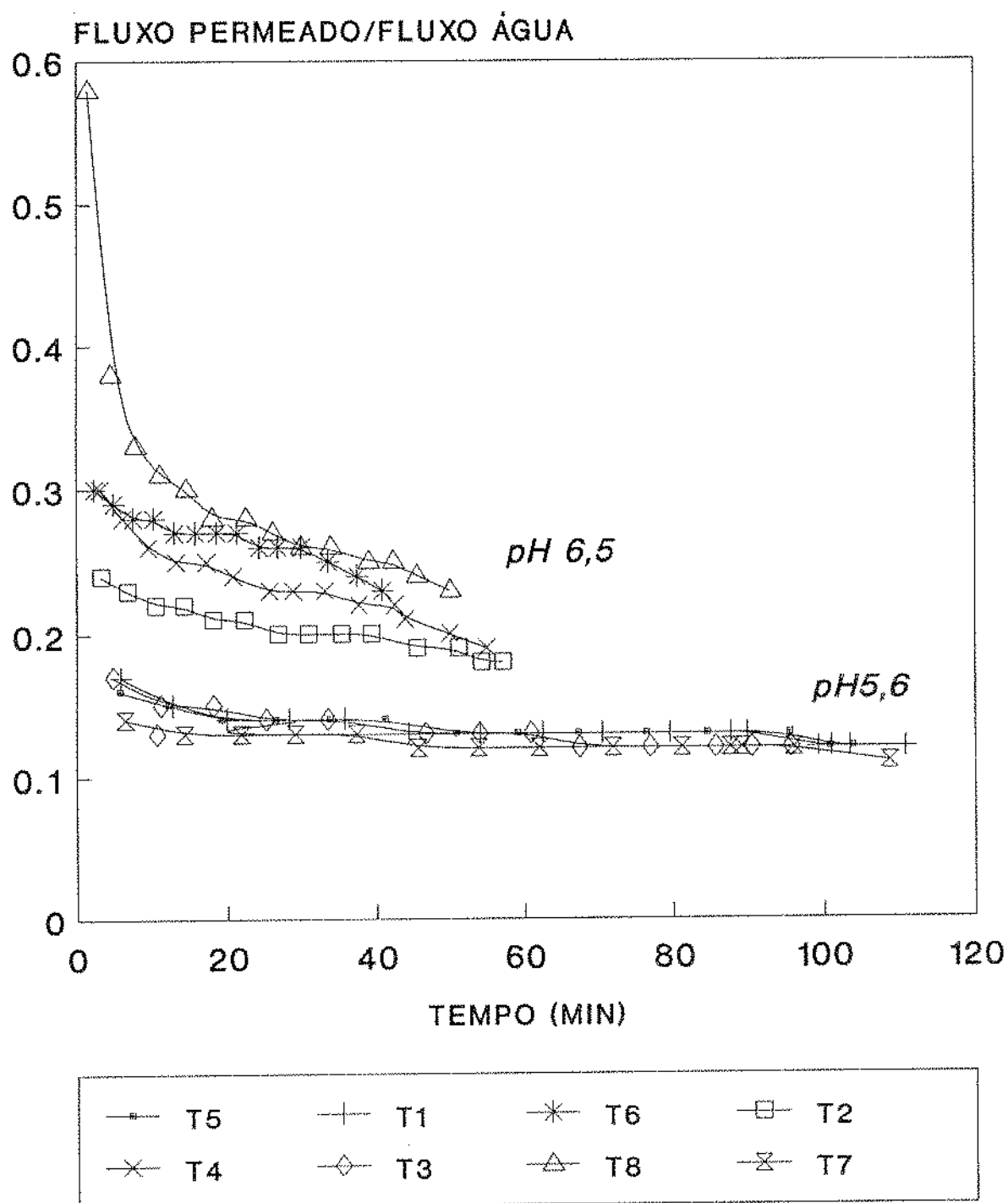


Figura 6. Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura em função do Tempo de Ultrafiltração do Soro Doce de Queijo Minas Frescal Submetido aos Vários Tratamentos.

o mesmo. Também, para efeito de comparação entre os tratamentos, os valores de fluxo de permeado/ fluxo de água pura foram interpolados e/ou extrapolados para fatores comuns de concentração (2, 5, 10 e 15). utilizando-se os dados do Anexo 3. A Tabela 22 apresenta os dados relativos ao fluxo de permeado/fluxo de água pura, obtidos durante a UF do soro submetido aos vários tratamentos.

Tabela 22. Efeito do Tratamento do Soro sobre a Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura, Durante o Processo de UF.

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,13	0,13	0,12	0,12
T2	0,20	0,19	0,18	0,18
T3	0,13	0,12	0,12	0,12
T4	0,20	0,19	0,18	0,17
T5	0,13	0,13	0,12	0,12
T6	0,27	0,25	0,24	0,23
T7	0,12	0,12	0,12	0,12
T8	0,27	0,25	0,24	0,23

A utilização de diferentes condições de tratamento do soro, antes da UF, resultou em diferentes taxas de permeação, como mostra a Tabela 22. A relação fluxo de permeado/fluxo de água pura variou de 0,12 a 0,27 para um Fc de 2 e de 0,12 a 0,23 a um Fc=15, dependendo do tipo de tratamento dado ao soro.

A Tabela 23 apresenta o resultado obtido do cálculo estatístico do efeito dos tratamentos sobre a relação fluxo do permeado/fluxo de água pura, para os fatores de concentração volumétrico 2, 5, 10 e 15. O cálculo dos efeitos principais e dos efeitos de interação da clarificação, tratamento térmico e ajuste do pH está detalhado no Anexo 4.

Tabela 23. Efeitos Calculados dos Tratamentos do Soro sobre a Relação Fluxo de Permeado/ Fluxo de Água Pura.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,18	0,17	0,17	0,16
Efeito Principal				
pH	0,11	0,10	0,09	0,08
tratamento térmico	0,03	0,03	0,03	0,03
clarificação	zero	zero	-0,01	-0,01
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	0,04	0,03	0,03	0,03
pH x clarificação	0,01	zero	zero	zero
tratamento térmico x clarificação	zero	zero	zero	zero
pH x tratamento térmico x clarificação	zero	zero	zero	zero

A análise dos resultados permite afirmar, que para as condições estudadas, a clarificação do soro não exerceu nenhum efeito sobre a taxa de permeação durante o processo de UF.

Trabalhos anteriores de VIOTTO & ROIG (1992) e de PATOCKA & JELEN (1987), demonstraram que a clarificação exerceu efeito favorável quanto a melhoria do fluxo do permeado. Os resultados diferentes podem ser devidos à diferente composição do soro utilizado, principalmente quanto ao teor de caseína, presente na forma de resíduos "finos" de queijo resultantes da fabricação de queijo Minas Frescal e quanto ao teor de cálcio. Outro fator importante é o pH de UF do soro, que não foi ajustado nesses outros trabalhos.

Vários autores (DE WIT & BOER, 1975; HICKEY & HILL, 1980a; HAYES et alii, 1974) apontam que a caseína presente no soro contribui para o "fouling" da membrana durante a UF e que sua remoção melhora a taxa de permeação. Além disso, tanto os íons cálcio como o pH sabidamente afetam a taxa de permeação e, sem o conhecimento de todos esses parâmetros, há dificuldades na comparação entre os diversos trabalhos existentes na literatura.

Em nossos experimentos, o teor de proteína removido pela clarificação foi bastante reduzido, como pode ser verificado na Tabela 17, visto que a etapa de coagulação, durante a fabricação do queijo, realizou-se a contento e a maior parte das partículas de queijo ou partículas de caseína em suspensão foram removidas durante a peneiragem do soro. As comparações realizadas neste delineamento experimental foram entre soros peneirados, portanto só foi levado em consideração o efeito da clarificação e não o da peneiragem.

A principal consequência da clarificação do soro foi a remoção de cerca de 75% da gordura presente. O efeito da clarificação sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura foi nulo para todos os Fc estudados, como pode ser visto pela Tabela 23. Portanto, os resultados obtidos parecem indicar que a gordura não está diretamente implicada na redução do fluxo que ocorre durante a UF do soro de queijo doce.

O ajuste do pH do soro foi o tratamento que mais influenciou a taxa de permeação. Os resultados, apresentados na Tabela 23, revelam que o aumento do pH de 5,6 para 6,5 provocou um aumento de 0,11 na relação de fluxo de permeado/fluxo de água pura, a Fc=2. Portanto, o ajuste do pH do soro a 6,5 resultou em taxas de permeação mais elevadas quando comparadas às do soro ajustado a pH 5,6.

A Fc=5, o efeito de aumentar o pH de 5,6 para 6,5 provocou um aumento de 0,10 na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura. A Fc=10, o efeito sobre a relação de fluxo foi de 0,09, como pode ser visto na Tabela 23. Assim, a Fc mais elevado, o efeito do pH sobre o fluxo de permeado/fluxo de água pura foi ligeiramente menor.

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura em função do tempo e do fator de concentração volumétrico Fc. Os soros ajustados a pH 6,5

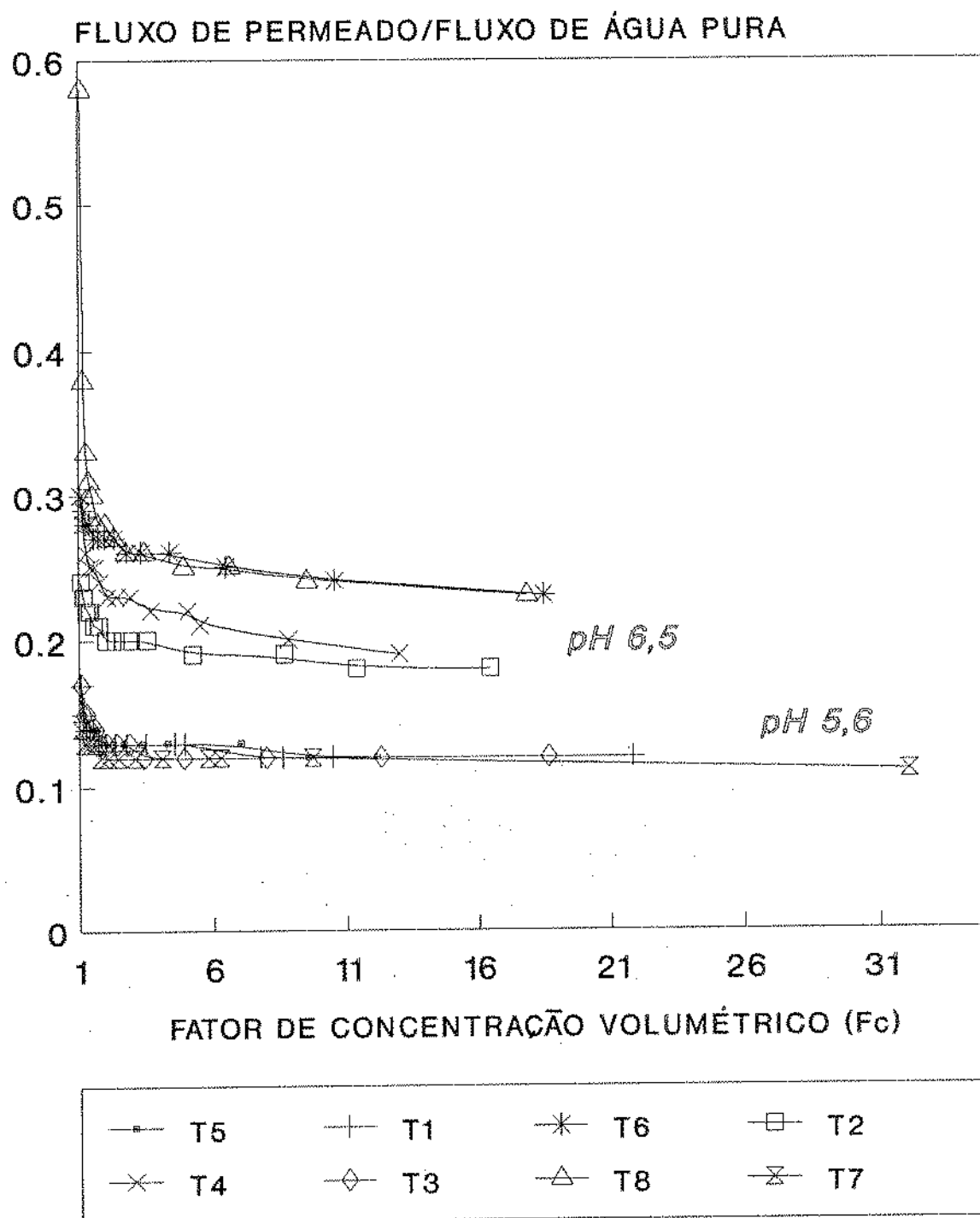


Figura 7. Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura em função do Fator de Concentração Volumétrico, Durante a Ultrafiltração de Soro Submetido a Vários Tratamentos.

apresentaram taxas de permeação bastante superiores às do soro ajustados a pH 5,6.

O cálculo do efeito principal do tratamento térmico do soro, resumido na Tabela 23 mostra que o aumento da intensidade do tratamento térmico, de 68°C/1min para 76°C/1min, resultou, em média, num pequeno aumento de 0,3 na relação fluxo de permeado/-fluxo de água pura, independente do fator de concentração alcançado durante a UF.

Segundo BOX et alii (1978), o efeito principal de uma variável somente deve ser interpretado individualmente se não houver nenhuma evidência que a variável interage com outras. Portanto, quando houver evidência de uma ou mais interações entre os efeitos, eles devem ser considerados em conjunto.

De todos os tratamentos utilizados, o pH foi o que apresentou maior efeito sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, como pode ser visto pelos valores de efeitos principais, na Tabela 23. Entretanto, como parece que o pH interagiu com o tratamento térmico (interação pH vs tratamento térmico foi de 0,04 a Fc=2 e 0,03 a Fc mais elevados), a interpretação dos efeitos de pH e tratamento térmico foi feita em conjunto, pelo exame da Tabela 24 e das Figuras 8 e 9.

Tabela 24. Efeito Médio do pH nos 2 níveis de Tratamento Térmico

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 76°C/1 min	0,14	0,13	0,12	0,11
(-) 68°C/1 min	0,07	0,07	0,06	0,06

O efeito do ajuste de pH do soro, antes da UF, sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura foi muito maior quando se aumentou a intensidade do tratamento térmico de 68°C/1 min para

76°C/1 min. A $F_c=2$, quando se usou o tratamento de 76°C/1 min, o efeito de aumentar o pH de UF foi de 0,14 unidades na relação de fluxo, enquanto a 68°C/1min, foi de 0,07 unidades. A F_c mais elevados, o comportamento foi similar, como pode ser apreciado pela Tabela 24 e Figuras 8 e 9.

A interação entre pH e tratamento térmico também pode ser visualizada na Tabela 25 e Figuras 10 e 11 que mostram, respectivamente, o efeito do tratamento térmico para os soros ajustados a pH 5,6 e 6,5. O comportamento diferenciado da relação de fluxo, observados para os 2 níveis de tratamento térmico, em resposta ao pH de UF mostrados nas Figuras 10 e 11, revelam que houve interação entre pH e tratamento térmico. Se não houvesse interação entre pH e tratamento térmico, haveria uma relação linear entre fluxo e pH, e fluxo e tratamento térmico. O efeito de interação entre pH e tratamento térmico sobre a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura existiu a todos os F_c estudados, como mostram os resultados apresentados na Tabela 23.

Tabela 25. Efeito Médio do Tratamento Térmico nos 2 níveis de pH

pH	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	$F_c=2$	$F_c=5$	$F_c=10$	$F_c=15$
(+) 6,5	0,04	0,06	0,06	0,06
(-) 5,6	-0,01	zero	zero	zero

As curvas de permeação dos soros ajustados a pH 5,6 (Figura 10) mostram-se quase coincidentes, apesar do soro de queijo ter sofrido tratamento diferente. Assim, tanto o soro clarificado ou integral, tratado a 68°C ou 76°C por 1 minuto apresentaram basicamente a mesma taxa de permeação a pH 5,6 em função do tempo e do fator de concentração. Outro dado interessante é que a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura manteve-se praticamente constante com o aumento do F_c durante a UF dos soros ajustados a pH 5,6 (T1, T3, T5 e T7), como pode ser visto na Figura 8.

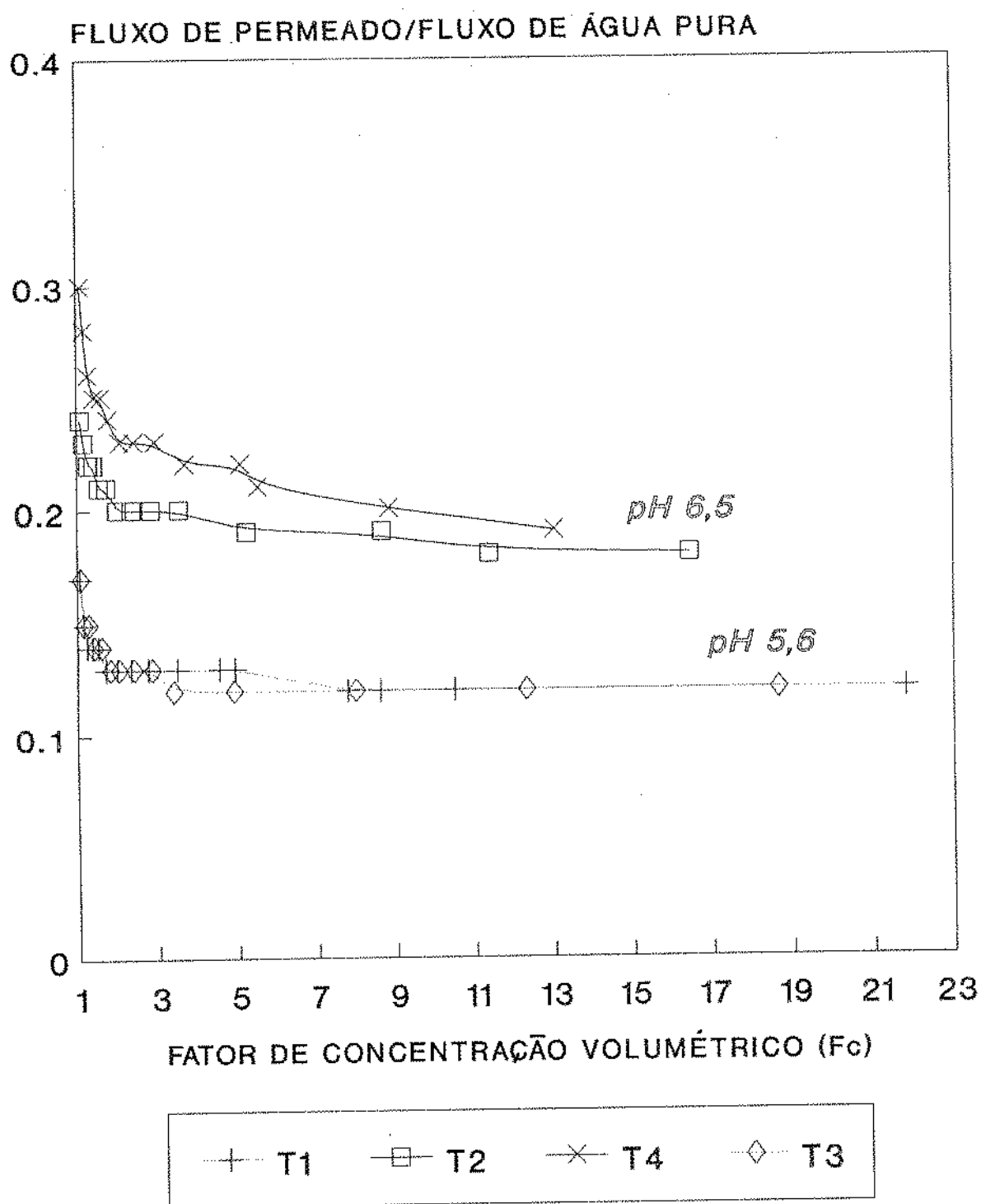


Figura 8. Efeito do pH sobre a Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura durante a UF do Soro Tratado a 68°C/1 minuto.

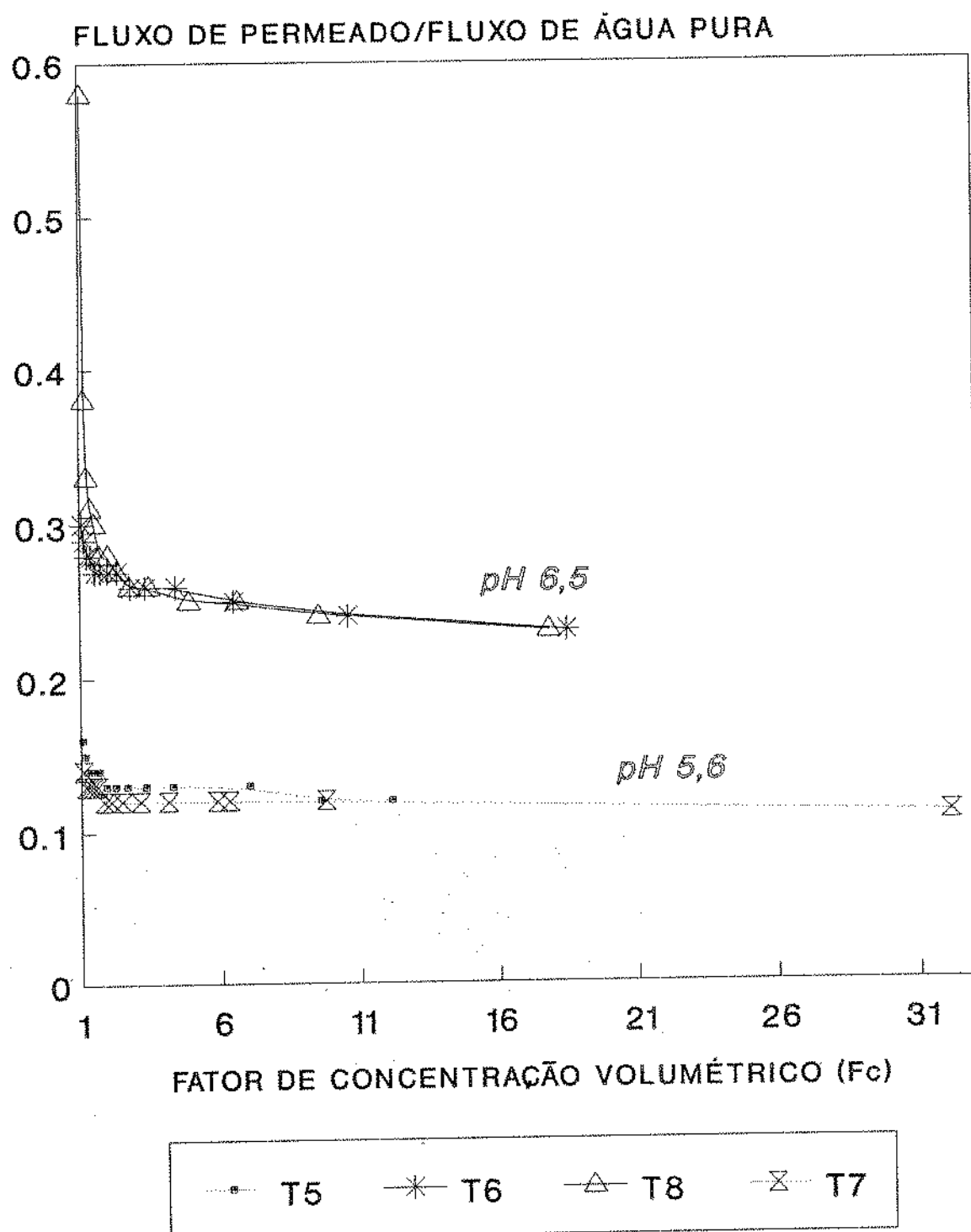


Figura 9. Efeito do pH sobre a Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura durante a UF de Soro Tratado a 76°C/1 minuto.

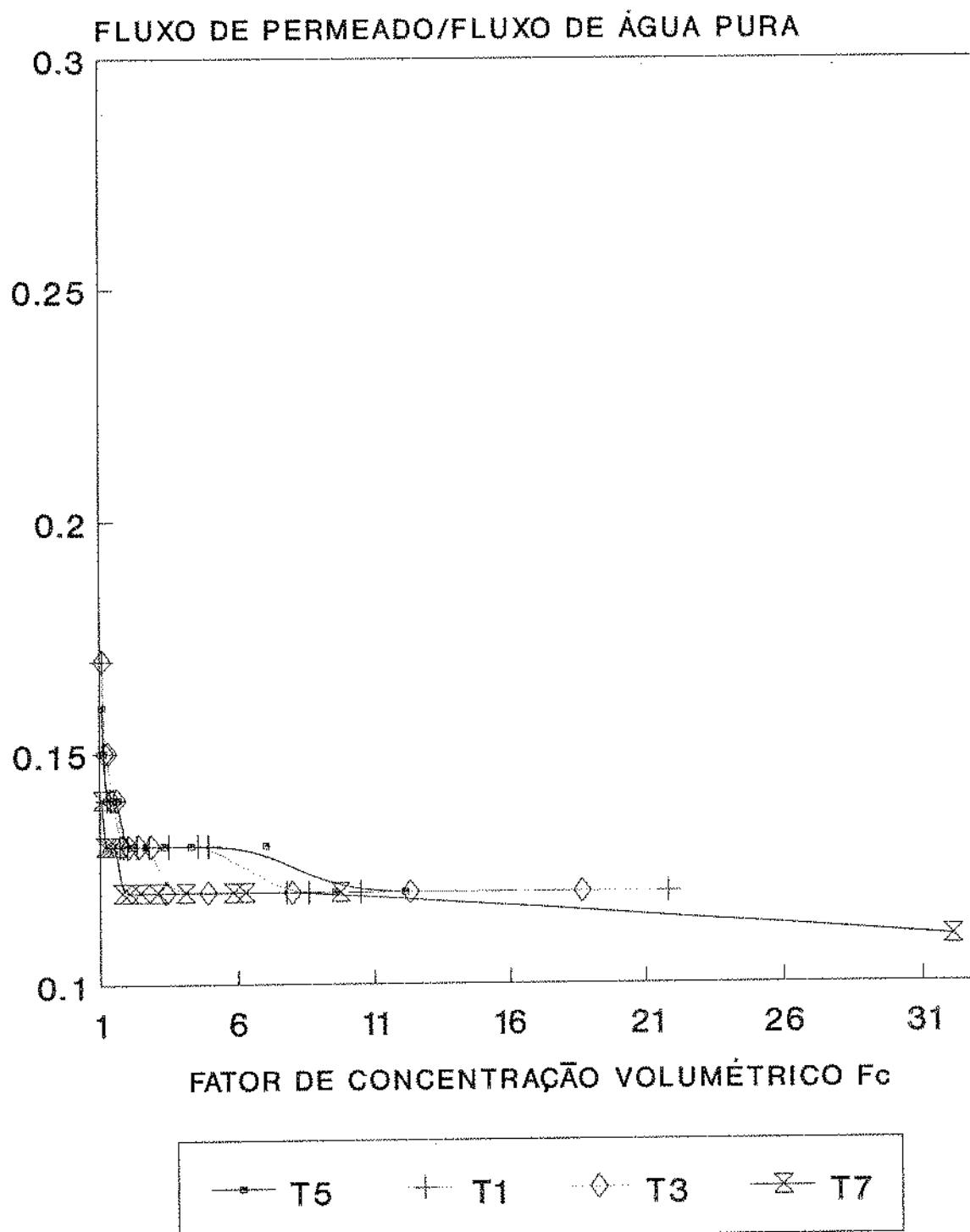


Figura 10. Efeito do Tratamento Térmico sobre a Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura durante a UF de Soro Ajustado a pH 5,6

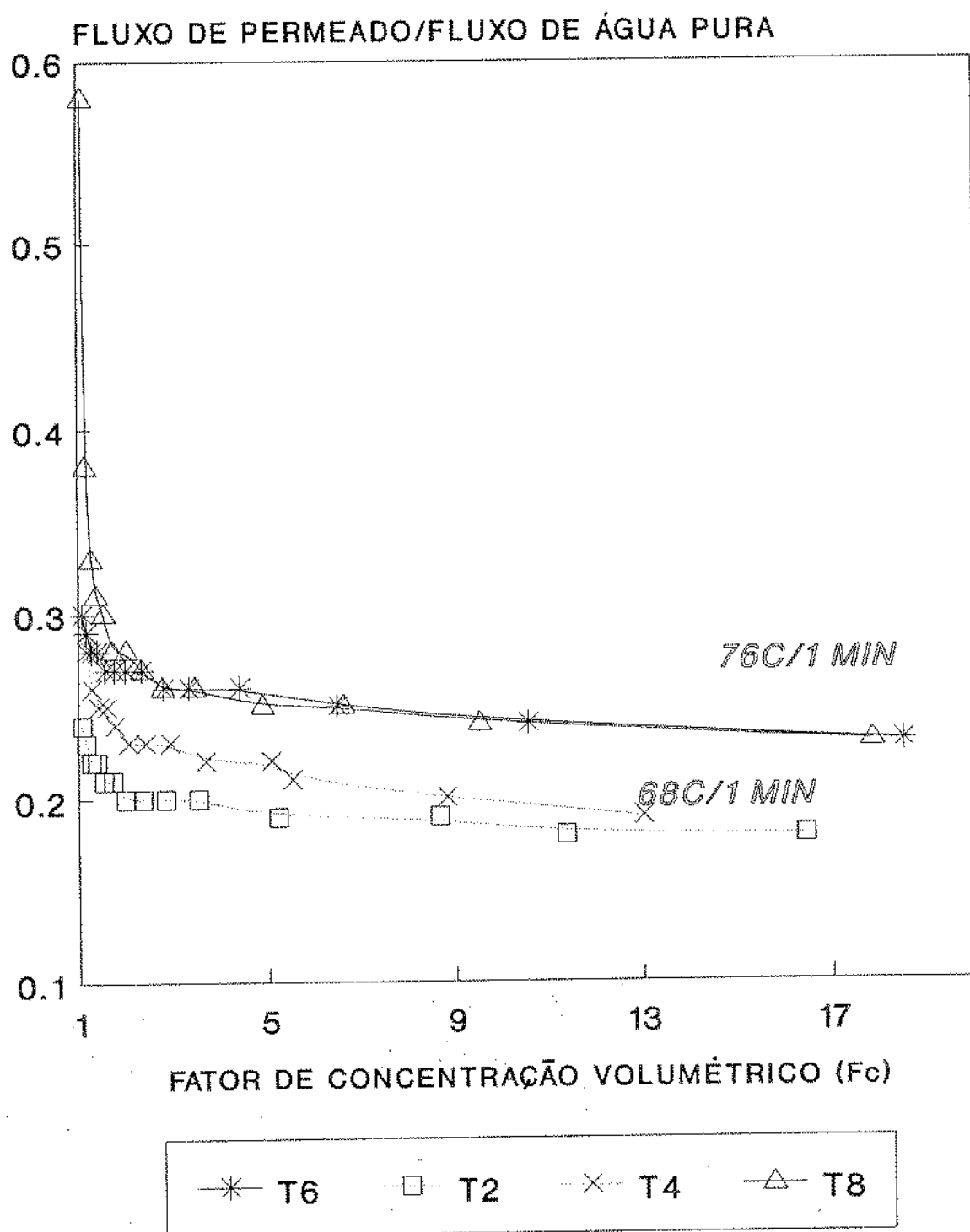


Figura 11. Efeito do Tratamento Térmico sobre a Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura para o Soro Ajustado a pH 6,5.

Para os soros a pH 6,5 (Figura 11), o aumento da intensidade do tratamento térmico provocou a melhoria do fluxo de permeado durante a UF. Dos tratamentos realizados com o objetivo de melhorar a taxa de permeação, o mais efetivo foi o tratamento térmico a 76°C/1 min, seguido do ajuste do pH do soro a 6,5, antes da UF. A taxa de declínio da relação fluxo de permeado/ fluxo de água pura, dos soros ajustados a pH 6,5, foi mais pronunciada quanto maior o fluxo de permeado nos primeiros instantes de UF e maior a intensidade do tratamento térmico a que o soro foi submetido. Essa tendência é visível pelo exame da Figura 7 e pelos dados do Anexo 3.

O pH influencia a taxa de permeação por afetar a solubilidade do fosfato de cálcio, a carga elétrica e a hidratação da proteína. A solubilidade do fosfato de cálcio aumenta com a diminuição do pH e o aumento da temperatura; abaixo do pH 5, não é provável a precipitação. Já a proteína, quanto maior adistância do ponto isoelétrico (pI), maior a carga líquida, o que melhora a dispersão e diminui a tendência à deposição (HIDDINK *et alii*, 1981).

O exame das Figuras 6 e 7 mostra um declínio do fluxo de permeado/fluxo de água pura bem mais pronunciado a pH 5,6 do que a pH 6,5. A menor taxa de permeação dos soros a pH 5,6 pode ser atribuída à uma maior proximidade do pI das proteínas do soro. No pH 6,5, a maior distância do pI deve melhorar a dispersão da proteína, contribuindo para o aumento do fluxo de permeado em relação ao soro ajustado a pH 5,6. A precipitação do fosfato de cálcio é mais favorecida no tratamento térmico de 76°C/1 min do que a 68°C/1 min. O fato do aumento da intensidade do tratamento térmico a 76°C ter resultado em maiores taxas de permeação principalmente na UF a pH 6,5, pode estar relacionado a que, durante a UF a pH 5,6, parte desse fosfato de cálcio precipitado pode solubilizar-se e precipitar-se novamente dentro dos poros da membrana ou estar disponível para interações com as proteínas e a membrana. Na UF a pH 6,5, provavelmente os sais já precipitados se manteriam na forma insolúvel, havendo portanto menos cálcio solúvel

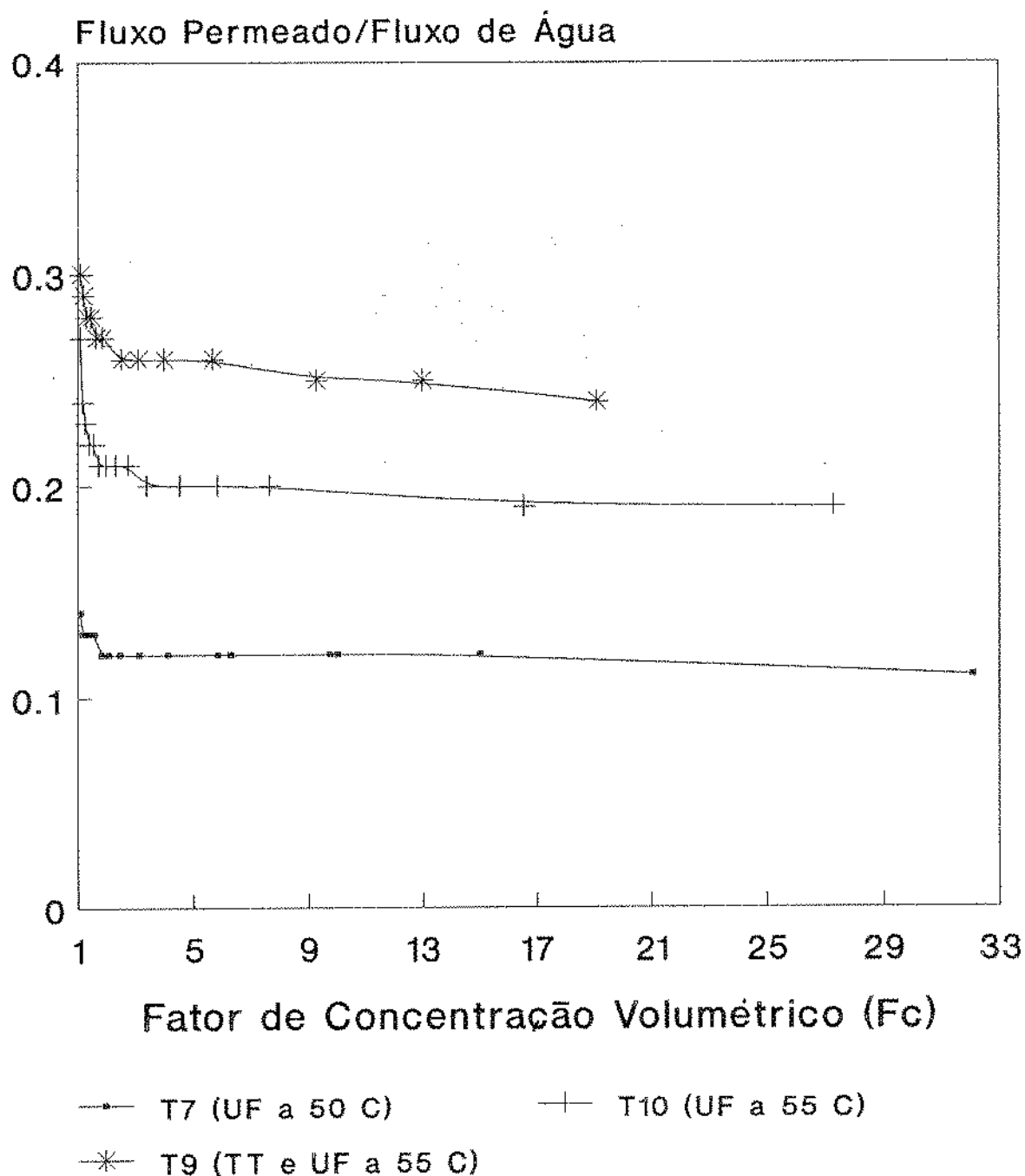
disponível para interações e conseqüente declínio do fluxo de permeado.

Não houve efeito de interação entre tratamento térmico e clarificação e entre pH e clarificação, bem como interação entre clarificação, pH e tratamento térmico.

Como os tratamentos térmicos de 68°C/1 min e 76°C/1 min parecem ter sido insuficientes para provocar uma melhora significativa na taxa de permeação durante a UF do soro doce de queijo, foram realizados os experimentos P3 e P5. No experimento P3, o soro clarificado, tratado a 76°C/1min e ajustado a pH 5,6, foi ultrafiltrado a 55°C (T9) e no P5, o soro sofreu um tratamento térmico adicional de 55°C/1 hora e foi ultrafiltrado a 55°C (T10).

O aumento da temperatura de UF, de 50° para 55°C, resultou em aumento da relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, como pode ser visto na Figura 12. Isto provavelmente se deve a que os efeitos benéficos do aumento da temperatura, como a viscosidade mais baixa e a difusividade mais elevada, superam os efeitos prejudiciais da perda de solubilidade dos sais de cálcio sobre a taxa de permeação da membrana (KUO & CHERYAN, 1983).

A Tabela 26 revela que a UF do soro a 55°C (P3-T9) resultou numa relação fluxo de permeado/fluxo de água pura 75% maior do que a obtida para o soro ultrafiltrado a 50°C (P13-T7). O efeito do tratamento térmico adicional de 55°C/1 h teve por conseqüência um aumento de 30% na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, a fator de concentração 2. Quando se usou conjuntamente aumentar em 5°C a temperatura de UF e o tratamento adicional de 55°C/1h (P5-T10), a relação de fluxo foi 125% maior que a obtida para o soro sem o tratamento térmico adicional e ultrafiltrado a 50°C.



Soro clarificado, pH 5.6, 76 C/1min

Figura 12. Efeito da Temperatura de Ultrafiltração e de Tratamento Térmico Adicional sobre a Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal Clarificado, Tratado a 76°C/ 1 minuto e Ajustado a pH 5,6.

Tabela 26. Efeito da Temperatura de UF e do tratamento térmico na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura, de soro clarificado e pH ajustado a 5,6.

Tratamento	Temp. UF (°C)	Trat.	Fluxo de Permeado/Fluxo de Água			
			Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
76°C/1 min	50	T7	0,12	0,12	0,12	0,12
76°C/1 min	55	T9	0,21	0,20	0,19	0,19
76°C/1 min + 55°C/1 h	55	T10	0,27	0,26	0,25	0,24

Nos tratamentos T9 e T10, onde o soro foi submetido à condições térmicas mais drásticas, a relação de fluxo constante, a partir do Fc=2 para soros ajustados a pH 5,6 observado nos tratamentos T1, T3, T5 e T7, muda, assumindo um comportamento muito semelhante aos observados para os soros a pH 6,5, ou seja, um declínio gradual a partir de Fc=2. Isso parece sugerir que os tratamentos que resultaram em taxas de permeação mais elevadas podem retardar a formação da camada secundária, ou seja, a deposição de constituintes devido ao efeito combinado de adsorção e acumulação irreversível de solutos sobre a membrana. Nesse caso, o tratamento térmico mais intenso deve ter o efeito de precipitar o fosfato de cálcio numa forma não "fouling", ou diminuir a deposição de constituintes do soro sobre a membrana.

Em estudos de microscopia eletrônica, LEE & MERSON (1975), demonstraram que o tipo e a espessura do depósito do "fouling" da membrana estão associados ao declínio do fluxo e são função do tipo de tratamento dado ao soro.

Os resultados obtidos com o tratamento térmico adicional de 55°C/1 h parecem indicar que tratamentos térmicos mais intensos são efetivos na melhoria do fluxo do permeado. Talvez, um tratamento térmico, ainda mais intenso que os usados neste trabalho, cause um aumento mais pronunciado que os obtidos, apesar de que temperaturas superiores a 60°C provocam a desnaturação das proteí-

nas do soro, com posterior agregação e precipitação das mesmas (DE WIT & KLARENBECK, 1984), o que pode trazer como consequência a diminuição da solubilidade protéica, afetando adversamente as propriedades funcionais do concentrado protéico de soro.

A literatura, apesar de abundante em estudos sobre efeito do ajuste do pH na melhoria do fluxo de permeado durante UF de soro doce (HIDDINK *et alii*, 1981; HAYES *et alii*, 1974; MAUBOIS, 1980) ou ácido (HAYES *et alii*, 1974; MATTHEWS *et alii*, 1978; HICKEY *et alii*, 1980) é bastante pobre a respeito do ajuste do pH na faixa de 5,6 a 6,5, que é a faixa de pH do soro doce; além disso, poucos são os trabalhos que estudaram o efeito simultâneo das condições de processamento do soro sobre a eficiência do processo, composição e propriedades funcionais do concentrado protéico de soro (MANGINO *et alii*, 1987; WILLIAMS *et alii*, 1991). A inter-relação de efeitos do pH e do tratamento térmico, demonstrada em nossos experimentos, indica a necessidade de estudos de otimização dessas duas variáveis do processamento, para se conhecer as condições, de pH e tratamento térmico, que propiciem altas taxas de permeação e propriedade funcional desejada no concentrado protéico de soro, obtido por UF.

IV.4.2. Efeito do Pré-Tratamento do Soro na Retenção da Membrana

A retenção dos componentes do soro aumentou com o fator de concentração, como pode ser verificado nas Tabelas 27 a 38, que apresentam a retenção dos constituintes do soro submetido aos vários tratamentos, em função de Fc. Os dados mostram que esse comportamento ocorreu em todos os processamentos, independente do tratamento utilizado.

Tabela 27. Retenção dos Componentes do Soro Integral, Tratado a 68°C/1 min e pH ajustado a 5,6 (P7 - T1).

Fc	Coeficiente de Retenção							
	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
1,99	0,26	0,84	0,97	0,08	0,08	0,03	0,10	0,08
4,93	0,45	0,92	0,98	0,40	0,09	0,05	0,20	0,15
8,60	0,58	0,95	0,98	0,55	0,12	0,05	0,20	0,26
10,49	0,61	0,96	0,99	0,67	0,20	0,01	0,22	0,31

Tabela 28. Retenção dos Componentes do Soro Integral, tratado a 68°C/1min e pH ajustado a 6,5 (P9 - T2).

Fc	Coeficiente de Retenção							
	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
2,00	0,34	0,81	0,91	0,32	0,12	0,07	0,05	0,32
5,22	0,52	0,92	0,96	0,44	0,31	0,05	0,06	0,44
11,73	0,69	0,96	0,99	0,62	0,43	0,04	-	-
16,44	0,70	0,95	0,98	0,54	0,50	-0,09	0,18	0,64

Tabela 29. Retenção dos Componentes do Soro Clarificado, tratado a 68°C/1min e pH ajustado a 5,6 (P11 - T3).

Fc	Coeficiente de Retenção							
	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
2,04	0,24	0,83	0,96	0,21	0,04	0,08	0,02	0,14
4,91	0,40	0,91	0,97	0,39	0,05	0,10	0,07	0,15
12,31	0,60	0,95	0,98	0,61	0,09	0,11	0,07	0,32
18,64	0,73	0,96	0,98	0,69	0,16	0,36	0,10	0,43

Tabela 30. Retenção dos Componentes do Soro Clarificado, tratado a 68°C/1min e pH ajustado a 6,5 (P10 - T4).

Coeficiente de Retenção								
Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
2,06	0,24	0,82	0,92	0,33	0,11	0,04	0,07	0,24
5,51	0,44	0,89	0,94	0,44	0,20	0,10	0,07	0,58
13,01	0,64	0,96	0,98	0,60	0,40	0,15	0,47	0,56

Tabela 31. Retenção dos Componentes do Soro Clarificado, tratado a 68°C/1min e pH ajustado a 6,5 (P1 - T4).

Coeficiente de Retenção								
Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
1,63	0,20	0,76	0,90	0,22	0,04	0,06	-	-
2,14	0,25	0,85	0,97	0,29	0,06	0,06	-	-
3,11	0,31	0,88	0,97	0,34	0,07	0,06	-	-
5,77	0,49	0,92	0,97	0,46	0,19	0,09	-	-
13,31	0,59	0,96	0,98	0,71	0,40	-0,04	-	-

Tabela 32. Retenção dos Componentes do Soro Integral, tratado a 76°C/1min e pH ajustado a 5,6 (P6- T5).

Coeficiente de Retenção								
Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
1,91	0,28	0,79	0,93	0,14	0,02	0,07	0,01	0,07
4,28	0,44	0,91	0,97	0,42	0,06	0,08	0,06	0,23
7,02	0,53	0,94	0,98	0,52	0,10	0,06	0,11	0,26
9,55	0,62	0,95	0,99	0,53	0,11	0,09	0,12	0,31

Tabela 33. Retenção dos Componentes do Soro Integral, tratado a 76°C/1min e pH ajustado a 6,5 (P8 - T6).

Coeficiente de Retenção								
Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
1,99	0,29	0,78	0,93	0,10	0,33	0,02	0,06	0,30
3,32	0,39	0,84	0,93	0,27	0,34	zero	0,11	0,33
10,56	0,61	0,90	0,95	0,48	0,43	0,08	0,37	-
18,48	0,72	0,93	0,95	0,51	0,46	0,02	0,22	0,63

Tabela 34. Retenção dos Componentes do Soro Clarificado, tratado a 76°C/1min e pH ajustado a 5,6 (P13).

Coeficiente de Retenção								
Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
2,06	0,26	0,83	0,92	0,37	0,10	0,12	0,15	0,10
6,27	0,45	0,92	0,97	0,50	0,11	0,09	0,23	0,20
32,07	0,76	0,97	0,99	0,76	0,16	0,18	0,45	0,52

Tabela 35. Retenção dos Componentes do Soro Clarificado, tratado a 76°C/1min e pH ajustado a 6,5 (P12 - T8).

Coeficiente de Retenção								
Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
2,01	0,20	0,82	0,94	0,31	0,10	0,04	0,05	0,04
4,88	0,35	0,91	0,97	0,39	0,14	0,07	0,27	0,12
9,52	0,47	0,94	0,97	0,51	0,27	0,09	0,36	0,43
17,84	0,61	0,96	0,98	0,61	0,38	0,12	0,31	0,58

Tabela 36. Retenção dos Componentes do Soro Clarificado, tratado a 76°C/1min e pH ajustado a 6,5 (P4 - T8).

Fc	Coeficiente de Retenção							
	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Cinzas	Lactose	Ca	P
1,97	0,17	0,66	0,58	0,27	0,32	zero	0,04	0,06
4,48	0,37	0,89	0,84	0,41	0,37	0,03	0,11	0,29
7,87	0,52	0,94	0,90	0,53	0,41	0,16	0,21	0,41
15,06	0,66	0,94	0,91	0,59	0,53	0,08	0,26	0,58

O aumento da rejeição, com o tempo e fator de concentração, tem sido atribuído à adsorção de solutos, notadamente proteínas e ao acúmulo de sólidos sobre a membrana, o que leva à formação de uma membrana secundária (POULIOT et alii, 1992), que funciona como uma barreira adicional ao transporte dos solutos. Tais mudanças na rejeição poderiam ser devidas, segundo CHERYAN (1986d), a obstrução física dos poros da membrana pela proteína adsorvida. Segundo ZEMAN (1983), a adsorção do soluto está intimamente ligada à rejeição do soluto. Portanto, as propriedades de rejeição dependeriam principalmente do "fouling" interno, enquanto que o fluxo seria controlado pela polarização da concentração (POULIOT et alii, 1992). Isto explicaria porque, durante a UF de soluções protéicas, tanto o fluxo de permeado como a rejeição são dependentes do tempo e do fator de concentração. À medida que o fluxo diminuiu, a rejeição dos componentes aumentou, como mostra a Figura 13.

A Figura 13 mostra o comportamento do fluxo de permeado e da retenção dos componentes em função do fator de concentração durante a ultrafiltração para o soro clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e pH ajustado a 6,56. Para o soro submetido às outras condições de tratamento, este comportamento foi semelhante, como pode ser confirmado pelos dados das Tabelas 27 a 36 e pelos dados do Anexo 3.

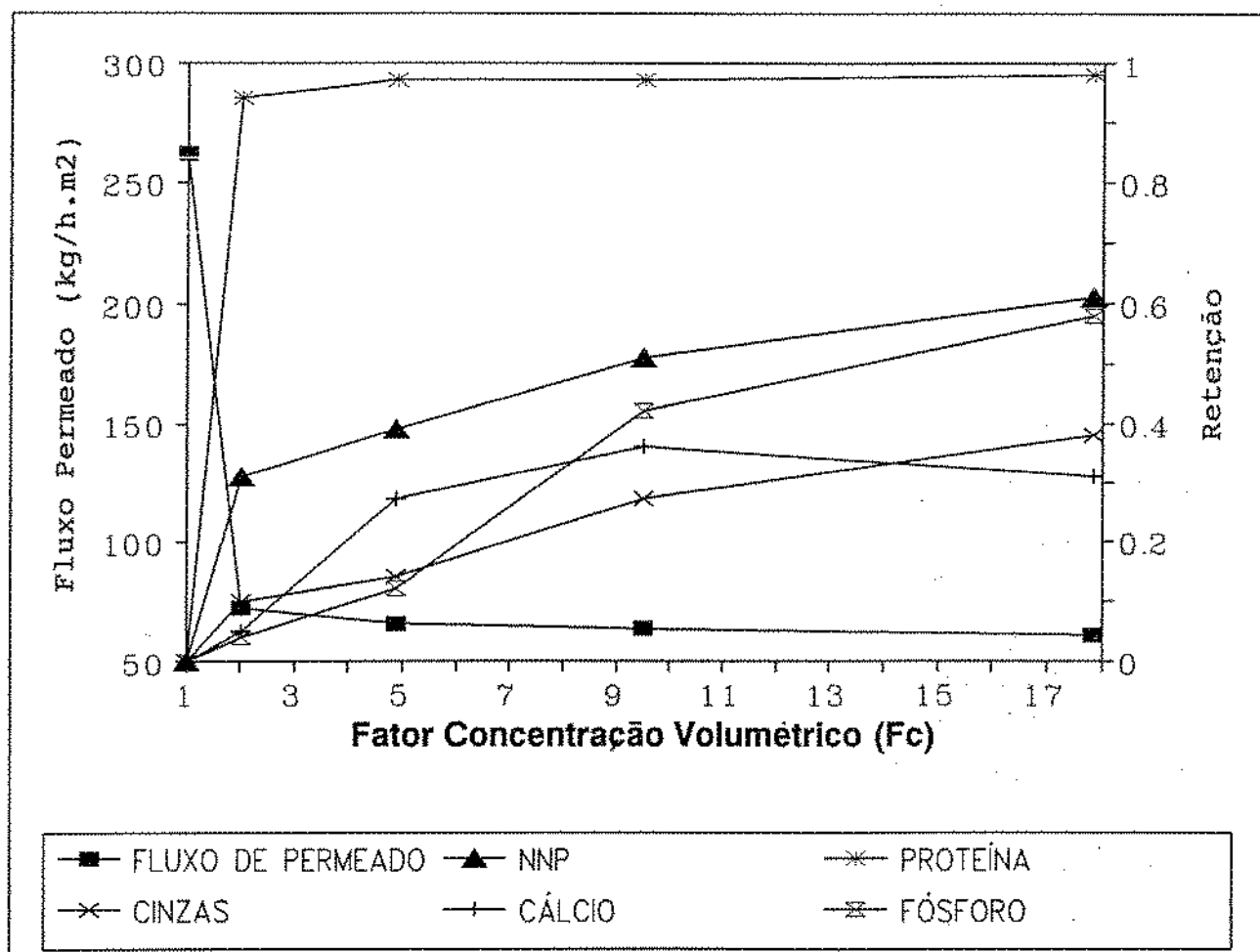


Figura 13. Efeito do Fator de Concentração Volumétrica sobre o Fluxo de Permeado e Retenção dos Componentes, Durante a Ultrafiltração de Soro Doce de Queijo Minas Frescal Clarificado, Tratado a 76°C/1 minuto e Ajustado a pH 6,5.

Até $F_c=2$, houve declínio acentuado do fluxo e a retenção de proteína aumentou bruscamente, provavelmente devido a adsorção protéica. Segundo FANE et alii (1983), a adsorção da proteína afeta a porosidade da membrana e, conseqüentemente, sua capacidade de separação, o que explicaria, parcialmente, o aumento de retenção de compostos teoricamente permeáveis, como lactose, cinzas, cálcio, fósforo e NNP, a partir de $F_c=2$.

A $F_c>2$, o declínio do fluxo e o aumento da retenção de proteína ocorreram de forma bastante gradual, com o aumento do F_c . Inversamente, a retenção dos componentes de baixo peso molecular, como cinzas, cálcio, fósforo e NNP, elevou-se acentuadamente com o aumento do F_c .

As Tabelas de 27 a 36 mostram que a retenção dos componentes do soro pela membrana variou com o tipo de tratamento a que o soro foi submetido, indicando que a retenção é dependente do pré-tratamento e não somente uma característica da membrana.

A Tabela 37 apresenta os valores de retenção de sólidos totais, para todos os tratamentos utilizados, em função do fator de concentração volumétrico. Os valores de retenção foram interpolados e/ou extrapolados para fatores comuns de concentração (2, 5, 10 e 15), para efeito de comparação entre os tratamentos do soro.

Tabela 37. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Sólidos Totais Durante a UF

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,26	0,46	0,60	0,67
T2	0,34	0,51	0,65	0,70
T3	0,24	0,40	0,54	0,66
T4	0,23	0,41	0,55	0,63
T5	0,29	0,46	0,64	0,82
T6	0,29	0,44	0,59	0,67
T7	0,26	0,39	0,49	0,55
T8	0,18	0,37	0,52	0,61

O resultado da análise estatística do delineamento fatorial dos tratamentos dados ao soro, para verificar o efeito sobre a retenção de sólidos totais e os efeitos devido a interação entre os tratamentos, está na Tabela 38.

Tabela 38. Efeitos Calculados dos Tratamentos do Soro sobre a Retenção de Sólidos Totais.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,26	0,43	0,57	0,66
Efeito Principal				
pH	zero	0,01	0,01	-0,02
tratamento térmico	-0,01	-0,03	-0,02	zero
clarificação	-0,07	-0,07	-0,09	-0,11
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	-0,03	-0,02	-0,02	-0,02
pH x clarificação	-0,04	-0,01	-0,01	-0,04
tratamento térmico x clarificação	zero	zero	-0,01	-0,06
pH x tratamento térmico x clarificação	zero	0,01	0,03	0,07

A clarificação foi o tratamento do soro que mais influenciou na retenção de sólidos, provavelmente devido a presença de teor bem mais elevado de gordura residual no soro integral, ou seja, não clarificado. Por seu grande tamanho molecular, maior que os poros de qualquer membrana de UF, a gordura não permeia e fica retida no concentrado ou retentado, o que deve ter influído no aumento de retenção de sólidos totais para o soro integral. Como houve também uma pequena perda de proteína e cinzas no soro clarificado, estes componentes podem ter também influenciado na menor retenção de sólidos totais do soro clarificado. Quando se utilizou a clarificação como tratamento do soro, a retenção de sólidos totais diminuiu 0,07 a $F_c=2$ e $F_c=5$, 0,09 a $F_c=10$ e 0,11 a $F_c=15$. Os valores médios a $F_c=2$, $F_c=5$, $F_c=10$ e $F_c=15$ foram, respectivamente, 0,26, 0,43, 0,57 e 0,66.

Os dados da Tabela 38 indicam que houve interação entre os tratamentos, particularmente a $F_c=15$. A provável interação entre pH versus clarificação, tratamento térmico versus clarificação e pH versus tratamento térmico versus clarificação pode estar relacionada com o comportamento térmico da proteína. A esse nível de concentração, foi detectado visualmente um aumento drástico de viscosidade, principalmente para os soros ajustados a pH 5,6, decorrente da desnaturação e agregação protéica, arrastando a gordura quando isto aconteceu. O pH, o teor de cálcio, o teor de lactose e a força iônica influenciam a desnaturação da proteína, a principal responsável pelo aumento da viscosidade do fluido, o que também afeta a deposição dos sólidos sobre a membrana e conseqüentemente a sua retenção. A interação entre os tratamentos, a $F_c=15$, indica que não houve uma relação linear desses tratamentos com a retenção de sólidos a este fator de concentração.

A Tabela 39 apresenta os valores de retenção de proteína bruta, para todos os tratamentos utilizados, em função do fator de concentração volumétrico. Os valores de retenção foram interpolados e/ou extrapolados para fatores comuns de concentração (2, 5, 10 e 15), para efeito de comparação entre os tratamentos do soro.

Tabela 39. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Proteína bruta Durante a UF

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,84	0,92	0,96	0,97
T2	0,81	0,91	0,95	0,96
T3	0,83	0,91	0,94	0,96
T4	0,82	0,90	0,94	0,97
T5	0,80	0,92	0,95	0,98
T6	0,78	0,85	0,90	0,92
T7	0,82	0,89	0,93	0,94
T8	0,74	0,90	0,94	0,95

A literatura registra valores de 0,89-0,91 de retenção de proteína bruta, a $F_c=7$, durante UF de soro doce de queijo (HIDDINK et alii, 1981) e de 0,91-0,95 para $F_c=15$ (PERI & SETTI, 1976), faixas bastante semelhantes às encontradas em nossos experimentos.

A Tabela 40 mostra os efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de proteína bruta, a fator de concentração de 2, 5, 10 e 15.

Além do aumento da retenção de proteína bruta com o aumento do fator de concentração volumétrico, os resultados da Tabela 40 revelam pequeno efeito dos tratamentos do soro sobre a retenção de proteína bruta, a todos os F_c estudados, com exceção do $F_c=2$. Nesse F_c , o aumento do pH e da intensidade do tratamento térmico provocaram diminuição da retenção de proteína bruta.

Como a medida de proteína bruta engloba a proteína e o NNP, é interessante analisá-los em conjunto.

Tabela 40. Efeitos Calculados dos Tratamentos do Soro sobre a Retenção de Proteína bruta pela Membrana.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,81	0,90	0,94	0,96
Efeito Principal				
pH	-0,04	-0,02	-0,01	-0,01
tratamento térmico	-0,04	-0,02	-0,02	-0,02
clarificação	-0,01	zero	zero	zero
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01
pH x clarificação	-0,01	0,02	0,02	0,02
tratamento térmico x clarificação	-0,01	0,01	0,01	zero
pH x tratamento térmico x clarificação	0,02	0,02	0,01	0,01

A Tabela 41 apresenta os valores de retenção de proteína, interpolados e/ou extrapolados para fatores comuns de concentração, para os diferentes tratamentos a que o soro foi submetido.

Tabela 41. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Proteína Durante a UF

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,97	0,98	0,98	0,99
T2	0,91	0,96	0,98	0,98
T3	0,96	0,97	0,98	0,98
T4	0,93	0,95	0,97	0,99
T5	0,93	0,97	0,99	1,00
T6	0,93	0,93	0,94	0,95
T7	0,92	0,96	0,97	0,98
T8	0,94	0,97	0,98	0,98

A Tabela 42 apresenta os resultados da análise estatística do efeito dos tratamentos sobre a retenção de proteína pela membrana, a fatores de concentração 2, 5, 10 e 15.

Tabela 42. Efeitos Calculados do Tratamento do Soro sobre a Retenção de Proteína pela Membrana.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,94	0,96	0,97	0,98
Efeito Principal				
pH	-0,02	-0,02	-0,01	-0,01
tratamento térmico	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01
clarificação	0,01	zero	zero	zero
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	-0,03	zero	-0,01	-0,01
pH x clarificação	-0,01	0,01	0,01	0,02
tratamento térmico x clarificação	zero	0,01	0,01	zero
pH x tratamento térmico x clarificação	zero	0,02	0,01	0,01

Os resultados das Tabelas 40 e 42 mostram que a clarificação não afetou a retenção de proteína bruta e de proteína. O efeito do pH e do tratamento térmico sobre a retenção de proteína bruta e proteína foram muito pequenos, parecendo que somente a Fc=2, possam ter algum significado. A interação de pH vs tratamento térmico também pareceu ter algum significado somente a este Fc, como indicam as Tabelas 40 e 42.

A interação entre pH e tratamento térmico pode ser melhor visualizada através da tabela 43, que apresenta o efeito médio sobre a retenção de proteína ao aumentar-se o pH de ajuste do soro, de 5,6 para 6,5, nos 2 níveis de tratamento térmico.

Tabela 43. Efeito Médio do pH nos 2 níveis de Tratamento Térmico sobre a Retenção de Proteína

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 76°C/1 min	0,01	-0,02	-0,02	-0,03
(-) 68°C/1 min	-0,05	-0,02	-0,01	zero
Interação	-0,03	zero	-0,01	-0,01

Outra forma de visualizar a interação entre pH e tratamento térmico é através da Tabela 44, que apresenta o efeito médio sobre a retenção de proteína bruta, ao se aumentar a intensidade do tratamento térmico no pH 5,6 e 6,5.

Tabela 44. Efeito Médio do Tratamento Térmico nos 2 níveis de pH sobre a Retenção de Proteína.

pH	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 6,5	0,02	-0,02	-0,015	-0,02
(-) 5,6	-0,04	-0,02	zero	0,005
Interação	-0,03	zero	-0,01	-0,01

As Tabelas 43 e 44 mostram que o efeito de interação entre pH e tratamento térmico parece existir somente no início do processo, a Fc=2. Neste Fc, o efeito médio de se aumentar o pH do soro de 5,6 para 6,5 foi mais pronunciado quando se usou soro tratado a 68°C/1 min, provocando uma diminuição da retenção de proteína. Para o soro ajustado a pH 5,6, o efeito de aumentar a intensidade do tratamento térmico provocou uma diminuição da retenção de proteína, a Fc=2. Com o decorrer do tempo e do aumento do Fc, esse efeito do tratamento térmico, no soro a pH 5,6, sobre a retenção de proteína foi perdendo importância; já, no soro a pH 6,5, esse efeito, embora pequeno, foi constante. Isto deve estar relacionado com o comportamento do fosfato de cálcio precipitado

pelo tratamento térmico ou pelo comportamento térmico da proteína do soro.

Segundo DE WIT (1981), há pouca pesquisa sobre o efeito do pH, na faixa de 5 a 7, sobre o comportamento térmico das proteínas do soro. Nesta faixa de pH, ocorrem mudanças abruptas no comportamento térmico das proteínas do soro. A faixa de 5,8 a 6,2 seria ótima para a desnaturação de proteína enquanto a pH maior que 6,5 haveria coagulação mínima quando desnaturada pelo calor.

O pH parece ter sido o único tratamento que afetou tanto a retenção de proteína bruta quanto a de proteína. Os dados sugerem que a mudança do ajuste de pH do soro, antes da UF, do pH 5,6 para 6,5 provocou a diminuição da retenção de proteína bruta e da proteína, principalmente na fase inicial do processo de UF, ou melhor, até $F_c=5$. A fatores de concentração mais elevados, o aumento do pH de 5,6 para 6,5 pareceu exercer pouco ou nenhum efeito sobre a retenção de proteína bruta e da proteína.

Segundo FANE et alii (1983), a influência do pH e íons sobre a formação da camada secundária pode ser explicada por mudanças conformacionais e efeitos de carga no soluto depositado sobre a membrana. Diferenças sutis na rejeição, em função do ambiente da solução, também podem ser explicadas por esses efeitos. As mudanças, na retenção de proteína e no fluxo, com o tipo de tratamento empregado, devem estar relacionadas com o tipo de depósito que se forma na superfície da membrana durante a UF. A pH 5,6, as proteínas do soro estão mais próximas do seu pI, mais compactas e, provavelmente, formam um depósito menos permeável, o que explica o fluxo mais baixo e a retenção mais alta de proteína em relação ao pH 6,5. Além disso, quanto maior a proximidade do pI, maior é a adsorção de α -lactoalbumina e β -lactoglobulina em membranas hidrofóbicas, como as de polissulfona, e maior a retenção protéica, como já demonstrado por HANENAAIJER et alii (1989).

O cálcio, tem sido citado por muitos autores (HENG & GLATZ, 1991; LEE et alii, 1975; PATOCKA & JELEN, 1987; HANEMAAIJER

et alii, 1989; HAYES et alii, 1974), como responsável pela formação de pontes entre proteínas e membranas, e a sua concentração na forma solúvel, em que está disponível para que tal fato ocorra, também deve influenciar na retenção de proteína, contribuindo para o aumento da retenção. Das condições estudadas, o pH 5,6 e o tratamento térmico a 68°C/1 min são condições mais favoráveis para que o cálcio esteja na forma solúvel. Além disso, a precipitação de fosfato de cálcio dentro dos poros da membrana pode ocorrer, provocando a obstrução dos poros e contribuindo para o aumento da retenção de proteína.

A retenção de nitrogênio não protéico (NNP) durante a aUF do soro submetido aos diversos tratamentos é apresentada na Tabela 45. Os valores de retenção foram interpolados e/ou extrapolados a fatores comuns de concentração (2, 5, 10 e 15), para efeito de comparação entre os tratamentos do soro.

Tabela 45. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Nitrogênio Não Protéico (NNP) Durante a UF.

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,08	0,40	0,64	-
T2	0,32	0,43	0,57	0,56
T3	0,21	0,39	0,54	0,64
T4	0,30	0,43	0,57	0,70
T5	0,15	0,45	0,53	0,54
T6	0,10	0,31	0,46	0,50
T7	0,36	0,46	0,54	0,59
T8	0,29	0,41	0,53	0,58

Como a membrana é totalmente permeável ao NNP, teoricamente seu coeficiente de retenção deveria ser zero. Na prática,

durante a UF do soro, isto não acontece e a literatura registra valores de 0,2 (CHERYAN, 1986) a 0,77 (MATTHEWS et alii, 1976), dependendo do tempo de processamento.

A Tabela 45 mostra que a retenção de NNP variou de 0,08 a 0,70, em função do fator de concentração e do pré-tratamento. Esse aumento da retenção de NNP, com o aumento dos sólidos do retentado, deve estar relacionado à formação da camada gel-polarizada, que funciona como uma membrana ativa menos porosa, mudando a capacidade de separação e portanto, os valores de rejeição.

A Tabela 46 mostra os efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de NNP, a fator de concentração de 2, 5, 10 e 15.

Tabela 46. Efeitos Calculados do Tratamento do Soro sobre a Retenção de Nitrogênio Não Protéico (NNP) pela Membrana.

Efeito Estimado	Fc		
	2	5	10
Média	0,23	0,41	0,55
Efeito Principal			
pH	0,05	-0,03	-0,03
tratamento térmico	zero	zero	-0,06
clarificação	0,13	0,03	-0,01
Interações entre os Tratamentos			
pH x tratamento térmico	-0,12	-0,07	-0,01
pH x clarificação	-0,04	0,02	0,04
tratamento térmico x clarificação	0,07	0,03	0,05
pH x tratamento térmico x clarificação	0,03	0,02	-0,01

A análise dos resultados da Tabela 46 indica que houve interação secundária e terciária entre todos os tratamentos, significando não existir uma relação linear entre os tratamentos e a retenção de NNP. A Tabela 47 mostra o efeito médio da mudança do pH de 5,6 para 6,5, para os 2 níveis de tratamento térmico.

Tabela 47. Efeito Médio do pH nos 2 níveis de Tratamento Térmico sobre a Retenção de NNP.

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH		
	Fc=2	Fc=5	Fc=10
(+) 76°C/1 min	-0,06	-0,10	-0,04
(-) 68°C/1 min	0,17	0,04	-0,02
Interação	-0,12	-0,07	-0,01

A interação entre pH e tratamento térmico ocorreu principalmente a Fc=2 e Fc=5, como mostra a Tabela 47. Para o soro tratado a 76°C/1 min, o efeito médio do aumento do pH de 5,6 para 6,5, provocou a diminuição de retenção de NNP; já, para o soro tratado a 68°C/1 min houve inversão dessa tendência, ocorrendo aumento da retenção, até Fc=5.

A Tabela 48 mostra o efeito médio de se aumentar o pH de 5,6 para 6,5 sobre a retenção de NNP, para soro clarificado e soro integral.

Tabela 48. Efeito Médio do pH sobre a Retenção de NNP para o Soro Clarificado e Soro Integral.

Clarificação	Efeito Médio do pH		
	Fc=2	Fc=5	Fc=10
(+) com (soro clarificado)	0,01	-0,01	zero
(-) sem (soro integral)	0,09	-0,05	-0,07
Interação	-0,04	0,02	-0,04

A Tabela 48 evidencia que a mudança do pH, de 5,6 para 6,5, produziu maior efeito para o soro integral do que para o soro clarificado. A Fc=2, a mudança do pH aumenta a retenção de NNP para o soro integral. A Fc mais elevados, a mudança de pH provocou uma diminuição na retenção.

A interação entre tratamento térmico e clarificação pode ser vista na Tabela 49, que apresenta o efeito médio do aumento da intensidade do tratamento térmico para o soro clarificado e para o soro integral.

Tabela 49. Efeito Médio do Tratamento Térmico sobre a Retenção de NNP para o Soro Clarificado e Soro Integral.

Clarificação	Efeito Médio do Tratamento Térmico		
	Fc=2	Fc=5	Fc=10
(+) com (soro clarificado)	0,07	0,03	-0,02
(-) sem (soro integral)	-0,07	-0,03	-0,11
Interação	0,07	0,03	0,05

Para o soro integral, o efeito do aumento da intensidade do tratamento térmico, de 68°C/1 min para 76°C/1 min, provocou uma diminuição de retenção do NNP. Já para o soro clarificado, houve aumento de retenção até Fc=5.

Como o NNP é totalmente permeável, estas mudanças de retenção com o Fc e tratamento dado ao soro devem refletir, provavelmente, as mudanças de permeação da membrana provocadas pelo aumento de sólidos e o seu acúmulo sobre e dentro da membrana, bem como o tipo de depósito formado devido ao efeito do ambiente (pH, temperatura, força iônica) sobre os componentes do soro, principalmente proteínas e sais de cálcio.

O tratamento que mais influenciou na retenção de NNP foi a clarificação do soro. O soro integral, com maior teor de gordura e cálcio e menor teor de proteína, parece formar um tipo de depósito sobre a membrana que propicia menor retenção de NNP. Este efeito é maior no início da UF, a Fc=2.

A Tabela 50 apresenta os valores de retenção de cinzas interpolados e/ou extrapolados para Fc=2, Fc=5, Fc=10 e Fc=15, para os diferentes tratamentos a que o soro foi submetido.

Tabela 50. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Cinzas Durante a UF.

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,08	0,09	0,18	0,40
T2	0,12	0,30	0,40	0,48
T3	0,03	0,05	0,08	0,12
T4	0,08	0,17	0,31	0,44
T5	0,02	0,07	0,11	0,14
T6	0,33	0,36	0,42	0,44
T7	0,10	0,11	0,12	0,12
T8	0,21	0,26	0,36	0,44

HIDDINK *et alii* (1981) obteve retenção de cinzas de cerca de 0,26 a pH 6,6 e de 0,39 a pH 7,5 para soro doce ultra-filtrado até Fc=5, e atribuiu a alta retenção a precipitação de fosfato de cálcio. Da literatura é bem conhecido que a remoção de material mineral é aumentado pelo abaixamento de pH. A pH 3,0 e 4,5, HIDDINK *et alii* (1981) encontraram retenções de cinzas de cerca de zero.

Os resultados obtidos neste trabalho foram bastante semelhantes aos de HIDDINK *et alii* (1981). A Fc=5, as retenções de cinzas dos soros a pH 5,6 variaram de 0,05 a 0,11, enquanto a pH 6,5, foram de 0,17 a 0,36, dependendo do tratamento térmico usado e do teor de cálcio no soro pré-tratado.

A Tabela 51 mostra os efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de cinzas, a fator de concentração de 2, 5, 10 e 15.

A retenção de cinzas foi afetada pela clarificação, tratamento térmico e ajuste de pH do soro, provavelmente, porque todos afetaram o fosfato de cálcio e/ou a interação de cálcio com as proteínas. Houve interação secundária e terciária entre os tratamentos.

Tabela 51. Efeitos Calculados do Tratamento do Soro sobre a Retenção de Cinzas pela Membrana.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,12	0,18	0,25	0,32
Efeito Principal				
pH	0,13	0,19	0,25	0,32
tratamento térmico	0,09	0,05	0,01	-0,08
clarificação	-0,03	-0,06	-0,06	-0,09
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	0,08	0,03	0,03	0,05
pH x clarificação	-0,05	-0,06	-0,01	0,07
tratamento térmico x clarificação	0,01	0,03	0,04	0,07
pH x tratamento térmico x clarificação	-0,05	-0,01	-0,02	-0,06

As Tabelas 52 e 53 ilustram o efeito de interação de pH vs tratamento térmico na retenção de cinzas.

Tabela 52. Efeito Médio do pH nos 2 níveis de Tratamento Térmico sobre a Retenção de Cinzas.

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 76°C/1 min	0,21	0,23	0,28	0,31
(-) 68°C/1 min	0,05	0,17	0,23	0,22
Interação	0,08	0,03	0,03	0,05

A mudança do pH de 5,6 para 6,5 exerceu um efeito maior quando o soro foi tratado a 76°C/1 min do que a 68°C/1 min,

provocando aumento de retenção de cinzas, como pode ser visto na Tabela 52. A $F_c=2$, esta diferença de comportamento foi muito mais pronunciada, provavelmente devido a maior quantidade de fosfato de cálcio precipitado pelo tratamento a $76^{\circ}\text{C}/1$ min, presente no retentado.

A interação entre pH e tratamento térmico também pode ser apreciada pelos dados apresentados na Tabela 53, que apresenta o efeito médio do tratamento térmico para o soro ajustado a pH 5,6 e para o soro ajustado a pH 6,5.

Tabela 53. Efeito Médio do Tratamento Térmico nos 2 níveis de pH sobre a Retenção de Cinzas.

pH	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	$F_c=2$	$F_c=5$	$F_c=10$	$F_c=15$
(+) 6,5	0,17	0,08	0,04	-0,02
(-) 5,6	0,01	0,02	-0,02	-0,13
Interação	0,08	0,03	0,03	0,05

Para o soro ultrafiltrado a pH 6,5, o aumento da intensidade do tratamento térmico dado ao soro resultou num aumento de retenção de cinzas, principalmente nos primeiros estágios de UF. Já, para o soro ultrafiltrado a pH 5,6, o efeito de mudança do tratamento térmico teve pouca importância sobre a retenção de cinzas, exceto a $F_c=15$, onde acarretou diminuição da retenção.

O aumento de retenção de cinzas deve-se provavelmente a precipitação do fosfato de cálcio enquanto que a diminuição da retenção, que ocorreu a F_c elevado, deve estar relacionada com o comportamento térmico da proteína do soro, que a altas concentrações e, principalmente no pH mais baixo (5,6), tende a se agregar, como já discutido anteriormente, o que pode mudar o fracionamento dos componentes do soro.

A Tabela 54 mostra o efeito médio do pH sobre o soro clarificado e integral. O efeito do aumento do pH de UF, de 5,6 para 6,5, provocou um aumento de retenção tanto para o soro integral como para o soro clarificado. Esse efeito sobre o aumento da retenção de cinzas foi maior quando se utilizou soro integral, provavelmente porque o aumento de pH propicia maior associação do cálcio com a caseína (FOX, 1985), presente no soro integral na forma de finos de queijo. O grau de retenção dos minerais depende do grau de associação com as macromoléculas (GREEN et alii, 1984).

Tabela 54. Efeito Médio do pH sobre a Retenção de Cinzas do Soro Integral e do Soro Clarificado.

Clarificação	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) com	0,08	0,14	0,24	0,34
(-) sem	0,18	0,26	0,27	0,19
Interação	-0,05	-0,06	-0,01	0,07

De um modo geral, pode-se dizer que houve aumento da retenção de cinzas com o aumento do pH, com o aumento da intensidade do tratamento térmico e com o uso de soro integral.

A Tabela 55 mostra a retenção de cálcio durante a UF, em função de Fc (2, 5, 10 e 15), para todos os tratamentos do soro. Os valores de retenção foram interpolados e/ou extrapolados para fatores de concentração comuns, para efeito de comparação entre os tratamentos.

Tabela 55. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Cálcio Durante a UF.

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,10	0,20	0,21	0,26
T2	0,05	0,06	0,11	0,16
T3	0,02	0,07	0,07	0,08
T4	0,06	0,07	0,31	0,57
T5	0,01	0,07	0,12	0,13
T6	0,06	0,17	0,35	0,25
T7	0,15	0,21	0,26	0,30
T8	0,05	0,20	0,29	0,29

A Tabela 56 mostra os efeitos calculados do tratamento do soro sobre a retenção de cálcio e suas interações.

Tabela 56. Efeitos Calculados do Tratamento do Soro sobre a Retenção de Cálcio pela Membrana.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,06	0,13	0,21	0,26
Efeito Principal				
pH	-0,02	-0,01	0,10	0,13
tratamento térmico	0,01	0,06	0,08	-0,02
clarificação	0,02	0,01	0,04	0,11
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	-0,01	0,06	0,03	-0,07
pH x clarificação	-0,02	0,01	0,04	0,11
tratamento térmico x clarificação	0,05	0,07	0,01	-0,01
pH x tratamento térmico x clarificação	-0,06	-0,06	-0,13	-0,18

Todos os tratamentos influenciaram a retenção de cálcio, tendo havido interação entre os tratamentos a nível

secundário e terciário. A Tabela 57 mostra o efeito médio do pH nos 2 níveis de tratamento térmico a que o soro foi submetido.

Tabela 57. Efeito Médio do pH nos 2 níveis de Tratamento Térmico sobre a Retenção de Cálcio.

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 76°C/1 min	-0,02	0,05	0,13	0,06
(-) 68°C/1 min	zero	-0,07	0,07	0,20
Interação	-0,01	0,06	0,03	-0,07

O efeito da mudança do pH do soro, de 5,6 para 6,5, provocou um aumento da retenção de cálcio a partir de Fc=5, para o soro tratado a 76°C/1 min, provavelmente porque o aumento do pH favorece a deposição de fosfato de cálcio. Já, para o soro tratado a 68°C/1 min, o efeito da mudança do pH trouxe como consequência uma diminuição da retenção de cálcio a Fc=5 e aumento da retenção a partir de Fc=10. O soro tratado a 68°C/1 min deve ter maior porcentagem de cálcio solúvel que o do soro que sofreu um tratamento térmico mais intenso, como o de 76°C/1 min; o aumento do pH pode ter feito com que esse cálcio em solução se precipitasse dentro dos poros da membrana, o que explicaria a diminuição da retenção a Fc=5.

A Tabela 58 mostra o efeito médio do pH, para o soro clarificado e para o soro integral, sobre a retenção de cálcio. A Fc mais elevado (10 e 15), a mudança de pH de 5,6 para 6,5 provocou um aumento mais pronunciado da retenção de cálcio para o soro clarificado do que para o soro integral.

Tabela 58. Efeito Médio do pH sobre a Retenção de Cálcio do Soro Integral e do Soro Clarificado.

Clarificação	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) com	-0,03	zero	0,14	0,24
(-) sem	zero	-0,02	0,07	0,01
Interação	-0,02	0,01	0,04	0,12

A Tabela 59 mostra o efeito do tratamento térmico para o soro clarificado e para o soro integral sobre a retenção de cálcio.

Tabela 59. Efeito Médio do Tratamento Térmico sobre a Retenção de Cálcio para o Soro Clarificado e Soro Integral.

Clarificação	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) com (soro clarificado)	0,06	0,13	0,09	-0,03
(-) sem (soro integral)	-0,04	-0,01	0,08	-0,02
Interação	-0,05	-0,07	0,01	-0,01

A Tabela 60 apresenta os dados de retenção de fósforo, em função do Fc, para todos os tratamentos.

Tabela 60. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Coeficiente de Retenção de Fósforo Durante a UF.

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico Fc			
	2	5	10	15
T1	0,08	0,15	0,30	0,41
T2	0,32	0,44	0,53	0,61
T3	0,13	0,15	0,26	0,36
T4	0,23	0,53	0,56	0,55
T5	0,07	0,24	0,31	0,40
T6	0,30	0,36	0,46	0,56
T7	0,10	0,17	0,24	0,31
T8	0,05	0,22	0,43	0,55

A Tabela 61 apresenta os efeitos calculados dos tratamentos e suas interações para os fatores de concentração 2, 5, 10 e 15.

Tabela 61. Efeitos Calculados do Tratamento do Soro sobre a Retenção de Fósforo pela Membrana.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,16	0,28	0,39	0,47
Efeito Principal				
pH	0,13	0,21	0,22	0,20
tratamento térmico	-0,06	-0,07	-0,05	-0,03
clarificação	-0,06	-0,03	-0,02	-0,06
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	-0,04	-0,12	-0,05	0,01
pH x clarificação	-0,10	0,01	0,03	0,02
tratamento térmico x clarificação	-0,05	-0,08	-0,02	zero
pH x tratamento térmico x clarificação	-0,04	-0,04	zero	0,03

A retenção de fósforo foi afetada por todos os tratamentos, tendo havido interação entre eles, de forma similar ao ocorrido com a retenção de cinzas.

O principal efeito sobre a retenção de fósforo foi devido ao ajuste do pH. Houve um aumento da retenção de fósforo com o aumento do pH de 5,6 para 6,5. Já o uso de clarificação e o aumento da intensidade do tratamento térmico de 68°C/1 min para 76°C/1min provocaram a diminuição da retenção de cinzas.

A Tabela 62 mostra o efeito médio de se aumentar o pH de 5,6 para 6,5, nos 2 níveis de tratamento térmico, sobre a retenção de fósforo pela membrana.

Tabela 62. Efeito Médio do pH nos 2 níveis de Tratamento Térmico sobre a Retenção de Fósforo

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 76°C/1 min	0,09	0,09	0,18	0,20
(-) 68°C/1 min	0,17	0,33	0,26	0,20
Interação	-0,04	-0,12	-0,04	zero

Os dados apresentados na Tabela 62 mostram que o aumento do pH, de 5,6 para 6,5, provocou aumento na retenção de fósforo nos dois níveis de tratamento térmico utilizados. Até Fc=10, o efeito de aumentar a retenção foi maior para o soro tratado a 68°C/1 min do que para o soro tratado a 76°C/1 min. Isto, provavelmente, foi devido ao maior teor de fósforo livre no soro a 68°C/1 min, que no pH de 6,5, associa-se com o cálcio, formando fosfato de cálcio, aumentando a retenção. Já a Fc=15, não houve interação entre pH e tratamento térmico e o efeito médio da mudança do pH sobre a retenção de fósforo foi o mesmo, para os dois níveis de tratamento térmico, sugerindo que, a este Fc, o teor de fosfato de cálcio precipitado seja equivalente para os dois tipos de soro.

A Tabela 63 mostra o efeito médio do aumento do pH de 5,6 para 6,5, no soro integral e no clarificado, sobre a retenção de fósforo.

Tabela 63. Efeito Médio do pH sobre a Retenção de Fósforo do Soro Integral e do Soro Clarificado.

Clarificação	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) com	0,05	0,22	0,25	0,22
(-) sem	0,24	0,21	0,19	0,18
Interação	-0,10	0,01	0,03	0,02

O efeito de mudar o pH do soro, de 5,6 para 6,5, a Fc=2, provocou um aumento da retenção de fósforo muito maior no soro integral que no soro clarificado, provavelmente pela maior associação com macromoléculas, como já discutido para retenção de cinzas.

A Tabela 64 apresenta o efeito médio do tratamento térmico para o soro clarificado e para o soro integral.

Tabela 64. Efeito Médio do Tratamento Térmico sobre a Retenção de Fósforo para o Soro Clarificado e Soro Integral.

Clarificação	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) com (soro clarificado)	-0,11	-0,15	-0,07	-0,03
(-) sem (soro integral)	-0,02	0,01	-0,03	-0,03
Interação	-0,05	-0,08	-0,02	zero

O efeito de aumentar a intensidade do tratamento térmico provocou a diminuição da retenção de fósforo, sendo o efeito mais pronunciado no soro clarificado que no soro integral,

ou seja o uso de soro integral resultou em maior retenção de fósforo, em relação ao soro clarificado, comportamento semelhante ao já observado na retenção de cinzas.

A retenção de gordura foi sempre 1 para todos os processamentos realizados, a todos os fatores de concentração, pois o teor de gordura no permeado foi sempre zero, ou seja, não houve passagem de gordura para o permeado.

V.4.3. Efeito do Tratamento do Soro no Rendimento Protéico

A Tabela 65 mostra os valores de rendimento de proteína interpolados e/ou extrapolados para fatores comuns de concentração ($F_c=2$, $F_c=5$, $F_c=10$ e $F_c=15$), para efeito de comparação entre os tratamentos a que o soro foi submetido.

Tabela 65. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Rendimento de Proteína Durante a UF.

Tratamento	Fator de Concentração Volumétrico F_c			
	2	5	10	15
T1	1,00	0,91	0,87	0,85
T2	0,99	0,91	0,84	0,76
T3	0,99	0,99	0,99	0,99
T4	0,94	0,93	0,89	0,84
T5	1,00	0,97	0,87	0,78
T6	0,99	0,89	0,76	0,74
T7	0,97	0,91	0,87	0,84
T8	0,84	0,86	0,81	0,78

O rendimento de proteína diminuiu com o aumento do fator de concentração volumétrico, como pode ser visto na Tabela 44. Isso torna necessário que, a escolha do fator de concentração

a ser obtido durante a UF, leve em consideração o rendimento, além do fluxo, para a otimização do processo do ponto de vista econômico.

A Tabela 65 mostra que houve variação do rendimento de proteína em função do tipo de tratamento a que o soro foi submetido, ou seja, o tratamento influenciou no rendimento protéico. Soro integral, tratamento térmico mais intenso (76°C/1 min) e UF a pH 6,5 foram condições de tratamento do soro que propiciaram rendimentos mais baixos. A utilização de tratamento térmico a 76°C/1 min e o ajuste a pH 6,5 também resultaram em fluxo de permeado mais elevado, durante o decorrer da UF, como pode ser observado na Figura 7.

A Tabela 66 apresenta os efeitos calculados dos tratamentos e suas interações, sobre o rendimento de proteína, para os fatores de concentração 2, 5, 10 e 15.

Tabela 66. Efeitos Calculados do Tratamento do Soro sobre o Rendimento de Proteína.

Efeito Estimado	Fc			
	2	5	10	15
Média	0,97	0,92	0,86	0,82
Efeito Principal				
pH	-0,05	-0,05	-0,07	-0,09
tratamento térmico	-0,03	-0,03	-0,07	-0,07
clarificação	-0,06	zero	0,06	0,08
Interações entre os Tratamentos				
pH x tratamento térmico	-0,02	-0,02	-0,01	0,04
pH x clarificação	-0,04	-0,01	zero	-0,02
tratamento térmico x clarificação	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
pH x tratamento térmico x clarificação	-0,02	0,02	0,04	0,01

Todos os tratamentos influenciaram o rendimento de proteína, sendo que os resultados apresentados na Tabela 66 indicam ter havido interação entre eles. A Tabela 67 mostra o efeito médio

do tratamento térmico sobre o rendimento de proteína para os 2 níveis de pH.

Tabela 67. Efeito Médio do Tratamento Térmico nos 2 níveis de pH sobre o Rendimento de Proteína.

pH	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) 6,5	-0,05	-0,05	-0,08	-0,04
(-) 5,6	-0,01	-0,01	-0,06	0,11
Interação	-0,02	-0,02	-0,01	-0,04

Nos 2 níveis de pH, o efeito de mudar a intensidade do tratamento térmico de 68°C/1 min para 76°C/1 min provocou uma diminuição no rendimento de proteína, a todos os Fc. Os valores da Tabela 66, para o efeito independente do pH e do tratamento térmico, revelam que tanto o aumento do pH quanto o aumento da intensidade do tratamento térmico, nas condições estudadas, contribuíram para a diminuição do rendimento. Até Fc=10, esse efeito foi maior para o soro a pH 6,5; a Fc=15, essa tendência se inverte e a Tabela 67 mostra, que neste Fc, o efeito de interação entre pH e tratamento térmico foi mais pronunciado, provavelmente devido ao comportamento térmico da proteína do soro.

A Tabela 68 mostra o efeito do pH sobre o rendimento da proteína para o soro clarificado e para o soro integral.

Tabela 68. Efeito Médio do pH sobre o Rendimento de Proteína do Soro Integral e do Soro Clarificado.

Clarificação	Efeito Médio do pH			
	Fc=2	Fc=5	Fc=10	Fc=15
(+) com	-0,09	-0,06	-0,08	-0,11
(-) sem	-0,01	-0,04	-0,07	-0,07
Interação	-0,04	-0,01	zero	-0,02

O aumento da intensidade do tratamento térmico provocou a diminuição do rendimento de proteína para os dois tipos de soro, o clarificado e o integral; o efeito foi mais pronunciado para o soro clarificado,

A interação entre pH e clarificação ocorreu principalmente no início da UF, a $F_c=2$, e no final do processo, a $F_c=15$, como pode ser visto pela Tabela 57, O efeito de mudança do pH, de 5,6 para 6,5, provocou a diminuição do rendimento de proteína, principalmente no soro clarificado.

A Tabela 69 apresenta o efeito médio do tratamento térmico sobre o rendimento de proteína para o soro clarificado e para o soro integral.

Tabela 69. Efeito Médio do Tratamento Térmico sobre o Rendimento de Proteína para o Soro Clarificado e Soro Integral.

Clarificação	Efeito Médio do Tratamento Térmico			
	$F_c=2$	$F_c=5$	$F_c=10$	$F_c=15$
(+) com (soro clarificado)	-0,06	-0,07	-0,10	-0,11
(-) sem (soro integral)	zero	-0,02	-0,04	-0,05
Interação	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03

O aumento da intensidade do tratamento térmico de $68^{\circ}\text{C}/1$ min para $76^{\circ}\text{C}/1$ min provocou a diminuição do rendimento de proteína para o soro clarificado e para o soro integral; o efeito do tratamento térmico foi mais intenso para o soro clarificado, como pode ser visto pela Tabela 69.

Os resultados obtidos indicam que o rendimento de proteína diminuiu com o uso do pH mais elevado (6,5), com o tratamento térmico mais intenso ($76^{\circ}\text{C}/1$ min) e utilização de soro clarificado ao invés de soro integral. A retenção de cinzas aumentou com o pH 6,5 e com o tratamento térmico mais intenso, de $76^{\circ}\text{C}/1$ min, e diminuiu com a clarificação, como pode ser visto na

Tabela 40. O exame da Tabela 42 revela que a retenção de proteína diminuiu levemente com o aumento do pH e da intensidade do tratamento térmico, não tendo sido afetada pela clarificação. Já a relação fluxo de permeado/fluxo de água pura aumentou quando essas condições de tratamento foram utilizadas. Isso permite a suposição de que o aumento do pH e da intensidade do tratamento térmico resultam em menos "fouling" da membrana de UF, por alterar as características físico-químicas dos constituintes do soro doce, resultando em menor obstrução dos poros da membrana propriamente dita e/ou formação de uma membrana secundária mais porosa .

A Figura 14 mostra o comportamento do rendimento de proteína e dos constituintes do soro em função do fator de concentração volumétrico Fc, para o soro clarificado, tratado a 76°C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P12 - T8). A Figura 14 evidencia que houve diminuição do rendimento de sólidos totais, proteína, NNP, cinzas, cálcio e fósforo com o aumento do Fc, o que se explica pelo fracionamento desses componentes no retentado e permeado, além da deposição de parte desses compostos dentro dos poros e/ou sobre a superfície da membrana. Comportamento semelhante, de queda do rendimento desses constituintes do soro com o aumento do Fc, ocorreu para todos os outros tratamentos e pode ser visto no ANEXO 5, que apresenta os dados de rendimento dos componentes do soro submetido aos vários tratamentos, em função do Fc.

Com o aumento do Fc do soro, houve aumento da retenção de proteína e dos outros constituintes do soro, queda de fluxo de permeado e diminuição do rendimento de proteína, indicação do aumento de espessura da camada secundária formada sobre a membrana de UF, com o decorrer do processo.

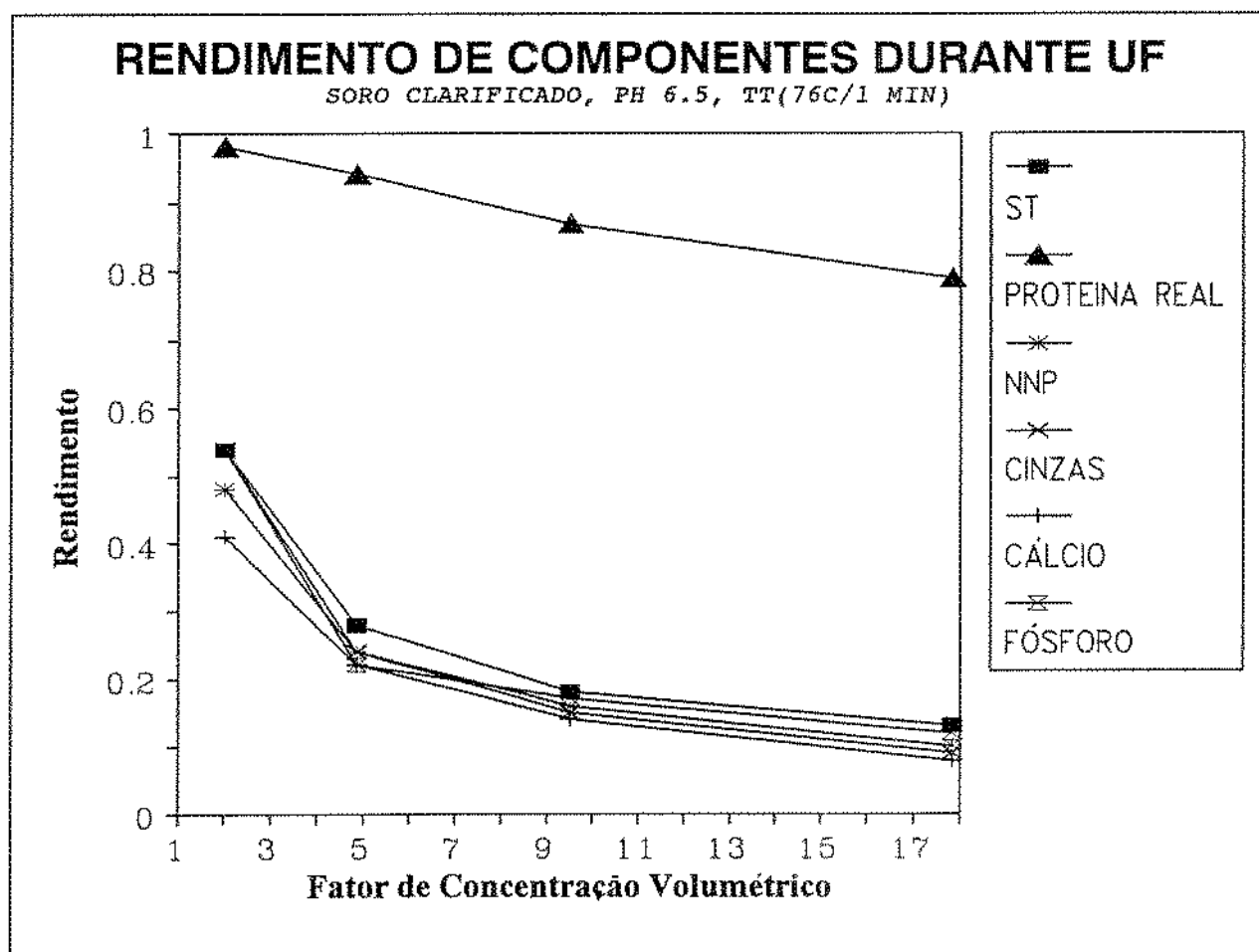


Figura 14. Rendimento dos Componentes do Soro Clarificado, Tratado a 76°C/1 minuto e Ajustado a pH 6,5, Durante a UF, em função do Fator de Concentração Volumétrico.

V.5. EFEITO DO TRATAMENTO DO SORO SOBRE A COMPOSIÇÃO DO RETENTADO E PERMEADO

O pré-tratamento modifica a composição do soro inicial e, conseqüentemente, modifica a composição do retentado. A variação na composição do soro e do concentrado protéico de soro resultante é um dos principais problemas defrontados pelos fabricantes de CPS, por gerar variações nas suas propriedades funcionais. A Tabela 70 apresenta a composição dos retentados a $F_c=2$, para todos os processamentos, os quais utilizaram soros submetidos a diferentes tratamentos. A grande variação da composição demonstra a dificuldade de se obter concentrados protéicos de soro com uma composição pré-definida.

Tabela 70. Efeito do Tratamento do Soro sobre a Composição do Retentado, a $F_c=2$.

Tratamento	Prot. Real/ST	Cinzas/ST	Lactose/ST
T1	0,17	0,07	0,66
T2	0,17	0,06	0,62
T3	0,19	0,08	0,70
T4	0,18	0,08	0,69
T5	0,14	0,06	0,67
T6	0,16	0,06	0,64
T7	0,14	0,08	0,72
T8	0,15	0,07	0,72

A composição do soro e as condições de processamento (história do tratamento térmico, pH, clarificação, condições de fabricação do queijo, etc) afetaram o teor dos componentes do soro e o seu estado físico-químico, o que influenciou o fracionamento dos componentes, mudando a retenção da membrana para um determinado

componente. Isto explica a diferente composição do permeado, de acordo com o pré-tratamento a que o soro foi submetido, como pode ser visto na Tabela 71, que apresenta a composição do permeado médio obtido da UF do soro submetido aos vários pré-tratamentos. Além do teor de gordura, que foi sempre zero, e do teor de NNP, que se manteve em 0,03%, os teores de proteína bruta, cinzas, cálcio e fósforo presentes no permeado variaram conforme o tratamento do soro, indicando maior ou menor passagem através da membrana primária e secundária.

Tabela 71. Composição do Permeado Médio

Trata- mento	ST (%)	G (%)	Prot. Real	NNP (%)	Cinzas (%)	Ca ^a	P ^a (%)
T1	5,45	zero	0,05	0,030	0,48	28,6	31,9
T2	5,71	zero	0,17	0,031	0,46	49,7	34,1
T3	5,56	zero	0,10	0,029	0,57	30,3	38,6
T4	5,65	zero	0,15	0,029	0,52	39,4	33,8
T5	5,78	zero	0,09	0,027	0,47	-	34,3
T6	5,48	zero	0,11	0,032	0,33	-	-
T7	5,73	zero	0,11	0,026	0,56	51,3	35,9
T8	5,70	zero	0,09	0,026	0,52	42,0	36,0

a mg/100g de amostra

A Tabela 72 apresenta os dados de composição do permeado retirado a vários Fc, durante a UF do soro doce, clarificado, tratado a 76°C/1 min e ajustado a pH 6,5 (P12). A composição do permeado obtido da UF do soro submetido aos outros tratamentos está no Anexo 5.

Tabela 72. Composição do Permeado do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76°C/1 min, e ajustado a pH 6,5 (P12 - T8).

Fc	ST	Prot. Bruta	Prot.	NNP	Gord.	Cinz.	Lact.	Ca ^a	P ^a
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
2,01	5,60	0,23	0,06	0,027	zero	0,52	4,85	34,9	40,4
4,88	5,69	0,25	0,08	0,028	zero	0,54	4,90	35,5	37,3
9,52	5,79	0,30	0,12	0,029	zero	0,53	5,06	38,9	36,3
17,84	5,79	0,29	0,12	0,028	zero	0,51	4,99	43,6	35,7

^a mg/100 g amostra

A composição do permeado variou durante o processo de UF, fato este não considerado nos trabalhos sobre UF, que consideram geralmente a composição de permeado médio como base para os cálculos de retenção do componente pela membrana e rendimento do processo, gerando erros nos valores destes parâmetros. Os resultados mostram que, em geral, ocorreu um aumento no teor de sólidos totais, proteína bruta, NNP e cinzas do permeado, em função do tempo e do fator de concentração volumétrico.

A presença de proteína no permeado também foi verificada por vários pesquisadores (BARBANO *et alii*, 1988; TONG *et alii*, 1988; BASTIAN *et alii*, 1991; POMPEI *et alii*, 1973) durante a UF de leite. Por meio de eletroforese, foram identificadas α -lactoalbumina e β -lactoglobulina em permeado de membranas de PM 10.000 e 20.000 (BARBANO *et alii*, 1988). Em permeado coletado a Fc=5, até uma proteína cujo alto peso molecular correspondia a albumina do soro bovino foi detectada (BASTIAN *et alii*, 1991). Experimentos realizados com membrana nova e membrana com 2 anos de uso apresentaram perdas semelhantes de proteína no permeado, comprovando a existência de poros suficientemente grandes para permitir a passagem de algumas proteínas.

Não há registro na literatura de perda de proteína em permeado coletado durante a UF de soro; os poucos trabalhos que tratam deste tema se referem a permeado obtido da UF de leite. Além disso, os poucos dados sobre níveis de nitrogênio total (NT) no permeado obtido durante a UF de soro se referem aos estágios iniciais de UF.

A Tabela 73 apresenta dados de proteína no permeado obtidos da UF de leite, por vários pesquisadores (BARBANO *et alii*, 1988; BASTIAN *et alii*, 1991; GLOVER, 1971).

Tabela 73. Teor de Proteína no Permeado Obtido da UF de Leite.

Referencia	Fc	Proteína bruta (%)	Proteína (%)
BARBANO <i>et alii</i> , 1988	1,3	-	0,025
BASTIAN <i>et alii</i> , 1991	1,7	0,26	-
GLOVER, 1971	2,0	0,32	-
BASTIAN <i>et alii</i> , 1991	5,0	0,45	-

A Tabela 74 apresenta os valores de proteína bruta e proteína no permeado obtidos em nossos experimentos com o soro de queijo, usando membrana de UF com o mesmo "cut-off" de 10.000 Daltons, utilizada nos trabalhos citados na Tabela 73. O exame das Tabelas 73 e 74 mostra valores bem semelhantes de perda de proteína no permeado, provavelmente pelo fato das proteínas envolvidas serem as mesmas, já que se espera que as proteínas do soro, presentes no soro de queijo e no leite, de menor tamanho ou peso molecular, sejam as que permeiem a membrana e estejam presentes no permeado (BASTIAN *et alii*, 1991; BARBANO *et alii*, 1988).

Tabela 74. Perda de Proteína bruta e Proteína no Permeado Durante o Processo de UF.

Fc	Proteína bruta (%)	Proteína (%)
2	0,23 - 0,32	0,04 - 0,13
5	0,24 - 0,39	0,07 - 0,21
10	0,26 - 0,51	0,07 - 0,26

A Figura 15 mostra o teor de proteína no permeado a $F_c=2$, para todos os tratamentos do soro. O tipo de tratamento dado ao soro antes da UF, ao modificar o teor e/ou aspecto físico-químico de seus constituintes, modificou a retenção destes pela membrana de UF e portanto, influenciou na composição do permeado. Assim, é visível que a perda de proteína no permeado variou conforme o tratamento a que o soro foi submetido, tendo sido menor para os soros tratados a $68^\circ\text{C}/1\text{ min}$ e pH ajustado a 5,6 (T1 e T3), ou seja, soros que, quando ultrafiltrados, apresentaram as mais altas retenções de proteína e cujas taxas de permeação foram as que apresentaram maior queda em relação ao fluxo inicial com água pura.

A passagem de proteína para o permeado resulta também em menores rendimentos desse componente, o que significa perdas econômicas. Como ocorreu maior perda de proteína à medida que se aumentou o fator de concentração, a obtenção de soros mais concentrados implica em menor rendimento protéico, como pode ser visto na Figura 14. Portanto, tanto o fluxo do permeado como o rendimento protéico parecem estar relacionados com o tipo de estrutura de camada gel-polarizada, formada sobre a superfície da membrana, e que parece ser dependente do pré-tratamento do soro. Isso pressupõe ser necessário um balanceamento entre fator de concentração, fluxo de permeado e rendimento protéico para otimizar a produção de concentrado protéico de soro do ponto de vista econômico.

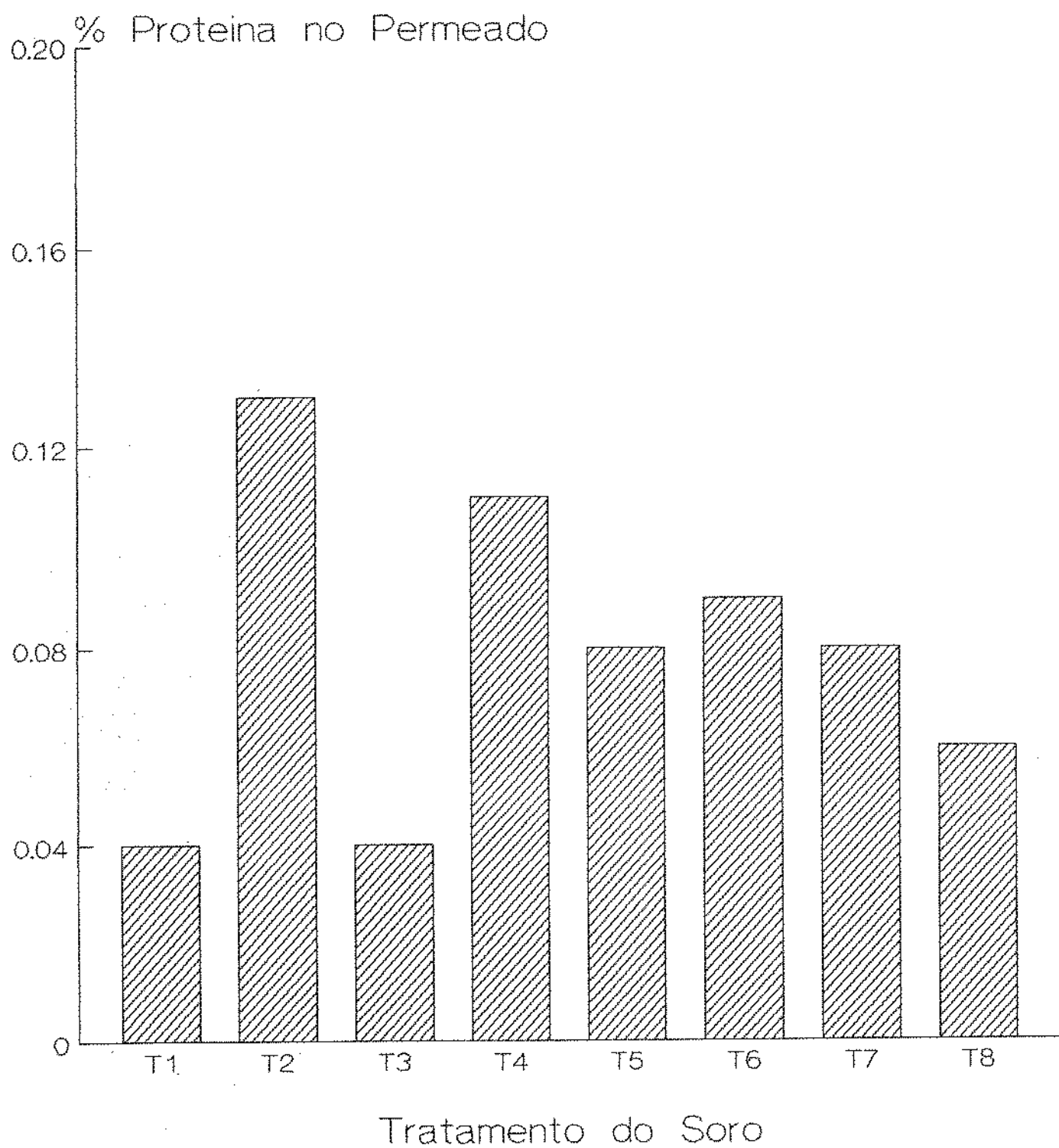


Figura 15. Efeito do Tratamento do Soro sobre o Teor de Proteína no Permeado.

V.6. EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO SOBRE A SOLUBILIDADE PROTÉICA DO RETENTADO

As Tabelas 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81 e 82 apresentam os dados de solubilidade da proteína a pH 3, 7 e 4,6 do retentado a vários fatores de concentração, obtido durante a UF do soro submetido às várias condições de tratamento. Apesar da solubilidade a pH 4,6 ser o critério mais comumente usado para avaliar a desnaturação protéica, é importante conhecer a solubilidade a pH 3 e 7 para o uso do retentado em aplicações alimentícias a pH ácido e neutro.

Tabela 75. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 68°C/1 min e pH 5,6 (P7-T1).

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
1,99	87,80 ± 1,65	89,76 ± 1,00	89,57 ± 0,00
4,93	90,28 ± 0,94	90,59 ± 0,64	90,49 ± 0,81
8,60	90,30 ± 0,91	92,05 ± 1,10	89,63 ± 0,69
10,49	91,67 ± 0,44	93,83 ± 0,16	91,26 ± 0,32

Tabela 76. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral e Tratado a 68°C/1 min e pH 6,5 (P9-T2)

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
2,00	82,83 ± 0,35	83,64 ± 5,46	81,82 ± 4,37
5,22	89,26 ± 0,55	86,09 ± 1,36	83,56 ± 1,24
11,73	90,99 ± 0,58	89,10 ± 3,05	84,00 ± 0,24
16,44	87,96 ± 4,46	81,43 ± 3,22	85,38 ± 3,54

Tabela 77. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado e Tratado a 68°C/1 min e pH 5,6 (P11-T3)

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
2,04	91,42 ± 0,85	86,52 ± 2,37	88,97 ± 0,74
4,91	88,67 ± 0,58	92,11 ± 1,83	91,78 ± 0,69
12,31	93,88 ± 0,21	91,85 ± 0,50	84,71 ± 0,29
18,64	90,52 ± 1,20	88,32 ± 0,28	90,01 ± 0,2

Tabela 78. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado e Tratado a 68°C/1 min e pH 6,5 (P10-T4).

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
2,06	89,39 ± 0,73	83,44 ± 8,75	87,90 ± 2,70
5,51	91,96 ± 3,17	94,81 ± 0,66	92,23 ± 1,50
13,01	93,85 ± 1,11	95,53 ± 2,16	92,83 ± 2,67

Tabela 79. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral e Tratado a 76°C/1 min e pH 5,6 (P6-T5).

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
1,91	88,20 ± 0,44	93,59 ± 0,44	88,97 ± 0,44
4,28	87,24 ± 0,21	93,93 ± 0,85	95,79 ± 0,43
7,02	-	92,53 ± 1,29	-

Tabela 80. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral e Tratado a 76°C/1 min e pH 6,5 (P8-T6).

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
1,99	72,97 ± 0,00	79,23 ± 1,03	74,66 ± 0,48
3,32	74,92 ± 0,27	76,58 ± 0,456	74,77 ± 0,46
10,56	81,27 ± 1,33	87,47 ± 0,89	81,45 ± 0,43
18,48	67,92 ± 1,03	66,44 ± 3,22	71,59 ± 0,36

Tabela 81. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado e Tratado a 76°C/1 min e pH 5,6 (P13-T7).

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
2,06	73,48 ± 1,52	71,97 ± 0,00	74,24 ± 1,07
6,27	74,69 ± 0,93	73,05 ± 1,35	74,07 ± 0,53
32,07	72,12 ± 0,11	78,03 ± 0,29	72,15 ± 0,00

Tabela 82. Solubilidade Protéica do Retentado durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76°C/1 min e pH 6,5 (P12-T8).

Fc	Solubilidade da Proteína (%)		
	pH 3	pH 7	pH 4,6
2,01	73,23 ± 0,79	76,91 ± 0,46	81,89 ± 2,08
4,88	-	77,32 ± 3,24	82,41 ± 0,21
9,52	82,69 ± 0,45	77,17 ± 0,65	84,41 ± 2,91
17,84	79,83 ± 1,43	78,07 ± 0,22	80,61 ± 0,08

A extensão da desnaturação das proteínas durante o processo de UF foi acompanhada pela medida da solubilidade a pH 4,6, como pode ser visto nas Tabelas 75 a 82. Apesar da temperatura de 50°C e do bombeamento sob pressão, utilizados durante o processo, a solubilidade da proteína a pH 4,6 manteve-se praticamente constante durante o decorrer da UF, indicando que a UF pouco influenciou na desnaturação da proteína.

Nos soros que sofreram um tratamento térmico brando (68°C/1 minuto), houve um leve aumento em relação à solubilidade protéica do soro tratado, fazendo com que os valores de solubilidade dos retentados voltassem aos níveis do soro inicial, sugerindo que a desnaturação da proteína foi de natureza reversível.

Para os soros tratados a 76°C/1 minuto, a solubilidade manteve-se praticamente constante durante a UF, com pequena queda a Fc acima de 18, indicando que as mudanças ocorridas na proteína foram mais severas, causando a diminuição na solubilidade a pH 4,6.

A Figura 16 mostra o comportamento típico ocorrido com soro tratado a 68°C/1 minuto e com soro tratado a 76°C/1 minuto, em função do teor de sólidos totais. É visível que, apesar do aumento progressivo de sólidos totais, a solubilidade foi pouco afetada pela UF. Segundo DE WITT (1981), o aumento do teor de sólidos totais exerce um efeito protetor sobre as proteínas do soro, principalmente a β -lactoglobulina, proteína que governa o comportamento térmico do concentrado protéico de soro (DE WIT & KLARENBECK, 1984).

Em geral, os valores de solubilidade a pH 3 e a pH 7 dos retentados foram bastante semelhantes, apresentando as mesmas tendências, observadas para a solubilidade a pH 4,6, de manutenção da solubilidade durante a UF. Já a pasteurização dos retentados provocou uma queda brusca da solubilidade, como mostram os dados apresentados na Tabela 83 que mostram a solubilidade a pH 4,6 dos CPS antes e depois da pasteurização. A Tabela 83 mostra o efeito

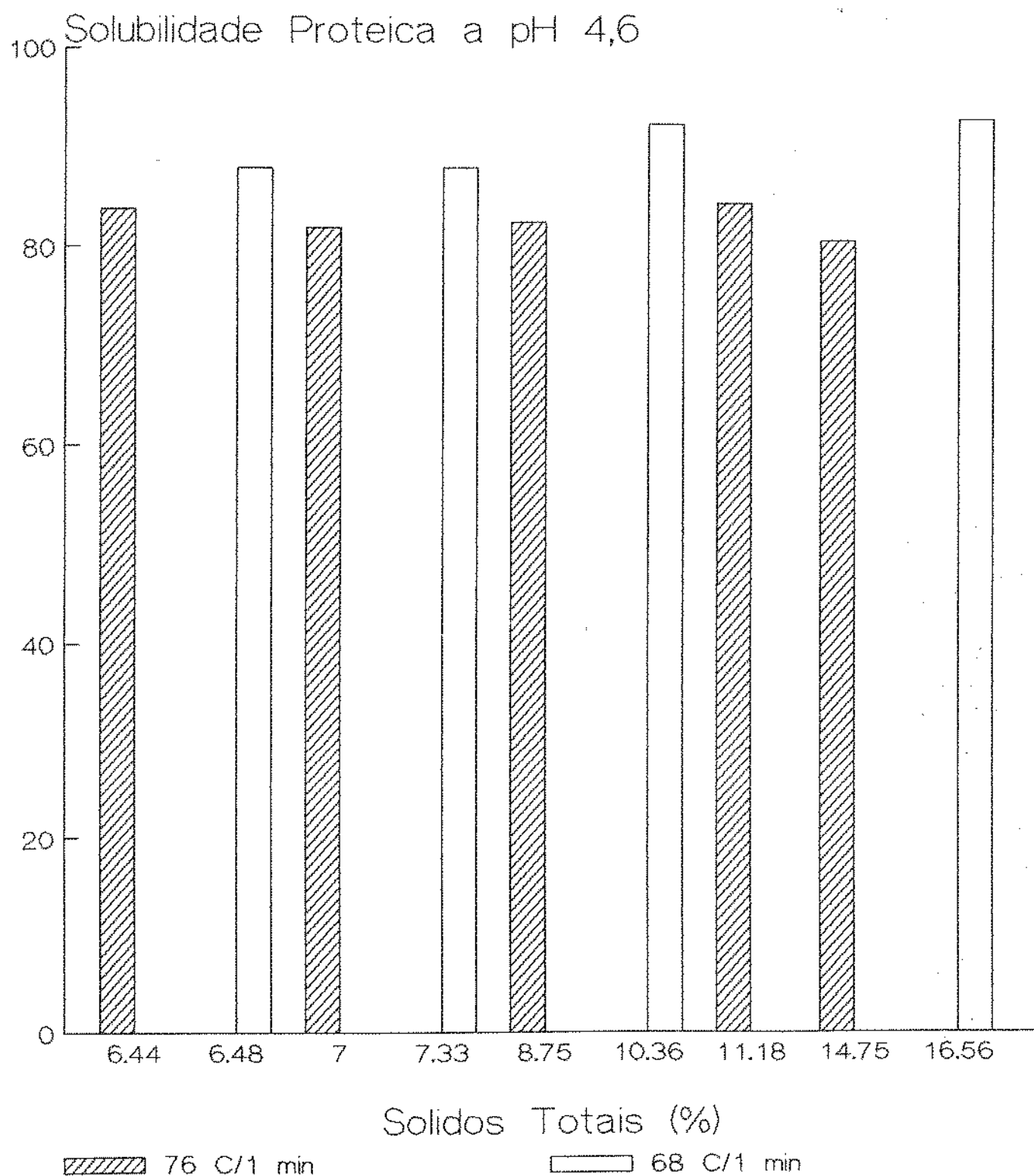


Figura 16. Efeito do Teor de Sólidos Totais do Retentado sobre a Solubilidade Protéica a pH 4,6 durante a Ultrafiltração

do teor de proteína e do pH de aquecimento do concentrado protéico de soro submetido à pasteurização sobre a solubilidade a pH 4,6.

Tabela 83. Efeito da % de proteína do CPS e do pH de pasteurização sobre a solubilidade a pH 4,6 do CPS pasteurizado.

Proteína bruta do CPS (%)	pH de Aquecimento do CPS	% Solubilidade a pH 4,6	
		Antes da Pasteurização	Depois da Pasteurização
13,03	5,70	91,26	62,89
9,01	6,50	85,39	87,18
13,65	5,64	90,01	74,46
8,51	6,56	92,83	91,98
8,69	6,57	71,59	71,32
13,47	5,61	72,15	51,05
7,67	6,54	80,40	80,27

A desnaturação da proteína, causada pelo pré-tratamento do soro, foi mais pronunciada quando o CPS foi pasteurizado a pH 5,6-5,7, devido provavelmente à proximidade do pI da β -lactoglobulina.

É bem conhecido que o pH de aquecimento de uma solução de proteínas do soro tem um efeito distinto sobre o comportamento térmico das proteínas (MULVIHILL & DONOVAN, 1987; SCHMIDT *et alii*, 1984). Pouca atenção tem sido gasta com as mudanças abruptas no comportamento térmico das proteínas do soro que ocorrem entre pH 5 e 7, e além disso a literatura registra dados conflitantes a este respeito (GUY *et alii*, 1967; NIELSEN *et alii*, 1973). Alguns pesquisadores observaram que entre pH 6 a 7, a desnaturação protéica no soro (NIELSEN *et alii*, 1973; DE WIT, 1981) e no CPS (LI-CHAN, 1983) mínima; outros trabalhos registram que a solubilidade protéica mínima do soro (HILLIER & LYSTER, 1979; HILLIER *et alii*, 1979) e

do CPS (HERMANSSON, 1979; BERNAL & JELEN, 1985) ocorreu a pH próximo do pI, entre pH 4,3 e 5,0.

O aumento do teor de proteína do CPS também contribuiu para a diminuição da solubilidade a pH 4,6, o que significa maior desnaturação das proteínas do soro. Segundo SCHMIDT *et alii* (1984), há considerável redução da estabilidade térmica das proteínas do soro a altas concentrações protéicas, resultando na diminuição da proteína solúvel durante o aquecimento de CPS líquido. Os dados da Tabela 83 mostram esta relação entre alto teor de proteína e perda de solubilidade do CPS.

É geralmente esperado que a história do tratamento térmico, durante o processamento do CPS, tenha um efeito negativo e acumulativo sobre a solubilidade da proteína. O tratamento térmico do soro afetou a solubilidade do soro inicial, mas quando brando, a desnaturação foi reversível, não tendo importância do ponto de vista prático, já que durante a UF, a solubilidade da proteína retornou aos valores da solubilidade protéica do soro inicial, após a UF. A pasteurização do CPS foi então a etapa importante a este respeito, tendo sido a principal responsável pela diminuição da solubilidade da proteína e seu efeito foi dependente do pH de aquecimento e da % de proteína do CPS submetido à pasteurização.

Esses resultados indicam a necessidade de se controlar estritamente esta etapa de fabricação do CPS, no sentido de garantir a solubilidade da proteína e o seu uso em alimentos que requeijam esta propriedade.

A solubilidade da proteína a pH 3 e a pH 7, após a pasteurização do CPS, é apresentada na Tabela 84.

Tabela 84. Solubilidade protéica do CPS a pH 3 e pH 7, após pasteurização em função do pH de aquecimento e teor de proteína bruta.

Proteína bruta do CPS (%)	pH de Aquecimento	% de Solubilidade Protéica	
		pH 3	pH 7
13,03	5,70	62,65	65,49
13,65	5,64	78,90	75,09
6,16	5,72	84,58	89,13
13,47	5,60	50,33	60,01
9,01	6,50	88,46	84,41
8,51	6,56	95,14	99,84
7,67	6,54	81,40	76,53

A faixa de solubilidade a pH 3 e pH 7 dos CPS, apresentados na Tabela 84, ficou na faixa geralmente observada para os CPS comerciais, obtidos de soro de queijo (MORR & FOEGEDING, 1990; KOHNHORST & MANGINO, 1985). Valores mais elevados de solubilidade foram obtidos quando o pH de aquecimento foi cerca de 6,5 e o teor de proteína esteve na faixa de 6-9%, durante a pasteurização do CPS.

As condições que favoreceram a obtenção de CPS com alta solubilidade a pH 3 e pH 7 são as recomendáveis na fabricação de CPS a serem incorporados em bebidas ácidas ou neutras, onde a solubilidade é o requisito fundamental. Há necessidade de estudos envolvendo outras variáveis, já que ficou demonstrado que a solubilidade da proteína do soro é governada pela história do tratamento térmico durante o processo de fabricação do CPS, pelo pH e composição do CPS final. A otimização desses parâmetros e o seu controle durante o processamento são ferramentas importantes na obtenção de CPS específicos para aplicações específicas em alimentos, já que a solubilidade se relaciona com outras propriedades funcionais.

Isso tornaria o pré-tratamento do soro uma etapa realizada não somente com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de UF, mas também um meio eficiente de se obter e controlar as propriedades funcionais desejadas, o que intensificaria o seu uso como ingrediente alimentício.

VI. CONCLUSÕES

O uso combinado de clarificação, tratamento térmico e ajuste do pH do soro de queijo modificou a composição do soro e a solubilidade da proteína.

Os pré-tratamentos do soro afetaram a eficiência do processo de ultrafiltração (UF), influenciando na taxa de permeação, retenção dos componentes pela membrana e no rendimento de proteína real, bem como a composição final do concentrado protéico de soro (CPS).

Verificou-se que a clarificação não afetou a taxa de permeação do soro doce de queijo, ultrafiltrado a 50°C.

O aumento do pH, de 5,6 para 6,5, e o aumento da intensidade do tratamento térmico, de 68°C/1 minuto para 76°C/1 minuto, resultaram no aumento da relação fluxo de permeado/fluxo de água pura.

O aumento de 50 para 55°C na temperatura de UF do soro clarificado, tratado a 76°C/1 minuto e pH ajustado a 5,6 resultou numa relação fluxo de permeado/fluxo de água pura 75% maior.

Verificou-se que o emprego de um tratamento térmico de 55°C/1 hora, adicional ao tratamento térmico de 76°C/1 minuto, e a UF a 55°C trouxe como consequência uma relação fluxo de permeado/fluxo de água pura 125% maior do que o obtido durante a UF do soro sem esse tratamento térmico adicional e ultrafiltrado a 50°C.

A retenção dos constituintes do soro, pela membrana de UF, aumentou com o fator de concentração volumétrico, independente do tipo e condições de pré-tratamento do soro. Os valores de retenção de sólidos totais, proteína total, proteína, NNP, cinzas,

cálcio e fósforo variaram em função das condições de tratamento do soro, indicando que a retenção foi dependente do pré-tratamento e não foi meramente uma característica da membrana.

O rendimento de proteína diminuiu com o aumento do fator de concentração volumétrico e variou de acordo com o tratamento utilizado. Das condições estudadas, a não utilização da etapa de clarificação, o tratamento térmico mais intenso ($76^{\circ}\text{C}/1\text{min}$) e o ajuste a pH 6,5 resultaram em rendimentos de proteína mais baixos.

A composição do permeado variou com o decorrer da UF do soro. Houve aumento no teor de sólidos totais, proteína total, NNP e cinzas em função do fator de concentração e do tempo de UF. O teor de proteína total presente no permeado, obtido da UF de soro de queijo, esteve na faixa que tem sido encontrada para o permeado obtido da UF de leite.

A passagem de proteína para o permeado também foi influenciada pelo pré-tratamento do soro, tendo sido menor quando o soro foi tratado a $68^{\circ}\text{C}/1$ minuto e ajustado a pH 5,6.

A pasteurização do CPS foi a etapa do processamento que mais afetou negativamente a solubilidade da proteína, principalmente quando o pH de aquecimento foi cerca de 5,6 e o CPS apresentou alta concentração de proteína.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANÔNIMO. 1991. Production. Bull. IDF 274: 3-5, 1992.
2. ANÔNIMO. Membrane Separation Technology Offers Processors Unlimited Potential. Food Technology 44 (9): 108-13, 1990.
3. AOAC. Methods of Analysis. 12ª Ed., Washington, D. C., Assoc. Official Analytical Chemists, 1975.
4. AOCS. Official and Tentative Methods. 3ª Ed., Illinois, The American Oil Chemists' Society, 1988.
5. ASCHAFFENBURG, R. & DREWRY, J. New Procedure for the Routine Determination of the Various Non-Casein Proteins of Milk. XV International Dairy Congress 3 (5): 1631- 7, 1958.
6. BARBANO, D. M., SCIANCALEPORE, V.; RUDAN, M. A. Characterization of Milk Proteins in UF Permeate. J. Dairy Sci. 2271: 2655-7, 1988.
7. BARBANO, D. M. & SHERBON, J. W. Cheddar Cheese Yields in New York. J. Dairy Sci. 67: 1873, 1984.
8. BASTIAN, E. D., COLLINGE, S. K.; ERNSTROM, C. A. Ultrafiltration: Partioning of Milk Constituents Into Permeate and Retentate. J. Dairy Sci. 74: 2423-34, 1991.
9. BEATON, N. C. Ultrafiltration and Reverse Osmosis in the Dairy Industry. An Introduction to Sanitary Conditions. J. Food Protection 42 (7): 584-590, 1979.
10. BERNAL, V. & JELEN, P. Thermal Stability of Whey Proteins - a Calorimetric Study. J. Dairy Sci. 68: 2847-52, 1985.

11. BOHNER, H. F. & BRADLEY, JR., R. L. Effective Control of Microbial Populations in Polysulfone Ultrafiltration Membrane Systems. J. Dairy Sci. 73: 2309-17, 1990.
12. BOHNER, H. F. & BRADLEY, JR., R. L. Effective Cleaning and Sanitizing of Polysulfone Ultrafiltration Membrane Systems. J. Dairy Sci. 75: 718-24, 1992.
13. BOX, G. E. P., HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building. New York, John Wiley & Sons, 1978. 652p.
14. BRAGULLA, S. & LINTNER, K. Basics of Cleaning and Desinfection for Ultrafiltration, Reverse Osmosis and Electro-dialysis plants. Alimenta 25 (5): 111-8, 1986.
15. BRESLAU, B. R. & KILCULLEN, B. M. Hollow Fiber Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey: Performance Study. J. Dairy Sci. 60: 1379-86, 1977.
16. BROOME, M. C., WILLMAN, N., ROGINSKI, H.; HICKEY, M. W. The Use of Cheese Whey Protein Concentrate in the Manufacture of Skim Milk Yoghurt. Austr. J. Dairy Technol. 37 (1): 139-42, 1982.
17. BRULE, G., REAL DEL SOL, E.; FAUQUANT, J. Mineral Salts Stability in Aqueous Phase of Milk: Influence of Heat Treatment. J. Dairy Sci. 61: 1225-32, 1978.
18. CHEFTEL, J., CUQ, J.; LORIENT, D. Proteínas Alimentarias. Bioquímica, Propiedades Funcionales, Valor Nutricional, Modificaciones químicas. Zaragoza, España, Ed. Acribia, 1989. 346p.
19. CHERYAN, M. Mass Transfer Characteristics of Hollow Fiber Ultrafiltration of Soy Protein Systems. J. Food Process Engineering 1: 169-287, 1977.

20. CHERYAN, M. Membrane Chemistry, Structure and Function. In: CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration Handbook. Lancaster, Pennsylvania, USA, Technomic Publ. Co., 1986a. cap.2, p. 27-52.
21. CHERYAN, M. Membrane Properties. In: CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration Handbook. Lancaster, Pennsylvania, USA, Technomic Publ. Co., 1986b. cap.3, p. 53-72.
22. CHERYAN, M. Modelling of Ultrafiltration Processes. In: CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration Handbook. Lancaster, Pennsylvania, USA, Technomic Publ. Co., 1986c. cap. 4, p. 73-126.
23. CHERYAN, M. Fouling of Ultrafiltration Membranes. In: CHERYAN, M., ed. Ultrafiltration Handbook. Lancaster, Pennsylvania, USA, Technomic Publ. Co., 1986d. cap. 6, p. 171-98.
24. CHERYAN, M. & KUO, K. P. Hollow Fibers and Spiral Wound Modules for Ultrafiltration of Whey: Energy Consumption and Performance. J. Dairy Sci. 67 (7): 1406-13, 1984.
25. CHERYAN, M. & MERIN, U. A Study of the Fouling Phenomenon During Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey. In: COOPER, A. R., ed. Ultrafiltration Membranes and its Applications. New York, NY, Plenum Press, 1979.
26. CHIANG, B. H. & CHERYAN, M. Modelling of Hollow Fiber Ultrafiltration of Skimmilk under Mass-Transfer Conditions. J. Food Engineering 6 (4): 241-55, 1987.
27. DANNENBERG, F. & KESSKER, H. G. Thermodynamic approach to kinetics of β -lactoglobulin in Heated Skim Milk and Sweet Whey. Milchwissenschaft 43 (3): 139-42, 1988.

28. DAUFIN, G., MERIN, U., KERHERVE, F., LABBE, J., QUEMERAIS, A.; BOUSSER, C. Efficiency of Cleaning Agents for an Inorganic Membrane After Milk Ultrafiltration. J. Dairy Res. 59: 29-38, 1992b.
29. DAUFIN, G., MICHEL, F.; MERIN, U. Ultrafiltration of Defatted Whey: Influence of Some Physicochemical Characteristics. Austr. J. Dairy Technol. 47: 7-13, 1992a.
30. DAVIES, D. T. & WHITE, J. C. D. The Use of Ultrafiltration and Dialysis in Isolating the Aqueous Phase of Milk and in Determining the Partition of Milk Constituents between the Aqueous and Disperse Phase. J. Dairy Res. 27: 171-90, 1960.
31. DE VILBISS, E. D., HOLSINGER, V. L., POSATI, L. P.; PALLANSCH, M. J. Properties of Whey Proteins Foams. Food Technology 28 (3): 40-8, 1974.
32. DE WIT, J. N. Functional Properties of Whey Proteins in Food Systems. Neth. Milk Dairy J. 38: 71-89, 1984.
33. DE WIT, J. N. Structure and Functional Behaviour of Whey Proteins. Neth. Milk Dairy J. 35: 47-64, 1981.
34. DE BOER, R., DE WIT, J.; HIDDINK, J. Processing of Whey by Membranes and Some Applications of Whey Protein Concentrates. J. Soc. Dairy Technol. 30 (2): 112-20, 1977.
35. DE WIT, J. N., KLARENBECK, G.; DE BOER, R. A Simple Method for Clarification of Whey. XX Int. Dairy Congress, Paris, E: 919-920, 1978.
36. DE WIT, J. N. & DE BOER, R. Ultrafiltration of Cheese Whey and Some Functional Properties of the Resulting Whey Protein Concentrate. Neth. Milk Dairy J. 29: 198-211, 1975.

37. DE WIT, J. N. & KLARENBECK, G. A Differential Scanning Calorimetric Study of the Thermal Behaviour of Bovine β -lactoglobulin at Temperatures up to 160°C. J. Dairy Res. 48: 293-302, 1981.
38. DE WIT, J. N. & KLARENBECK, G. Effects of Various Heat Treatments on Structure and Solubility of Whey Proteins. J. Dairy Sci. 67: 2701-10, 1984.
39. DEJMEK, P., FUNETEG, B., HALLSTROM, B.; WINGE, L. Turbulence Promoters in Ultrafiltration of Whey Protein Concentrate. J. Food Sci. 39: 1014-1017, 1974.
40. DELANEY, H. A. M. Composition, Properties and Uses of Whey Protein Concentrates. J. Soc. Dairy Technol. 29 (2): 91-101, 1976
41. DODS, P. Whey Beverage Technology. Cultured Dairy Products J. 24 (2): 17-20, 1989.
42. EIGEL, W. N.; BUTLER, J. E.; ERNSTROM, C. A.; FARRELL, JR., H. M.; HARWALKAR, V. R.; JENNESS, R.; WHITNEY, R. McL. Nomenclature of Proteins of Cow's Milk: Fifth Revision. J. Dairy Sci 67: 1599-631, 1984.
43. ENNIS, B. M., JOHNS, J. E. M.; O'CONNELL, M. T. The Effect of the Replacement of Calcium with Sodium on the Ultrafiltration of Acid Whey. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 15: 69-78, 1981.
44. ENSOR, S. A., MANDIGO, R. W., CALKINS, C. R. & QUINT, L. N. Comparative Evaluation of Whey Protein Concentrate, Soy Protein Isolate and Calcium-Reduced Nonfat Dry Milk as Binders in an Emulsion Type Sausage. J. Food Sci. 52 (5): 1155-8, 1987.

45. FANE, A. G., FELL, C. J. D.; WATERS, A. G. Ultrafiltration of Protein Solution Through Partially Permeable Membranes - The Effect of Adsorption and Solution Environment. J. Membrane Sci. 16: 211-24, 1983.
46. FENTON-MAY, R. I. & HILL JR., C. G. Use of Ultrafiltration / Reverse Osmosis Systems for the Concentration and Fractionation of Whey. J. Food Sci. 36: 14-21, 1971.
47. FIL-IDF. International Dairy Federation 20, Brussels, Belgium, 1962.
48. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Milk and Milk Products in Human Nutrition. Roma, 1972, 80 p. (FAO Nutritional Studies 27).
49. FOX, P. F. Developments of Dairy Chemistry. 3. Lactose and Minor Constituents. Essex, England, Elsevier Applied Science, 1985, 405 p.
50. GIESE, J. H. Sanitation: The Key to Food Safety and Public Health. Food Technology 45 (12): 74-80, 1991.
51. GLOVER, F. A. Modifications to the Composition of Milk. In: Robinson, R. K., ed. Modern Dairy Technology. Vol. 1. Advances in Milk Processing. London e New York, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap. 5, p. 235-71.
52. GLOVER, F. A. Concentration of Milk by Ultrafiltration and Reverse Osmosis. J. Dairy Res. 38: 373-9, 1971.
53. GREEN, M. L., SCOTT, K. J., ANDERSON, M., GRIFFIN, M. C. A.; GLOVER, F. A. Chemical Characterization of Milk Concentrated by Ultrafiltration. J. Dairy Res. 51: 267-78, 1984.

54. GUIRGUIS, N., BROOME, M. C.; HICKEY, M. W. The Effect of Partial Replacement of Skim Milk Powder with Whey Protein Concentrate on the Viscosity and Syneresis of Yoghurt. Austr. J. Dairy Technol. 39 (1): 33-5, 1984.
55. GUY, E. J., BETTEL, H. E.; PALLANSCH, M. J. Denaturation of Cottage Cheese Whey Proteins by Heat. J. Dairy Sci. 50: 828-32, 1967.
56. HAGGETT, T.O. R. The Whipping, Foaming and Gelling Properties of Whey Protein Concentrates. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 11: 244-50, 1976.
57. HAGGIN, J. New Generation of Membranes Developed for Industrial Separations. Chem. Eng. News 66 (23): 7, 1988.
58. HANEMAAIJER, J. H., ROBERTSEN, T., BOOMGAARD, TH. VAN DEN; GUNNINK, J. W. Fouling of Ultrafiltration Membranes. The Role of Protein Adsorption and Salt Precipitation. J. Membrane Sci. 40: 199-217, 1989.
59. HARPER, W. J. & SEIBERLING, D. A. General Processing for Manufactured Products. In: HARPER, W. J. & HALL, C. W., ed. Dairy Technology and Engineering. Westport, Connecticut, AVI Publishing Company, 1976. cap.5, p. 185-212.
60. HARPER, W. J. & HALL, C. W. Dairy Technology and Engineering. 2^a ed., Westport, Connecticut, AVI Publishing Company, 1976. 631p.
61. HARPER, W. J. Model Food System Approaches for Evaluating Whey Protein Functionality. J. Dairy Sci. 67: 2545-56, 1984.
62. HARPER, W. J. Whey Proteins. Food Technol. New Zealand 19 (3): 21-7, 1984.

63. HAYES, J. F., DUNKERLEY, J. A., MULLER, L. L.; GRIFFIN, A.T. Studies on Whey Processing by UF. II. Improving Permeation Rates by Preventing Fouling. Austr. J. Dairy Technol. **29** (3): 132-40, 1974
64. HENG, M. H. & GLATZ, C. E. Chemical Treatments and Fouling in Acid Cheese Whey Ultrafiltration. J. Dairy Sci. **74**: 11-9, 1991.
65. HERMANSSON, A. M. Functional properties of Added Proteins Correlated with Properties of Meat Systems. Effect on Texture of a Meat Product. J. Food Sci. **40**: 611-4, 1975.
66. HERMANSSON, A. M. Aggregation and Denaturation Involved in Gel Formation. In: POUR-EL, A., ed. Functionality and Protein Structure. Washington, D. C., American Chemical Society, 1979. p. 81-3.
67. HICKEY, M. W., HILL, R. D.; SMITH, B. R. Investigations into the Ultrafiltration and Reverse Osmosis of Wheys. I. The Effect of Certain Pretreatments. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. **15**: 109-22, 1980a.
68. HICKEY, M. W. & HILL, R. D. Investigations into the Ultrafiltration and Reverse Osmosis of Wheys. II. The Effects of Some Minor Whey Components. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. **15**: 123-30, 1980b.
69. HIDALGO, J. & GAMPER, E. Solubility and Heat Stability of Whey Protein Concentrates. J. Dairy Sci. **60**: 1515-8, 1977.
70. HIDDINK, J., DE BOER, R.; NOOY, P. F. C. Effect of Various Pretreatments on the Ultrafiltration of Sweet Cheese Whey at About 55°C. Milchwissenschaft **36** (11): 657-63, 1981.
71. HILL, A. R. Thermal Precipitation of Whey Proteins. Milchwissenschaft **43** (9): 565-7, 1988.

72. HILLIER, R. M. The Quantitative Measurement of Whey Proteins Using Polyacrylamide-gel Electrophoresis. J. Dairy Res. 43: 259-65, 1976.
73. HILLIER, R. M., LYSTER, L. J.; CHEESEMAN, G. C. Thermal Denaturation of α -lactalbumin in Cheese Whey: Effect of Total Solids Concentration and pH. J. Dairy Res. 46: 103-11, 1979
74. HILLIER, R. M. & LYSTER, L. J. Whey Protein Denaturation in Heated Milk and Cheese Whey. J. Dairy Res. 46: 95-102, 1979.
75. HOLMES, D. G. Whey Products. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 14 (2): 208-13, 1979.
76. HOLSINGER, V. H., POSATI, L. P.; DE VILBISS, E. D. Whey Beverages: a Review. J. Dairy Sci. 57: 849-59, 1974.
77. HOULDSWORTH, D. W. Demineralization of Whey by Means of Ion Exchange and Electrodialysis. J. Soc. Dairy Technology 33 (2): 45-51, 1980.
78. IAL. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Vol. 1. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. São Paulo, 1976. 371p.
79. IDF. INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. Standards of Identity of Whey Powders. Brussels, D-Doc 49, IDF, 1978. ???p.
80. JELEN, P. Industrial Processing Technology: An Overview. J. Agric. Food Chem. 27 (4): 658- 61, 1979.
81. JELEN, P., BUCHHEIM, W.; PETERS, K. H. Heat Stability and Use of Milk Modified Casein: Whey Protein Content in Yoghurt and Cultured Milk Products. Milchwissenschaft 47 (2): 418-21, 1987.

82. JELEN, P. Physico-Chemical Properties of Milk and Whey in Membrane Processing. J. Dairy Sci. 62: 1343-51, 1979.
83. JOHNS, J. E. M.; ENNIS, B. M. The Effect of Calcium with Sodium Ions in Acid Whey on the Functional properties of Whey Protein Concentrates. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 15: 79-86, 1981.
84. JOHNSON, M. E. & OLSON, N. F. Composition and Properties of Cheeses from Milk Concentrated by Ultrafiltration and Reverse Osmosis - A Review of Literature. Cultured Dairy Products J. 22 (2): 6-14, 1987.
85. JONAS, J. J., CRAIG, T. W., HUSTON, R. L., MARTH, E. H., SPECKMAN, E. W., STEINER, T. F.; WEISBERG, S. M. Dairy Products as Food Protein Resources. J. Milk Food Technology 39: 778-95, 1976.
86. JOSEPHSON, R. V., RIZVI, S. S. H.; HARPER, W. J. Compositional Differences in Whey Systems. J. Food Sci. 40: 479-83, 1975.
87. KANNAN, A. & JENNESS, R. Relation of Milk Serum Proteins and Milk Salts to the Effects of Heat Treatment on Rennet Clotting. J. Dairy Sci. 44: 808-22, 1961.
88. KAUSTINEN, E. M. & BRADLEY, JR., R. L. Acceptance of Cream Liqueurs Made with Whey Protein Concentrates. J. Dairy Sci. 70: 2493-8, 1987.
89. KESSLER, H. G. Food Engineering and Dairy Technology. Freising, Alemanha, Publishing House Ferlag A. Kessler, 1981. 619p.
90. KILARA, A. Standardization of Methodology for Evaluating Whey Protein. J. Dairy Sci. 67: 2734-44, 1984.

91. KIM, S-H., MORR, C. V., SEO, A.; SURAK, J. G. Effect of Whey Pretreatment on Composition and Functional Properties of Whey Protein Concentrate. J. Food Sci. 54 (1): 25-9, 1989.
92. KOHNHORST, A. L. & MANGINO, M. E. Prediction of the Strength of Whey Protein Gels Based on Composition. J. Food Sci. 50 (5): 1403-5, 1985.
93. KUO, K. & CHERYAN, M. Ultrafiltration of Acid Whey in a Spiral Wound Unit: Effect of Operating Parameters on Membrane Fouling. J. Food Sci. 48: 1113-8, 1983.
94. LAW, B. A. Reviews of the Progress of Dairy Science: Enzymes of Psychotrophic Bacteria and Their Effects on Milk and Milk Products. J. Dairy Sci. 58: 1423-32, 1979.
95. LEE, D. N. & MERSON, R. L. Chemical Treatments of Cottage Cheese Whey to Reduce Fouling of UF Membranes. J. Food Sci. 41: 778-86, 1976b.
96. LEE, D. N. & MERSON, R. L. Examination of Cottage Cheese Whey Proteins by Scanning Electron Microscopy: Relationship to Membrane Fouling During Ultrafiltration. J. Dairy Sci. 58: 1423-32, 1975.
97. LEE, D. N. & MERSON, R. L. Prefiltration of Cottage Cheese Whey to Reduce Fouling of Ultrafiltration Membranes. J. Food Sci. 41 (3): 403-10, 1976a.
98. LEE, F. Y. & WHITE, C. H. Effect of Ultrafiltration Retentates and Whey Protein Concentrates on Ice Cream Quality During Storage. J. Dairy Sci. 74: 1170-80, 1991.
99. LEE, D. N., MIRANDA, M. G.; MERSON, R. L. Scanning Electron Microscope Studies of Membrane Deposits from Whey Ultrafiltration. J. Food Technol. 10 (2): 139-46, 1975.

100. LELIÉVRE, J. & LAWRENCE, R. C. Manufacture of Cheese from Milk Concentrated by Ultrafiltration. J. Dairy Res. 55: 465-78, 1988.
101. LEWIS, M. J. & RUTTER, M. A. A Study of Protein Rejections Rates During Ultrafiltration and the Effects Upon the Protein Composition of the Concentrated Product. J. Sci. Food Agric. 10: 1015, 1979.
102. LEWIS, M. J. Concentration of Proteins by Ultrafiltration. In: HUDSON, J. F., ed. Developments in Food Proteins. Vol. 1. London e New York, Applied Science Publishers, 1982. cap. 3, 91-130.
103. LI-CHAN, E. Heat-Induced Changes in the Proteins of Whey Protein Concentrate. J. Food Sci. 47 (1): 47-56, 1983.
104. LIAO, S. Y. & MANGINO, M. E. Characterization of the Composition, Physicochemical and Functional Properties of Acid Whey Protein Concentrates. J. Food Sci. 52 (4): 1033-7, 1987.
105. MALASPINA, A. & MORETTI, R. H. Treatment of Whey Protein. U. S. Patent No. 3.896.241, 1974.
106. MANGINO, M. E., LIAO, Y. Y., HARPER, N. J., MORR, C. V.; ZADDOW, J. G. Effects of Heat Processing on the Functionality of Whey Protein Concentrates. J. Food Sci. 52 (6): 1522-4, 1987.
107. MANN, E. J. Whey Utilization. Part 1. Dairy Industries International 51 (3): 11-2, 1986.
108. MANN, E. J. Whey Utilization. Part 2. Dairy Industries International 51 (4): 7-8, 1986.

109. MANGINO, M. E. Physicochemical Aspects of Whey Protein Functionality. J. Dairy Sci. 67: 2711-22, 1984.
110. MARSHALL, K. R. Whey Protein Concentrates. IDF Bull. 233: 21-32, 1976.
111. MARSHALL, S. C. Advances in Whey Processing - Demineralization and Other Fractionation Processes. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 14: 103-8, 1979.
112. MATTHEWS, M. E. Composition of Rennet, Sulphuric and Lactic Casein Wheys and of Sulphuric and Lactic Whey Protein Concentrate. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 13: 149-56, 1978.
113. MATTHEWS, M.E., DOUGHTY, R. K.; SHORT, J. L. Pretreatment of Acid Casein Wheys to Improve Processing Rates in UF. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 13: 216-20, 1978.
114. MATTHEWS, M. E., AMUNDSON, C. H.; HILL, JR., C. G. Changes in the Distribution of Nitrogenous Fractions of Cheddar Cheese Whey During Ultrafiltration. J. Dairy Sci. 59 (6): 1033-41, 1976.
115. MAUBOIS, J. L. Ultrafiltration of Whey. J. Soc. Dairy Technol. 33 (2): 55-8, 1980.
116. MAUBOIS, J. L. New Applications of Membrane Technology in the Dairy Industry. Austr. J. Dairy Technol. 46 (2): 91-5, 1991.
117. MC DONOUGH, F. E., MATTINGLY, W. A.; VESTAL, J. H. Protein Concentrate from Cheese Whey by Ultrafiltration. J. Dairy Sci. 54 (10): 1406-9, 1971.

118. MC DONOUGH, F. E., ALFORD, J. A.; WOMACK, M. Whey Protein Concentrate as a Milk Extender. J. Dairy Sci. 59: 34-40, 1976.
119. MC DERMOTT, R. L. Functionality of Dairy Ingredients in Infant Formula and Nutritional Specialty Products. Food Technology 41 (10): 91-103, 1987.
120. MC KENZIE, H. A. Milk Proteins. Vol. II. New York, Academic Press, 1971. 519p.
121. MC GUIRE, J. & KRISDHASIMA, V. Surface Chemical Influences on Protein Adsorption Kinetics. Food Technology 45 (12): 92-6, 1991.
122. MC DONOUGH, F. E., HARGROVE, R. E., MATTINGLY, W. A., POSATI, L. P.; ALFORD, J. A. Composition and Properties of Whey Protein Concentrates from Ultrafiltration. J. Dairy Sci. 57 (12): 1438-43, 1968.
123. MELACHOURIS, N. Critical Aspects in Development of Whey Protein Concentrate. J. Dairy Sci. 67: 2693-700, 1984.
124. MELLO, E. M. Obtenção e Caracterização de Concentrado Protéico de Soro de Queijo, por Ultrafiltração. Campinas, 1989. xv, 118 p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.
125. MELLO, E. M., ROIG, S. M.; MORAES, M. A. C. Uso de Soro de Queijo Concentrado por Ultrafiltração, em Pudim de Chocolate. Rev. Inst. Latic. "Cândido Tostes" 42 (249): 42-6, 1987.
126. METTLER, A. E. Utilization of Whey by-products for Infant Feeding. J. Soc. Dairy Technology 33 (2): 67-72, 1980.

127. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Serviço de Inspeção Federal. Anuário Estatístico. 1986. Matérias Primas de Origem Animal. Brasília, DF, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1989. 328p.
128. MODLER, H. W., LAARMOND, M. E., LIN, C. S., FROEHLICH, D.; EMMONS, D. B. Physical and Sensory Properties of Yogurt Stabilized with Milk Proteins. J. Dairy Sci. 66: 422-9, 1983.
129. MORETTI, R. H. Contribuição ao Desenvolvimento de Uma Mistura Protéica Solúvel em pH Ácido para Crianças em Idade Escolar. Campinas, 1976. iv, 111p. Tese (Livre Docente em Tecnologia de Frutas e Hortaliças) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.
130. MORETTI, R. H. Contribuição ao Estudo do Fracionamento de Soro de Queijo por Ultrafiltração. Campinas, 1973. 82p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.
131. MORETTI, R. H. Comunicação pessoal. 1993.
132. MORGENSEN, G. Production and Properties of Yoghurt and Ymer Made from Ultrafiltered Milk. Desalination 35 (1,2,3): 213-22, 1980.
133. MORR, C. V. Functionality of Whey Protein Products. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 14: 185-94, 1979.
134. MORR, C. V. Whey Protein Concentrates: An Update. Food Technology 30 (3): 18-22, 42, 1976.
135. MORR, C. V. Production and Use of Milk Proteins in Food. Food Technology 38 (7): 39-48, 1984.

136. MORR, C. V. Improving the Texture and Functionality of Whey Protein Concentrate. Food Technology 46 (1): 110-3, 1992.
137. MORR, C. V. & FOEGEDING, E. A. Composition and Functionality of Commercial Whey and Milk Protein Concentrate and Isolates: A Status Report. Food Technology 44 (4): 100-12, 1990.
138. MORR, C. V., GERMAN, B., KINSELLA, J. E., REGENSTEIN, J. M., VAN BUREN, J. P., KILARA, A., LEWIS, B. A.; MANGINO, M. E. A Collaborative Study to Develop a Standardized Food Protein Solubility Procedure. J. Food Sci. 50: 1715-8, 1985.
139. MORR, C. V., SWENSON, P. E.; RITCHER, R. L. Functional Characteristics of Whey Protein Concentrates. J. Food Sci. 38: 324-30, 1973.
140. MULLER, L. L. & HARPER, W. J. Effects on Membrane Processing of Pretreatments of Whey. J. Agric. Food Chem. 27 (4): 662-4, 1979.
141. MULLER, L.L., HAYES, J. F.; GRIFFIN, A. T. Studies on Whey Processing by Ultrafiltration. 1. Comparative Performance of Various Ultrafiltration Modules on Whey from Hydrochloric Acid Casein and Cheddar Cheese. Austr. J. Dairy Technol. 28 (2): 70-7, 1973.
142. MULVIHILL, D. M. & DONOVAN, M. Whey Proteins and Their Thermal Denaturation - A Review. Irish J. Food Sci. Technol. 11: 43-75, 1987.
143. MULVIHILL, D. M. & FOX, P. F. Assessment of the Functional Properties of Milk Protein Products. Bull. IDF 209: 3-11, 1987.

144. NICHOLS, D. J. & CHERYAN, M. Production of Soy Isolates by Ultrafiltration: Process Engineering Characteristics of the Hollow Fiber System. J. Food Process Preservation 5 (2): 103-18, 1981.
145. NIELSSEN, M. A., COULTER, S. T., MORR, C. V.; ROSENAU, J. R. Four Factor Response Surface Experimental Design for Evaluation the Role of Processing Variables Upon Protein Denaturation in Heated Whey Systems. J. Dairy Sci. 56 (1): 76-83, 1973.
146. OLIVEIRA, J. S. Queijo : Fundamentos Tecnológicos. São Paulo, Brasil, Ed. Icone, 1986. 146p.
147. OPDAHL, L. J. & BAER, R. J. Composition and Consumer Acceptance of Frozen Yogurts Utilizing Whey Protein Concentrates. J. Dairy Sci. 74: 4151-63, 1991.
148. PATEL, M. T., KILARA, A., HUFFMAN, L. M., HEWITT, S. A.; HOULIHAN, A. V. Studies on Whey Protein Concentrates. 1. Compositional and Thermal Properties. J. Dairy Sci. 73: 1439-49, 1990.
149. PATOCKA, J. & JELEN, P. Rapid Clarification of Cottage Cheese Whey by Centrifugation and its Control by Measurements of Absorbance. Milchwissenschaft 44 (8): 501-3, 1989.
150. PATOCKA, J. & JELEN, P. Calcium Chelation and Other Pretreatments for Flux Improvement in Ultrafiltration of Cottage Cheese Whey. J. Food Sci. 52 (5): 1241-4, 1987.
151. PAULSON, D. J., WILSON, R. L.; SPATZ, D. D. Crossflow Membrane Technology and its Applications. Food Technology 38 (12): 77-87, 1984.
152. PEARCE, R. J. & MARSHALL, S. C. New Ways With Whey Components. Austr. J. Dairy Technol. 46 (2): 105-7, 1991.

153. PERI, C., POMPEI, C.; ROSSI, F. Process Optmization in Skim Milk Protein Recovery and Purification by UF. J. Food Sci. 38: 135-40, 1973.
154. PERI, C. & SETTI, D. Whey and Skimmilk Ultrafiltration. 1. Parameters Affecting Permeation Rate in Sweet Whey Ultrafiltration. Milchwissenschaft 31 (3): 135-8, 1976.
155. POMPEI, C., RESMINI, P.; PERI, C. Skim Milk Protein Recovery and Purification by Ultrafiltration. J. Food Sci. 38: 867-70, 1973.
156. PORTER, J. W. G. The Present Nutritional Status of Milk Protein. J. Soc. Dairy Technology 31: 199-202, 1978.
157. PORTER, M. C. Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 11 (3): 234-48, 1972.
158. POULIOT, M., POULIOT, Y., BRITTEN, M.; RODRIGUEZ, N. Effect of Transmembrane Pressure and Tangential Velocity on the Rejection of Whey Proteins during Microfiltration of Whey. J. Dairy Sci. 75 (Suppl. 1): 111, 1992.
159. POULIOT, Y., BOULET, M.; PAQUIN, P. Observations on the Heat-Induced Salt Balance Changes in Milk. II. Reversibility on cooling. J. Dairy Res. 56: 193-9, 1989.
160. PREMARATNE, R. J. & COUSIN, M. A. Changes in the Chemical Composition During Ultrafiltration of Skim Milk. J. Dairy Sci. 74 (3): 788-95, 1991.
161. PYNE, G. T. Reviews of the Progress of Dairy Science. Some Aspects of the Physical Chemistry of the Salts of Milk. J. Dairy Res. 29: 101-30, 1962.

162. RENZ-SCHAUEN, A. & RENNER, E. Fortification of Non Dairy Foods with Dairy Ingredients. Food Technology 41 (10): 122-27, 1987.
163. RICHERT, S. H., MORR, C. V.; COONEY, C. M. Effect of Heat and Other Factors upon Foaming Properties of Whey Protein Concentrates. New Zeal. J. Dairy Sci. Food Agric. 11: 257-77, 1974.
164. ROBINCHAUX, W. & ROBERT, F. E. Ultrafiltration Plant Recovers 35% Protein Concentrate from Whey. Food Processing 43 (1): 102-3, 1982.
165. RYDER, D. N. Economic Considerations of Whey Processing. J. Soc. Dairy Technol. 33 (2): 73-7, 1980
166. SANCHEZ, H. D., DE LA TORRE, M. A., OSELLA, C. A., MANUELLO, J. C., MAFFIA, L. M., KUCK, A. M., GALLINO, R., RENNER, E.; DRATHEN, M. Utilization of Whey Protein Concentrates for the Manufacture of Crackers. Milchwissenschaft 44 (10): 612-6, 1989.
167. SCHELHAAS, H. Dairying in the Nineties. Bull. IDF 243: 36-53, 1991.
168. SCHMIDT, D. G., BOTH, P., VISSER, S., SLANGEN, K. J.; VAN ROOIJEN, P. J. Studies on the Precipitation of Calcium Phosphate. II. Experiments in the pH Range 7.3 to 5.8 at 25 and 50°C in the Presence of Additives. Neth. Milk Dairy J. 41: 121-36, 1987.
169. SCHMIDT, D. G. & BOTH, P. Studies on the Precipitation of Calcium Phosphate. I. Experiments in the pH Range 5.3 to 6.8 at 25°C and 50°C in the Absence of Additives. Neth. Milk Dairy J. 41: 105-20, 1987.

170. SCHMIDT, R., PACKARD, V. S.; MORRIS, H. A. . Effect of Processing on Whey Protein Functionality. J. Dairy Sci. 67: 2723-33, 1984.
171. SHAHANI, K. M. Humanized Milks. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 14 (2): 212, 1979.
172. SHET, H., JELEN, P.; SHAH, N. Lactose Hidrolysis in Ultrafiltration-Treated Cottage Cheese Whey With Various Whey Protein Concentrations. J. Food Sci. 53 (3): 746-8, 1988.
173. SMITH, K. E. & BRADLEY, JR., R. L. Ineffective Cleaning of Polysulphone Ultrafiltration Membrane Systems and Corrosion by Bisulfite Used as a Sanitizer. J. Dairy Sci. 69: 1232-40, 1986.
174. SRILAORKUL, S., OZIMEK, L., WOLFE, F.; DZIUBA, J. The Effect of Ultrafiltration on Physicochemical Properties of Retentate. Can. Inst. Food Sci. Technol. 22 (1): 56-62, 1989.
175. ST-GELAIS, D., HACHE, S. & GROS-LOUIS, M. Combined Effects of Temperature, Acidification and Diafiltration of Skim Milk Retentate and Permeate. J. Dairy Sci. 75: 1167-72, 1992.
176. SUTHERLAND, J. & FREE, M. J. A Method for Monitoring Leakage Through Membranes During Ultrafiltration of Milk. Austr. J. Dairy Technol. 46 (1): 40-2, 1991.
177. TADDEI, C., DAUFIN, G., AIMAR, P.; SANCHEZ, V. Role of Some Whey Components on Mass Transfer in Ultrafiltration. Biotechnology and Bioengineering 34: 171-9, 1989.
178. TAKAHASHI, S., PIERROTTI, J. A., VALLE, J. L. E., OKADA, M.; FIGUEIREDO, I. B. Ultrafiltração do Soro de Queijo em Membranas "Hollow Fiber". Col. ITAL 10: 169-86, 1979.

179. TARNAWSKI, V. R. & JELEN, P. Estimation of Compaction and Fouling Effects During Membrane Processing of Cottage Cheese Whey. J. Food Eng. 5: 75-90, 1986.
180. THIJSSEN, H. A. C. & VAN OYEN, N. S. M. Analysis and Economic Evaluation of Concentration Alternatives for Liquid Foods - Quality Aspects and Costs of Concentration. J. Food Process Engineering 1: 215-40, 1977.
181. TONG, P. S., BARBANO, D. M.; RUDAN, M. A. Characterization of Proteinaceous Membrane Foulants and Flux Decline During the Early Stages of Whole Milk Ultrafiltration. J. Dairy Sci. 71: 604-12, 1988.
182. TONG, P. S., BARBANO, D. M.; JORDAN, W. K. Characterization of Proteinaceous Membrane Foulants from Whey Ultrafiltration. J. Dairy Sci. 72: 1435-42, 1989.
183. TRATNIK, L. & KRSEV, L. Production of Fermented Beverages from Milk with Demineralized Whey. Milchwissenschaft 43 (11): 695-8, 1988.
184. TZENG, W.C. & ZALL, R. R. Combining Polymers with Chemical, Thermal and Turbulent Conditions to Clean an Ultrafiltration Membrane Fouled with Milk. Process Biochemistry International 65 (3): 71-8, 1990.
185. VIOTTO, W. H. & ROIG, S. M. Estudio de la Ultrafiltración de Suero Dulce de Queso Minas Frescal. Efecto del Pré-Tratamiento; III WORLD CONGRESS OF FOOD TECHNOLOGY. Barcelona, Espanha, 20-23 fev. 1991.
186. VOUTSINAS, L. P., CHEUNG, E.; NAKAI, S. Relationship of Hydrophobicity to Emulsifying Properties of Heat Denatured Proteins. J. Food Sci. 48: 26-32, 1983.

187. WALSTRA, P. & JENNESS, R. Química y Física Lactológica. Zaragoza, Espanha, Ed. Acribia, 1987. 423p.
188. WEBB, B. H. & WHITTIER, E. O. Byproducts of Milk. Westport, Connecticut, AVI Publishing Company, 1970. 428p.
189. WHEY RESEARCH WORKSHOP DISCUSSION. Ultrafiltration and Reverse Osmosis. New Zealand J. Dairy Sci. Technol. 14 (2): 96-102, 1979.
190. WHITNEY, R. MC L. Proteins of Milk. In: WONG, N. P., ed. Fundamentals of Dairy Chemistry. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1988. cap. 3, p. 81-169.
191. WILLIAMS, T. V., VERSTEEG, K.; HOULIHAN, A. V. The Effect of Pasteurization of Cheese Milk and Whey on the Major Lipid Components of Whey Protein Concentrates. Austr. J. Dairy Technol. 46 (1): 36-42, 1991.
192. WONG, N. P., La CROIX, D. E.; MC DONOUGH, F. E. Minerals in Whey and Whey Fractions. J. Dairy Sci. 61: 1700-3, 1978.
193. YAN, S. H., HILL, C. G., JR.; AMUNDSON, C. H. Ultrafiltration of Whole Milk. J. Dairy Sci. 62: 23-40, 1979.
194. ZADOW, J. G. & HARDHAM, J. F. Studies on the Use of Whey Protein Concentrates in Bread. Austr. J. Dairy Technol. 36 (2): 60-63, 1981.
195. ZADOW, J. G. Utilisation of Milk Components: Whey in Modern Dairy Technology. In: ROBINSON, R. K., ed. Advances in Milk Processing. Vol. 1. Londres e New York, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. Cap. 6, p. 273-316.
196. ZADOW, J. G. Lactose: properties and uses. J. Dairy Sci. 67 (11): 2654-79, 1984.

197. ZALL, R. R. Trends in Whey Fractionation and Utilization. A Global Perspective. J. Dairy Sci. 67: 2621-9, 1984.
198. ZEMAN, L. J. Adsorption Effects in Rejection of Macromolecules by Ultrafiltration Membranes. J. Membrane Sci. 15: 213-30, 1983.

ANEXO 1 - COMPOSIÇÃO, PH E ACIDEZ DE SORO DOCE DE QUEIJO MINAS FRESCAL DURANTE A ULTRAFILTRAÇÃO.

Tabela 1. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo integral, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 5,6 durante o processo de ultrafiltração (P7 - T1).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD. %	NNP %	PROT.BRUTA %
SORO PRÉ-TRATADO	5,61	16,0	6,56	0,25	0,032	0,87
RETENTADO Fc=1,99	5,67	18,0	7,62	0,5	0,034	1,53
RETENTADO Fc=4,93	5,65	25,0	10,41	1,4	0,046	3,26
RETENTADO Fc=8,60	5,65	33,0	14,24	2,6	0,061	5,53
RETENTADO Fc=10,49	5,66	37,0	15,64	3,1	0,089	6,48

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,66	0,48	4,96	32,4	34,4
RETENTADO Fc=1,99	1,31	0,52	5,07	38,2	34,8
RETENTADO Fc=4,93	2,97	0,54	5,21	39,1	42,2
RETENTADO Fc=8,60	5,14	0,58	5,53	36,3	47,9
RETENTADO Fc=10,49	5,91	0,64	5,42	31,5	49,1

Tabela 2. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo integral, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5 durante o processo de ultrafiltração (P9 - T2).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %	PROTEÍNA %
SORO PRÉ-TRATADO	6,56	12,5	6,94	0,40	0,040	0,96	0,70
RETENTADO Fc=2,00	6,50	13,0	8,20	1,00	0,040	1,65	1,39
RETENTADO Fc=5,22	6,52	18,0	11,76	2,40	0,053	3,63	3,29
RETENTADO Fc=11,73	6,51	27,0	18,45	5,20	0,078	7,25	6,75
RETENTADO Fc=16,44	6,51	31,0	21,03	6,30	0,085	8,94	8,40

DESCRIÇÃO	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,50	5,08	49,6	39,8
RETENTADO Fc=2,00	0,51	5,04	49,8	44,1
RETENTADO Fc=5,22	0,67	5,11	53,3	61,2
RETENTADO Fc=11,73	0,81	5,19		
RETENTADO Fc=16,44	0,82	4,97	61,8	101,9

Tabela 3. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 5,6, durante o processo de ultrafiltração (P11 - T3).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	5,64	16,0	6,44	0,10	0,037	0,78
RETENTADO Fc=2,04	5,63	19,0	7,15	0,20	0,039	1,36
RETENTADO Fc=4,91	5,62	26,0	9,40	0,50	0,053	3,00
RETENTADO Fc=12,31	5,63	41,0	15,2	1,60	0,084	7,24
RETENTADO Fc=18,64	5,62	64,0	22,59	2,80	0,109	11,04

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,55	0,55	5,01	33,0	38,6
RETENTADO Fc=2,04	1,11	0,58	5,01	35,7	39,3
RETENTADO Fc=4,91	2,66	0,60	5,30	39,1	40,6
RETENTADO Fc=12,31	6,71	0,68	5,68	34,1	57,7
RETENTADO Fc=18,64	10,34	0,71	8,05	38,7	65,7

Tabela 4. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5 durante o processo de ultrafiltração (P10 - T4).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ °D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	6,48	10,5	6,46	0,10	0,037	0,87
RETENTADO Fc=2,06	6,51	13,0	7,33	0,20	0,044	1,57
RETENTADO Fc=5,51	6,55	19,5	10,36	0,50	0,057	3,79
RETENTADO Fc=13,01	6,54	29,0	16,56	1,30	0,079	8,50

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,64	0,55	4,94	41,5	36,8
RETENTADO Fc=2,06	1,29	0,55	5,01	35,0	41,9
RETENTADO Fc=5,51	3,43	0,64	5,43	38,4	79,8
RETENTADO Fc=13,01	7,99	0,88	5,93	47,2	90,0

Tabela 5. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5, durante o processo de ultrafiltração (P1 - T4).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ °D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	6,32	13,5	6,40	0,10	0,038	0,87
RETENTADO Fc=1,63	6,50	11,5	6,46	0,10	0,038	1,17
RETENTADO Fc=2,14	6,50	12,8	6,94	0,10	0,042	1,49
RETENTADO Fc=3,11	6,52	14,3	7,75	0,30	0,048	2,06
RETENTADO Fc=5,77	6,51	17,5	10,02	0,70	0,057	3,62
RETENTADO Fc=13,31	6,52	23,5	13,73	1,30	0,112	7,01

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,63	0,50	4,93		
RETENTADO Fc=1,63	0,93	0,50	4,69		
RETENTADO Fc=2,14	1,23	0,54	4,81		
RETENTADO Fc=3,11	1,75	0,58	4,81		
RETENTADO Fc=5,77	3,25	0,59	5,16		
RETENTADO Fc=13,31	6,29	0,69	4,73		

Tabela 6. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo integral, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 5,6, durante o processo de ultrafiltração (P6 - T5).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	5,65	15,0	6,65	0,30	0,029	0,74
RETENTADO Fc=1,91	5,73	17,0	7,42	0,70	0,035	1,30
RETENTADO Fc=4,28	5,63	23,0	9,97	1,50	0,046	2,69
RETENTADO Fc=7,02	5,70	27,0	12,03	2,30	0,055	3,88
RETENTADO Fc=9,55	5,69	32,0	13,88	3,20	0,063	5,13

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,56	0,47	5,14	37,3	36,2
RETENTADO Fc=1,91	1,07	0,46	4,96	37,5	38,3
RETENTADO Fc=4,28	2,39	0,50	5,28	39,4	40,4
RETENTADO Fc=7,02	3,53	0,52	5,33	42,0	53,0
RETENTADO Fc=9,55	4,72	0,54	5,01	42,6	43,3

Tabela 7. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo integral, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 6,5, durante o processo de ultrafiltração (P8 - T6).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT. BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	6,53	10,5	6,72	0,40	0,044	0,90
RETENTADO Fc=1,99	6,52	11,0	7,71	0,80	0,040	1,48
RETENTADO Fc=3,32	6,53	13,0	9,24	1,60	0,048	2,22
RETENTADO Fc=10,56	6,54	27,0	14,64	3,40	0,074	5,32
RETENTADO Fc=18,48	6,55	29,0	22,24	7,30	0,083	9,00

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,62	0,46	5,01	33,8	39,5
RETENTADO Fc=1,99	1,22	0,48	4,95	39,9	42,0
RETENTADO Fc=3,32	1,92	0,5	4,92	36,9	46,2
RETENTADO Fc=10,56	4,85	0,61	5,31	44,9	
RETENTADO Fc=18,48	8,46	0,68	5,26	105,8	82,6

Tabela 8. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo clarificado, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 5,6, durante o processo de ultrafiltração (P13 - T7).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT. BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	5,61		6,76	0,10	0,032	0,73
RETENTADO Fc=2,06	5,62	20,0	7,56	0,20	0,036	1,32
RETENTADO Fc=6,27	5,62	29,0	10,97	1,30	0,053	3,24
RETENTADO Fc=32,07	5,6	41,0	26,42	5,90	0,127	13,32

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,52	0,53	5,40	58,2	46,2
RETENTADO Fc=2,06	1,04	0,60	5,44	48,2	41,0
RETENTADO Fc=6,27	2,90	0,62	5,81	63,1	47,0
RETENTADO Fc=32,07	12,51	0,70	6,50	99,8	71,4

Tabela 9. Mudança da composição, pH e acidez do soro doce de queijo clarificado, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 6,5, durante o processo de ultrafiltração (P12 - T8).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	6,49	11,0	6,44	0,05	0,039	0,77
RETENTADO Fc=2,01	6,52	12,5	7,00	0,08	0,038	1,27
RETENTADO Fc=4,88	6,54	16,0	8,75	0,15	0,046	2,69
RETENTADO Fc=9,52	6,55	21,0	11,18	0,25	0,058	4,66
RETENTADO Fc=17,84	6,54	29,0	14,75	0,50	0,070	7,75

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA %	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,52	0,53	5,09	44,6	38,95
RETENTADO Fc=2,01	1,02	0,58	5,07	36,8	42,0
RETENTADO Fc=4,88	2,39	0,63	5,28	48,4	42,5
RETENTADO Fc=9,52	4,29	0,73	5,54	61,0	63,5
RETENTADO Fc=17,84	7,31	0,82	5,68	63,2	85,0

Tabela 10. Mudança da Composição, pH e Acidez do Soro Doce de Queijo Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 6,5, durante o Processo de Ultrafiltração (P4 - T8).

DESCRIÇÃO	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	NNP %	PROT.BRUT %
SORO PRÉ-TRATADO	6,42	10,5	6,79	0,10	0,039	0,94
RETENTADO Fc=1,97	6,48	10,5	6,86	0,30	0,042	1,23
RETENTADO Fc=4,48	6,48	15,0	9,19	0,75	0,054	2,73
RETENTADO Fc=7,87	6,48	21,0	12,20	0,90	0,072	4,66
RETENTADO Fc=15,06	6,53	29,0	18,23	3,60	0,095	8,41

DESCRIÇÃO	PROTEÍNA	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
	%	%	%	mg/100g	mg/100g
SORO PRÉ-TRATADO	0,69	0,58	5,17	39,9	50,8
RETENTADO Fc=1,97	0,96	0,53	4,80	44,6	43,0
RETENTADO Fc=4,48	2,39	0,57	5,12	48,3	60,1
RETENTADO Fc=7,87	4,20	0,64	6,00	59,6	57,7
RETENTADO Fc=15,06	7,80	0,64	5,58	57,6	100,0

ANEXO 2. FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES DO SORO DOCE DE QUEIJO DURANTE O PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO

Tabela 1. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Integral, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P7 - T1).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	GORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
1,99	1,16	2,00	1,76	1,98	1,09	1,08
4,93	1,59	5,60	3,75	4,50	1,44	1,13
8,60	2,17	10,40	6,36	7,79	1,94	1,21
10,49	2,38	12,40	7,45	8,95	2,83	1,33
21,81	4,09		14,98	18,64	3,59	1,42

Fc COMPONENTES			
Fc	LACTOSE	Ca	P
1,99	1,02	1,18	1,01
4,93	1,05	1,21	1,23
8,6	1,12	1,12	1,39
10,49	1,09	0,97	1,43
21,81			

Tabela 2. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Integral, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P9 - T2).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	GORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
2,00	1,18	2,50	1,72	1,99	1,01	1,02
5,22	1,70	5,88	3,78	4,70	1,34	1,34
11,73	2,66	13,00	7,55	9,64	1,95	1,62
16,44	3,03	15,75	9,31	12,00	2,13	1,64

	Fc COMPONENTES		
Fc	LACTOSE	Ca	P
2,00	0,99	1,00	1,11
5,22	1,01	1,08	1,54
11,73	1,02		
16,44	0,98	1,25	2,56

Tabela 3. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P11 - T3).

	FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES					
Fc	ST	GORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
2,04	1,11	2,00	1,74	2,02	1,07	1,05
4,91	1,46	5,00	3,85	4,84	1,46	1,09
12,31	2,36	16,00	9,28	12,2	2,30	1,24
18,64	3,51	28,00	14,15	18,8	3,01	1,29

	Fc COMPONENTES		
Fc	LACTOSE	Ca	P
2,04	1,00	1,08	1,02
4,91	1,06	1,18	1,05
12,31	1,01	1,03	1,50
18,64	1,61	1,17	1,70

Tabela 4. Fator de Composição dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P10 - T4)

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	CORDURA	PROT. TOT.	PROT. REAL	NNP	CINZAS
2,06	1,13	2,00	1,80	2,02	1,17	1,00
5,51	1,60	5,00	4,36	5,36	1,53	1,16
13,01	2,56	12,5	9,77	12,48	2,12	1,60

Fc COMPONENTES			
Fc	LACTOSE	Ca	P
2,06	1,01	0,84	1,14
5,51	1,10	0,93	2,17
13,01	1,20	1,13	2,45

Tabela 5. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P1 - T4)

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES							
Fc	ST	CORDURA	PROT. TOT.	PROT. REAL	NNP	CINZAS	LACTOSE
1,63	1,01	1,00	1,35	1,48	1,00	1,00	0,95
2,14	1,08	1,00	1,71	1,95	1,11	1,08	0,98
3,11	1,21	3,00	2,37	2,78	1,28	1,16	0,98
5,77	1,57	6,50	4,16	5,16	1,52	1,18	1,05
13,31	2,14	13,00	8,06	9,98	2,99	1,38	0,96

Tabela 6. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Integral, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P6 - T5).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	CORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
1,91	1,12	2,33	1,76	1,91	1,21	0,98
4,28	1,50	5,00	3,64	4,27	1,62	1,06
7,02	1,81	7,67	5,24	6,30	1,91	1,11
9,55	2,09	10,67	6,93	8,43	2,20	1,15
12,13	2,42	13,67	8,32	10,15	2,51	1,19

Fc DOS COMPONENTES			
	LACTOSE	Ca	P
1,91	0,97	1,01	1,06
4,28	1,03	1,06	1,12
7,02	1,04	1,13	1,46
9,55	0,98	1,14	1,20
12,13	1,03	1,31	1,43

Tabela 7. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Integral, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P8 - T6).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	CORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
1,99	1,15	2,29	1,64	1,97	0,91	1,04
3,32	1,38	4,57	2,47	3,10	1,08	1,09
10,56	2,18	9,71	5,91	7,82	1,67	1,33
18,48	3,31	20,86	10,00	13,64	1,86	1,48

Fc DOS COMPONENTES			
Fc	LACTOSE	Ca	P
1,99	0,99	1,18	1,06
3,32	0,98	1,09	1,17
10,56	1,06	1,33	1,21
18,48	1,05	3,13	2,09

Tabela 8. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P13 - T7).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	GORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
2,06	1,12	2,00	1,81	2,00	1,14	1,15
6,27	1,62	13,00	4,44	5,58	1,67	1,17
32,07	3,91	59,00	18,25	24,06	3,98	1,32

Fc DOS COMPONENTES			
Fc	LACTOSE	Ca	P
2,06	1,01	0,83	0,89
6,27	1,08	1,08	1,02
32,07	1,20	1,71	1,55

Tabela 9. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF do Soro Doce Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P12 - T8).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	GORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
2,01	1,09	1,50	1,65	1,96	0,97	1,09
4,88	1,36	3,00	3,49	4,60	1,16	1,19
9,52	1,74	5,00	6,05	8,25	1,48	1,38
17,84	2,29	10,00	10,07	14,06	1,76	1,55

Fc DOS COMPONENTES			
Fc	LACTOSE	Ca	P
2,01	1,00	0,83	1,08
4,88	1,04	1,09	1,09
9,52	1,09	1,37	1,63
17,84	1,12	1,42	2,18

Tabela 10. Fator de Concentração dos Componentes Durante a UF de Soro Doce Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P4 - T8).

FATOR DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPONENTES						
Fc	ST	GORDURA	PROT. BRUT.	PROT.	NNP	CINZAS
1,97	1,01	3,00	1,31	1,39	1,06	0,91
4,48	1,35	7,50	2,90	3,46	1,36	0,98
7,87	1,80	9,00	4,96	6,09	1,84	1,10
15,06	2,69	36,00	8,95	11,3	2,42	1,10

Fc DOS COMPONENTES			
Fc	LACTOSE	Ca	P
1,97	0,93	1,12	0,85
4,48	1,02	1,21	1,18
7,87	1,18	1,49	1,14
15,06	1,14	1,44	1,97

ANEXO 3. DADOS RELATIVOS AO FLUXO DE PERMEADO DURANTE A ULTRAFILTRAÇÃO DE SORO DOCE DE QUEIJO MINAS FRESCAL EM MEMBRANA DE FIBRAS PARALELAS, PESO MOLECULAR DE CORTE DE 10.000 DALTONS, ÁREA DE 1,4 M².

Tabela 1. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce integral, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 5,6 (P7- T1). Utilização de 74,454 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com 223,29 kg/hm² de fluxo inicial com água pura e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T ° C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERMEADO KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
5,85	50	5,032	36,86	0,17	1,07	
12,76	50	10,052	33,76	0,15	1,16	
19,97	50	14,934	32,05	0,14	1,25	
28,33	50	20,476	30,98	0,14	1,38	
35,75	50	25,324	30,36	0,14	1,52	
44,37	50	30,872	29,82	0,13	1,71	
54,03	50	37,100	29,43	0,13	1,99	PE4 e RE5
62,47	50	42,358	29,06	0,13	2,34	
70,50	50	47,318	28,76	0,13	2,77	
79,50	50	52,816	28,47	0,13	3,49	
87,72	50	57,788	28,23	0,13	4,55	
89,90	50	59,044	28,15	0,13	4,93	PE6 e RE7
99,30	49,5	64,282	27,74	0,12	7,78	
100,95	50	65,198	27,68	0,12	8,6	PE8 e PE 9
103,45	50	66,558	27,57	0,12	10,49	PE10 e RE11
110,68	50	70,04	27,12	0,12	21,81	

Tabela 2. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce integral, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P9 - T2). Utilização de 73,292 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 290,57 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERMEADO KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
3,22	50	5,348	71,18	0,24	1,08	
6,75	50	10,532	66,87	0,23	1,17	
10,42	50	15,584	64,10	0,22	1,27	
14,25	51	20,778	62,49	0,22	1,40	
18,08	50	25,796	61,15	0,21	1,54	
22,22	50	31,022	59,83	0,21	1,73	
26,80	50	36,730	58,74	0,20	2,00	RE3 e PE4
30,83	51	41,782	58,08	0,20	2,35	
35,27	50	47,188	57,34	0,20	2,84	
39,33	51	52,226	56,91	0,20	3,53	
45,50	51	58,954	55,53	0,19	5,22	RE5 e PE6
51,08	50	64,220	53,88	0,19	8,65	
54,20	50	66,442	52,54	0,18	11,37	RE7 e PE8
57,11	50	68,034	51,05	0,18	16,44	RE9 e PE10

Tabela 3. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 5.6 (P11 - T3). Utilização de 70,212 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 253,71 kg/h.m2. e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
4,87	48	4,966	43,70	0,17	1,08	
11,14	49	10,19	39,20	0,15	1,17	
18,19	50	15,692	36,97	0,15	1,29	
25,24	50	20,916	35,52	0,14	1,42	
33,40	50	26,732	34,30	0,14	1,61	
40,66	50	31,736	33,45	0,13	1,82	
46,60	50	35,822	32,94	0,13	2,04	PE5 e RE6
53,97	50	40,771	32,38	0,13	2,41	
60,88	50	45,369	31,94	0,13	2,86	
67,45	50	49,637	31,54	0,12	3,4	
76,88	51	55,605	31,00	0,12	4,91	PE7 e RE8
85,62	51	60,813	30,44	0,12	7,98	
90,45	51	63,369	30,03	0,12	12,31	PE9 e RE10
95,63	51	65,545	29,37	0,12	18,64	PE11 e

Tabela 4. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P10 - T4). utilização de 68,732 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 257,14 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
3,07	52	5,510	76,92	0,30	1,09	
6,11	52	10,172	71,35	0,28	1,17	
9,53	52	15,144	68,10	0,26	1,28	
13,24	51	20,160	65,26	0,25	1,42	
17,22	52	25,408	63,24	0,25	1,59	
20,79	51	29,974	61,79	0,24	1,77	
25,67	52	35,286	58,91	0,23	2,06	PE5 e RE6
28,80	53	39,920	59,40	0,23	2,41	
33,13	51	44,962	58,16	0,23	2,93	
37,62	52	49,740	56,66	0,22	3,68	
42,50	51	54,858	55,32	0,22	5,06	
43,58	51	56,258			5,51	PE7 e RE8

Tabela 4. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P10 - T4). utilização de 68,732 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 257,14 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM. / FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
3,07	52	5,510	76,92	0,30	1,09	
6,11	52	10,172	71,35	0,28	1,17	
9,53	52	15,144	68,10	0,26	1,28	
13,24	51	20,160	65,26	0,25	1,42	
17,22	52	25,408	63,24	0,25	1,59	
20,79	51	29,974	61,79	0,24	1,77	
25,67	52	35,286	58,91	0,23	2,06	PE5 e RE6
28,80	53	39,920	59,40	0,23	2,41	
33,13	51	44,962	58,16	0,23	2,93	
37,62	52	49,740	56,66	0,22	3,68	
42,50	51	54,858	55,32	0,22	5,06	
43,58	51	56,258			5,51	PE7 e RE8

Tabela 5. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 68C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P1 -T4). Utilização de 67,5 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 285,43 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
3,70	50	6,20	71,81	0,25	1,10	
11,98	50	16,10	57,60	0,20	1,31	
21,20	49,5	25,97	52,50	0,18	1,63	PE5 e RE6
31,30	50	35,74	48,94	0,17	2,14	PE7 e RE8
40,77	50,5	45,39	47,71	0,17	3,11	PE9 e RE10
51,72	50	55,21	45,75	0,16	5,77	PE11 E RE12
61,10	50	61,63	43,23	0,15	13,31	PE13

Tabela 6. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce integral, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 5,6 (P6 - T5). Utilização de 75,364 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50°C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 228 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T ° C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
5,72	49	4,768	35,72	0,16	1,07	
12,1	49	9,406	33,32	0,15	1,14	
19,28	50	14,486	32,20	0,14	1,24	
26,43	50,5	19,492	31,61	0,14	1,35	
33,70	50	24,536	31,20	0,14	1,48	
41,13	50	29,546	30,79	0,14	1,65	
50,75	55	35,994	30,40	0,13	1,91	PE4 e RE5
59,05	50	41,402	30,05	0,13	2,24	
67,18	49,5	46,608	29,73	0,13	2,65	
76,33	55	52,410	29,43	0,13	3,33	
84,45	51	57,460	29,16	0,13	4,28	PE6 e RE7
95,43	51	64,028	28,75	0,13	7,02	PE8 e RE9
100,73	52	66,670	28,37	0,12	9,55	PE10 e RE11
103,70	52	68,152	28,17	0,12	12,13	RE13

Tabela 7. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce integral, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P8 -T6). Utilização de 70,546 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50°C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 302,57 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
2,35	51	4,936	90,02	0,3	1,08	
4,93	51	10,048	87,35	0,29	1,17	
7,55	51	15,074	85,57	0,28	1,27	
10,25	51	20,140	84,21	0,28	1,4	
13,01	51	25,226	83,10	0,27	1,56	
15,78	51	30,180	81,97	0,27	1,75	
18,58	51	35,156	81,09	0,27	1,99	PE4 e RE5
21,33	51	40,010	80,39	0,27	2,33	
24,27	51	44,980	79,43	0,26	2,79	
26,77	51	49,000	78,45	0,26	3,32	PE6 e RE7
29,9	51	53,922	77,29	0,26	4,4	
33,52	51	59,038	75,48	0,25	6,47	
37,43	51	63,264	72,44	0,24	10,56	PE8 e RE9
40,82	51	65,928	69,22	0,23	18,48	PE10 e RE11

Tabela 8. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 5,6 (P13 -T7). Utilização de 68,88 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 231,43 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
6,41	50	5,002	33,44	0,14	1,08	
14,31	49	10,218	30,60	0,13	1,17	
21,86	51	15,176	29,75	0,13	1,28	
29,10	51	20,250	29,82	0,13	1,42	
37,30	50	25,288	29,06	0,13	1,58	
45,63	50	30,554	28,70	0,12	1,80	
53,82	50	35,464	28,24	0,12	2,06	PE6 e RE7
61,97	50	40,434	27,96	0,12	2,45	
71,87	51	46,380	27,66	0,12	3,10	
81,13	50	51,724	27,32	0,12	4,09	
87,58	50	56,736	27,76	0,12	5,82	
89,08	51	57,586	27,71	0,12	6,27	PE8 e RE9
95,98	50	61,200	27,33	0,12	9,73	
108,57	50	66,132	26,11	0,11	32,07	PE10 e RE11

Tabela 9. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P12 - T8). Utilização de 75,546 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 261,43 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
1,50	49	5,334	152,40	0,58	1,08	
4,52	50	10,558	100,11	0,38	1,16	
7,81	50	15,840	86,92	0,33	1,27	
11,12	50	21,000	80,94	0,31	1,38	
14,57	50	26,224	77,14	0,30	1,53	
18,05	50	31,360	74,46	0,28	1,71	
22,57	50	37,884	71,94	0,28	2,01	PE6 e RE7
26,10	50	42,838	70,34	0,27	2,33	
29,80	50	47,954	68,97	0,26	2,77	
33,88	50	53,340	67,47	0,26	3,45	
39,00	50	59,774	65,69	0,25	4,88	PE8 e RE9
42,30	50	63,494	64,33	0,25	6,60	
45,51	50	67,010	63,10	0,24	9,52	PE10 e RE11
49,99	50	70,512	60,45	0,23	17,84	PE12 e RE13

Tabela 10. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 76C/1 min e pH ajustado a 6,5 (P4 - T8). Utilização de 75,12 kg de soro doce tratado. UF realizada a 50C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 300,00 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
1,58	53	3,736	198,63	0,66	1,05	
3,42	53	7,624	95,54	0,32	1,11	
5,68	54	12,148	91,66	0,31	1,19	
7,70	54,5	16,070	89,44	0,30	1,27	
10,17	54,5	20,716	87,30	0,29	1,38	
12,27	54,5	24,660	86,13	0,29	1,49	
14,67	54,5	28,912	84,46	0,28	1,63	
16,98	54,5	33,026	83,36	0,28	1,78	
19,32	54,5	37,042	82,17	0,27	1,97	RE5 e PE6
21,83	54,5	41,226	80,94	0,27	2,24	
24,40	54,5	45,464	79,85	0,27	2,56	
26,92	54,5	49,456	78,73	0,26	2,96	
29,75	53,5	53,782	77,48	0,26	3,57	
32,60	54	58,058	76,33	0,25	4,48	RE7 e PE8
35,56	54	62,208	74,97	0,25	6,10	
39,12	54	64,980	71,19	0,24	7,87	RE9 e PE10
44,92	54	68,523	65,38	0,22	12,96	
47,81	54	69,335	62,15	0,21	15,06	RE11 e PE12

Tabela 11. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 76C/1min e pH ajustado a 5,6 (P3 - T1). Utilização de 71,75 kg de soro doce tratado. UF realizada a 55C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 219,86 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T ° C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
3,70	55	5,110	59,19	0,27	1,08	
8,28	55	10,222	52,91	0,24	1,17	
12,83	55	15,278	51,03	0,23	1,27	
17,67	56	20,310	49,26	0,22	1,39	
22,52	56	25,306	48,16	0,22	1,54	
27,53	56,5	30,238	47,07	0,21	1,73	
32,65	57	35,344	46,39	0,21	1,97	RE8 e PE9
37,73	56,5	40,324	45,80	0,21	2,31	
42,87	56	45,300	45,29	0,21	2,74	
48,12	57	50,194	44,70	0,20	3,37	RE10 e PE11
53,87	56	55,278	43,98	0,20	4,52	
58,17	55	58,812	43,33	0,20	5,82	RE12
61,60	55,5	61,548	42,82	0,19	7,63	RE13 e PE14
68,03	55,5	66,412	41,84	0,19	16,54	
70,67	56	68,122	41,31	0,19	27,3	

Tabela 12. Dados relativos ao fluxo de permeado durante UF de soro doce clarificado, tratado a 76C/1min e pH ajustado a 5,6 (P5 - T10). Utilização de 69,67 kg de soro doce tratado. UF realizada a 55C, em unidade de UF com fluxo inicial de água pura de 247,54 kg/h.m2 e volume morto de 0,976 litros de permeado.

TEMPO MIN	T o C	PERM. TOT. KG	FLUXO PERM. KG/H.M2	FLUXO PERM./ FLUXO ÁGUA	Fc	AMOSTRAG.
2,92	55	5,092	74,73	0,30	1,08	
6,32	55	10,632	72,10	0,29	1,18	
9,63	55	15,788	70,26	0,28	1,29	
13,49	54	21,502	68,31	0,28	1,45	
16,99	54	26,638	67,19	0,27	1,62	
20,61	54	31,998	66,54	0,27	1,85	
24,11	54	36,718	65,27	0,26	2,11	RE5 e PE6
27,64	54	41,642	64,57	0,26	2,51	
31,32	54	46,754	63,98	0,26	3,08	
35,20	54	51,918	63,21	0,26	3,99	
39,22	55	57,070	62,36	0,25	5,66	RE7 e PE8
43,20	53	61,548	61,06	0,25	9,26	
45,35	54	63,698	60,20	0,24	12,97	RE9 e PE10
47,00	54	65,222	59,47	0,24	19,1	RE12

Anexo 4 - Cálculo dos Efeitos e das Interações dos Tratamentos do Soro.

Um planejamento fatorial 2^3 permite relativamente poucas corridas por fator estudado e apesar de ser incapaz de explorar completamente uma grande região no espaço do fator, ele pode indicar tendências principais e assim determinar uma direção promissora para experimentos posteriores. A interpretação das observações produzidas pelo delineamento pode ser feita, usando-se bom senso e aritmética elementar.

2^3 significa que há 3 variáveis e 2 níveis para cada variável estudada.

Foi usado um planejamento fatorial completo, 2^3 , no qual 2 variáveis, tratamento térmico e ajuste de pH, são quantitativas e uma única variável é qualitativa - clarificação. As respostas foram fluxo de permeado/fluxo de água pura, retenção do componente do soro e rendimento de proteína real.

A Tabela 1 mostra o delineamento fatorial 2^3 com as variáveis originais e a Tabela 2, o delineamento com as variáveis codificadas onde o sinal menos (-) representa o nível mais baixo e o sinal (+), o nível mais alto usado para a variável.

Tabela 1. Dados do Delineamento 2³ com Variáveis Originais

Tratamento	Ordem da Corrida	Variáveis Originais			Resposta
		pH	clarificação	tratamento térmico	
T1	P7	5,6	não	68°C/1min	R1
T2	P9	6,5	não	68°C/1min	R2
T3	P11	5,6	sim	68°C/1min	R3
T4	P10 (P1)	6,5	sim	68°C/1min	R4
T5	P6	5,6	não	76°C/1min	R5
T6	P8	6,5	não	76°C/1min	R6
T7	P13	5,6	sim	76°C/1min	R7
T8	P12 (P4)	6,5	sim	76°C/1 min	R8

Tabela 2. Dados do Delineamento 2³ com Variáveis Codificadas

Tratamento	Variáveis Codificadas			Fluxo Permeado/ Fluxo Água Pura a Fc=2
	pH	clarificação	tratamento térmico	
T1	-	-	-	0,13
T2	+	-	-	0,20
T3	-	+	-	0,13
T4	+	+	-	0,20
T5	-	-	+	0,13
T6	-	-	+	0,27
T7	-	+	+	0,12
T8	+	+	+	0,28

Cálculo dos Efeitos Principais

1. Efeito Principal do pH na Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura, a $F_c=2$.

Há 4 medidas do efeito do pH neste delineamento, ou seja, onde a única diferença da resposta (fluxo de permeado/fluxo de água pura) é devido somente ao pH e ao erro experimental.

Condição na qual a comparação
foi feita

Medida Individual do Efeito de	clarificação		tratamento
Mudar o pH de 5,6 para 6,5			térmico
R2 - R1 = 0,20 - 0,13 = 0,07	não		68°C/1min
R4 - R3 = 0,20 - 0,13 = 0,07	sim		68°C/1min
R6 - R5 = 0,27 - 0,13 = 0,14	não		76°C/1min
R8 - R7 = 0,28 - 0,12 = 0,16	sim		76°C/1min
Efeito Principal do pH = $\frac{0,44}{4} = 0,11$			

Portanto, o efeito principal do pH é a média das mudanças na resposta para a variação de pH nas diferentes condições de tratamento térmico e clarificação.

Pelos dados acima, fica claro que o efeito do pH foi muito maior quando se aumentou a intensidade do tratamento térmico de 68°C/1min para 76°C/1min; portanto deve haver interação entre pH e tratamento térmico. O efeito principal do pH de 0,11 significa que, quando se aumentou o pH de 5,6 para 6,5, houve um aumento de 0,11 na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura.

2. Efeito Principal da Clarificação na Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura, a $F_c=2$.

Há 4 medidas do efeito da clarificação neste delineamento, ou seja, onde a única diferença da resposta (fluxo de permeado/fluxo de água pura) é devido somente à clarificação e ao erro experimental.

Medida Individual do Efeito de Usar ou Não a Clarificação	Condição na qual a comparação foi feita	
	pH	tratamento térmico
R3 - R1 = 0,13 - 0,13 = zero	5,6	68°C/1min
R4 - R2 = 0,20 - 0,20 = zero	6,5	68°C/1min
R7 - R5 = 0,12 - 0,13 = -0,01	5,6	76°C/1min
R8 - R6 = 0,28 - 0,27 = 0,01	6,5	76°C/1min
Efeito Principal da Clarificação = $\frac{\text{zero}}{4} = \text{zero}$		

O resultado do efeito principal da clarificação é zero, o que significa que a clarificação não provocou mudança na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura.

3. Efeito Principal do Tratamento Térmico na Relação Fluxo de Permeado/Fluxo de Água Pura, a $F_c=2$.

Medida Individual do Efeito de Mudar o Tratamento Térmico de 68 ° C / 1 m i n p a r a	Condição na qual a comparação foi feita	
	pH	clarificação
R5 - R1 = 0,13 - 0,13 = zero	5,6	não
R6 - R2 = 0,27 - 0,20 = 0,07	6,5	não
R7 - R3 = 0,12 - 0,13 = -0,01	5,6	sim
R8 - R4 = 0,28 - 0,20 = 0,08	6,5	sim
Efeito Principal do Tratamento Térmico = $\frac{0,14}{4} = 0,03$		

Quando se aumentou a intensidade do tratamento térmico de 68°C/1min para 76°C/1min, houve um aumento de 0,03 unidades na relação fluxo de permeado/fluxo de água pura.

Efeitos de Interação

Interações de 2 Fatores

No exemplo, o efeito médio do pH foi 0,11. Entretanto, ficou evidente pelos dados apresentados, que o efeito do pH foi muito maior quando se usou o tratamento térmico de 76°C/1min ao invés do tratamento térmico de 68°C/1min. As variáveis pH e tratamento térmico não se comportaram aditivamente e portanto se diz que "interagem". Uma medida desta interação pode ser dada pela diferença entre o efeito médio do pH com o tratamento térmico de 68°C/1min e o efeito médio do pH com o tratamento térmico de 76°C/1min. Por convenção, $\frac{1}{2}$ da diferença é chamada interação do pH com o tratamento térmico, ou simbolicamente pH x TT.

Tratamento Térmico	Efeito Médio do pH
(+) 76°C/1min	0,15
(-) 68°C/1min	0,07
	Diferença = 0,08

$$\text{Interação pH x TT} = \frac{0,08}{2} = 0,04$$

A interação do pH com o tratamento térmico pode igualmente ser pensada como a metade da diferença no efeito médio do tratamento térmico nos 2 níveis de pH.

pH	Efeito Médio do Tratamento Térmico
(+) 6,5	0,07
(-) 5,6	-0,01
	Diferença = 0,08

$$\text{Interação TT x pH} = \frac{0,08}{2} = 0,04$$

As interações entre pH x clarificação e TT x clarificação foram obtidas da mesma forma:

Clarificação	Efeito Médio do Tratamento Térmico
(+) sim	0,07
(-) não	<u>0,07</u>
	Diferença = zero
Interação TT x clarificação = $\frac{\text{zero}}{2} = \text{zero}$	

A interação do tratamento térmico com a clarificação foi zero, significando não haver interação entre essas 2 variáveis.

Clarificação	Efeito Médio do pH
(+) sim	0,12
(-) não	<u>0,11</u>
	Diferença = 0,01
Interação pH x Clarificação = $\frac{0,01}{2} = 0,01$	

O valor da interação do pH com a clarificação foi praticamente zero, indicando não haver interação entre as 2 variáveis.

Interação de 3 Fatores

Considerando a interação pH x clarificação, há 2 medidas da interação pH x clarificação, disponíveis dos experimentos, uma para cada nível de tratamento térmico.

Interação pH x Clarificação para o tratamento térmico de 76°C/1min:

$$\frac{(R8 - R7)}{2} - \frac{(R6 - R5)}{2} = \frac{(0,28 - 0,12)}{2} - \frac{(0,27 - 0,13)}{2} = 0,01$$

Interação pH x clarificação para o tratamento térmico de 68°C/1min:

$$\frac{(R4 - R3)}{2} - \frac{(R2 - R1)}{2} = \frac{(0,20 - 0,13)}{2} - \frac{(0,20 - 0,13)}{2} = \text{zero}$$

A diferença mede a consistência da interação entre pH e clarificação para os 2 níveis de tratamento térmico. Metade desta diferença é definida como a interação dos 3 fatores, pH, clarificação e tratamento térmico, denominado pH x clarificação x TT.

$$\text{Interação pH x clarificação x TT} = \frac{0,01 - \text{zero}}{2} = 0,01$$

O valor da interação foi paraticamente zero, o que indica não haver interação pH x clarificação x tratamento térmico.

O cálculo dos efeitos principais e dos efeitos de interação podem ser feitos também, de forma ainda mais rápida, pelo algoritmo de Yates, como citado em BOX et alii (1978).

ANEXO 5. RENDIMENTO DOS CONSTITUINTES DO SORO DURANTE A UF DO SORO DOCE DE QUEIJO SUBMETIDO A VÁRIAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO.

Tabela 1. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 5,6 Durante o Processo de UF (P7 - T1).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
1,99	0,58	0,91	1,00	0,55	0,54	0,52	0,59	0,51
4,93	0,32	0,76	0,91	0,29	0,23	0,21	0,25	0,25
8,60	0,25	0,74	0,91	0,23	0,14	0,13	0,13	0,16
10,49	0,23	0,71	0,85	0,27	0,13	0,11	0,09	0,14
21,81	0,19	0,69	0,85	0,17	0,07			

Tabela 2. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5, Durante o Processo de UF (P9 - T2).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
2,00	0,59	0,86	0,99	0,51	0,51	0,50	0,50	0,55
5,22	0,33	0,72	0,90	0,26	0,26	0,19	0,21	0,30
11,73	0,23	0,64	0,82	0,17	0,14	0,09		
16,44	0,18	0,57	0,73	0,13	0,10	0,06	0,08	0,16

Tabela 3. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 5,6, Durante o Processo de UF (P11 - T3).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
2,04	0,54	0,85	0,99	0,52	0,52	0,49	0,53	0,5
4,91	0,3	0,78	0,99	0,30	0,22	0,22	0,24	0,21
12,31	0,19	0,75	0,99	0,19	0,10	0,08	0,08	0,12
18,64	0,19	0,76	1,00	0,16	0,07	0,09	0,06	0,09

Tabela 4. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5, Durante o Processo de UF (P10 - T4).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
2,06	0,55	0,88	0,98	0,57	0,49	0,49	0,41	0,55
5,51	0,29	0,79	0,97	0,28	0,21	0,2	0,17	0,39
13,01	0,20	0,75	0,96	0,16	0,12	0,09	0,09	0,19

Tabela 5. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5, Durante o Processo de UF (P1 - T4).

Fc	ST	PROT. TOT.	PROT. REAL	NNP	CINZAS	LACTOSE
1,63	0,62	0,83	0,91	0,62	0,61	0,58
2,14	0,51	0,80	0,91	0,52	0,51	0,46
3,11	0,39	0,76	0,89	0,41	0,37	0,31
5,77	0,27	0,72	0,89	0,26	0,21	0,18
13,31	0,16	0,61	0,75	0,23	0,10	0,07

Tabela 6. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 5,6, Durante o Processo de UF (P6 - T5).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
1,91	0,58	0,92	1,00	0,63	0,51	0,51	0,53	0,55
4,28	0,35	0,85	1,00	0,38	0,25	0,24	0,25	0,26
7,02	0,26	0,75	0,90	0,27	0,16	0,15	0,16	0,21
9,55	0,22	0,73	0,88	0,23	0,12	0,10	0,12	0,13
12,13	0,20	0,69	0,84	0,21	0,10	0,08	0,11	0,12

Tabela 7. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5, Durante o Processo de UF (P8 - T6).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
1,99	0,58	0,83	0,99	0,46	0,52	0,50	0,59	0,53
3,32	0,41	0,74	0,93	0,32	0,33	0,30	0,33	0,35
10,56	0,21	0,56	0,74	0,16	0,13	0,10	0,13	0,11
18,48	0,18	0,54	0,74	0,10	0,08	0,06	0,17	0,

Tabela 8. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 5,6, Durante o Processo de UF (P13 - T7).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
2,06	0,54	0,88	0,97	0,55	0,55	0,49	0,40	0,43
6,27	0,26	0,71	0,89	0,27	0,19	0,17	0,17	0,16
32,07	0,12	0,57	0,75	0,12	0,04	0,04	0,05	0,05

Tabela 9. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5, Durante o Processo de UF (P12 - T8).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
2,01	0,54	0,82	0,98	0,48	0,54	0,50	0,41	0,54
4,88	0,28	0,72	0,94	0,24	0,24	0,21	0,22	0,22
9,52	0,18	0,64	0,87	0,16	0,15	0,11	0,14	0,17
17,84	0,13	0,56	0,79	0,10	0,09	0,06	0,08	0,12

Tabela 10. Rendimento dos Componentes do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5, Durante o Processo de UF (P4 - T8).

Fc	ST	PROT. BRUTA	PROT.	NNP	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
1,97	0,51	0,66	0,71	0,54	0,46	0,47	0,57	0,43
4,40	0,30	0,65	0,77	0,30	0,22	0,22	0,27	0,26
7,87	0,23	0,62	0,77	0,23	0,14	0,15	0,19	0,14
15,06	0,18	0,59	0,52	0,16	0,07	0,07	0,1	0,13

ANEXO 6. COMPOSIÇÃO DE PERMEADO DURANTE A UF DE SORO DOCE DE QUEIJO SUBMETIDO À VÁRIAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO.

Tabela 1. Composição do Permeado Durante a UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P7-T1).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORDURA %	PROT. BRUT. %	PROT. %	NNP %
1,99	5,64	13,0	5,61	zero	0,24	0,04	0,032
4,93	5,65	13,5	5,68	zero	0,25	0,07	0,027
8,60	5,64	14,0	6,00	zero	0,26	0,08	0,028
10,49	5,65	14,0	6,15	zero	0,28	0,09	0,029

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
1,99	0,48	4,89	34,5	32,0
4,93	0,49	4,94	31,3	35,9
8,60	0,51	5,23	29,1	35,3
10,49	0,51	5,36	24,7	34,0

Tabela 2. Composição do Permeado Durante a UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P9-T2).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORDURA %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
2,00	6,42	10,0	5,44	zero	0,31	0,13	0,027
5,22	6,41	10,0	5,62	zero	0,31	0,12	0,030
11,73	6,41	10,5	5,70	zero	0,27	0,08	0,030
16,44	6,41	11,0	6,29	zero	0,45	0,20	0,039

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
2,00	0,45	4,68	47,3	30,2
5,22	0,46	4,85	50,2	34,0
11,73	0,46	4,97	41,8	34,1
16,44	0,41	5,43	50,8	36,7

Tabela 3. Composição do Permeado Durante a UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P11-T3).

Fc	PH	ACIDEZ	ST	GORDURA	PROT. BRUTA	PROT.	NNP
		o D	%	%	%	%	%
2,04	5,62	14,0	5,42	zero	0,23	0,04	0,031
4,91	5,61	14,0	5,62	zero	0,27	0,07	0,032
12,31	5,62	14,5	6,02	zero	0,34	0,13	0,033
18,64	5,63	15,5	6,21	zero	0,44	0,22	0,034

Fc	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
	%	%	mg/100g	mg/100g
2,04	0,56	4,63	35,0	34,0
4,91	0,57	4,78	36,4	34,6
12,31	0,62	5,06	31,6	39,5
18,64	0,60	5,17	34,9	37,8

Tabela 4. Composição do Permeado Durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P10-T4).

Fc	PH	ACIDEZ	ST	GORDURA	PROT. BRUTA	PROT.	NNP
		o D	%	%	%	%	%
2,06	6,41	10,0	5,59	zero	0,29	0,11	0,029
5,51	6,41	9,5	5,82	zero	0,41	0,21	0,032
13,01	6,42	10,0	5,93	zero	0,37	0,18	0,032

Fc	CINZAS	LACTOSE	Ca	P
	%	%	mg/100g	mg/100g
2,06	0,49	4,81	32,7	32,1
5,51	0,51	4,90	35,8	33,7
13,01	0,53	5,05	25,2	40,0

Tabela 5. Composição do Permeado Durante UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 68C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P1-T4).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	CORDURA %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
1,63	6,35	9,0	5,16	zero	0,28	0,09	0,029
2,14	6,37	9,0	5,24	zero	0,23	0,04	0,030
3,11	6,37	9,0	5,31	zero	0,25	0,05	0,032
5,77	6,34	9,0	5,45	zero	0,28	0,09	0,031
13,31	6,31	9,5	5,64	zero	0,31	0,10	0,033

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
1,63	0,48	4,40		
2,14	0,51	4,50		
3,11	0,54	4,52		
5,77	0,48	4,69		
13,31	0,42	4,91		

Tabela 6. Composição do Permeado Durante UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P6-T5).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	CORDURA %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
1,91	5,71	12,5	5,35	zero	0,27	0,08	0,030
4,28	5,71	12,5	5,59	zero	0,24	0,07	0,027
9,55	5,70	13,0	5,28	zero	0,26	0,07	0,030

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
1,91	0,45	4,63	37,1	36,0
4,28	0,47	4,88	37,2	31,3
9,55	0,48	4,54	37,7	30,0

Tabela 7. Composição do Permeado Durante UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Integral, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P8-T6).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
1,99	6,43	7,5	5,48	zero	0,32	0,09	0,036
3,32	6,43	7,5	5,62	zero	0,36	0,14	0,035
10,56	6,45	8,0	5,73	zero	0,51	0,26	0,039
18,48	6,46	8,5	6,19	zero	0,66	0,40	0,040

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
1,99	0,32	4,84	37,7	29,6
3,32	0,33	4,93	32,8	31,1
10,56	0,35	4,87	28,5	
18,48	0,37	5,16	83,1	30,5

Tabela 8. Composição do Permeado Durante UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 5,6 (P13-T7).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORD %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
2,06	5,6	14,0	5,58	zero	0,23	0,08	0,023
6,27	5,6	15,0	6,09	zero	0,25	0,09	0,026
32,07	5,6	17,0	6,28	zero	0,34	0,15	0,030

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
2,06	0,54	4,81	40,8	36,9
6,27	0,55	5,29	48,7	37,7
32,07	0,61	5,33	54,7	34,6

Tabela 9. Composição do Permeado Durante a UF do Soro Doce de Queijo Minas Frescal. Clarificado, Tratado a 76C/1min e pH Ajustado a 6,5 (P12-T8).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORDURA %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
2,01	6,40	9	5,60	zero	0,23	0,06	0,027
4,88	6,42	9	5,69	zero	0,25	0,08	0,028
9,52	6,43	9,5	5,89	zero	0,30	0,12	0,029
17,84	6,38	9,5	5,79	zero	0,29	0,12	0,027

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
2,01	0,52	4,85	34,9	40,4
4,88	0,54	4,90	35,5	37,3
9,52	0,53	5,06	38,9	36,3
17,84	0,51	4,99	43,6	35,7

Tabela 10. Composição do Permeado Durante UF de Soro Doce de Queijo Minas Frescal, Clarificado, Tratado a 76C/1 min e pH Ajustado a 6,5 (P4-T8).

Fc	PH	ACIDEZ o D	ST %	GORDURA %	PROT. BRUTA %	PROT. %	NNP %
1,97	6,41	8,0	5,71	zero	0,52	0,33	0,031
4,48	6,39	8,0	5,80	zero	0,46	0,26	0,031
7,87	6,39	9,0	5,92	zero	0,47	0,26	0,034
15,06	6,40	10,0	6,21	zero	0,75	0,50	0,039

Fc	CINZAS %	LACTOSE %	Ca mg/100g	P mg/100g
1,97	0,36	4,83	42,7	40,6
4,48	0,36	4,98	42,9	42,6
7,87	0,38	5,07	47,2	34,0
15,06	0,30	5,16	42,6	42,0