

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia de Alimentos**

**"ESTUDO DA DISPERSÃO DE DEPÓSITOS INCRUSTANTES
OBTIDOS EM PASTEURIZADORES DE LEITE POR
DETERGENTES ÁCIDOS E ALCALINOS: INFLUÊNCIA
DO PH, TEMPO E TEMPERATURA DE REAÇÃO"**

Maria Helena Castro Reis Passos

Engenheira de Alimentos

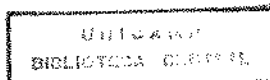
27/92

Caro(a) **Prof. Dr. Arnaldo Yoshiteru Kuaye**

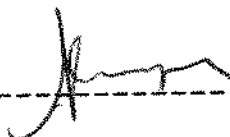
Orientador

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Maria Helena Castro Reis Passos e aprovada pela Comissão Julgadora em 03.08.92.

Campinas, 1992.

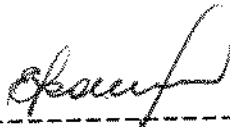


BANCA EXAMINADORA



PROF. DR. ARNALDO YOSHITERU KUAYE
(ORIENTADOR)

PROF. DR. SALVADOR MASSAGUER ROIG
(MEMBRO)



PROF. DR. EDIR NEPOMUCENO DA SILVA
(MEMBRO)



PROF. DR. JAIME AMAYA-FARFÁN
(MEMBRO)

Campinas, de Agosto de 1992.

Aos meus pais,
Ao Carlinhos e aos
meus filhos,

Dedico este trabalho!

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Arnaldo Yoshiteru Kuaye, pela amizade e apoio, e pela orientação dedicada e segura que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho;
- À Dirce, Raquel e D^a. Jacinta, funcionárias do Laboratório de Higiene de Alimentos, pela amizade e colaboração no laboratório;
- À Ana Lourdes, Alice e Ana Maria, funcionárias do Laboratório Geral de Tecnologia, pela disponibilidade e sugestões concedidas no decorrer do trabalho;
- Às professoras da área de Análise de Alimentos do Departamento de Ciência, que permitiram a utilização do laboratório para a realização de análises indispensáveis para a efetivação da parte experimental desta tese;
- À CAPES, pela bolsa de estudos concedida;
- À FAEP pela ajuda financeira na compra de material e reagentes;
- À Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação (ABIA) pelas cópias xerográficas;
- Aos amigos do Laboratório de Higiene de Alimentos, pelo companheirismo, apoio e espírito cooperativo;
- A todos amigos da pós-graduação, pelo incentivo e colaboração. Ao César, pelo texto em inglês. À Márcia, grande amiga, pelo apoio em todos os momentos;
- À todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização desta tese.

ÍNDICE GERAL

	pág.
índice de Tabelas	v
índice de Figuras	vii
Resumo	xiv
Summary	xvi
 1. INTRODUÇÃO	01
 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 O Fenômeno de Deposição	03
2.2 Deposição em Trocadores de Calor a Placas	04
2.2.1 Pasteurização de Leite	04
2.2.2 Esterilização <i>Ultra High Temperature</i> (U.H.T.) de Leite	05
2.2.3 Mecanismos de Deposição	06
2.3 O Processo de Limpeza	08
2.3.1 Agentes de Limpeza	09
2.3.1.1 Agentes Alcalinos	09
2.3.1.2 Agentes Ácidos	11
2.3.1.3 Agentes Tensoativos	12
2.3.1.4 Agentes Sequestrantes/Quelantes	14
2.3.2 Parâmetros que Influem na Eficiência e Velo- cidade do Processo de Limpeza	15
2.3.2.1 Temperatura	15
2.3.2.2 Concentração	16
2.3.2.3 Ação Mecânica	17
2.3.2.4 Tempo	18
2.3.2.5 Tipo de Detergente	19
 3. OBJETIVOS DO ESTUDO	21

	pág.
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 Material	22
4.1.1 Matéria-Prima	22
4.1.2 Descrição do Módulo Reacional	22
4.1.3 Equipamentos e Aparelhos Analíticos	23
4.1.4 Reagentes	26
4.2 Métodos	27
4.2.1 Determinação da Composição Química	27
4.2.2 Metodologia para Obtenção de Depósitos	29
4.2.2.1 Em Laboratório Piloto (Depósito D ₁) ..	29
4.2.2.2 Em Usina Industrial (Depósito D ₂)	32
4.2.3 Estudo da Influência de Parâmetros Físico-Químicos na Dispersão dos Depósitos em Soluções Detergentes	33
4.2.3.1 Descrição das Soluções Detergentes e Parâmetros Estudados	33
4.2.3.2 Descrição da Metodologia Empregada na Dispersão dos Depósitos em Soluções Detergentes	35
4.2.3.3 Métodos Analíticos para Acompanhamento da Reação	41
4.2.3.3.1 Determinação de Proteínas ..	41
4.2.3.3.2 Determinação do índice de Turbidez (Lipídeos)	43
4.2.3.3.3 Determinação de Cálcio	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Estudo da Deposição e da Influência de Parâmetros Físico-Químicos na Dispersão do Depósito D ₁ Obtido em Laboratório Piloto	45
5.1.1 Composição Centesimal do Leite	45
5.1.2 Distribuição e Caracterização do Depósito D ₁ ..	45

5.2.3.1.1	Influência do pH na Solubilização de Proteínas	78
5.2.3.1.2	Influência da Temperatura na Solubilização de Proteínas	79
5.2.3.1.3	Influência do Tempo de Reação na Solubilização de Proteínas	84
5.2.3.1.4	Avaliação da Solubilidade Protéica Utilizando o Método de Lowry	84
5.2.3.2	Fração Lipídica do Depósito D ₂	91
5.2.3.2.1	Influência do pH no índice de Turbidez	91
5.2.3.2.2	Influência da Temperatura e do Tempo de Reação no índice de Turbidez	91
5.2.3.3	Fração Mineral do Depósito D ₂	101
5.2.3.3.1	Influência do pH na Solubilização de Minerais	101
5.2.3.3.2	Influência da Temperatura na Solubilização de Minerais	102
5.2.3.3.3	Influência do Tempo de Reação na Solubilização de Minerais	107
6.	CONCLUSÕES	112
7.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	115
8.	ANEXOS	121

índice de Tabelas

	pág.
TABELA 01: Composição das soluções detergentes alcalinas ...	34
TABELA 02: Resumo das condições experimentais para estudar a influência de parâmetros físico-químicos na dispersão do Depósito D ₁	39
TABELA 03: Resumo das condições experimentais para estudar a influência de parâmetros físico-químicos na dispersão do Depósito D ₂	40
TABELA 04: Composição Centesimal do Leite utilizado no Ensaio em Laboratório Piloto	45
TABELA 05: Composição Química do Depósito D ₁ ...	47
TABELA 06: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo Método Diferencial (Depósito D ₁)	48
TABELA 07: Valores médios dos índices de turbidez das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D ₁)	61
TABELA 08: Teores médios de cálcio solúvel das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D ₁)..	68
TABELA 09: Composições Centesimais dos Leites Crú e Pasteurizado utilizados no Ensaio em Usina Industrial..	74
TABELA 10: Composição Química do Depósito D ₂	75
TABELA 11: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo Método Diferencial (Depósito D ₂)	77

TABELA 12: Valores médios dos índices de turbidez das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D ₂)	92
TABELA 13: Teores médios de cálcio solúvel das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D ₂)...	103
TABELA A-01: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo método de Lowry (Depósito D ₁)	123
TABELA A-02: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo método de Lowry (Depósito D ₂)	129

índice de Figuras

	pág.
FIGURA 01: Esquema do módulo reacional	23
FIGURA 02: Representação esquemática do trocador de calor utilizado no ensaio em laboratório piloto.	30
FIGURA 03: Esquema da seção de aquecimento do trocador de calor utilizado no ensaio em laboratório piloto..	31
FIGURA 04: Fluxograma do processo de pasteurização industrial do leite tipo C	32.
FIGURA 05: Esquema da metodologia experimental empregada no estudo da dispersão de depósitos em soluções alcali- linas	37
FIGURA 06: Esquema da metodologia experimental empregada no estudo da dispersão de depósitos em soluções áci- das	38
FIGURA 07: Distribuição dos depósitos nas placas da seção de aquecimento do trocador de calor utilizado no en- saio em laboratório piloto	46
FIGURA 08: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (15 minutos de reação)	51
FIGURA 09: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (30 minutos de reação)	52
FIGURA 10: Influência do pH na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (15 minutos de reação)	53

FIGURA 11: Influência do pH na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (30 minutos de reação)	54
FIGURA 12: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (reação a temperatura ambiente)	56
FIGURA 13: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (reação a 50°C) ..	57
FIGURA 14: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ (reação a 75°C) ..	58
FIGURA 15: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ após 15 minutos de reação (Método de LOWRY)	59
FIGURA 16: Influência do pH e da temperatura nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D ₁) em soluções detergentes (15 minutos de reação)	62
FIGURA 17: Influência do pH e da temperatura nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D ₁) em soluções detergentes (30 minutos de reação)	63
FIGURA 18: Influência do pH e do tempo de reação nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D ₁) em soluções detergentes (reação a temperatura ambiente) ..	64
FIGURA 19: Influência do pH e do tempo de reação nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D ₁) em soluções detergentes (reação a 50°C)	65

FIGURA 20: Influência do pH e do tempo de reação nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D_1) em soluções detergentes (reação a 75°C)	66
FIGURA 21: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D_1 (15 minutos de reação)...	69
FIGURA 22: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D_1 (30 minutos de reação)...	70
FIGURA 23: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D_1 (reação a temperatura ambiente)	71
FIGURA 24: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D_1 (reação a 50°C)....	72
FIGURA 25: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D_1 (reação a 75°C)....	73
FIGURA 26: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D_2 (5 minutos de reação)..	80
FIGURA 27: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D_2 (10 minutos de reação).	81
FIGURA 28: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D_2 (15 minutos de reação).	82
FIGURA 29: Influência da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D_2 (15 minutos de reação)	83

FIGURA 30: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ (reação a temperatura ambiente)	85
FIGURA 31: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ (reação a 50°C)..	86
FIGURA 32: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ (reação a 60°C)..	87
FIGURA 33: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ (reação a 75°C)..	88
FIGURA 34: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ (reação a 80°C)..	89
FIGURA 35: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após 15 minutos de reação (Método de LOWRY)	90
FIGURA 36: Influência do pH e da temperatura no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D ₂) em soluções detergentes (5 minutos de reação)	93
FIGURA 37: Influência do pH e da temperatura no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D ₂) em soluções detergentes (10 minutos de reação)	94
FIGURA 38: Influência do pH e da temperatura no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D ₂) em soluções detergentes (15 minutos de reação)	95

FIGURA 39: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a temperatura ambiente)...	96
FIGURA 40: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 50°C)	97
FIGURA 41: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 60°C)	98
FIGURA 42: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 75°C)	99
FIGURA 43: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 80°C)	100
FIGURA 44: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D_2 (5 minutos de reação)...	104
FIGURA 45: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D_2 (10 minutos de reação)...	105
FIGURA 46: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D_2 (15 minutos de reação)...	106
FIGURA 47: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D_2 (reação a temperatura ambiente)	107

FIGURA 48: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D ₂ (reação a 50°C)...	108
FIGURA 49: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D ₂ (reação a 60°C)...	109
FIGURA 50: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D ₂ (reação a 75°C)...	110
FIGURA 51: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D ₂ (reação a 80°C)...	111
FIGURA A-01: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ após 30 minutos de reação (Método de LOWRY)	124
FIGURA A-02: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ após reação a temperatura ambiente (Método de LOWRY)	125
FIGURA A-03: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ após reação a 50°C (Método de LOWRY)	126
FIGURA A-04: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₁ após reação a 75°C (Método de LOWRY)	127
FIGURA A-05: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após 5 minutos de reação (Método de LOWRY)	130

FIGURA A-06: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após 10 minutos de reação (Método de LOWRY)	131
FIGURA A-07: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após reação a temperatura ambiente (Método de LOWRY)	132
FIGURA A-08: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após reação a 50°C (Método de LOWRY)	133
FIGURA A-09: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após reação a 60°C (Método de LOWRY)	134
FIGURA A-10: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após reação a 75°C (Método de LOWRY)	135
FIGURA A-11: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D ₂ após reação a 80°C (Método de LOWRY)	136

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo *in vitro* da ação de detergentes alcalinos e ácidos sobre depósitos incrustantes formados na seção de aquecimento de trocadores de calor a placas durante o processo de pasteurização de leite, a fim de verificar a influência de parâmetros físico-químicos, tais como pH e temperatura, assim como o tempo de reação na dispersão dos depósitos.

Os depósitos incrustantes utilizados nos experimentos foram obtidos através de ensaios realizados em laboratório piloto e em usina industrial. Observou-se que as características do leite (acidez) e as condições operacionais empregadas (temperatura e homogeneização) interferem no grau de deposição e na composição dos depósitos. O depósito obtido no ensaio em usina industrial apresentou a seguinte composição química: 43,5% de proteínas, 43,0% de lipídeos e 7,5% de cinzas, sendo a fração protéica constituída principalmente por caseína (89,2%).

Para verificar a influência do pH, da temperatura e do tempo de reação sobre o fenômeno de dispersão dos depósitos, os ensaios foram realizados utilizando-se um reator modelo, onde os depósitos retirados das placas dos trocadores de calor eram colocados em contato direto com as soluções detergentes. A dispersão dos diversos componentes dos depósitos (proteínas, lipídeos e cálcio) foi avaliada através da utilização de métodos espectrofotométricos e colorimétricos. Os resultados dos ensaios mostraram a importância do pH das soluções detergentes no fenômeno de dispersão dos depósitos. Para as frações orgânicas, uma maior eficiência foi verificada utilizando-se soluções alcalinas, tendo sido mais eficaz a solução de hidróxido de sódio 1% (pH= 13,4). Nos experimentos realizados com os depósitos obtidos em usina industrial, a solução de hidróxido de sódio 1% foi responsável pela solubilização de 87,4 a 100,0% das proteínas, após 15 minutos de reação

numa faixa de temperatura entre 28 e 80°C.

Com relação a fração mineral, verificou-se a importância da adição de agentes sequestrantes (EDTA) às soluções alcalinas a fim de evitar a redeposição de sais de cálcio insolúveis. Além disso, observou-se que a solubilização das proteínas promovida pelas soluções alcalinas poderia ser responsável pela liberação de cálcio em solução, facilitando assim sua complexação pelo EDTA. Os resultados obtidos com a utilização de detergentes ácidos mostraram que o ácido nítrico é eficiente na solubilização da fração mineral dos depósitos; após 15 minutos de reação e numa faixa de temperatura entre 26,5 e 80°C, o teor de cálcio solubilizado pelo ácido nítrico variou entre 53,1 e 72,2%. Os experimentos realizados com ácido fosfórico indicaram que este ácido, ao contrário do preconizado por muitos autores, também atua na solubilização das proteínas dos depósitos.

No estudo da influência da temperatura e do tempo sobre a reação dos depósitos com as soluções detergentes, foi observada a existência de um limite de temperatura (75°C) acima do qual o aumento da temperatura não produz um aumento significativo do grau de dispersão dos depósitos. Verificou-se também que a solubilização de proteínas é um fenômeno rápido, uma vez que a maior parte é solubilizada nos primeiros 5 minutos de reação, principalmente a pH e temperaturas elevadas.

SUMMARY

This study examined *in vitro* the action of alkaline and acid detergents on soil deposited in the heating section of plate heat exchangers during milk pasteurization. The influence of the physico-chemical parameters, such as pH and temperature, as well as reaction time on the deposits dispersion was verified.

The soil deposits used in the experiments were obtained through assays carried out in pilot and industrial plants. It was noted that the milk characteristics (acidity) and the operational conditions utilized (temperature and homogenization) influence the rate of soiling and the deposit composition. The deposits obtained in the industrial plant assays were composed of protein (43,5%), fat (43,0%) and minerals (7,5%). The protein phase was mainly composed of casein (89,2%).

To verify the influence of pH, temperature and reaction time on the deposits dispersion phenomenon, the assays were made in a model reactor where the deposits were placed in contact with the detergent solutions. The dispersion of the different deposit constituents (proteins, fat and calcium) was evaluated through spectrophotometric and colorimetric methods. The results showed that the pH of the detergent solutions is important in the dispersion of deposits. The alkaline solutions were more effective on the organic phases, with the 1% sodium hydroxide solution (pH= 13,4) being most effective. In the experiments carried out with deposits obtained in industrial plant, the sodium hydroxide solution solubilized 87,4 to 100,0% of the proteins, after a reaction time of 15 minutes in a temperature range of 28 to 80°C.

To solubilize the mineral phase, it was important to add sequestering compounds (EDTA) to alkaline solutions in order to

avoid the redeposition of insoluble calcium salts. Furthermore, it was noticed that the protein solubilization promoted by the alkaline solutions enhanced the release of calcium to the solution, facilitating the complexing with EDTA. The results obtained with acid detergents showed that nitric acid was effective in the solubilization of the mineral phase. After a reaction time of 15 minutes in a temperature range of 26,5 to 80°C, the calcium solubilized by nitric acid ranged from 53,1 to 72,2%. Experiments carried out with phosphoric acid, in contrast to the claim of many authors, showed this acid also acted in the solubilization of the protein deposits.

In the study on the influence of temperature and time on the reaction between deposits and detergent solutions, a temperature limit (75°C) was noted. Above this limit, an increase in the temperature did not increase significantly the rate of the deposits dispersion. It was also noted that at high pH and temperature values protein solubilization was a rapid phenomenon since the major part was solubilized during the first 5 minutes.

1. INTRODUÇÃO

No estágio atual de desenvolvimento das indústrias alimentícias, a otimização de todas as etapas dos processos é indispensável, inclusive aquelas referentes às operações de higienização dos equipamentos.

Durante muito tempo, devido à necessidade de obediência a padrões microbiológicos legais cada vez mais exigentes, o processo de sanificação de equipamentos mereceu um destaque maior; por sua vez, a operação de limpeza ficou relegada a um status de menor importância. Na realidade, a limpeza e a sanificação devem ser consideradas operações complementares dentro do processo global de higienização, ou seja, somente através de uma operação de limpeza adequada das superfícies é possível obter-se uma sanificação eficiente e econômica.

Apesar da importância da operação de limpeza, as práticas adotadas na indústria de alimentos são ainda empíricas, e nem sempre efetivas. No Brasil, as pesquisas envolvendo os processos de limpeza de equipamentos da indústria de alimentos são insignificantes, ficando as indústrias à mercê de informações fornecidas pelos fabricantes de detergentes e sanificantes.

Durante o processo de pasteurização e esterilização de leite ocorre a formação de depósitos incrustantes sobre as superfícies de troca térmica dos trocadores de calor. As alterações físico-químicas promovidas pelo calor, de um modo geral, dificultam a remoção desses depósitos e, conseqüentemente, a limpeza. Na pasteurização de leite, os depósitos encontrados são constituídos principalmente por proteínas desnaturadas, gordura e sais minerais. A presença desses depósitos constitui um fator prejudicial ao processamento, uma vez que eles são responsáveis pelo

aumento do custo do processo, além de comprometer a qualidade microbiológica do leite processado.

Os depósitos incrustantes, sejam eles orgânicos ou minerais, provocam uma diminuição do coeficiente global de transferência de calor (U) e uma redução no diâmetro hidráulico (aumento da perda de carga), contribuindo para o aumento do gasto de energia. Além disso, a formação desses depósitos provoca interrupções mais frequentes no processamento a fim de que seja realizada a limpeza do equipamento, resultando em diminuição da produtividade, aumento no consumo de soluções detergentes e aumento no volume de efluentes a serem tratados.

O acúmulo destes depósitos ricos em matéria orgânica, além de constituir um meio propício para o desenvolvimento microbiano, provoca uma diminuição da área de troca de calor, o que resultará num tratamento térmico insuficiente e, conseqüentemente, num produto final com qualidade microbiológica comprometida. Dessa maneira, a fim de obter um produto de boa qualidade e reverter às condições de troca térmica iniciais, é indispensável que seja realizada uma limpeza adequada e eficiente das superfícies.

A complexidade dos fenômenos intervenientes no processo de limpeza evidencia a importância de que novos trabalhos científicos sejam realizados, a fim de contribuir para o progresso dos procedimentos adotados industrialmente. Dentre as diferentes áreas que podem ser objeto de pesquisa, optamos por contribuir para o melhor entendimento do processo de limpeza através da caracterização dos diversos constituintes dos depósitos e do estudo da influência de parâmetros físico-químicos sobre os fenômenos reacionais envolvendo soluções detergentes e depósitos incrustantes encontrados em pasteurizadores de leite.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tipo de resíduo a ser removido de uma superfície determina o tipo de agente de limpeza, sua composição, concentração e o método de aplicação. Os tipos de resíduos variam com a composição do alimento e com as condições de processamento a que o alimento foi submetido.

De um modo geral, os resíduos encontrados nas superfícies de equipamentos são constituídos de proteínas, carboidratos, lipídeos e minerais. Cada um destes componentes apresenta características próprias quanto à solubilidade em água, álcalis ou ácidos, facilidade de remoção e alterações pelo aquecimento da superfície (HARPER, 1972).

2.1 O FENÔMENO DE DEPOSIÇÃO

A deposição de sujeira sobre uma superfície é essencialmente um processo espontâneo. Este processo aparentemente resulta num decréscimo de energia livre do sistema, que pode ser representado por:

"Sujeira Livre" $\longrightarrow$ "Sujeira Depositada" $\Delta F = -N$ calorias

O valor negativo de ΔF (energia livre) significa que alguma energia é liberada durante a deposição da sujeira. Para reverter este processo, e limpar a superfície, é necessário fornecer energia ao sistema. Esta energia normalmente é fornecida na forma de energia mecânica ou físico-química, fornecida pelos agentes de limpeza (JENNINGS, 1965).

2.2 DEPOSIÇÃO EM TROCADORES DE CALOR A PLACAS

Os depósitos formados em trocadores de calor a placas para pasteurização e esterilização de leite são difíceis de serem removidos devido às alterações físico-químicas provocadas pelo aquecimento, resultando numa maior aderência à superfície. As características dos depósitos (quantidade, aparência e composição) variam com a seção térmica do equipamento considerado. Essas variações dependem principalmente da temperatura da superfície de troca de calor, embora as condições operacionais empregadas e as características da matéria-prima tenham influência no fenômeno (BURTON, 1968).

2.2.1 Pasteurização de Leite

No processo de pasteurização de leite, as seções de aquecimento e residência são as mais sujeitas a formação de depósitos incrustantes. TISSIER *et alii* (1984) observaram que durante a pasteurização de leite integral a quantidade de depósitos aumentava com o aumento da temperatura do leite, atingindo o máximo no final da seção de aquecimento (81,5°C) e início da seção de residência. Esse depósito continha 50% de proteínas, 25% de lipídeos e 15% de sais minerais. A fração protéica era constituída de β -lactoglobulina (50%), imunoglobulinas (23%) e α s1-caseína (18%), enquanto que a fração mineral foi identificada como fosfato tricálcico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. Os autores observaram também que a diferença de temperatura entre o leite e a água quente mudava de 12°C (no início da seção de aquecimento) para mais de 30°C (no final da seção), atribuindo a este fato a maior quantidade de depósito formado. Assim, a quantidade de depósitos formados dependia tanto da magnitude da temperatura do leite quanto da diferença de temperatura entre o leite e o fluido de aquecimento.

Com o auxílio de módulos experimentais representativos das seções de aquecimento e residência de um pasteurizador de leite e de técnicas de análise histoquímica e microscópica, TISSIER *et alii* (1985) mostraram que a velocidade de deposição de sujeira sobre a superfície não era constante e que o fenômeno era caracterizado pela formação de dois tipos de depósitos. Inicialmente, uma camada de depósito com aspecto homogêneo, denso, áspero e com espessura próxima a dez micrômetros se formava sobre a superfície sólida. Essa camada era então progressivamente recoberta por um depósito poroso muito heterogêneo e menos denso, cuja espessura atingia alguns milímetros. A primeira camada era constituída principalmente de proteínas (80%), dentro da qual os sais minerais pareciam estar distribuídos de modo homogêneo. Na camada porosa os minerais se apresentavam na forma de micropartículas ou agregados e os glóbulos de gordura sob forma de aglomerados ou dispersos, estando distribuídos aleatoriamente no meio da estrutura protéica.

2.2.2 Esterilização *Ultra High Temperature* (UHT) de Leite

No processo de esterilização do leite, as seções de pré-aquecimento e aquecimento são as mais sujeitas a formação de depósitos. TISSIER (1984); LALANDE *et alii* (1984b) e LYSTER (1965) observaram que a quantidade e composição do depósito formado variavam nas diferentes seções do esterilizador UHT de leite, dependendo da temperatura de aquecimento. Na seção de pré-aquecimento (70-120°C), a quantidade de depósito aumentava com a temperatura, alcançando um máximo entre 90-110°C. A partir de 110°C a quantidade de depósito diminuía até atingir um mínimo a cerca de 120°C. O depósito obtido nessa seção apresentava um aspecto poroso e coloração branca ou creme, sendo constituído por 50% de proteínas, 40% de sais minerais e 1% de gordura. A fase proteica era composta principalmente de β -lactoglobulina (62%), imunoglobulina (9%), k-caseína (9%) e α -lactoalbumina (9%). Na seção de aquecimento (120-140°C) a quantidade de depósito aumen-

tava com a temperatura, alcançando um máximo no final da seção. Esse depósito apresentava um aspecto quebradico, acinzentado, semelhante à "pedra de leite", sendo formado por sais minerais (75%), proteínas (15%) e gordura (3%). A fase protéica era constituída principalmente de β -caseína (50%) e α s1-caseína (27%). Assim, observou-se que à temperatura de pré-aquecimento predominava a presença de proteínas do soro, enquanto que a temperatura mais altas as caseínas eram as principais constituintes da fase proteica dos depósitos. As fases minerais foram identificadas como fosfato tricálcico $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$.

PERLAT *et alii* (1986), estudando a ordem de utilização de detergentes alcalinos e ácidos na limpeza de um esterilizador UHT para leite propuseram que o depósito formado na seção de pré-aquecimento seria composto por duas camadas. Inicialmente, uma camada mineral compacta se formava sobre a superfície das placas. Sobre essa camada se formaria então um depósito com aparência porosa, composto principalmente de proteínas e minerais. Não foi possível propor uma estrutura para o depósito formado na seção de aquecimento.

2.2.3 Mecanismos de Deposição

O fenômeno de formação de depósitos em superfícies de troca de calor é descrito por LUND & SANDU (1981) como um processo em duas etapas, onde o fenômeno de adsorção representa a 1ª etapa, e depende da natureza da superfície e composição do alimento. A 2ª etapa é caracterizada por reações químicas heterogêneas (desnaturação de proteínas, insolubilização de minerais e polimerização).

No tratamento térmico do leite, a insolubilização de minerais e desnaturação de proteínas pelo calor têm sido apontadas como fatores importantes para a formação de depósitos (BURTON,

1968; LYSTER, 1965). LUND & SANDU (1981) consideram as proteínas como responsáveis pelo início da formação de depósitos, devido à propriedade de adsorção preferencial à superfície; entretanto, este assunto ainda não está completamente esclarecido.

LALANDE *et alii* (1985) estudaram o papel das proteínas do soro, em particular da β -lactoglobulina, no fenômeno de formação de depósitos. A β -lactoglobulina contém um grupo tiol livre, e por isso pode promover reações intra e intermoleculares com outros grupos tióis ou pontes dissulfeto, afetando a solubilidade e outras propriedades funcionais das proteínas. SKUDDER *et alii* (1981) observaram que a adição de KIO_3 ao leite, com consequente oxidação dos grupos tióis, diminuía a formação de depósitos em superfícies aquecidas.

Apesar da importância das proteínas na formação de depósitos, o estado de equilíbrio entre as diferentes formas de cálcio (coloidal e solúvel) no leite está também associado ao fenômeno de incrustação em superfícies de troca térmica. O aquecimento do leite a temperaturas superiores a 75°C provoca a passagem de uma parte do cálcio solúvel para a forma coloidal (cálcio ligado às micelas de caseína), e para uma forma insolúvel que se deposita sobre a superfície (ZURAW *et alii*, 1986).

Apesar do mecanismo de formação de depósitos minerais ter sido explicado por LYSTER (1965) e BURTON (1968) como sendo devido à solubilidade inversa do fosfato tricálcico com o aumento da temperatura, LALANDE *et alii* (1984b) observaram durante o tratamento UHT de leite que o perfil de deposição de sais minerais ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ correspondendo a 80% do total) não estava relacionado com o gradiente de temperatura, principalmente na seção de pré-aquecimento do esterilizador, e propuseram então que a deposição de minerais era dependente da deposição de outros componentes do leite. Devido a presença de cálcio coloidal e fosfato associados com as micela de caseína, eles sugeriram que a de-

posição de minerais poderia ser influenciada pela deposição de proteínas sobre a superfície aquecida.

2.3 O PROCESSO DE LIMPEZA

A limpeza pode ser definida como o processo de remoção das sujeiras visíveis da superfície. Durante a limpeza ocorre também uma diminuição substancial da carga microbiana contaminante da superfície.

A limpeza e a sanificação devem ser consideradas operações complementares dentro do processo global de higienização de equipamentos, ou seja, somente através de uma limpeza adequada das superfícies é possível obter-se uma sanificação eficiente e econômica.

A limpeza baseia-se, em geral, numa sequência de operações:

- * Pré-enxague
- * Limpeza com detergente
- * Enxague

A operação de pré-enxague é responsável pela remoção da sujeira que não está fortemente aderida à superfície. É efetuada com água ligeiramente aquecida (38 a 46°C).

A limpeza propriamente dita implica na eliminação da sujeira mais fortemente aderida à superfície, que não foi removida pela operação de pré-enxague. Esta limpeza é feita com a ajuda de soluções detergentes alcalinas ou ácidas.

Após aplicação do detergente, realiza-se um novo enxague com a utilização de água morna, a fim de deixar a superfície pronta

para aplicação dos agentes sanificantes.

2.3.1 Agentes de Limpeza

Pode-se definir um agente de limpeza (detergente) como toda substância que, sozinha ou em mistura, reduz o trabalho necessário para um processo de limpeza (BOURNE & JENNINGS, 1963).

A escolha de um detergente no processo de limpeza deve levar em conta uma série de fatores, entre eles: tipo e quantidade de resíduo a ser removido, natureza da superfície a ser limpa, método de aplicação, custo, etc. (BENSINK, 1974; JENNINGS, 1965).

Os detergentes são classificados em função de suas propriedades físico-químicas em 4 categorias: agentes alcalinos, agentes ácidos, tensoativos e sequestrantes/quelantes (PARKER & LITCHFIELD, 1962; JENNINGS, 1965; LEITÃO, 1975; HIPKINS, 1976).

2.3.1.1 Agentes Alcalinos

Em geral, eles são eficazes no deslocamento de resíduos orgânicos, lipídeos e proteínas, através de sua ação emulsificante, saponificante e peptizante.

Um aspecto importante na avaliação de detergentes alcalinos é a alcalinidade ativa expressa em Na_2O . Uma parte da alcalinidade ativa é consumida na saponificação de gorduras, outra parte pode reagir e neutralizar os constituintes ácidos do resíduo. Apesar disso, os detergentes alcalinos mantêm o pH da solução num nível suficiente para remoção efetiva do resíduo, e para proteger equipamentos contra a corrosão.

Os detergentes alcalinos podem ser divididos em fortes e moderados.

São considerados álcalis fortes:

- * Hidróxido de Sódio (NaOH)
- * Hidróxido de Potássio (KOH)
- * Metassilicato de Sódio (Na_2SiO_3)
- * Ortossilicato de Sódio ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)

Estes detergentes, em geral, possuem alto poder dissolvente e uma boa ação dispersante. Entretanto, são corrosivos para vidro, alumínio e zinco, e são extremamente perigosos para manipulação. Os detergentes alcalinos fortes diferem quanto às propriedades de umectação e de enxaguadura, e possuem pouca ou nenhuma capacidade de condicionamento da água. Na presença de cálcio e magnésio, os álcalis formam precipitados insolúveis que podem se depositar sobre as superfícies. Assim, agentes sequestrantes ou quelantes devem ser usados para evitar estas reações.

Entre os álcalis fortes, o hidróxido de sódio é o mais empregado nas formulações de soluções de limpeza em combinação com agentes sequestrantes (ex: EDTA), sendo eficaz na limpeza de depósitos incrustantes formados em trocadores de calor e placas para tratamento térmico do leite. Apesar de sua boa propriedade de dissolução, saponificação e peptização, ele não é eficaz na remoção de resíduos de origem mineral.

São considerados álcalis moderados:

- * Carbonato de Sódio (Na_2CO_3)
- * Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3)
- * Sesquicarbonato de Sódio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$)
- * Pirofosfato Tetrassódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)

* Tripolifosfato de Sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

Os álcalis moderados são adequados para limpeza manual por serem menos corrosivos, porém são menos efetivos que os compostos alcalinos fortes. Com exceção dos polifosfatos, os álcalis moderados podem reagir com cálcio e/ou magnésio, formando depósitos.

O carbonato de sódio é um produto que, quando utilizado sozinho, não é tão efetivo; entretanto, ele é um importante ingrediente para produtos de limpeza, pela sua ação tamponante e como reserva de alcalinidade para os compostos mais fortes.

O bicarbonato de sódio é também utilizado em formulações devido à sua propriedade tamponante e para neutralizar ou ajustar o pH. É o produto mais barato entre os álcalis moderados.

O sesquicarbonato de sódio, além do poder tamponante, possui um excelente poder de abrandamento da água, particularmente dureza não carbonatada.

O pirofosfato tetrassódico e o tripolifosfato de sódio, apesar de serem alcalinos, normalmente são adicionados aos detergentes devido às suas propriedades de condicionamento da água.

2.3.1.2 Agentes Ácidos

Os detergentes ácidos são empregados para eliminar os resíduos de natureza inorgânica (sais minerais) que não são removidos pelas soluções alcalinas.

a) Ácidos Inorgânicos

Os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico foram muito utilizados na indústria de laticínios para a remoção de depósitos minerais, sendo o nítrico ainda bastante utilizado.

Devido ao seu alto poder corrosivo sobre os equipamentos, eles estão sendo substituídos por ácidos menos fortes, porém menos corrosivos, como o ácido fosfórico.

b) Ácidos Orgânicos

Estes ácidos são utilizados em formulações de detergentes, podendo citar os ácidos glucônico, cítrico, tartárico, levulínico e sulfâmico; são pouco corrosivos, sendo normalmente formulados com inibidores de corrosão, são facilmente enxaguados da superfície e possuem ação condicionadora da água.

2.3.1.3 Agentes Tensioativos

Os agentes tensioativos são empregados numa variedade de aplicações de limpeza: como agentes emulsificantes para dispersar óleos e gorduras; como detergentes, eliminando vários tipos de resíduos; como agentes umectantes para facilitar a difusão das soluções de limpeza sobre as superfícies, etc.

a) Tensioativos Aniônicos

A maior parte dos tensioativos comerciais pertencem a este grupo, perfazendo 80% de toda produção e consumo.

Os primeiros tensoativos aniônicos utilizados foram os sabões. Nos últimos anos, uma grande variedade de tensoativos aniônicos foram desenvolvidos. A parte hidrofóbica é constituída de grupos alquila, arila ou alquil-arila; e a parte hidrofílica é constituída de grupos sulfato, sulfonatos, fosfatos, poliglicol, amidas ou aminas (ex: alquilbenzeno sulfonato).

b) Tensoativos Não-Iônicos

Os dois principais tipos são obtidos através de reação de condensação entre óxido de etileno e um álcool de cadeia longa (ex: lauril álcool etoxilado), ou entre o óxido de etileno e um alquilfenol (ex: nonilfenol etoxilado).

Estes compostos são compatíveis com agentes aniônicos e catiônicos. São pouco afetados pela dureza da água e pela presença de sais de metais pesados, cátions divalentes ou eletrólitos.

c) Tensoativos Anfotéricos

Estes produtos são, em geral, representados pela seguinte fórmula:



Um exemplo deste tipo de composto é o dodecil diaminoetileno glicina, cuja forma aniônica possui um poder detergente importante.

Suas características principais são: bom poder emulsificante, estabilidade em meio básico ou ácido e boa tolerância à água dura.

2.3.1.4 Agentes Sequestrantes/Quelantes

Os agentes sequestrantes são utilizados em formulações de detergentes devido à sua capacidade de complexar os cátions alcalino terrosos. Sua aplicação resulta em abrandamento de água e prevenção da redeposição ou precipitação de minerais insolúveis provenientes de depósitos incrustantes ou de soluções de limpeza.

a) Inorgânicos

Os polifosfatos de uso mais comum na formulação de detergentes são:

- pirofosfato de sódio: é barato e muito estável a temperaturas altas e pH alcalino; porém, não é bom agente sequestrante de cálcio.

- tripolifosfato e tetrafosfato de sódio: são superiores ao pirofosfato em propriedades abrandadoras da água; entretanto, são instáveis em soluções quentes. À temperaturas superiores a 60°C ou pH igual ou superior a 10, têm a tendência de se transformarem em simples ortofosfatos, que têm fraco poder sequestrante.

- hexametáfosfato de sódio: também conhecido como "Calgon", é o agente mais efetivo para cálcio; entretanto, seu poder sequestrante sobre magnésio não é tão efetivo, além de ser o mais caro dos agentes sequestrantes.

b) Orgânicos (quelantes)

Os principais agentes sequestrantes orgânicos são o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e seus sais de sódio e potássio.

Apesar de serem caros, são largamente utilizados na composição de detergentes líquidos devido à sua alta solubilidade. São muito efetivos na quelação de cálcio e magnésio, além de serem estáveis ao calor e ao armazenamento. As propriedades quelantes do EDTA aumentam com o pH.

2.3.2 Parâmetros que Influem na Eficiência e Velocidade do Processo de Limpeza

2.3.2.1 Temperatura

De um modo geral, como na maioria das reações químicas, todo aumento na temperatura influencia favoravelmente a velocidade de limpeza.

Segundo HARPER (1972), o aumento na temperatura produz os seguintes efeitos:

- diminui a força de ligação entre o resíduo e a superfície;
- diminui a viscosidade e aumenta a ação de turbulência;
- aumenta a solubilidade de alguns resíduos;
- aumenta a velocidade de reação.

Para qualquer resíduo alimentício, a temperatura mínima efetiva deve ser de 50° acima do ponto de fusão da gordura, e a temperatura máxima depende da natureza da proteína presente (HARPER, 1972).

MIDDLEMISS *et alii* (1985), estudando o efeito da temperatura do detergente na remoção de resíduos protéicos e gordurosos de leite observaram que a limpeza era mais efetiva a 60°C que a 20°C, tendo havido pouca remoção a temperatura mais baixa. Eles relacionaram essa baixa remoção com a solidificação da gordura do leite abaixo de 35-37°C, o que dificulta a limpeza.

JENNINGS (1959b) mostrou que, sob condições experimentais, a remoção por NaOH de filmes de leite depositados pelo calor apresentava um Q_{10} de 1,6 na faixa de temperatura entre 46 e 82°C, ou seja, a taxa de remoção de resíduo aumentava de um fator igual a 1,6 para cada 10°C de aumento na temperatura.

Para interpretar o efeito da temperatura sobre a velocidade de limpeza, a relação mais comumente utilizada é a de Arrhenius, na qual o logaritmo da constante de velocidade de limpeza (K) varia linearmente com o inverso da temperatura absoluta (T):

$$\text{Log (K)} = - a/T + b \quad (2-1)$$

a e b são constantes

LALANDE *et alii* (1984a) mostraram que aumento na temperatura aumenta a taxa de remoção de resíduos em trocador de calor a placas, e que a influência da temperatura na velocidade de limpeza pode ser descrita pela equação de Arrhenius.

2.3.2.2 Concentração

A concentração necessária é geralmente baseada na alcalinidade ativa ou acidez ativa do composto. Para um determinado agente de limpeza há uma concentração mínima necessária para se obter uma limpeza eficiente (HARPER, 1972).

JENNINGS (1959b), ao estudar o processo de limpeza de filmes de leite secos sobre placas de aço inoxidável, observou que a velocidade de limpeza aumentava com o aumento da concentração de hidróxido de sódio numa faixa entre 0,01 e 0,15 M.

SCHLUSSLER (1970, 1976), KUAYE (1988) e KULESHOVA *et alii* (1975) mostraram a existência de um limite máximo para a concentração de detergente acima do qual a velocidade de limpeza permanecia constante ou até mesmo diminuía; esse limite depende do tipo de sujeira e da natureza dos agentes detergentes. Esse fenômeno é normalmente atribuído à saturação de agentes tensoativos e à limitação do poder dispersante dos detergentes.

LALANDE *et alii* (1984a) estudaram a cinética de remoção de resíduos de leite em trocador de calor a placas e propuseram que a remoção dos depósitos por hidróxido de sódio ocorre em duas etapas em série: na primeira etapa a velocidade de limpeza aumenta com o aumento da concentração, enquanto que na segunda etapa a velocidade de limpeza diminui com o aumento da concentração de hidróxido de sódio quando esta atinge valores muito altos. Esse fenômeno foi explicado pela ocorrência de dois processos opostos: quando a concentração de hidróxido de sódio aumenta, a difusão dos produtos de reação aumenta por causa da diminuição de seu tamanho; mas, por outro lado, quando a concentração de hidróxido de sódio torna-se muito alta, a viscosidade da solução de limpeza causa uma diminuição no coeficiente de transferência de massa.

2.3.2.3 Ação Mecânica

A ação mecânica é geralmente atribuída aos efeitos de turbulência provocada pelo escoamento da solução de limpeza. Para interpretar os efeitos de turbulência, utiliza-se o número de Reynolds.

Segundo HARPER (1972), para ser efetivo, o escoamento deve ser turbulento. Geralmente valores de número de Reynolds acima de 30.000 (para sistemas de tubulações) dão os melhores resultados.

JENNINGS (1957 e 1959a), trabalhando com sólidos de leite marcados com P^{32} concluíram que o efeito da turbulência é pequeno até que seja atingido um número de Reynolds igual a 25.000. Os resultados indicaram que a turbulência é de grande importância para a limpeza. A turbulência é função da velocidade, mas é influenciada por fatores, tais como: diâmetro da tubulação e temperatura da solução.

2.3.2.4 Tempo

Se as demais variáveis (concentração do detergente, temperatura, etc) forem mantidas constantes, um aumento no tempo de limpeza resultará em aumento da quantidade de sujeira removida. Entretanto, esse aumento alcança um limite: acima de um certo valor, o aumento no tempo resultará num pequeno acréscimo na eficiência de remoção. Esse limite é explicado pela presença de traços de resíduo que provavelmente nunca serão removidos, e porque pode-se chegar a um estado onde a redeposição da sujeira ocorre tão rapidamente quanto sua remoção. Por isso há sempre um tempo mínimo para limpeza efetiva, e um tempo máximo visando o aspecto econômico (HARPER, 1972; KULKARNI *et alii*, 1975).

JENNINGS *et alii* (1957), estudando a influência do tempo na limpeza por circulação da solução detergente, observaram que o fator tempo segue uma função exponencial.

2.3.2.5 Tipo de Detergente

Nem todos os detergentes são igualmente efetivos para diferentes tipos de resíduos.

JENNINGS *et alii* (1957), estudando o efeito de vários tipos de detergentes na eficiência de limpeza concluíram que à medida que a eficiência físico-química dos detergentes aumenta, o efeito da turbulência ou temperatura torna-se menos importante.

KULESHOVA *et alii* (1975), utilizando um sistema modelo, observaram que a solução de hidróxido de sódio foi a mais eficiente na dispersão de depósitos incrustantes obtidos de um pasteurizador de leite, assim como na solubilização de suas frações protéica e lipídica.

VARGAS & PINTO (1979) testaram a capacidade de algumas fórmulas comerciais alcalinas em remover depósitos de proteínas de leite desnatado formados na superfície de uma coluna de aço inoxidável aquecida. Eles observaram que a capacidade de remoção diminuiu à medida em que o pH das soluções detergentes diminuiu.

Apesar do pH da solução ter grande importância na limpeza, ANDRADE *et alii* (1983) concluíram que ele não deve ser usado como o único fator determinante da eficiência das soluções alcalinas. A alcalinidade ativa expressa em Na_2O é a medida convencional que melhor indica a eficiência do detergente, principalmente quanto à peptização e saponificação.

O procedimento adotado na limpeza de equipamentos da indústria de laticínios consiste na aplicação de detergentes alcalinos, seguida pela aplicação de detergentes ácidos. Essa ordem de utilização é justificada pelo efeito prejudicial sobre as proteínas atribuído aos detergentes ácidos.

PERLAT *et alii* (1986) estudaram a ordem de utilização de detergentes alcalinos (NaOH) e ácidos (HNO₃) no processo de limpeza de um esterilizador de leite. Apesar de terem constatado que a solução alcalina é mais eficiente na remoção da fração protéica dos depósitos e a ácida na remoção da fração mineral, eles observaram que na seção de pré-aquecimento (maior teor de proteínas), tanto o procedimento alcalino-ácido quanto o ácido-alcalino promoveram uma limpeza eficiente das superfícies. Na limpeza da seção de aquecimento (alto teor de minerais), apenas o procedimento ácido-alcalino foi eficiente, uma vez que o alcalino-ácido não foi capaz de remover a totalidade da fração protéica do depósito. Os autores observaram também que a porosidade do depósito e a forma pela qual seus constituintes estão distribuídos dentro da estrutura podem ter influência na eficiência dos detergentes.

3. OBJETIVOS DO ESTUDO

O objetivo deste trabalho foi o estudo da influência de alguns parâmetros físico-químicos na dispersão de depósitos incrustantes formados em trocadores de calor a placas durante o tratamento térmico do leite, por soluções detergentes ácidas e alcalinas.

Para este estudo foi utilizado um reator modelo, onde os depósitos retirados das placas dos trocadores de calor foram dispersos em soluções detergentes, evitando assim a influência dos efeitos hidrodinâmicos e difusionais que ocorrem nos processos de limpeza *in situ*. Assim, estudou-se o efeito do pH das soluções detergentes, da temperatura e tempo de reação na dispersão dos depósitos através da determinação de seus principais constituintes (proteínas, lipídeos e sais minerais).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Matéria-Prima

a) Ensaio em Laboratório Piloto

Os depósitos D_1 foram obtidos da superfície de placas (seção de aquecimento) de um trocador de calor (ALFA-LAVAL) empregado na pasteurização de leite integral a uma temperatura de 74,3°C.

b) Ensaio em Usina Industrial

Os depósitos D_2 foram obtidos da superfície das placas (seção de aquecimento) de um trocador de calor (APV) empregado na pasteurização de leite tipo C homogeneizado a uma temperatura de 77-78°C.

4.1.2 Descrição do Módulo Reacional

Na instalação do módulo reacional foram considerados alguns aspectos importantes como: a estabilidade da temperatura, a homogeneidade da mistura detergente-depósito e a facilidade de retirada de amostras.

O sistema apresentado na Figura 01 consistia de um reator de vidro (1) provido de um sistema anti-vortex, de um agitador mecânico (2) e um banho-maria com temperatura controlada (3).

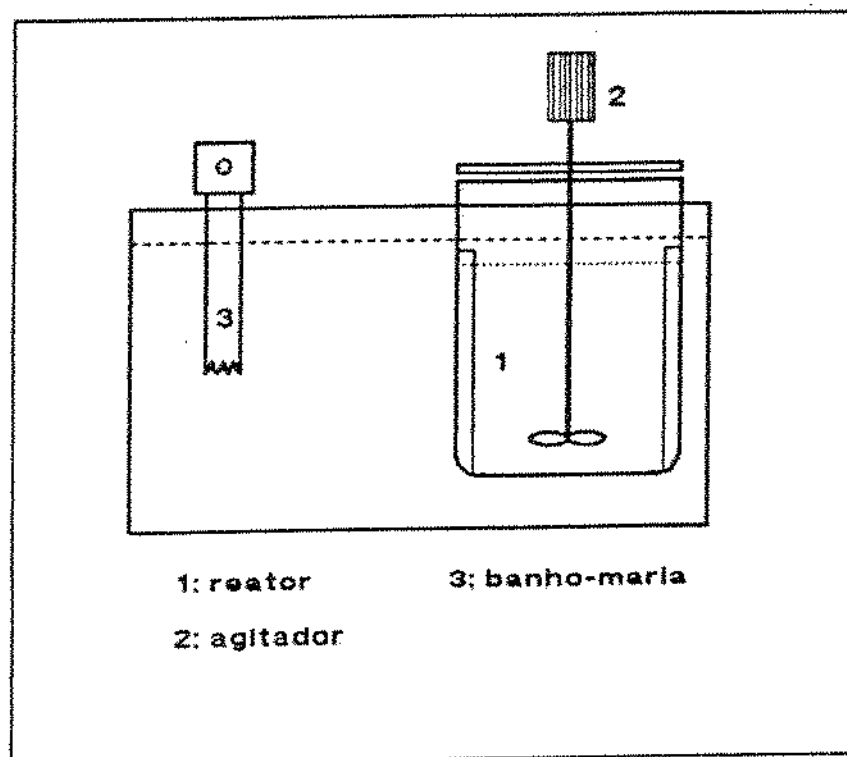


FIGURA 01: Esquema do módulo reacional

4.1.3 Equipamentos e Aparelhos Analíticos

Os diferentes equipamentos e aparelhos analíticos utilizados no trabalho são descritos abaixo.

a) Agitador mecânico FISAION

- modelo 713 T
- velocidade de 0 a 6.000 rpm
- tacômetro de 0 a 6.000 rpm
- haste e pá (hélice) em aço inoxidável

b) Agitador de tubos PHOENIX

- modelo AT 56A

c) Balanças

Balança analítica METTLER

- modelo AE 200

Balança semi-analítica METTLER

- modelo P 1.000

Balança semi-analítica MICRONAL

- modelo B 400

d) Banho-maria FANEM (Unitemp)

- modelo 112

- cuba em aço inoxidável (30 l)

- sensor tipo termistor

- variação da temperatura: ambiente a 100°C com precisão de leitura de 0,1°C

e) Centrífugas

Centrífuga BECKMAN

- modelo J2-21

Centrífuga FANEM

- modelo 216

Centrífuga de Gerber FANEM

f) Destilador de nitrogênio para macro e micro Kjeldahl

SARGE Aparelhos Científicos Ltda.

- modelo TE 036

g) Digestor de proteínas para micro Kjeldahl SARGE Aparelhos Científicos Ltda.

- modelo TE 040/2

h) Espectrofotômetros

Espectrofotômetro BAUSCH & LOMB

- modelo Spectronic 20
- domínio visível de 400 a 700 nm

Espectrofotômetro BECKMAN

- modelo DU-70
- domínio UV e visível de 190 a 900 nm

Espectrofotômetro CARL ZEISS

- constando dos módulos PMQII e M4QIII
- domínio UV e visível de 190 a 800 nm

Espectrofotômetro de absorção atômica CARL ZEISS

- constando dos módulos PMQII, M4QIII e módulo para absorção atômica
- para a determinação de cálcio, as condições utilizadas foram:
 - * comprimento de onda igual a 422,7 nm
 - * chama: ar/acetileno
 - * abertura da fenda: 0,7 nm
 - * corrente da lâmpada: 10 mA

i) Estufa de secagem e esterilização FANEM

- modelo 315 SE

j) Mufla FORLABO

k) Placa aquecedora com agitação magnética TECNAL

- modelo TE 085

l) Potenciômetro MICRONAL

- modelo B 374

m) Trocadores de Calor a Placas

Trocador de calor a placas ALFA-LAVAL

- modelo P20-HB

Trocador de calor a placas APV

- modelo SR 30

4.1.4 Reagentes

Os reagentes utilizados no trabalho foram:

- Acetato de sódio (CH_3COONa) SYNTH
- Ácido acético glacial (CH_3COOH) ECIBRA
- Ácido bórico (H_3BO_3) ECIBRA
- Ácido clorídrico conc. (HCl) MERCK
- Ácido etilenodiaminotetracético dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) REAGEN
- Ácido fosfórico 85% (H_3PO_4) ECIBRA
- Ácido nítrico min. 65% (HNO_3) MERCK
- Ácido sulfúrico conc. (H_2SO_4) CARLO ERBA
- Ácido tricloroacético ($\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$) VETEC
- Alcool etílico abs. ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ECIBRA
- Alcool etílico 95% ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) MERCK
- Alcool isoamílico ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) VETEC
- Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) INLAB
- Carbonato de cálcio (CaCO_3) ART LAB

- Carbonato de sódio (Na_2CO_3) ECIBRA
- Caseína lactícia moída (83,9%) M.CASSAB COM. e IND. Ltda.
- Cloreto de lantânio ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) SIGMA
- éter etílico [$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$] VETEC
- éter de petróleo SYNTH
- Fenolftaleína ECIBRA
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) ECIBRA
- Hidróxido de sódio (NaOH) MERCK
- Oxalato de amônio [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] MERCK
- Oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) QEEL
- Permanganato de potássio (KMnO_4) ECIBRA
- Reagente fenol de Folin-Ciocalteu QEEL
- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ECIBRA
- Sulfato de potássio (K_2SO_4) VETEC
- Tartarato neutro de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ECIBRA
- Verde de bromocresol POLYSCIENCES
- Vermelho do congo J.T.BAKER
- Vermelho de metila ECIBRA

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Determinação da Composição Química

a) Leite

Sólidos Totais: Foi utilizado o método de secagem em estufa a 105°C , como descrito na seção 16.032 de A.O.A.C. (1984).

Umidade: Calculado por diferença
 $\% \text{ U} = 100 - \text{S.T.}$

Proteínas Totais: Foi utilizado o método de Kjeldahl como descrito na seção 16.036 da A.O.A.C. (1984).

Gordura: Foi utilizado o método de Gerber, como descrito por ATHERTON & NEWLANDER (1981).

Cinzas: Foi utilizado o método de incineração em mufla a 550°C, como descrito na seção 16.035 da A.O.A.C. (1984).

Cálcio: Foi quantificado através do método recomendado pela Norma FIL-IDF 36 (1966).

Acidez Titulável: Foi utilizado o método de titulação de 10 ml de amostra, em presença do indicador fenolftaleína, com solução Dornic (N/9) como descrito por ATHERTON & NEWLANDER (1981). O resultado foi expresso em °D.

b) Depósitos

Proteínas Totais: Foram determinadas segundo o princípio do método de Kjeldahl, seção 16.036 da A.O.A.C. (1984).

Lipídeos: Foram determinados segundo o princípio do método de Mojonnier, como descrito por ATHERTON & NEWLANDER (1981).

Cinzas: Foi utilizado o método de incineração em mufla a 550°C, como descrito na seção 16.035 da A.O.A.C. (1984).

Cálcio: Foi quantificado através de titulação com permanganato de potássio, segundo o princípio do método recomendado pela Norma FIL-IDF 36 (1966).

Nitrogênio Não-Caseico: Foi determinado segundo o princípio do método descrito por ROWLAND (1938).

Caseína: Calculada por diferença

Caseína=(Nitrogênio Total-Nitrogênio Não-Caseico) X 6,38

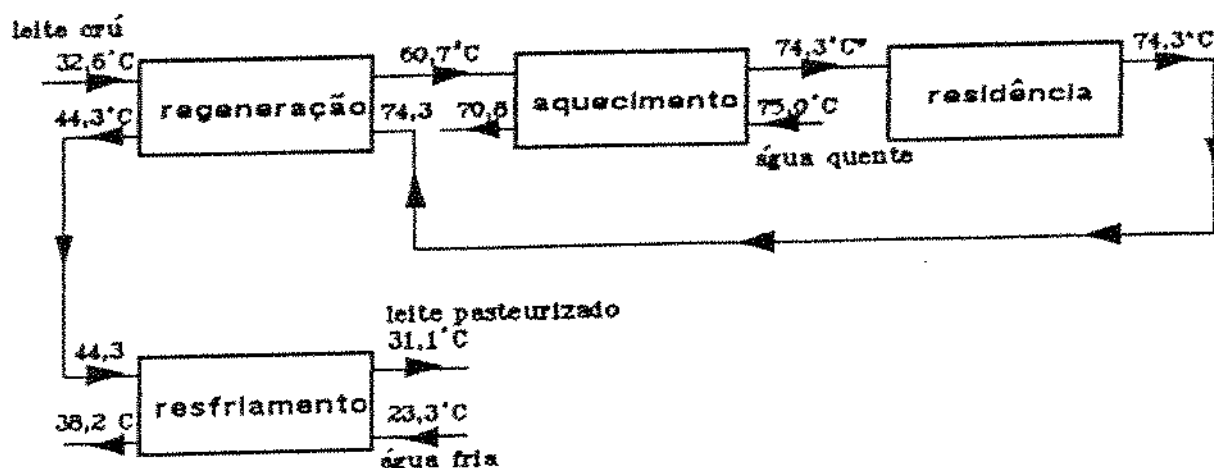
4.2.2 Metodologia para Obtenção de Depósitos

4.2.2.1 Em Laboratório Piloto (Depósito D1)

Com a finalidade de obter o depósito com maior rapidez e em quantidade suficiente para o estudo, o leite a ser pasteurizado foi mantido a temperatura ambiente até atingir uma acidez de 20ºD.

Antes de proceder a pasteurização do leite, as vazões foram ajustadas através da circulação de água pelo pasteurizador, a fim de se obter na seção de residência uma temperatura entre 74 e 75ºC por aproximadamente 15 segundos.

Quando o equipamento entrou em regime, foi realizado o esgotamento da água e introduziu-se leite no tanque de alimentação do pasteurizador. Um volume de aproximadamente oito litros foi deixado circular pelo pasteurizador durante duas horas, sendo então substituído por um novo lote de leite cru. Durante a circulação do terceiro lote ocorreu uma interrupção do fluxo de leite, sendo então desmontado o equipamento a fim de que suas placas fossem examinadas. As temperaturas em cada seção do trocador de calor foram medidas através de termopares, obtendo-se um valor médio para todos os processamentos (Figura 02).

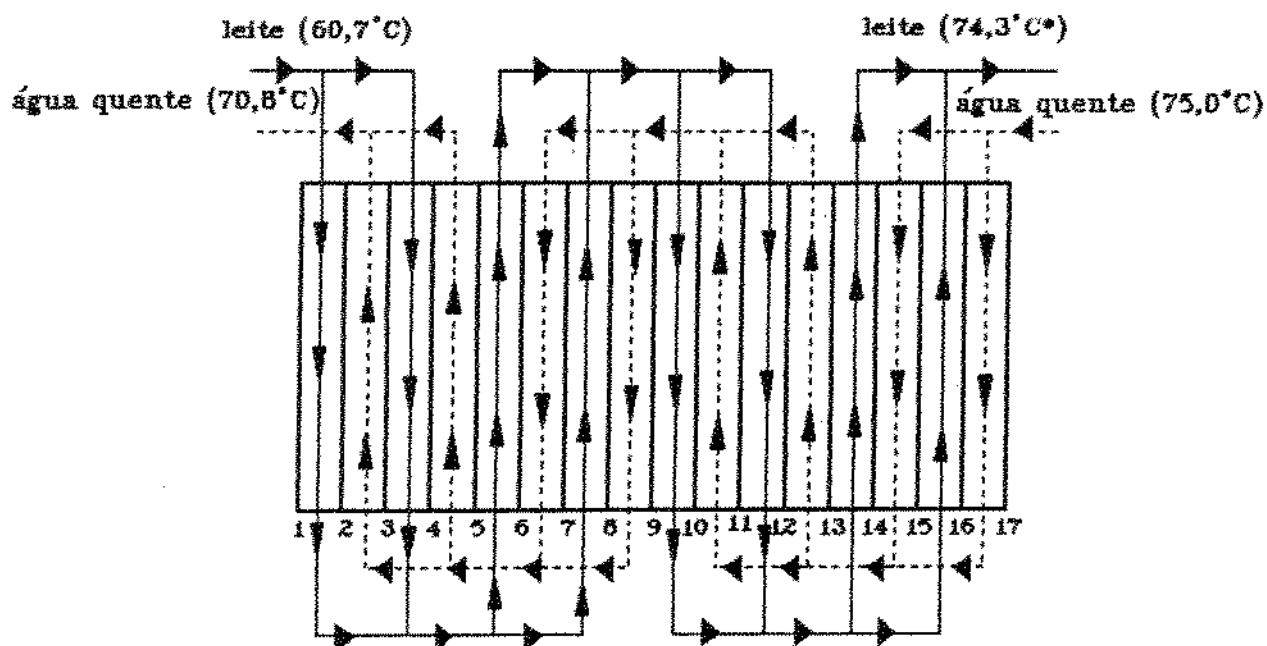


*: temperatura aproximada, referente a temperatura medida na saída da seção de residência

FIGURA 02: Representação esquemática do trocador de calor utilizado no ensaio em laboratório piloto.

A remoção dos depósitos foi realizada pela raspagem das placas após secagem em estufa a 80°C por 18 horas. Com a finalidade de determinar a distribuição dos depósitos na seção de aquecimento, as placas foram pesadas antes e após a remoção dos depósitos.

Um esquema mostrando o escoamento do leite e água quente na seção de aquecimento é apresentado na Figura 03.



*: temperatura aproximada, referente a temperatura medida na saída da seção de residência

FIGURA 03: Esquema da seção de aquecimento do trocador de calor utilizado no ensaio em laboratório piloto.

Os depósitos secos recuperados foram triturados, a fim de se obter uma maior homogeneidade e facilitar o contato dos mesmos com as soluções detergentes estudadas. O material coletado, após retirada de amostra para determinação da composição química, foi colocado em recipiente hermético e mantido congelado a uma temperatura de -10°C , de forma a não alterar as características do depósito.

4.2.2.2 Em Usina Industrial (Depósito D2)

O leite a ser pasteurizado, antes de passar pela seção de aquecimento, sofreu um desnatamento parcial a fim de se obter o teor mínimo de gordura exigido para leite tipo C, 3%, além de ter sido homogeneizado. O controle da temperatura do processo foi feito através de termógrafo, cujo sensor estava localizado na válvula de três vias após a seção de residência.

Um fluxograma do processo de pasteurização industrial do leite tipo C é mostrado na Figura 04.

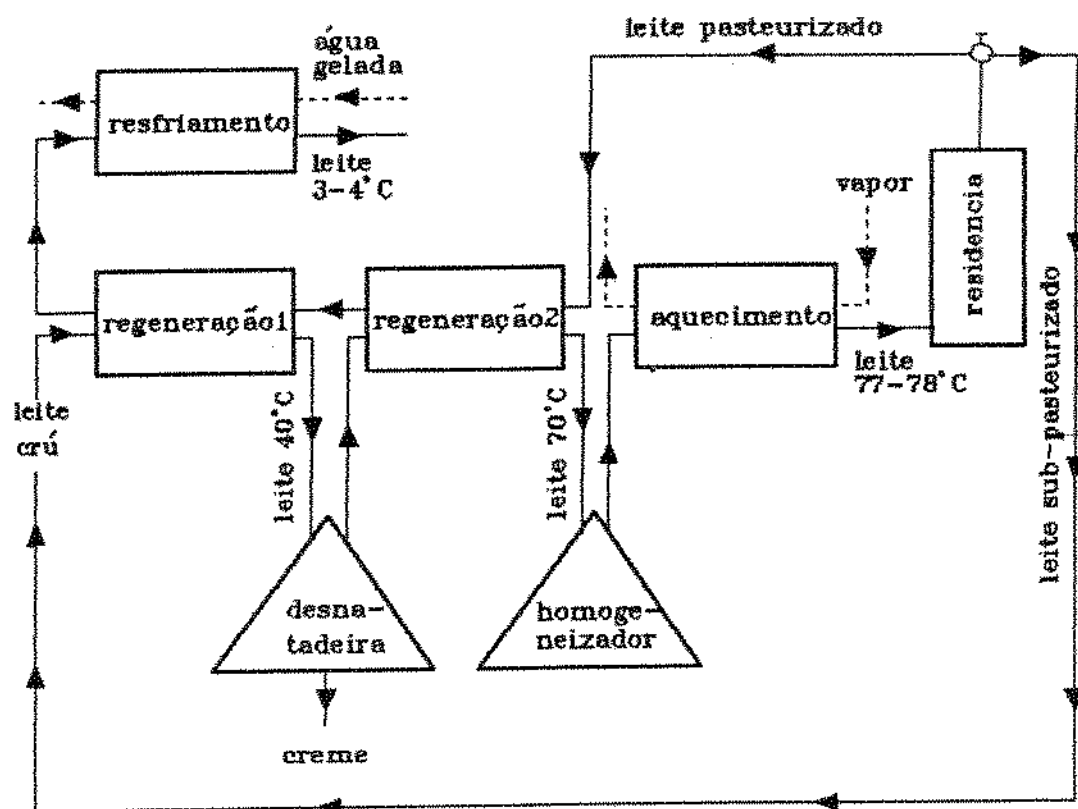


FIGURA 04: Fluxograma do processo de pasteurização industrial do leite tipo C.

Após a pasteurização de aproximadamente 65.000 litros de leite, o equipamento foi submetido a enxágue com água morna, a fim de remover os resíduos não aderidos às superfícies das placas. A seguir, foi efetuada a desmontagem do pasteurizador para o exame das placas e a remoção dos depósitos através da raspagem.

Os depósitos assim recuperados foram então liofilizados, triturados, colocados em recipiente hermético e mantidos a uma temperatura de -10°C até a realização dos ensaios no reator modelo.

4.2.3 Estudo da Influência de Parâmetros Físico-Químicos na Dispersão dos Depósitos em Soluções Detergentes

4.2.3.1 Descrição das Soluções Detergentes e Parâmetros Estudados

Para estudar o efeito do pH foram utilizadas soluções detergentes alcalinas e ácidas a uma concentração de 1%.

Os ensaios com soluções alcalinas foram realizadas em uma faixa de pH de 8,4 até 13,4. Estes valores foram obtidos através da mistura de soluções 1% (p/v) de hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3) (Tabela 01). Para se evitar a deposição do cálcio constituinte dos depósitos, foi adicionado ácido etilenodiaminotetracético dissódico (Na_2EDTA) às soluções detergentes antes do início de cada experimento. Uma vez que o Na_2EDTA complexa com cálcio na proporção 1:1 (mol), foi adicionada uma quantidade suficiente para complexar todo o cálcio presente nos depósitos, caso este viesse a ser solubilizado na sua totalidade.

TABELA 01: Composição das soluções detergentes alcalinas

Numero do Experimento	Volume de NaOH (ml)	Volume de NaHCO ₃ (ml)	Volume Total (ml)	pH médio
3	0	500	500	8,4
4	45	455	500	9,4
5	130	370	500	10,5
6	160	340	500	11,3
7	200	300	500	12,5
8	500	0	500	13,4

Toda a alcalinidade da solução de hidróxido de sódio (NaOH) está na forma ativa expressa como Na_2O , enquanto que a solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) não possui alcalinidade ativa. Assim, como as soluções detergentes alcalinas utilizadas nos experimentos são preparadas pela mistura dessas duas substâncias, a alcalinidade ativa das soluções aumenta com o pH.

Para verificar a eficiência de agentes ácidos foram utilizadas soluções 1% (v/v) de ácido nítrico (HNO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4), cujos valores de pH são 0,8 e 1,4, respectivamente.

O estudo do efeito de parâmetros físicos na efetividade dos detergentes foi realizado através da variação na temperatura das soluções detergentes e no tempo de reação entre os depósitos e as soluções detergentes.

Para o depósito obtido em laboratório piloto (D_1) foram testadas as temperaturas ambiente, 50 e 75°C, e tempo de reação de 15 e 30 minutos.

Para o depósito obtido em usina industrial (D_2), as temperaturas testadas foram: ambiente, 50, 60, 75 e 80°C e tempos de reação de 5, 10 e 15 minutos.

4.2.3.2 Descrição da Metodologia Empregada na Dispersão dos Depósitos em Soluções Detergentes.

a) Soluções Alcalinas

O procedimento adotado para as soluções alcalinas (Figura 05) consistiu no seguinte: a 500 ml de solução detergente preparada como descrito na Tabela 01 adicionou-se aproximadamente 0,1 g de Na_2EDTA e procedeu-se a leitura do pH da solução e transferência para o reator. A solução foi agitada a uma velocidade de 900 rpm e após alcançar a temperatura desejada, foi introduzido aproximadamente 0,2 g de depósito no reator. As amostras (alíquotas de 80 ml) foram retiradas com seringa plástica em tempos pré-estabelecidos e então foram filtradas em papel filtro Whatman 40 de capacidade de retenção igual a 8 μm . Após o resfriamento das amostras até temperatura ambiente, foram realizadas as análises para determinação da turbidez, proteínas solúveis e cálcio solúvel.

b) Soluções Ácidas

Para as soluções ácidas (Figura 06) a adição de Na_2EDTA (0,0160g/500ml) ocorreu somente após as etapas de filtração, resfriamento e alcalinização ($NaOH$ 1 N até pH próximo a 10) das amostras retiradas do reator. A adição de Na_2EDTA foi feita com a finalidade de se obter uma uniformidade das amostras ácidas em relação às alcalinas, e para evitar a precipitação de cálcio na subsequente alcalinização das amostras. A alcalinização das solu-

ções ácidas foi realizada devido a necessidade do pH alcalino para a determinação de proteínas solúveis.

Nas Tabelas 02 e 03 são apresentados os resumos das condições experimentais empregadas para os depósitos obtidos em laboratório piloto (D_1) e em usina industrial (D_2), respectivamente. Essas condições correspondem à média de dois experimentos para cada valor de pH.

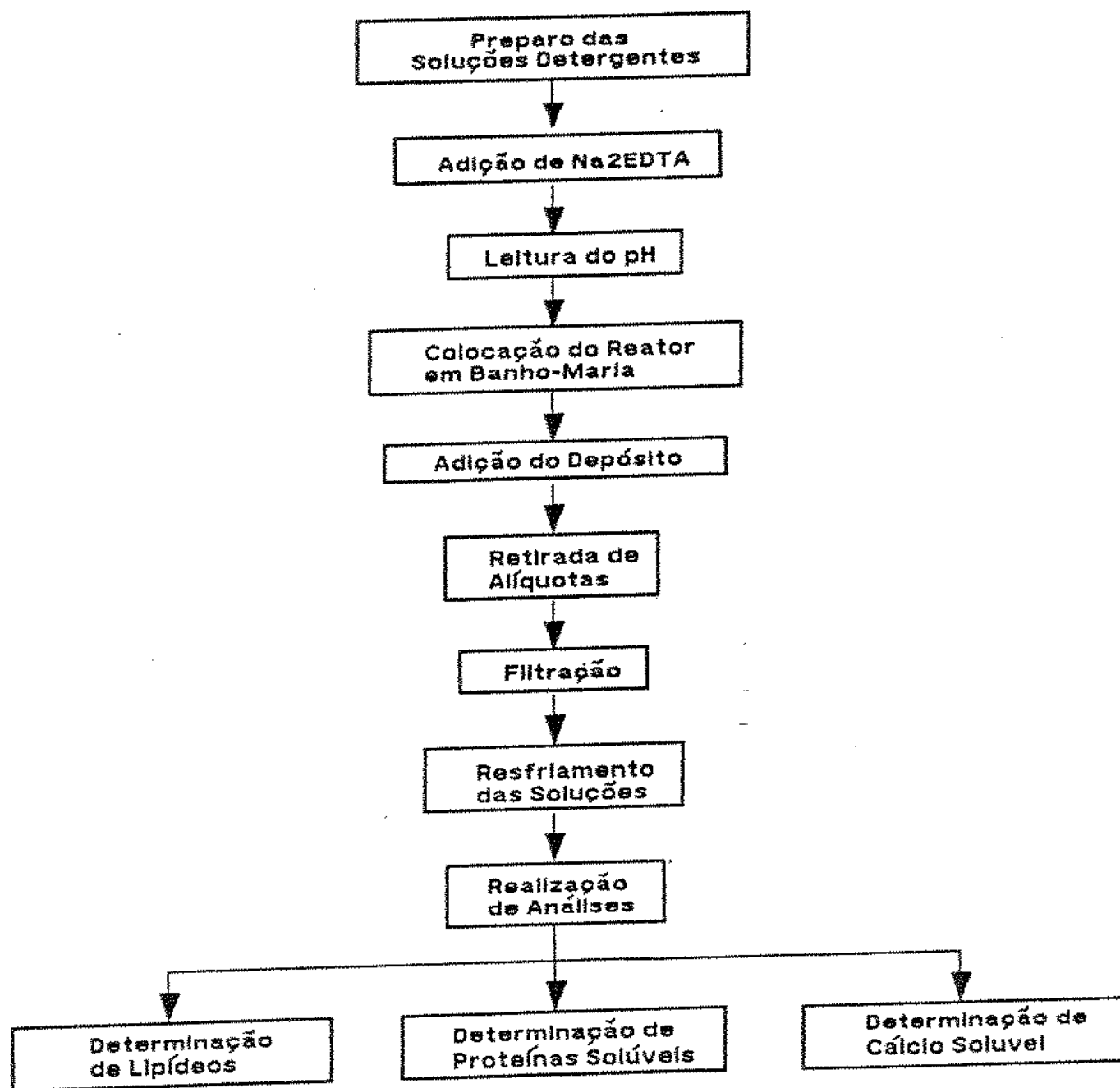


FIGURA 05: Esquema da metodologia experimental empregada no estudo da dispersão de depósitos em soluções alcalinas.

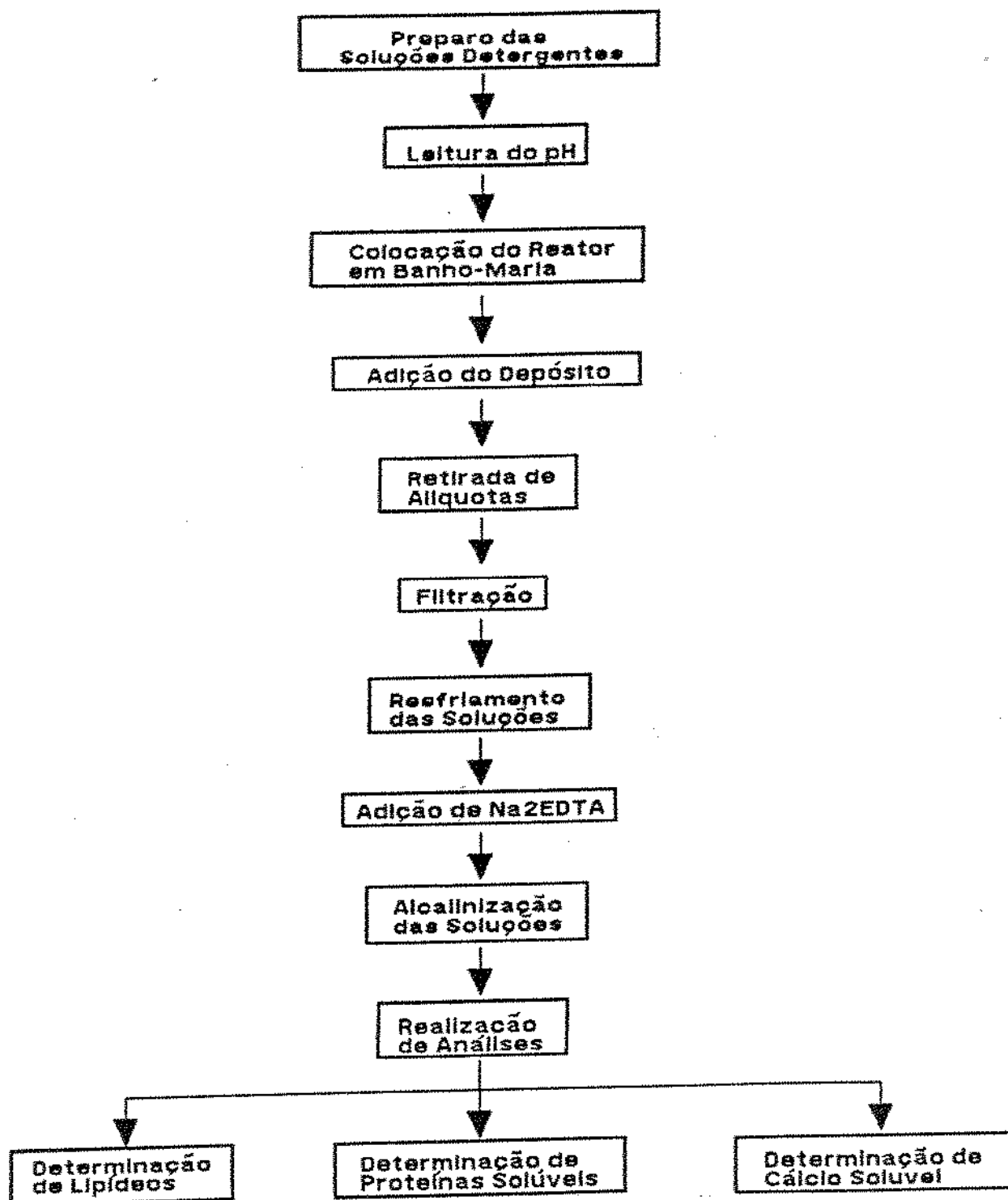


FIGURA 06: Esquema da metodologia experimental empregada no estudo da dispersão de depósitos em soluções ácidas.

TABELA 02: Resumo das condições experimentais para estudar a influência de parâmetros físico-químicos na dispersão do depósito D₁

Número do Experimento	T (°C)	Peso do Depósito (g)	Peso do Na ₂ EDTA (g)	pH da solução detergente
1	24,5	0,2000	0,0160	0,8
	50,0	0,2000	0,0161	0,7
	75,0	0,2000	0,0160	0,8
2	24,5	0,2000	0,0160	1,4
	50,0	0,2000	0,0160	1,4
	75,0	0,2001	0,0160	1,3
3	24,0	0,2000	0,1001	8,4
	50,0	0,2000	0,1000	8,4
	75,0	0,2000	0,1002	8,4
4	24,0	0,2000	0,1000	9,5
	50,0	0,2001	0,1001	9,4
	75,0	0,2000	0,1000	9,4
5	24,5	0,2000	0,1001	10,4
	50,0	0,2000	0,1001	10,5
	75,0	0,2001	0,1002	10,5
6	24,5	0,2000	0,1001	11,3
	50,0	0,2000	0,1001	11,3
	75,0	0,2000	0,1001	11,4
7	23,0	0,2000	0,1001	12,5
	50,0	0,2000	0,1000	12,4
	75,0	0,2001	0,1001	12,6
8	23,0	0,2000	0,1001	13,4
	50,0	0,2000	0,1000	13,4
	75,0	0,2000	0,1001	13,4

TABELA 03: Resumo das condições experimentais para estudar a influência de parâmetros físico-químicos na dispersão do depósito D₂

Número do Experimento	T (°C)	Peso do Depósito (g)	Peso do Na ₂ EDTA (g)	pH da solução detergente
1	26,5	0,2000	0,0163	0,8
	50,0	0,2000	0,0161	0,8
	60,0	0,2000	0,0160	0,9
	75,0	0,2000	0,0161	0,8
	80,0	0,2001	0,0160	0,8
2	26,5	0,2000	0,0162	1,4
	50,0	0,2000	0,0161	1,4
	60,0	0,2001	0,0161	1,4
	75,0	0,2000	0,0163	1,5
	80,0	0,2000	0,0160	1,4
3	25,0	0,2001	0,1001	8,4
	50,0	0,2000	0,1001	8,4
	60,0	0,2000	0,1000	8,5
	75,0	0,2000	0,1001	8,4
	80,0	0,2001	0,1001	8,4
4	25,0	0,2000	0,1002	9,4
	50,0	0,2000	0,1001	9,4
	60,0	0,2000	0,1000	9,4
	75,0	0,2000	0,1001	9,4
	80,0	0,2000	0,1000	9,4
5	27,5	0,2000	0,1001	10,4
	50,0	0,2000	0,1001	10,4
	60,0	0,2000	0,1001	10,4
	75,0	0,2000	0,1001	10,4
	80,0	0,2000	0,1000	10,4
6	27,5	0,2000	0,1001	11,2
	50,0	0,2000	0,1001	11,2
	60,0	0,2000	0,1000	11,4
	75,0	0,2000	0,1000	11,2
	80,0	0,2000	0,1000	11,2
7	28,0	0,2000	0,1000	12,5
	50,0	0,2000	0,1000	12,5
	60,0	0,2000	0,1001	12,5
	75,0	0,2000	0,1001	12,5
	80,0	0,2000	0,1000	12,5
8	28,0	0,2000	0,1001	13,4
	50,0	0,2000	0,1001	13,4
	60,0	0,2000	0,1000	13,3
	75,0	0,2000	0,1001	13,4
	80,0	0,2000	0,1000	13,4

4.2.3.3 Métodos Analíticos para Acompanhamento da Reação

Para acompanhar ou determinar a efetividade das soluções detergentes na dispersão dos depósitos, foram utilizados métodos analíticos para a determinação do teor de proteínas, lipídeos e cálcio.

4.2.3.3.1 Determinação de Proteínas

O teor de proteínas solúveis foi quantificado segundo o método Diferencial desenvolvido por KUAYE (1988) e o método de LOWRY *et alii* (1951).

a) Método Diferencial

Neste método utiliza-se a equação geral 4-1 para quantificar o teor de proteínas da solução

$$[P](g/l) = (A_1 - A_2) / (A_1 - A_2) \cdot \frac{1}{1 + 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(12,29 \cdot A_2 / A_1)} \quad (4-1)$$

onde:

A_1 = absorvância a 248 nm

A_2 = absorvância a 256 nm

$(A_1 - A_2)$ = coeficiente de absorção de referência
obtido experimentalmente

A determinação do coeficiente de absorção de referência ($A_{248nm} - A_{256nm}$) foi efetuada da seguinte forma:

a.1) Coeficiente de absorção de referência para o depósito D_1

Foi feita a reação do depósito (0,5000 g) com 100 ml de hidróxido de sódio 1% (p/v) a 75°C por 30 minutos. Após filtração em papel filtro Whatman 40, determinou-se o teor de proteínas solúveis no filtrado pelo método de Kjeldahl e mediu-se a absorbância das soluções a 248 e 256 nm. Obteve-se assim um valor médio (3 amostras) para $(A_{248}-A_{256})$ igual a 1,953. Este valor foi introduzido na equação 4-1, obtendo-se:

$$[P](g/l) = (A_1 - A_2) / 1,953 \cdot \frac{1}{1 + 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(12,29 \cdot A_2 / A_1)} \quad (4-2)$$

a.2) Coeficiente de absorção de referência para o depósito D_2

O mesmo procedimento descrito anteriormente foi seguido, utilizando-se 0,3510 g de depósito e 50 ml de solução de hidróxido de sódio 1% (p/v). Foi obtido um valor médio (3 amostras) de $(A_{248}-A_{256})$ igual a 1,740. Este valor foi introduzido na equação 4-1, obtendo-se:

$$[P](g/l) = (A_1 - A_2) / 1,740 \cdot \frac{1}{1 + 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(12,29 \cdot A_2 / A_1)} \quad (4-3)$$

As equações 4-2 e 4-3 foram utilizadas para determinar o teor de proteínas solúveis dos produtos de reação.

Antes de serem realizadas as medidas de absorbância no espectro U.V., as amostras foram diluídas com hidróxido de sódio (NaOH) 1% a fim de aumentar o pH para valores superiores a 12. Não foi possível a realização desse método para o ácido nítrico

(HNO₃), uma vez que ele absorve toda a luz nessa região do espectro.

b) Método de Lowry (LOWRY *et alii*, 1951)

As determinações de proteínas solúveis nos produtos de reação, utilizando o método de Lowry, foram realizadas tendo como padrão soluções de caseína e leituras de absorbância a 540 nm.

As amostras obtidas nas reações descritas acima (a.1 e a.2) foram submetidas à quantificação de proteínas pelo método de Lowry a fim de compará-lo com o método de Kjeldahl, e obter os valores máximos de proteína solúvel que foram utilizados no cálculo das proteínas solubilizadas pelas diferentes soluções detergentes.

Para o depósito obtido em laboratório piloto (D₁) encontrou-se um valor de proteínas igual a 3,39 g/l enquanto que pelo método de Kjeldahl obteve-se um valor de 3,13 g/l (diferença de 8,31%). Para o depósito obtido em usina industrial (D₂), o valor encontrado pelo método de Lowry foi 3,41 g/l e pelo método de Kjeldahl 3,05 g/l (diferença de 11,80%).

4.2.3.3.2 Determinação do índice de Turbidez (Lipídeos)

Para avaliar a dispersão da fração lipídica (glóbulos de gordura) dos depósitos foi utilizada a turbidimetria, com leituras da absorbância das soluções a 450 nm (KUAYE, 1988).

A leitura da turbidez das soluções alcalinas foi realizada após 30 minutos da retirada de amostras do reator. Para as soluções ácidas, esse tempo foi de 45 minutos.

4.2.3.3.3 Determinação de Cálcio

O cálcio foi quantificado diretamente por espectrofotometria de absorção atômica (SLAVIN, 1968; VAN LOON, 1980) após acidificação do meio (HCl, 2N) e adição de cloreto de lantânio. Para as amostras alcalinas e em ácido nítrico, utilizou-se uma concentração de 0,2% (p/v) de lantânio, enquanto que para as soluções de ácido fosfórico a concentração foi de 1% (p/v). O mesmo procedimento foi adotado na obtenção das curvas-padrão de cálcio. Às soluções-padrão de cálcio, preparadas com carbonato de cálcio (CaCO_3), foi adicionado Na_2EDTA a fim de se obter a mesma concentração presente nas soluções detergentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO DA DEPOSIÇÃO E DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA DISPERSÃO DO DEPÓSITO D₁ OBTIDO EM LABORATÓRIO PILOTO

5.1.1 Composição Centesimal do Leite

O leite utilizado na pasteurização apresentou a composição centesimal mostrada na Tabela 04.

TABELA 04: Composição Centesimal do Leite
Utilizado no Ensaio em Laboratório Piloto

Umidade	88,0%
Proteínas	3,3%
Gordura	3,8%
Cinzas ^a	0,7%
Carboidratos (por diferença)	4,2%

a: 0,117% corresponde ao teor de cálcio

5.1.2 Distribuição e Caracterização do Depósito D₁

Ao ser desmontado o trocador de calor a placas, observou-se a ocorrência de uma grande quantidade de depósito na seção de aquecimento (peso seco= 38,86 g), que inclusive foi responsável pela interrupção do fluxo de leite no pasteurizador durante o tratamento térmico.

Nas seções de resfriamento e regeneração não houve formação de depósitos, enquanto que na seção de residência a quantidade observada foi muito pequena (peso seco= 0,74 g).

A distribuição de depósitos na seção de aquecimento é mostrada na Figura 07. Observa-se a formação de uma maior quantidade de depósitos nas placas próximas a entrada do leite na seção de aquecimento. Este fato pode estar relacionado com a diferença de temperatura ($\Delta T = 10,1^{\circ}\text{C}$) entre o leite e a água quente (Figura 03). O leite já desestabilizado pela acidez tem maior tendência a se depositar nessas placas pelo efeito da temperatura.

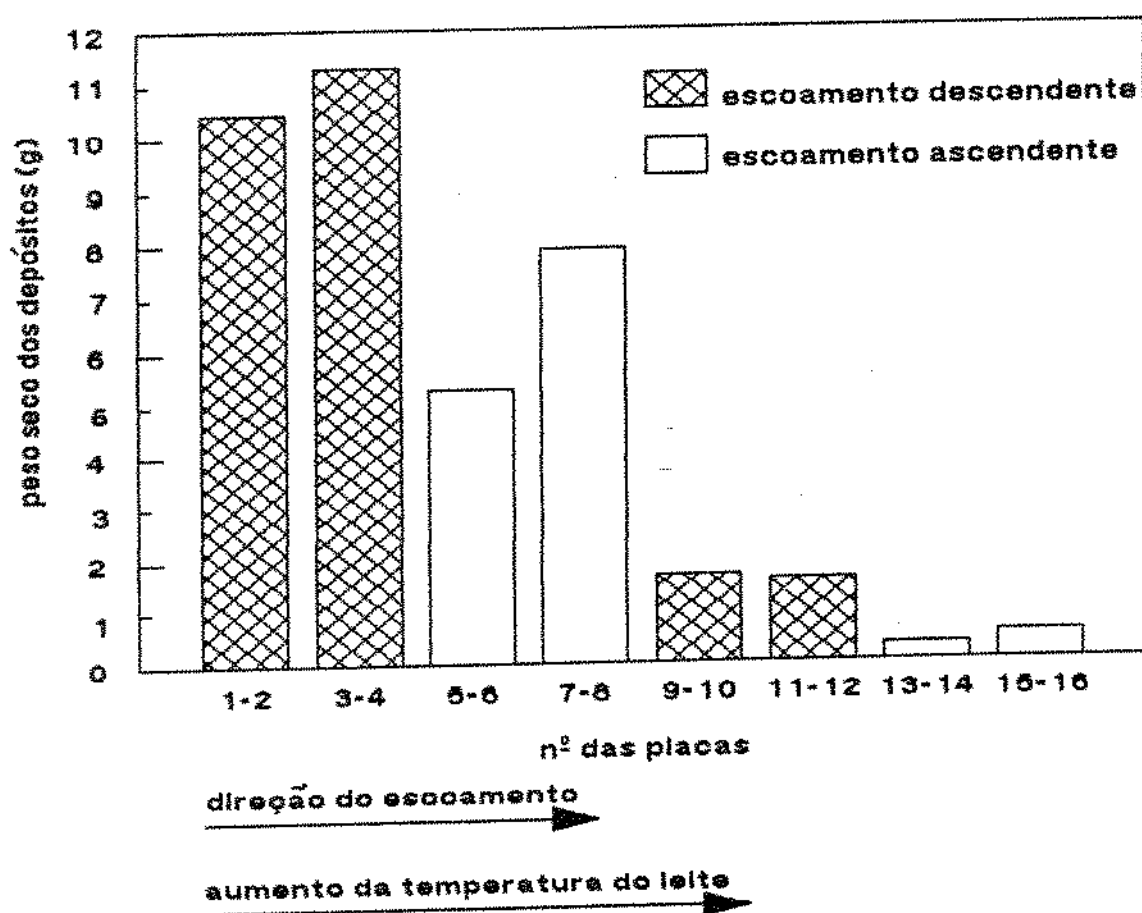


FIGURA 07: Distribuição dos depósitos nas placas da seção de aquecimento do trocador de calor utilizado no ensaio em laboratório piloto

TISSIER *et alii* (1984) observaram durante a pasteurização de leite que, apesar da quantidade de depósito aumentar com a temperatura do leite, ela dependia também da diferença de temperatura entre o leite e a água quente.

Os resultados da análise química dos depósitos removidos da seção de aquecimento são apresentados na Tabela 05.

TABELA 05: Composição Química do Depósito D₁

Proteínas ^a	60,8%
Lipídeos	18,5%
Cinzas ^b	4,9%

a: 92,3% das proteínas corresponde à caseína

b: 1,75% corresponde ao teor de cálcio

Estes resultados diferiram daqueles encontrados por TISSIER *et alii* (1984), principalmente no que se refere à constituição da fração protéica do depósito, uma vez que aqueles autores observaram a predominância de proteínas do soro (β -lactoglobulina e imunoglobulinas) no depósito incrustante formado durante o processo de pasteurização de leite. Essa diferença pode ser justificada pela acidez do leite utilizado neste experimento, a qual deve ter sido responsável pelo alto teor de caseína encontrado (92,3% da proteína total).

5.1.3 Influência de Parâmetros Físico-Químicos

5.1.3.1 Fração Protéica do Depósito D₁

Na Tabela 06 são apresentados os teores de proteínas solúveis determinadas pelo método Diferencial, e resultantes dos ensaios envolvendo o depósito D₁ e diferentes soluções detergentes.

TABELA 06: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo Método Diferencial (Depósito D₁)

pH	T	Proteínas Solúveis (mg/500 ml)		Proteínas Solúveis (%)	
		15 min.reação	30 min.reação	15 min.reação	30 min.reação
1,4	24,5	46,7	56,1	35,9	43,1
	50,0	85,2	92,0	65,5	70,8
	75,0	90,3	95,7	69,5	73,7
8,4	24,0	44,4	64,2	34,1	49,4
	50,0	82,1	95,5	63,2	73,5
	75,0	101,7	106,4	78,3	81,8
9,4	24,0	55,9	78,3	43,0	60,2
	50,0	94,8	102,1	72,9	78,6
	75,0	104,9	111,4	80,7	85,7
10,5	24,5	76,2	89,2	58,6	68,7
	50,0	103,3	105,8	79,5	81,4
	75,0	110,7	116,0	85,2	89,3
11,3	24,5	87,6	99,1	67,4	76,2
	50,0	109,7	112,4	84,4	86,5
	75,0	111,6	115,4	85,8	88,8
12,5	23,0	107,5	112,2	82,7	86,4
	50,0	110,8	115,6	85,3	89,0
	75,0	116,5	112,2	89,6	86,3
13,4	23,0	115,1	123,0	88,5	94,6
	50,0	117,4	117,5	90,3	90,4
	75,0	127,4	130,0	98,0	100,0

A influência de parâmetros físico-químicos, tais como: pH, temperatura e tempo de reação na solubilização das proteínas constituintes do depósito pode ser observado nas Figuras 08 a 14.

5.1.3.1.1 *Influência do pH na Solubilização de Proteínas*

O efeito da variação do pH da solução detergente no fenômeno de solubilização de proteínas do depósito é mostrado nas Figuras 08 e 09. Observa-se que o aumento do pH proporciona uma maior solubilização de proteínas. Após 15 minutos de reação e a um pH de 13,4 os teores de proteína solúvel obtidos foram máximos, variando entre 88,5 e 98,0% para as diferentes temperaturas. A um pH de 8,4, onde se obteve os teores mínimos, estes valores variaram entre 34,1 e 78,3%.

A maior eficiência das soluções detergentes com valores elevados de pH poderia ser explicada pela maior concentração de íons hidroxilas no meio. A interação entre estes íons e os grupos carboxílicos das proteínas promoveria a formação de cargas negativas nas proteínas, provocando repulsão entre as moléculas e favorecendo a solubilização das mesmas.

O efeito do ácido fosfórico (pH= 1,4) na solubilização de proteínas também pode ser observado nas Figuras 08 e 09. Os teores de proteína solúvel variaram entre 35,9 e 69,5% após 15 minutos de reação para as diferentes temperaturas. Assim, pelos valores encontrados neste experimento, pode-se dizer que o ácido fosfórico, apesar de ser menos eficiente que as soluções fortemente alcalinas, também atua na solubilização de proteínas.

O efeito da variação do pH também pode ser observado através das inclinações das retas obtidas por regressão linear a partir dos dados experimentais de pH em função dos teores de proteí-

nas solúveis, e que são mostradas nas Figuras 10 e 11. Observa-se que o efeito do pH é maior a temperatura ambiente, e diminui à medida em que a temperatura de reação aumenta, ou seja, a maior ou menor influência do pH na solubilização de proteínas depende da temperatura de reação.

5.1.3.1.2 *Influência da Temperatura na Solubilização de Proteínas*

O efeito da variação da temperatura no processo de solubilização de proteínas é mostrado nas Figuras 08 e 09. Pode-se observar que, para todos os valores de pH, o aumento da temperatura de reação provocou um aumento do teor de proteínas solúveis.

Pode-se observar também que um aumento na temperatura de reação de 24 para 50°C provocou um grande aumento no teor de proteínas solúveis para as soluções fracamente alcalinas, e que este efeito diminuiu à medida que o pH das soluções detergentes aumentou. Após 15 minutos de reação e a pH 8,4 o aumento no teor de proteínas solúveis foi de 29,1%, enquanto que a pH 13,4 este aumento foi de 1,8%.

Este resultado concorda com o observado por JENNINGS *et alii* (1957) que, ao testarem o efeito de diferentes soluções detergentes na limpeza de filmes secos de leite, observaram a influência de parâmetros, tais como: turbulência ou temperatura tornava-se menos importante para o processo de limpeza à medida em que a eficiência química das soluções detergentes aumentava.

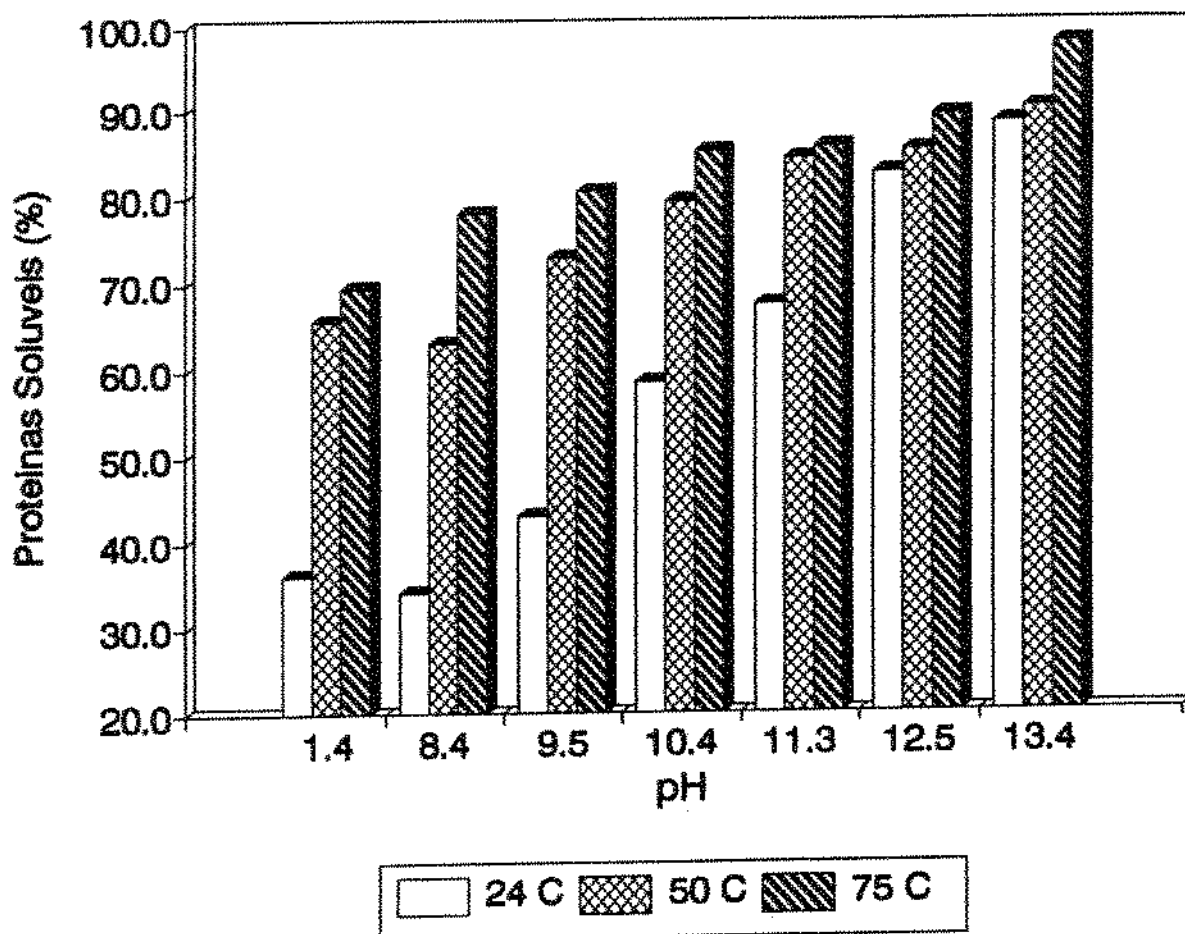


FIGURA 08: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (15 minutos de reação).

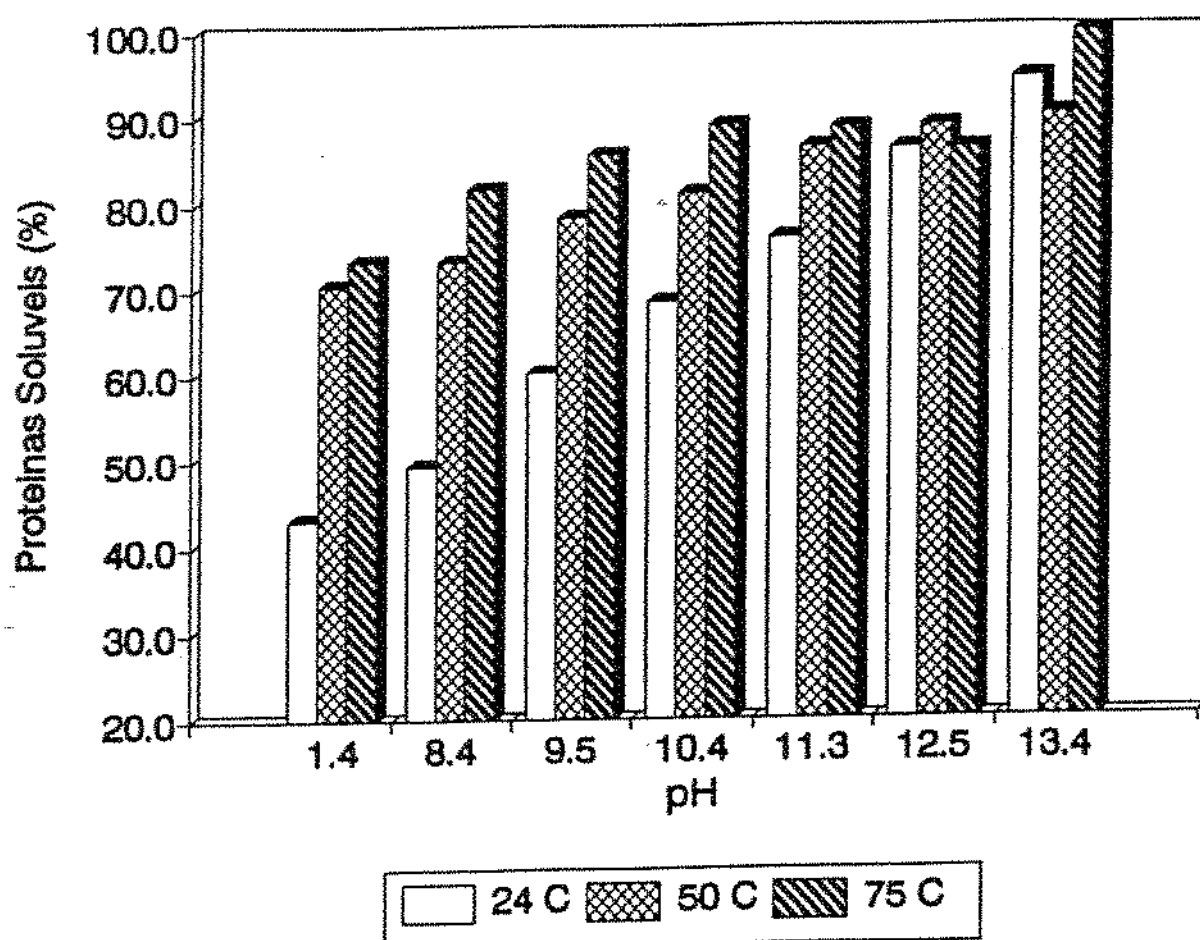
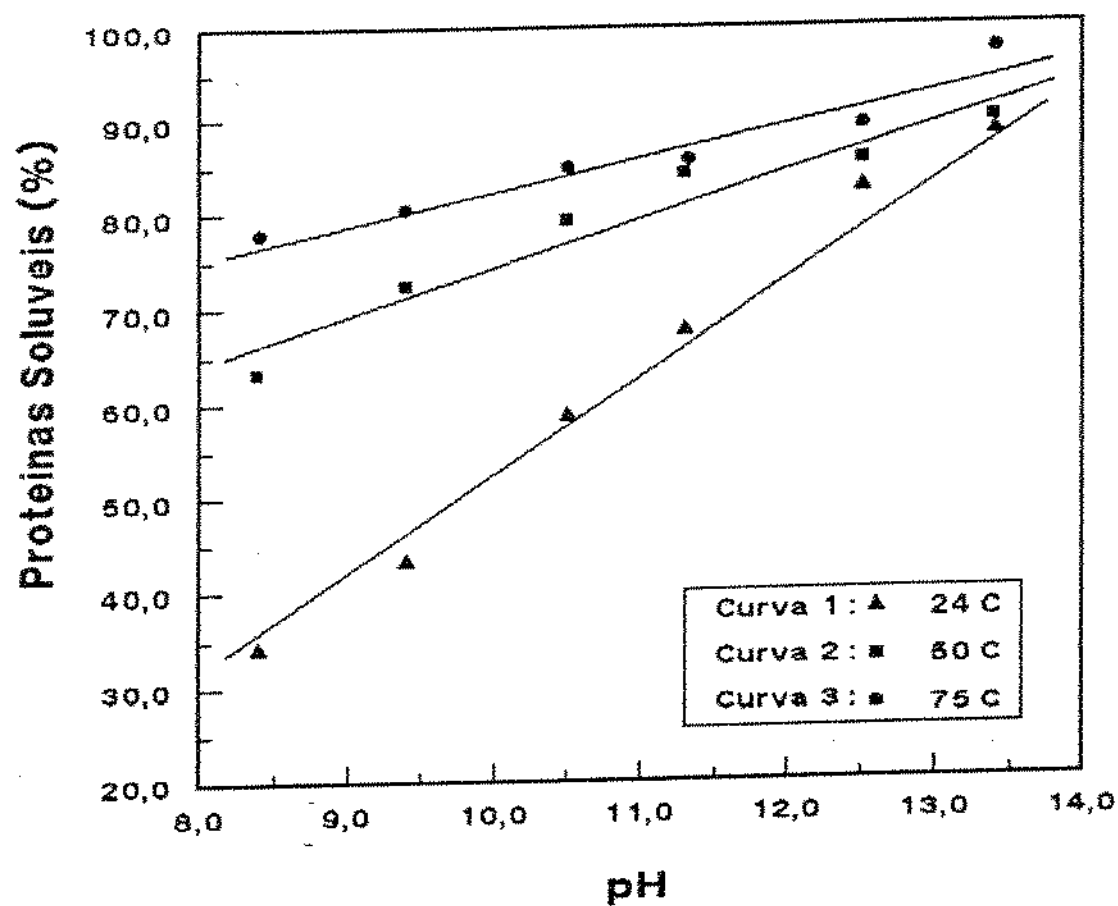


FIGURA 09: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (30 minutos de reação).



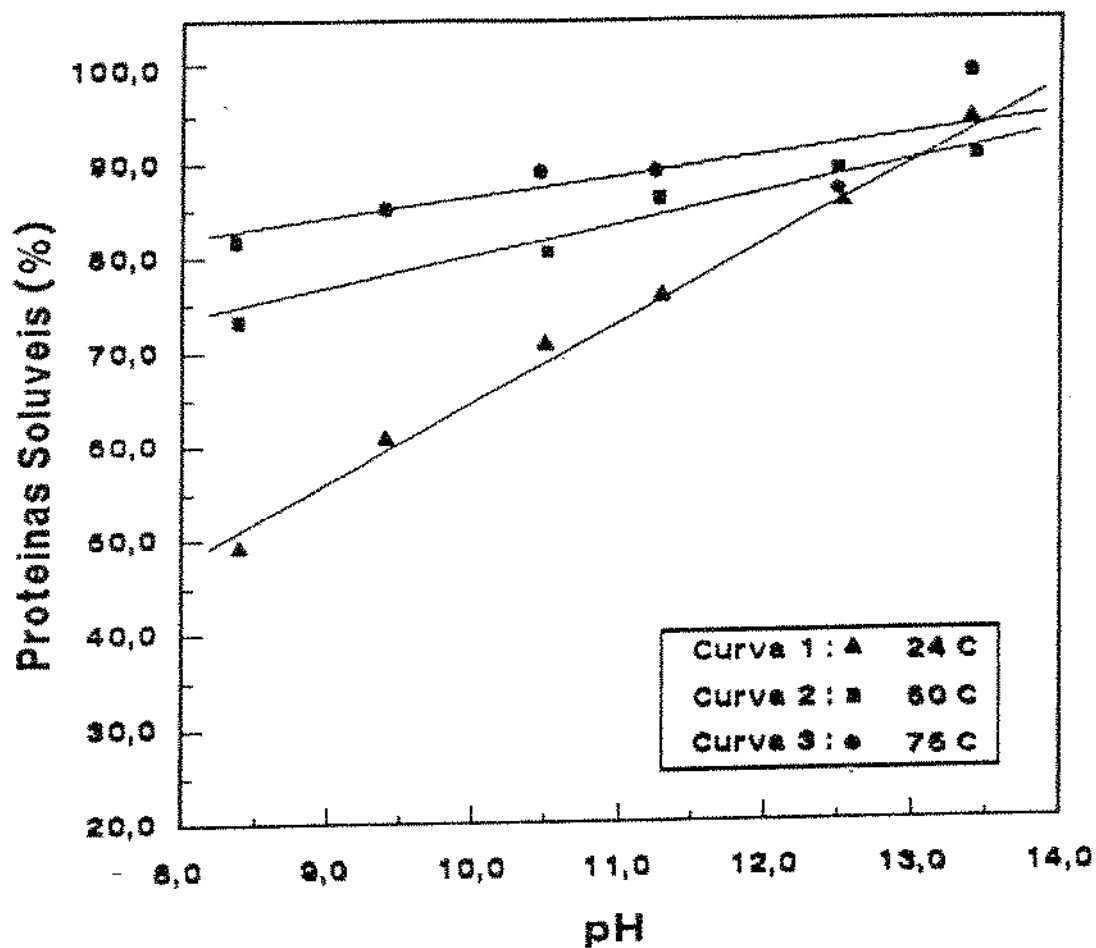
Equações das Retas:

1: $y = 11,23 \cdot x - 60,39$

2: $y = 4,97 \cdot x + 24,97$

3: $y = 3,55 \cdot x + 47,41$

FIGURA 10: Influência do pH na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (15 minutos de reação).



Equações das Retas:

1: $y = 8,77 \cdot x - 23,29$

2: $y = 3,38 \cdot x + 46,28$

3: $y = 2,59 \cdot x + 60,34$

FIGURA 11: Influência do pH na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (30 minutos de reação).

5.1.3.1.3 *Influência do Tempo de Reação na Solubilização de Proteínas*

O efeito da variação do tempo de reação na solubilização de proteínas é mostrada nas Figuras 12 a 14. Esse efeito pode ser observado principalmente a temperatura ambiente, onde um aumento de 15 minutos no tempo de reação provocou um aumento no teor de proteínas solúveis de 3,7 a 17,2%, dependendo do pH da solução detergente. Nas demais temperaturas, 50 e 75°C, o efeito da variação do tempo de reação foi menos intenso, o que talvez possa ser justificado pela maior importância da temperatura no processo de solubilização de proteínas.

5.1.3.1.4 *Avaliação da Solubilidade Protéica Utilizando o Método de Lowry*

Na Figura 15 são apresentados os histogramas representativos das proteínas solúveis obtidas após 15 minutos de reação determinadas pelo método de LOWRY *et alii* (1951). Observa-se que o perfil para as proteínas solúveis determinadas por este método, com exceção do pH 13,4 (solução de NaOH 1%), é semelhante ao obtido com o método Diferencial (Figura 08). Os valores de proteínas solúveis em pH 13,4 encontrados através do método de Lowry são inferiores àqueles obtidos pelo método Diferencial. Essa diferença poderia ser explicada pela interferência da alcalinidade da solução de NaOH 1% no método de Lowry, uma vez que excesso de álcali pode diminuir a intensidade da cor final.

As figuras representativas da solubilidade protéica determinada com o método de Lowry (Figura 15 e Anexo IA) mostram a ação do ácido nítrico (HNO_3) na solubilização das proteínas do depósito. Observa-se que à temperatura de 75°C o teor de proteínas solúveis foi de 6,1 e 6,9% para os tempos de reação de 15 e 30 minutos, respectivamente. Nas demais temperaturas, ambiente e

50°C, o teor de proteínas solúveis foi igual a zero, demonstrando assim a baixa solubilidade de proteínas do depósito utilizando o ácido nítrico.

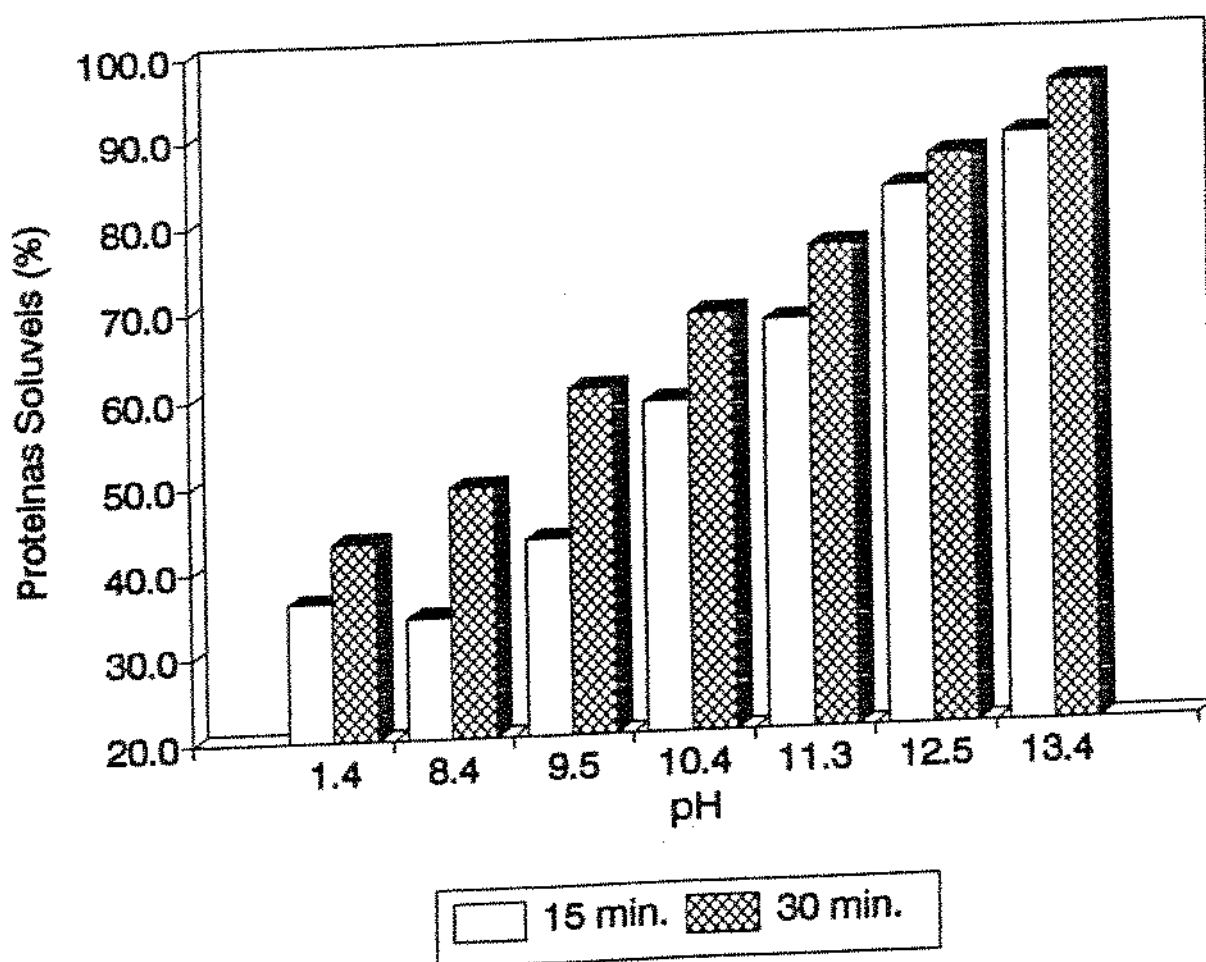


FIGURA 12: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (reação a temperatura ambiente).

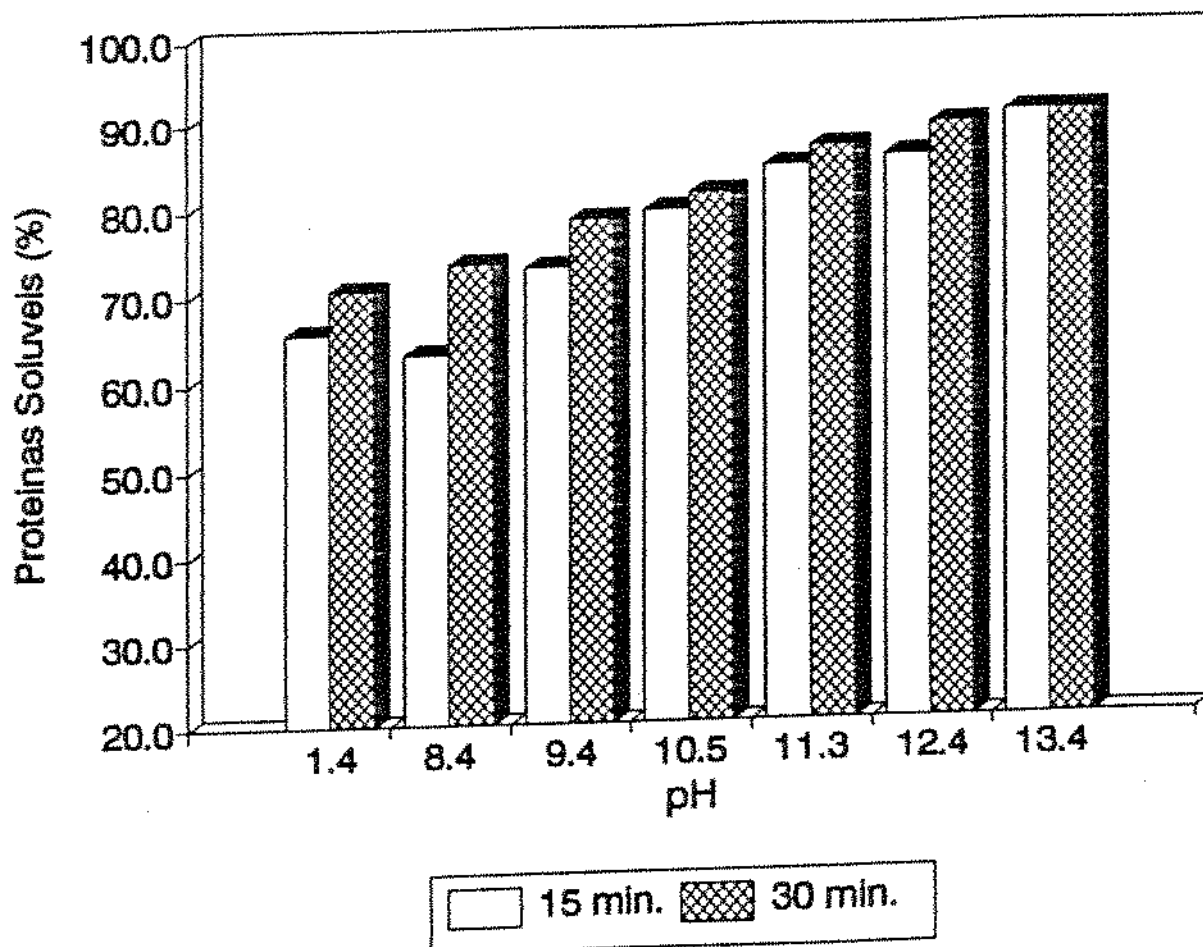


FIGURA 13: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (reação a 50°C)

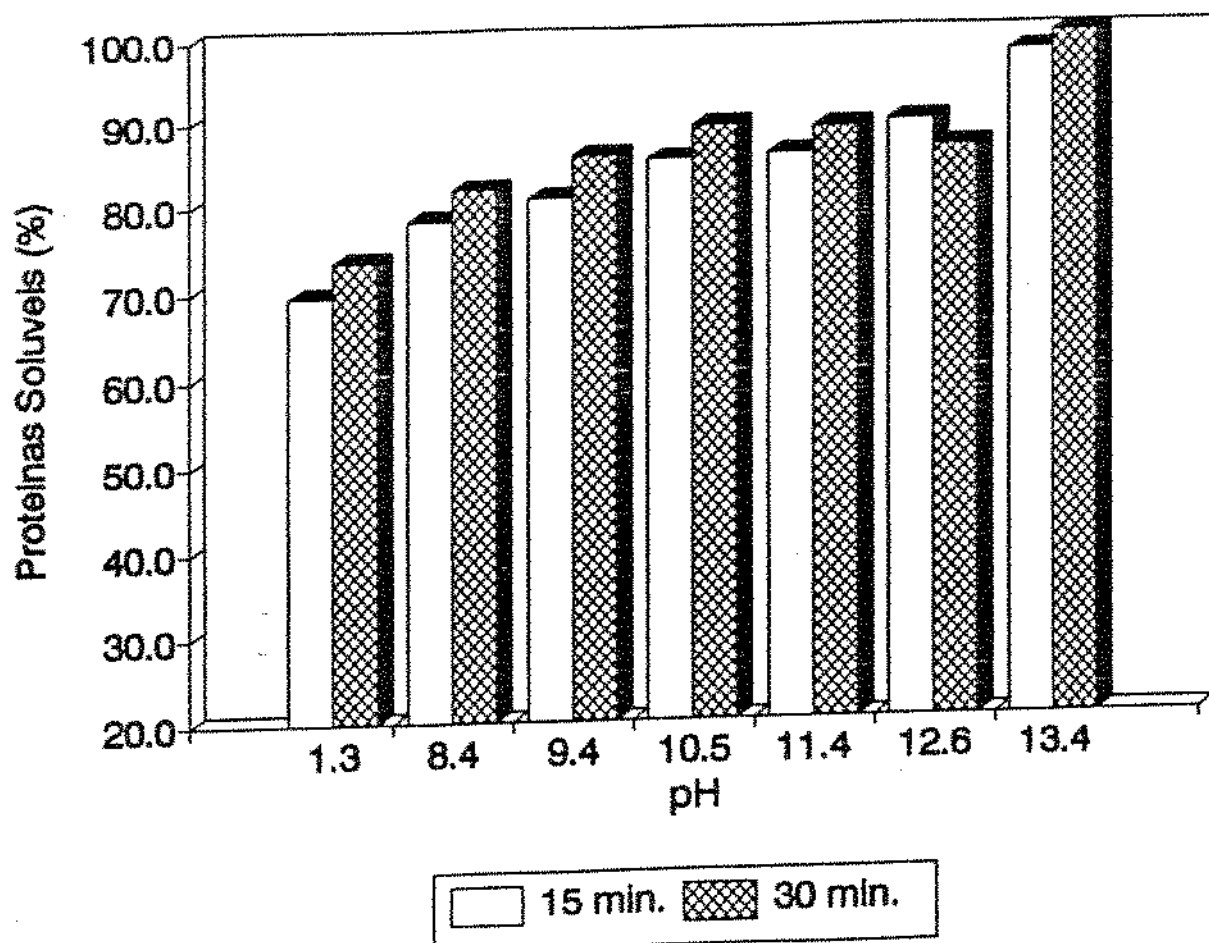


FIGURA 14: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₁ (reação a 75°C)

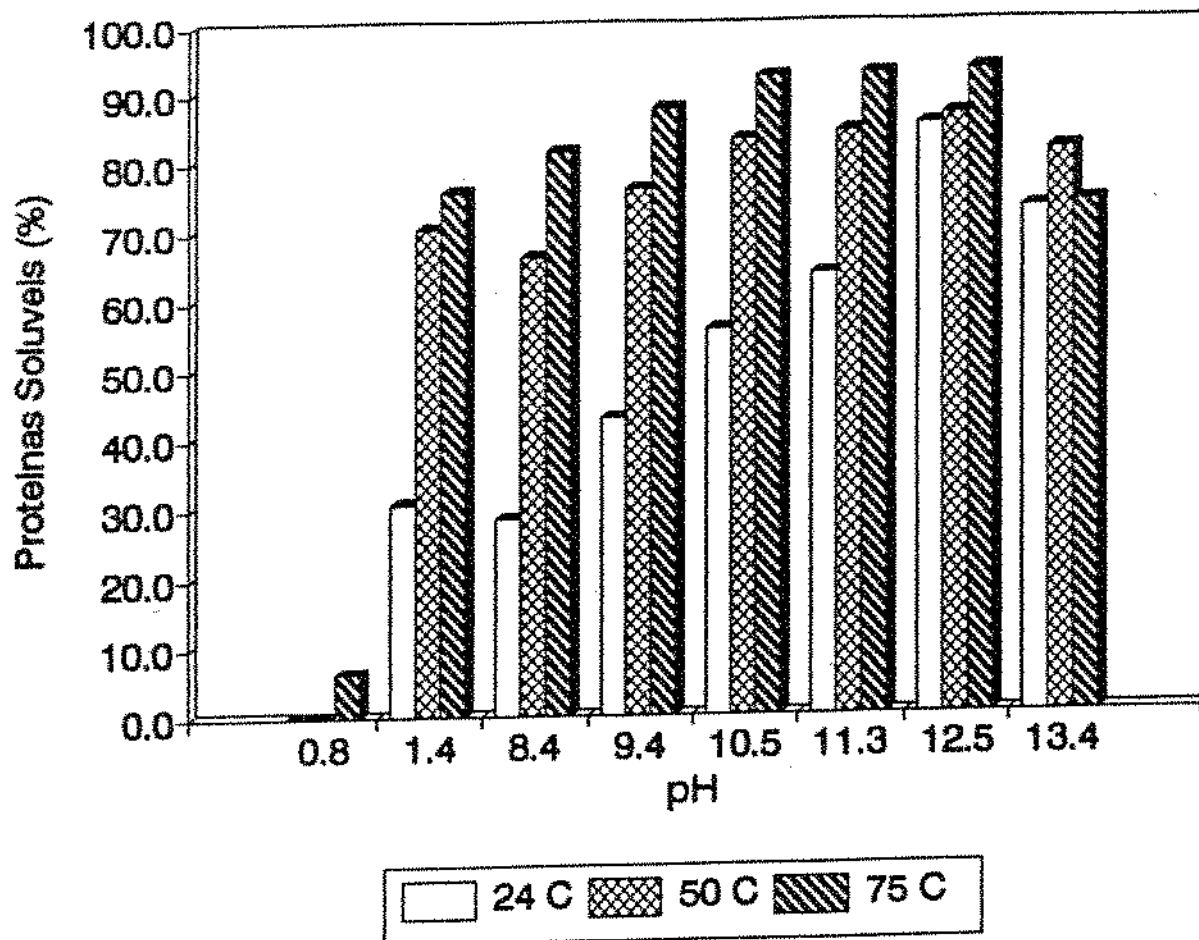


FIGURA 15: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₁ após 15 minutos de reação (Método de LOWRY)

5.1.3.2 Fração Lipídica do Depósito D₁

Os índices de turbidez das dispersões de depósitos em soluções detergentes são apresentados na Tabela 07, e na forma de histogramas nas Figuras 16 a 20.

5.1.3.2.1 *Influência do pH no índice de Turbidez*

Pelas Figuras 16 e 17, observa-se que a influência do pH sobre os índices de turbidez é diferente daquela observada para as proteínas solúveis. Em geral, o aumento do pH promoveu um aumento do índice de turbidez até uma faixa de pH de 10,5 a 11,3, onde os valores máximos são observados; acima desta faixa, o comportamento é bastante variável.

5.1.3.2.2 *Influência da Temperatura no índice de Turbidez*

De um modo geral, conforme Figuras 16 e 17, os índices de turbidez aumentaram com o aumento da temperatura de reação, fato este em concordância com o trabalho de KUAYE (1988). O aumento do índice de turbidez pode estar relacionado com aumento do teor de lipídeos na solução, bem como com a diminuição do tamanho dos glóbulos de gordura.

5.1.3.2.3 *Influência do Tempo de Reação no índice de Turbidez*

Pelas Figuras 18 a 20 pode ser observado que aumento no tempo de reação provocou um aumento dos índices de turbidez. Esse efeito pode estar relacionado com o aumento do tempo de agitação, resultando numa diminuição do tamanho dos glóbulos de gordura.

TABELA 07: Valores médios dos índices de turbidez das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D₁)

pH médio	T (°C)	índice de Turbidez (D _{450nm})	
		15 min. reação	30 min. reação
0,8	24,5	0,002	0,005
	50,0	0,003	0,010
	75,0	0,019	0,077
1,4	24,5	0,014	0,033
	50,0	0,067	0,082
	75,0	0,075	0,087
8,4	24,0	0,018	0,033
	50,0	0,051	0,063
	75,0	0,062	0,087
9,4	24,0	0,036	0,047
	50,0	0,068	0,090
	75,0	0,077	0,115
10,5	24,5	0,054	0,064
	50,0	0,087	0,120
	75,0	0,130	0,156
11,3	24,5	0,053	0,063
	50,0	0,142	0,158
	75,0	0,095	0,136
12,5	23,0	0,040	0,075
	50,0	0,101	0,129
	75,0	0,109	0,139
13,4	23,0	0,049	0,080
	50,0	0,097	0,108
	75,0	0,125	0,120

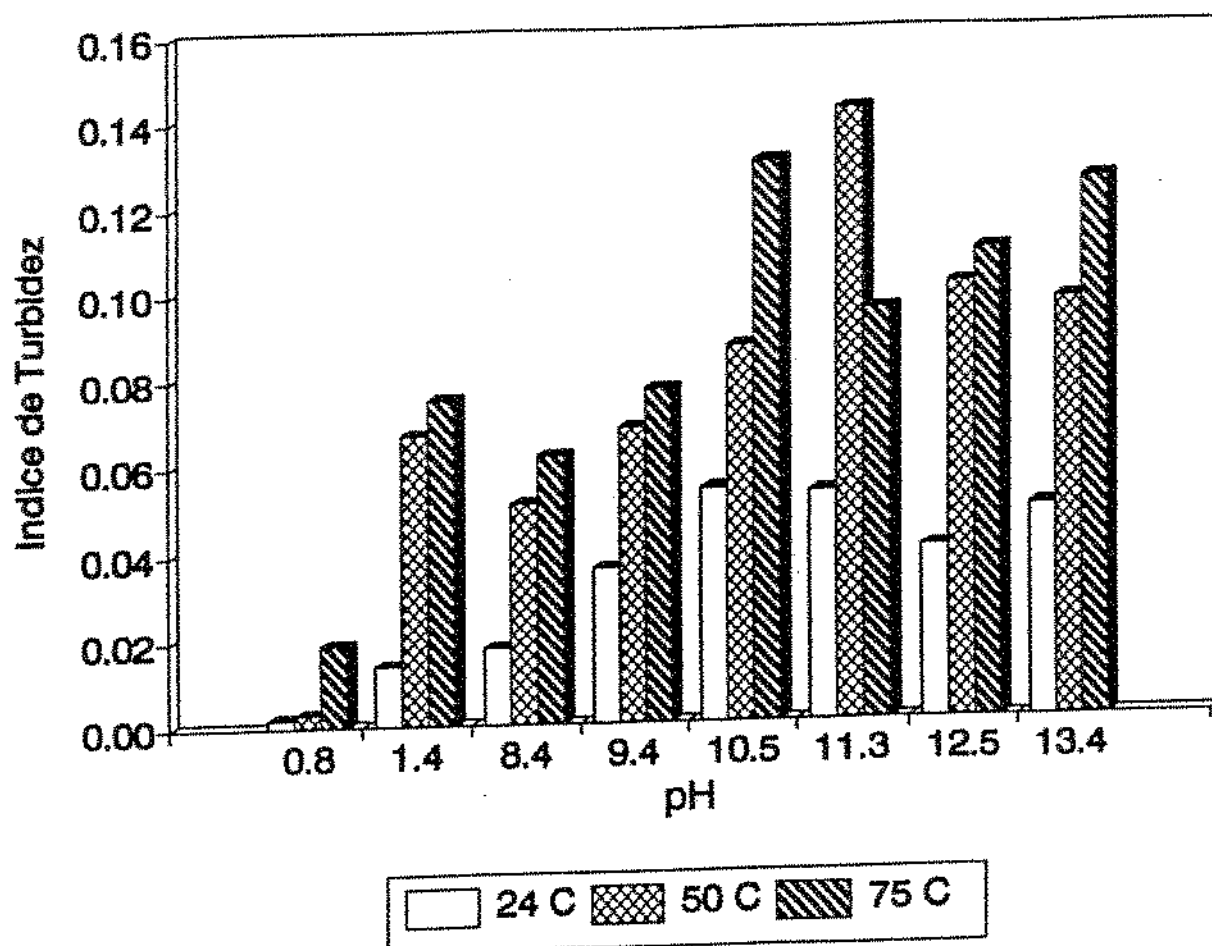


FIGURA 16: Influência do pH e da temperatura nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D_1) em soluções detergentes (15 minutos de reação)

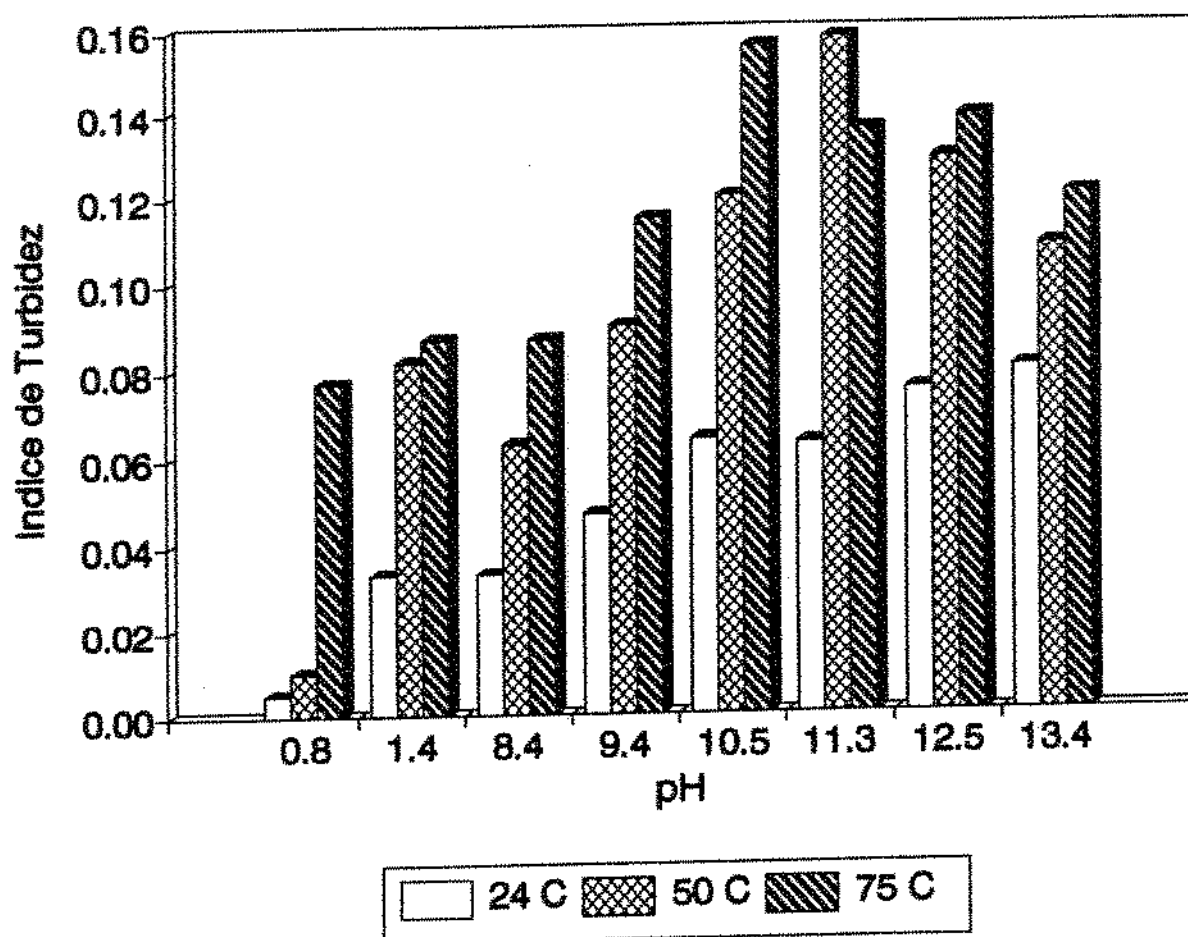


FIGURA 17: Influência do pH e da temperatura nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D_1) em soluções detergentes (30 minutos de reação)

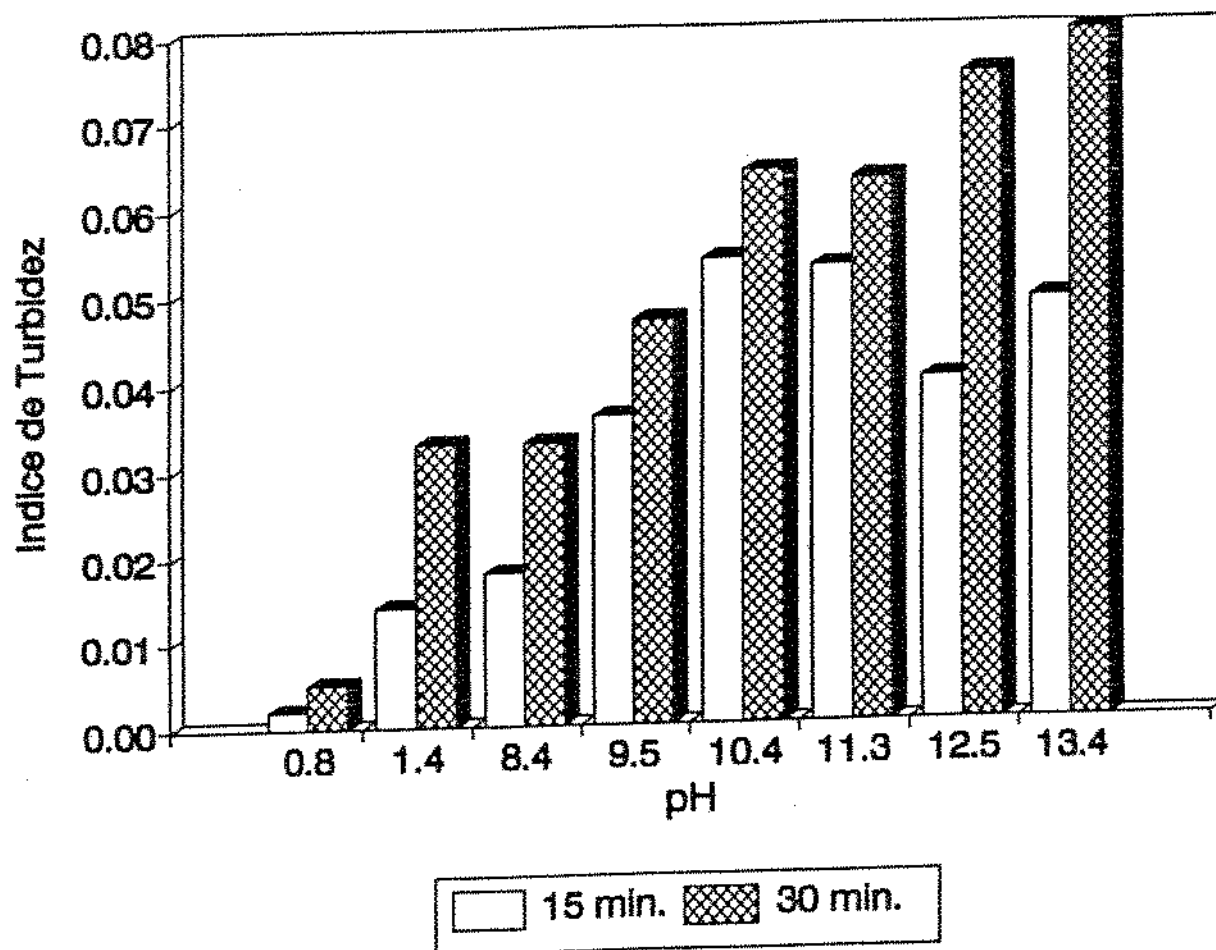


FIGURA 18: Influência do pH e do tempo de reação nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D_1) em soluções detergentes (reação a temperatura ambiente)

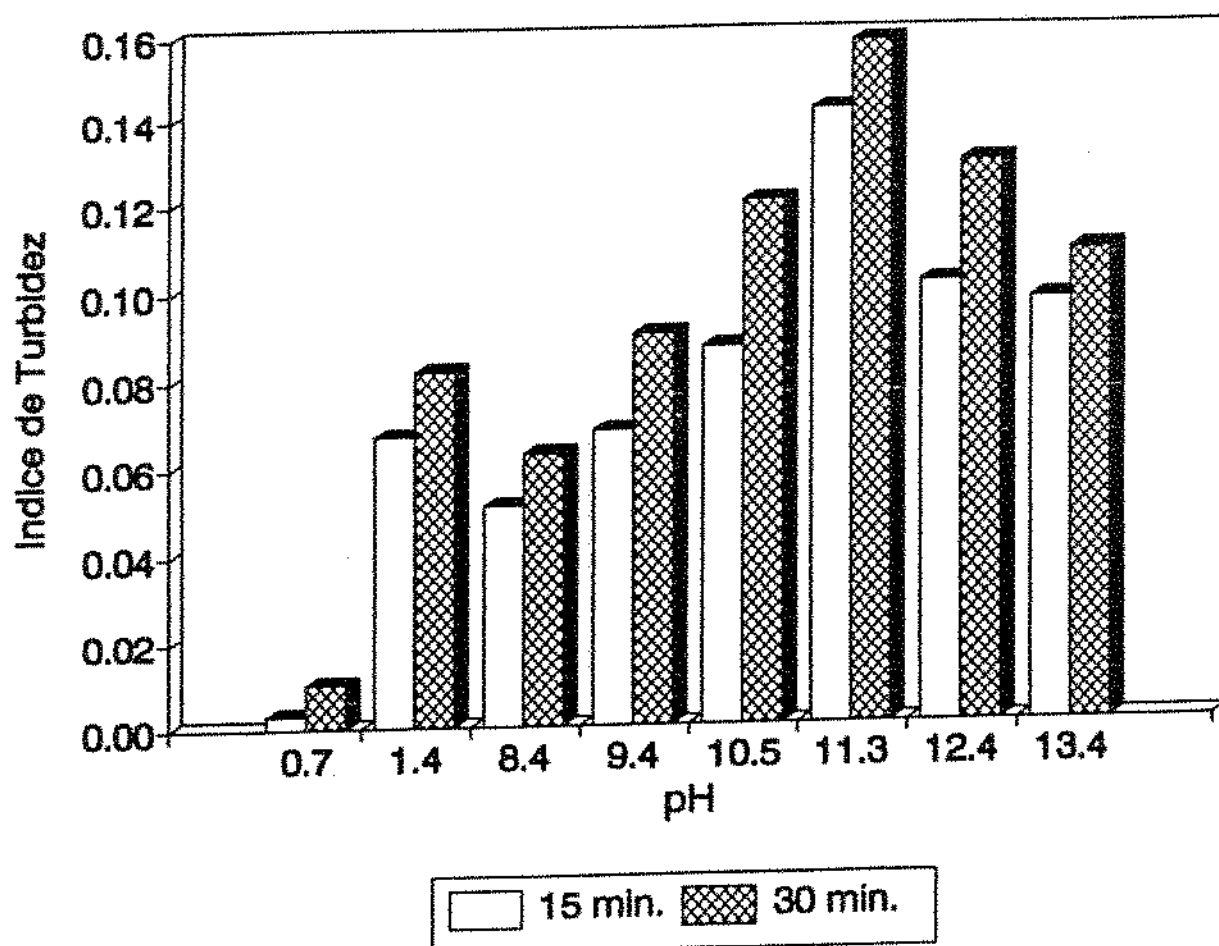


FIGURA 19: Influência do pH e do tempo de reação nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D_1) em soluções detergentes (reação a 50°C)

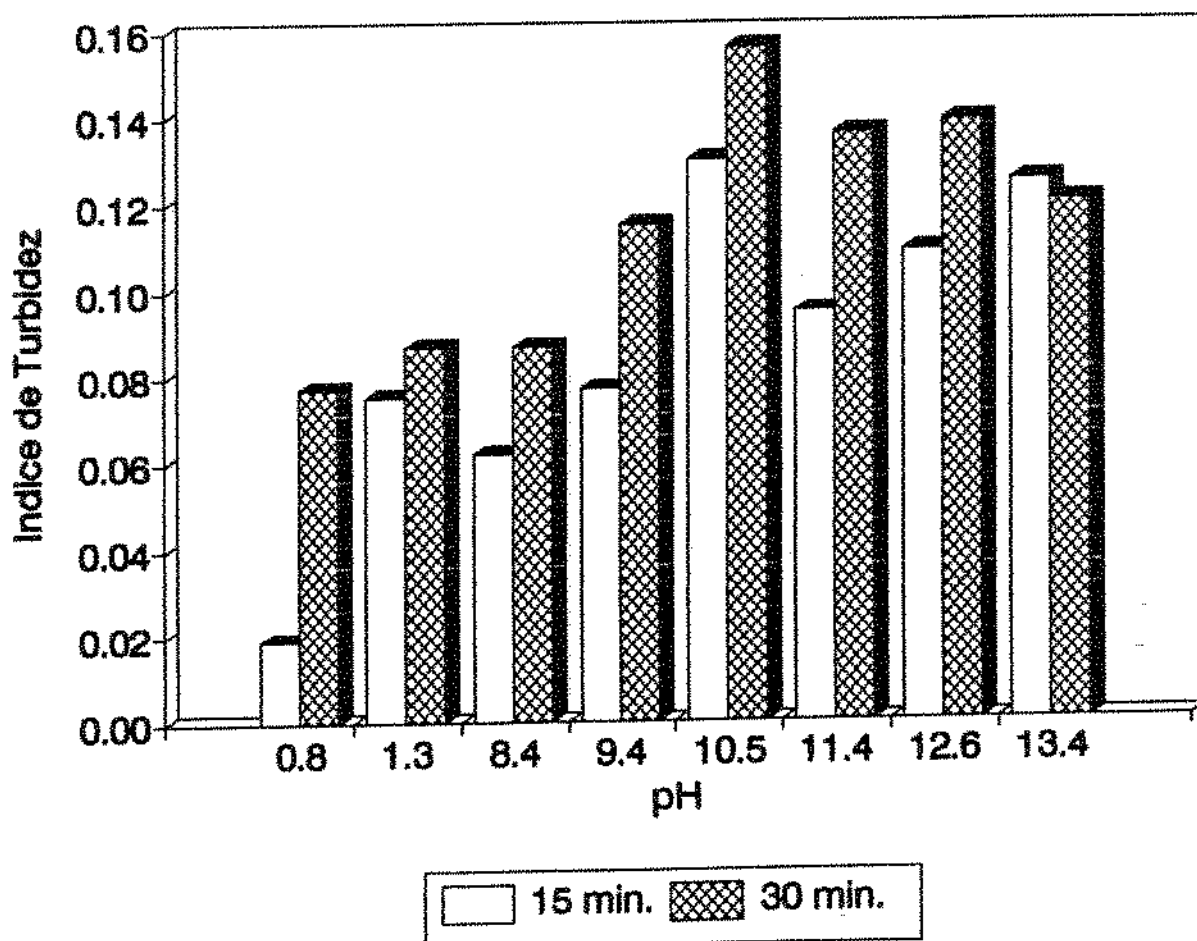


FIGURA 20: Influência do pH e do tempo de reação nos índices de turbidez das dispersões de depósitos (D_1) em soluções detergentes (reação a 75°C)

5.1.3.3 Fração Mineral do Depósito D₁

Os teores de cálcio solúvel são apresentados na Tabela 08, e na forma de histogramas nas Figuras 21 a 25.

5.1.3.3.1 Influência do pH na Solubilização de Minerais

O efeito da variação do pH da solução detergente na solubilização de cálcio é mostrado nas Figuras 21 e 22. Observa-se que a solução de NaOH 1% (pH= 13,4) a um tempo de reação de 15 minutos foi a que promoveu maior solubilização de cálcio para as diferentes temperaturas (50,3 a 92,7%).

O perfil obtido a temperatura ambiente com soluções alcalinas (Figura 23) é semelhante ao obtido para as proteínas solúveis (Figura 12), ou seja, o teor de cálcio solúvel diminuiu com o pH. Nas demais temperaturas o comportamento é irregular.

TISSIER *et alii* (1984), ao estudarem a formação de depósitos durante o processo de esterilização U.H.T., propuseram que a deposição de uma parte dos minerais constituintes do leite poderia ser influenciada pela deposição das proteínas. Assim, pode-se supor que a solubilização do cálcio também seja influenciada pela solubilização das proteínas do depósito, o que explicaria os resultados obtidos.

Pelas Figuras 21 e 22 pode ser observado que tanto o ácido fosfórico (pH= 1,4) quanto o ácido nítrico (pH= 0,8) promoveram a solubilização do cálcio presente no depósito. O ácido nítrico, apesar de não ter sido efetivo na solubilização de proteínas, foi responsável pela solubilização de 38,4 a 62,7% do cálcio. Esse fenômeno poderia estar relacionado com a porosidade do depósito, conforme foi observado por PERLAT *et alii* (1986), ou seja, o áci-

do nítrico seria capaz de penetrar na estrutura protéica do depósito liberando os minerais para a solução.

TABELA 08: Teores médios de cálcio solúvel das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D₁)

pH médio	T (°C)	Cálcio Solúvel (ppm)		Cálcio Solúvel (%)	
		15 min.reação	30 min.reação	15 min.reação	30 min.reação
0,8	24,5	2,7	3,5	38,4	49,3
	50,0	2,9	4,0	41,0	57,7
	75,0	3,1	4,4	44,0	62,7
1,4	24,5	1,4	2,4	19,4	33,9
	50,0	3,4	3,9	48,4	55,6
	75,0	3,9	4,4	55,6	62,7
8,4	24,0	1,1	1,6	15,4	22,4
	50,0	3,1	3,1	44,3	44,3
	75,0	2,9	2,9	41,0	41,0
9,4	24,0	1,2	1,9	17,7	27,0
	50,0	3,3	3,6	46,6	51,1
	75,0	2,6	2,7	36,4	38,7
10,5	24,5	1,7	2,4	24,7	33,9
	50,0	2,9	3,4	42,0	48,9
	75,0	2,9	2,2	41,0	31,7
11,3	24,5	2,2	2,7	31,7	38,7
	50,0	3,4	3,1	48,9	44,3
	75,0	2,6	3,0	36,4	43,3
12,5	23,0	2,7	2,6	38,7	36,4
	50,0	3,1	3,1	44,3	44,3
	75,0	3,7	3,4	52,6	48,0
13,4	23,0	3,5	3,2	50,3	45,7
	50,0	6,5	5,9	92,7	83,6
	75,0	6,3	5,6	89,9	80,6

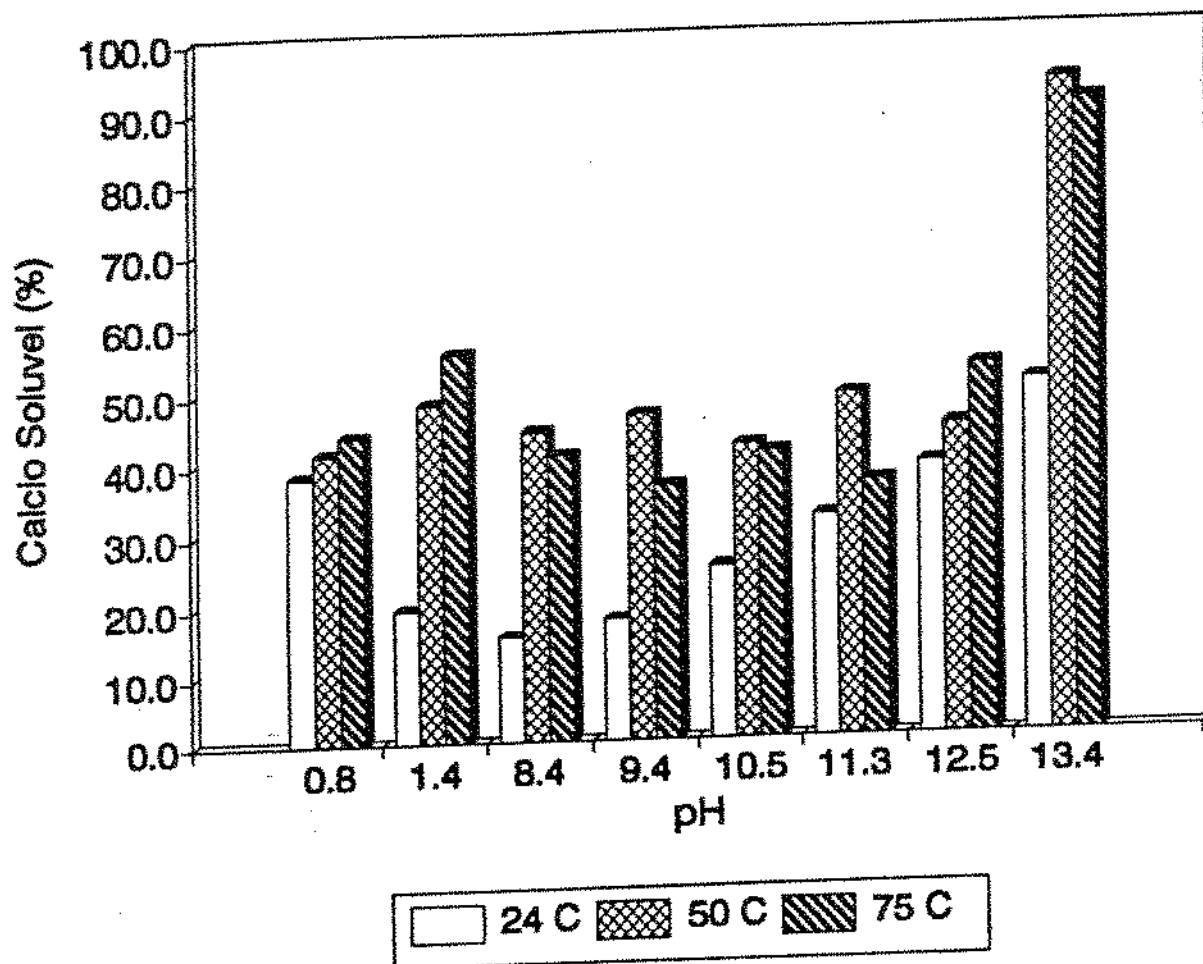


FIGURA 21: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D₁ (15 minutos de reação)

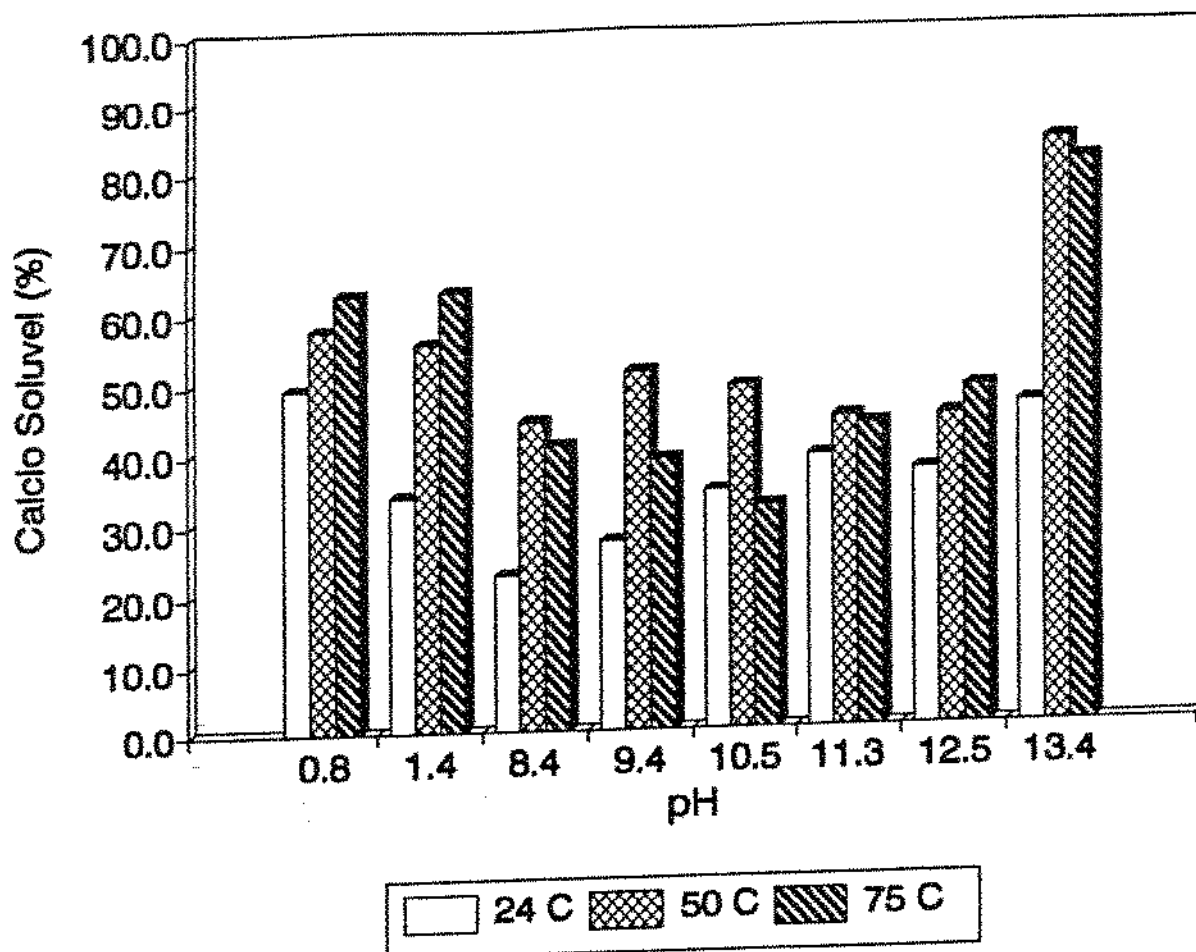


FIGURA 22: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D₁ (30 minutos de reação)

5.1.3.3.2 Influência da Temperatura e do Tempo de Reação na Solubilização de Minerais

As Figuras 21 a 25 mostram que a influência da temperatura e do tempo de reação na dispersão dos depósitos em soluções alcalinas são variáveis. Nas soluções ácidas, tanto o aumento da temperatura quanto o do tempo de reação provocaram um aumento no teor de cálcio solúvel.

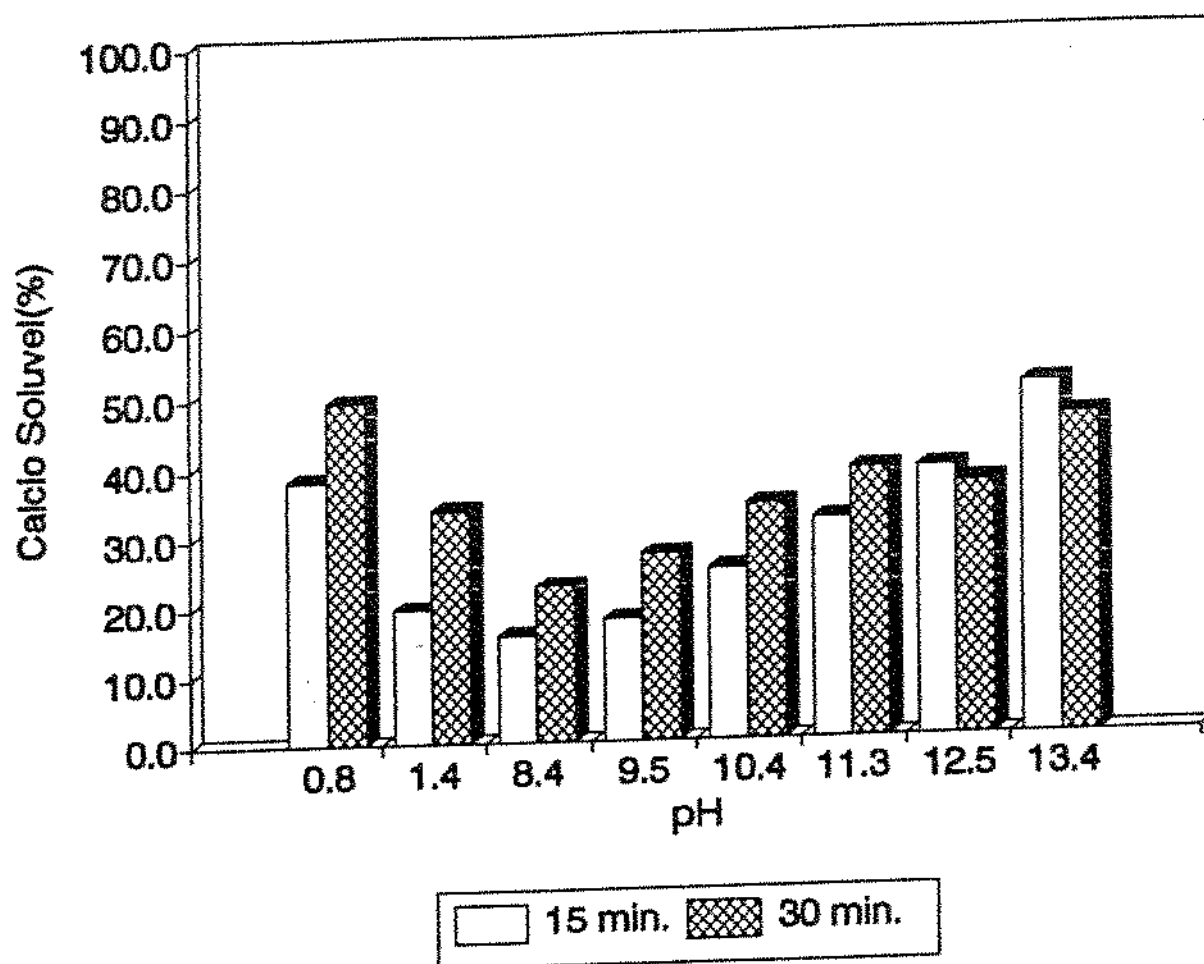


FIGURA 23: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₁ (reação a temperatura ambiente)

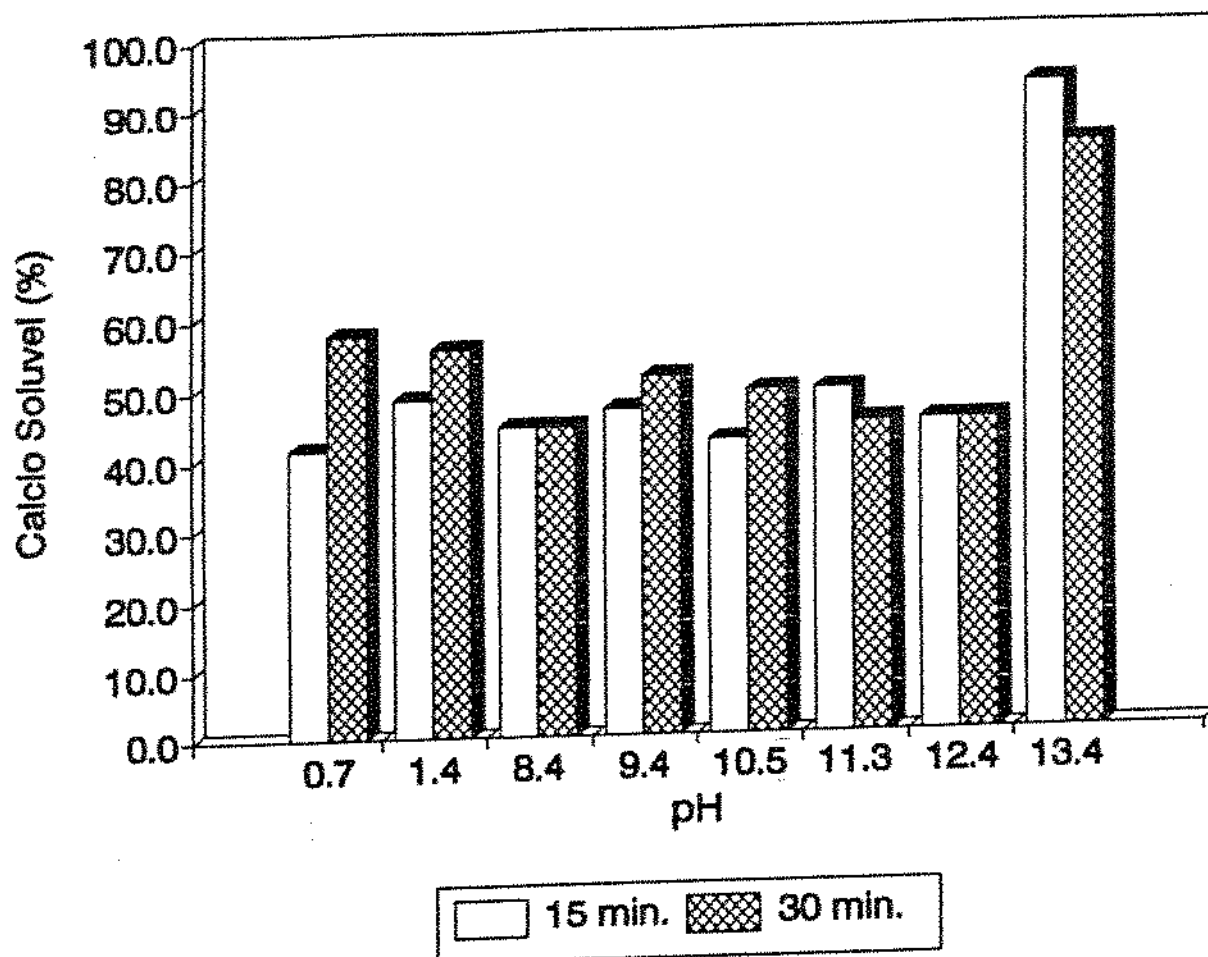


FIGURA 24: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₁ (reação a 50°C)

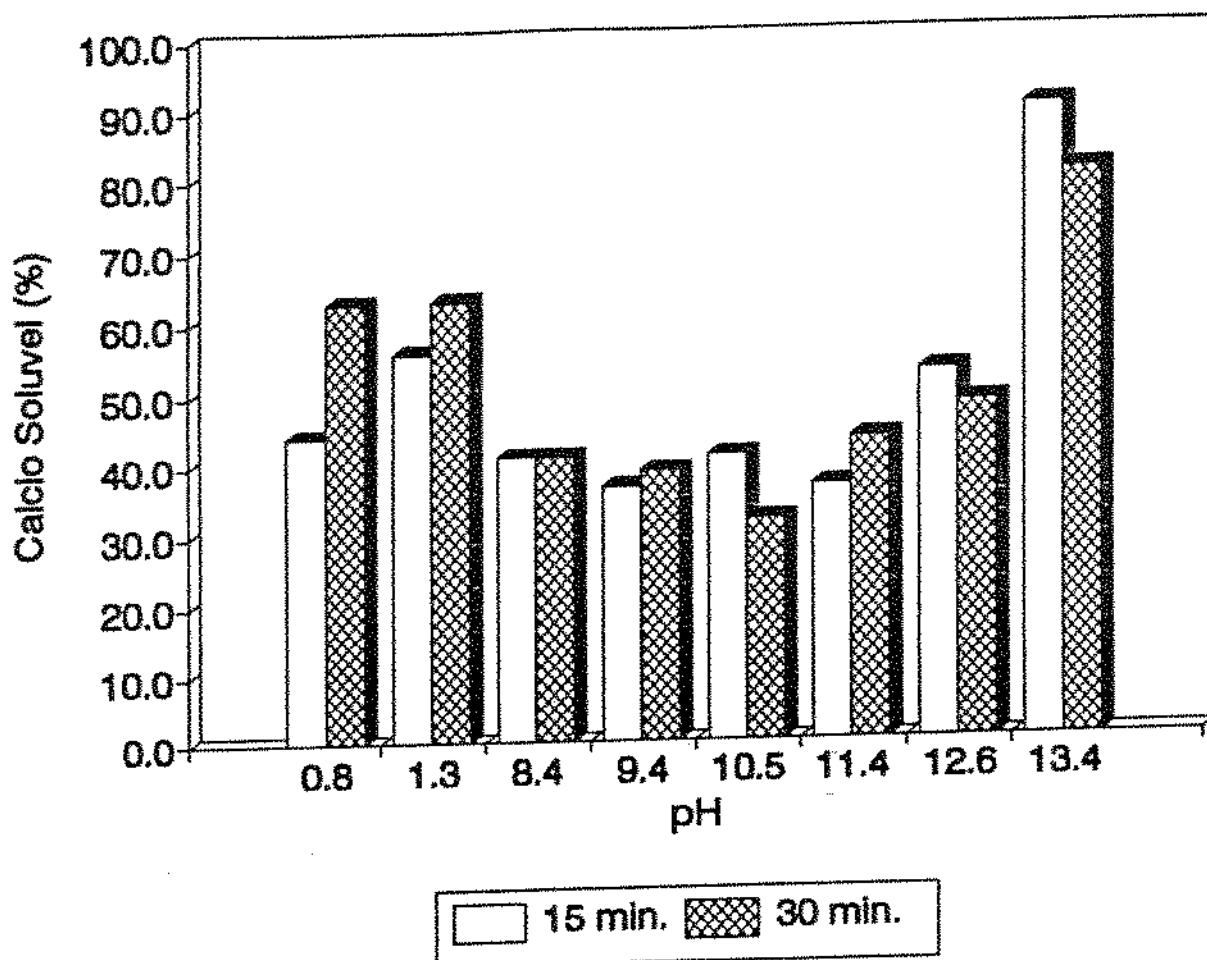


FIGURA 25: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₁ (reação a 75°C)

5.2 ESTUDO DA DEPOSIÇÃO E DA INFLUÊNCIA DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA DISPERSÃO DO DEPÓSITO D₂ OBTIDO EM USINA INDUSTRIAL

5.2.1 Composição Centesimal do Leite

Os resultados da composição centesimal do leite cru e do leite pasteurizado são apresentados na Tabela 09.

TABELA 09: Composições Centesimais dos Leites Cru e Pasteurizado Utilizados no Ensaio em Usina Industrial

	Leite Cru	Leite Pasteurizado
Umidade	88,6%	88,7%
Proteínas	3,3%	3,3%
Gordura	3,2%	3,0%
Cinzas ^a	0,7%	0,7%
Carboidratos	4,2%	4,3% (por diferença)

a: 0,118% corresponde ao teor de cálcio para os leites cru e pasteurizado

5.2.2 Distribuição e Caracterização do Depósito D₂

Pelo exame visual das placas do pasteurizador, foi observado que a deposição máxima estava localizada no final da seção de aquecimento. Este resultado é semelhante ao obtido por TISSIER *et alii* (1984). Segundo os autores, no processo de pasteurização de leite, as seções de aquecimento e residência foram as mais sujeitas ao fenômeno de deposição e a quantidade de depósito atingiu o nível máximo no final da seção de aquecimento e início da seção de residência.

Os resultados da análise química dos depósitos removidos da seção de aquecimento são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10: Composição Química do Depósito D₂

Proteínas ^a	43,5%
Lipídeos	43,0%
Cinzas ^b	7,5%

a: 89,2% das proteínas corresponde à caseína

b: 2,71% corresponde ao teor de cálcio

Pode-se observar que o depósito apresenta um teor muito elevado de lipídeos, diferindo daquele encontrado por TISSIER *et alii* (1984). Este fato pode estar relacionado com a homogeneização a que o leite foi submetido durante o processo de pasteurização industrial (item 4.2.2.2).

Segundo BOEKEL & WALSTRA (1989), quando o leite é submetido à homogeneização, ocorre um rompimento dos glóbulos de gordura com consequente redução do tamanho das partículas. Com o aumento da área superficial, a membrana original é insuficiente para recobrir todos os glóbulos de gordura formados, ocorrendo por isso uma adsorção de proteínas na superfície dos glóbulos de gordura. Quando o leite é submetido a agitação intensa, como nos homogeneizadores, as micelas de caseína são adsorvidas preferencialmente, chegando mesmo a serem partilhadas por dois glóbulos de gordura. Assim, como as membranas são constituídas principalmente de caseínas, os glóbulos de gordura passam a se comportar como grandes micelas de caseína, ficando sujeitos à precipitação ácida e enzimática (renina) e à coagulação pelo calor.

Apesar do leite homogeneizado ser menos estável ao calor que o leite não homogeneizado, do ponto de vista prático ele é capaz de suportar temperaturas de esterilização (SWEETSUR & MUIR, 1983). Entretanto, sabe-se que o pH exerce uma grande influência na estabilidade do leite sujeito ao aquecimento. Por isso, neste ensaio, uma leve variação no pH do leite poderia ter causado a precipitação de caseína, justificando assim os altos teores de caseína (89,2% da proteína total) e lipídeos encontrados no depósito. Apesar de não ter sido possível controlar a acidez de todo leite pasteurizado (65.000 litros), existe a possibilidade de ter sido processado leite com acidez fora dos padrões, uma vez que o leite tipo C normalmente não é obtido e transportado sob condições sanitárias muito exigentes.

5.2.3 Influência de Parâmetros Físico-Químicos

5.2.3.1 Fração Protéica do Depósito D₂

Na Tabela 11 são apresentados os teores de proteínas solúveis determinadas com o método Diferencial, e resultantes dos ensaios envolvendo depósitos obtidos em usina industrial e diferentes soluções detergentes.

A influência de parâmetros físico-químicos, tais como: pH, temperatura e tempo de reação na solubilização das proteínas constituintes do depósito pode ser observado através das Figuras 26 a 34.

TABELA 11: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo Método Diferencial (Depósito D₂)

pH	T (°C)	Proteínas Solúveis (mg/500ml)			Proteínas Solúveis (%)		
		05 min.	10 min.	15 min.	05 min.	10 min.	15 min.
1,4	26,5	35,2	50,9	51,4	36,1	52,2	52,7
	50,0	47,1	53,9	62,3	48,3	55,3	63,9
	60,0	53,8	53,6	55,1	55,2	55,0	56,5
	75,0	51,0	50,5	51,7	52,3	51,8	53,0
	80,0	53,1	54,2	54,7	54,4	55,6	56,1
8,4	25,0	33,0	49,9	58,3	33,9	51,1	59,8
	50,0	46,5	57,6	64,8	47,7	59,0	66,4
	60,0	47,0	55,2	59,1	48,2	56,6	60,6
	75,0	55,4	69,1	78,1	56,8	70,8	80,1
	80,0	62,1	60,5	62,1	63,7	62,1	63,7
9,4	25,0	40,3	55,2	63,8	41,4	56,6	65,4
	50,0	60,2	69,0	75,6	61,7	70,8	77,5
	60,0	61,8	69,0	74,1	63,4	70,8	76,0
	75,0	68,2	78,9	87,4	69,9	80,9	89,7
	80,0	64,5	69,6	76,0	66,2	71,4	78,0
10,4	27,5	50,3	58,8	65,3	51,5	60,3	67,0
	50,0	65,4	75,7	76,5	67,1	77,7	78,4
	60,0	62,8	70,6	76,0	64,4	72,4	78,0
	75,0	67,4	77,5	83,1	69,1	79,5	85,2
	80,0	77,3	77,8	78,7	79,2	79,8	80,7
11,2	27,5	55,8	67,0	73,7	57,3	68,7	75,6
	50,0	75,8	83,8	85,8	77,7	85,9	88,0
	60,0	76,3	84,1	92,8	78,2	86,3	95,2
	75,0	82,5	97,0	97,1	84,6	99,4	99,5
	80,0	82,0	80,9	81,3	84,1	83,0	83,4
12,5	28,0	64,8	69,6	75,8	66,5	71,4	77,8
	50,0	81,5	84,9	84,6	83,6	87,1	86,7
	60,0	87,4	91,8	96,8	89,7	94,1	99,2
	75,0	94,7	94,4	97,4	97,1	96,8	99,8
	80,0	94,0	89,7	95,1	96,4	92,0	97,5
13,4	28,0	82,2	83,7	85,2	84,3	85,9	87,4
	50,0	87,3	92,4	92,6	89,6	94,8	95,0
	60,0	91,9	94,0	94,1	94,3	96,4	96,5
	75,0	92,2	96,8	97,5	94,6	99,3	100,0
	80,0	90,2	91,4	95,3	92,5	93,7	97,7

5.2.3.1.1 Influência do pH na Solubilização de Proteínas

O efeito da variação do pH da solução detergente no fenômeno de solubilização de proteínas do depósito D₂ é mostrado nas Figuras 26 a 28. Assim como foi observado com o depósito D₁ obtido em laboratório piloto, o teor de proteínas solúveis aumentou com o aumento do pH das soluções detergentes. Após 15 minutos de reação, a solução de NaOH 1% (pH= 13,4) promoveu a solubilização de 87,4 a 100,0% de proteínas, dependendo da temperatura. Os teores mínimos de proteína solúvel foram obtidos com a solução de NaHCO₃ 1% (pH= 8,4).

Estes resultados concordam com aqueles encontrados anteriormente por outros autores. KULESHOVA *et alii* (1975), ao estudarem o efeito dispersante de alguns compostos alcalinos sobre depósitos removidos de um pasteurizador de leite, observaram que a solução de NaOH era mais efetiva na solubilização de proteínas do que as soluções de Na₂CO₃ e tampão Na₂CO₃ + NaHCO₃ (1:1), ou seja, a solubilização das proteínas diminuía com o decréscimo do pH das soluções, apresentando o menor valor com tampão Na₂CO₃ + NaHCO₃ (pH 10,0). Este mesmo efeito foi observado por VARGAS & PINTO (1979) ao estudarem a capacidade de alguns detergentes de formulação comercial em remover depósitos protéicos de leite desnatado formados na superfície de uma coluna tubular de aço inoxidável sob aquecimento. Os autores observaram que a capacidade de remoção dos depósitos decrescia com a diminuição do pH das soluções detergentes.

Os detergentes ácidos têm sido usados na indústria de laticínios com a finalidade específica de remoção de depósitos minerais, sendo seu efeito sobre proteínas considerado prejudicial para o processo de limpeza. Entretanto, PERLAT *et alii* (1986) observaram que na limpeza da seção de pré-aquecimento de um esterilizador de leite U.H.T. tanto o procedimento alcalino-ácido quanto o ácido-alcalino promoviam uma limpeza eficiente das superfí-

cies, apesar do ácido nítrico ter apresentado pouca ou nenhuma contribuição para a remoção da fração proteica dos depósitos.

Através das Figuras 26 a 28 observa-se que o ácido fosfórico (pH= 1,4) foi capaz de promover a solubilização das proteínas do depósito. Após 15 minutos de reação os teores de proteína solúvel variaram entre 52,7 e 63,9% para as diferentes temperaturas.

5.2.3.1.2 *Influência da Temperatura na Solubilização de Proteínas*

O efeito da variação da temperatura no processo de solubilização de proteínas é mostrado nas Figuras 26 a 28 e 29. Pode-se observar que o aumento da temperatura provocou um aumento na solubilização de proteínas. Entretanto, através da Figura 29 representativa do efeito da temperatura na solubilidade das proteínas após 15 minutos de reação, fica evidenciado que acima de 75°C ocorreu um decréscimo no teor de proteínas solúveis. Este fato poderia indicar uma atenuação do efeito da variação da temperatura sobre o fenômeno de solubilização de proteínas, ou seja, a partir de um certo limite a influência da temperatura se manteria estável ou até mesmo seria negativo. Esse efeito também foi observado por KUAYE (1988), que propôs que a temperatura muito elevadas poderia ocorrer uma insolubilização das proteínas.

O influência positiva da temperatura na velocidade de limpeza foi constatado por JENNINGS (1959b) e LALANDE *et alii* (1984a). Ao estudar o processo de limpeza de filmes de leite secos sobre placas de aço inoxidável utilizando soluções de NaOH, JENNINGS (1959b) observou o efeito favorável do aumento da temperatura sobre a velocidade de limpeza obtendo um valor de Q_{10} igual a 1,6, ou seja, a taxa de remoção de resíduo aumentou de um

fator igual a 1,6 para cada 10°C de aumento na temperatura. LANDE *et alii* (1984a), ao realizarem experimentos envolvendo a limpeza de tubos incrustados por depósitos formados durante pasteurização de leite integral por soluções de NaOH, constataram o efeito positivo da temperatura na velocidade de limpeza e que este fenômeno poderia ser descrito pela equação de Arrhenius. Além disso, estimaram valores de energia de ativação da ordem de 10 a 12 Kcal.mol⁻¹.

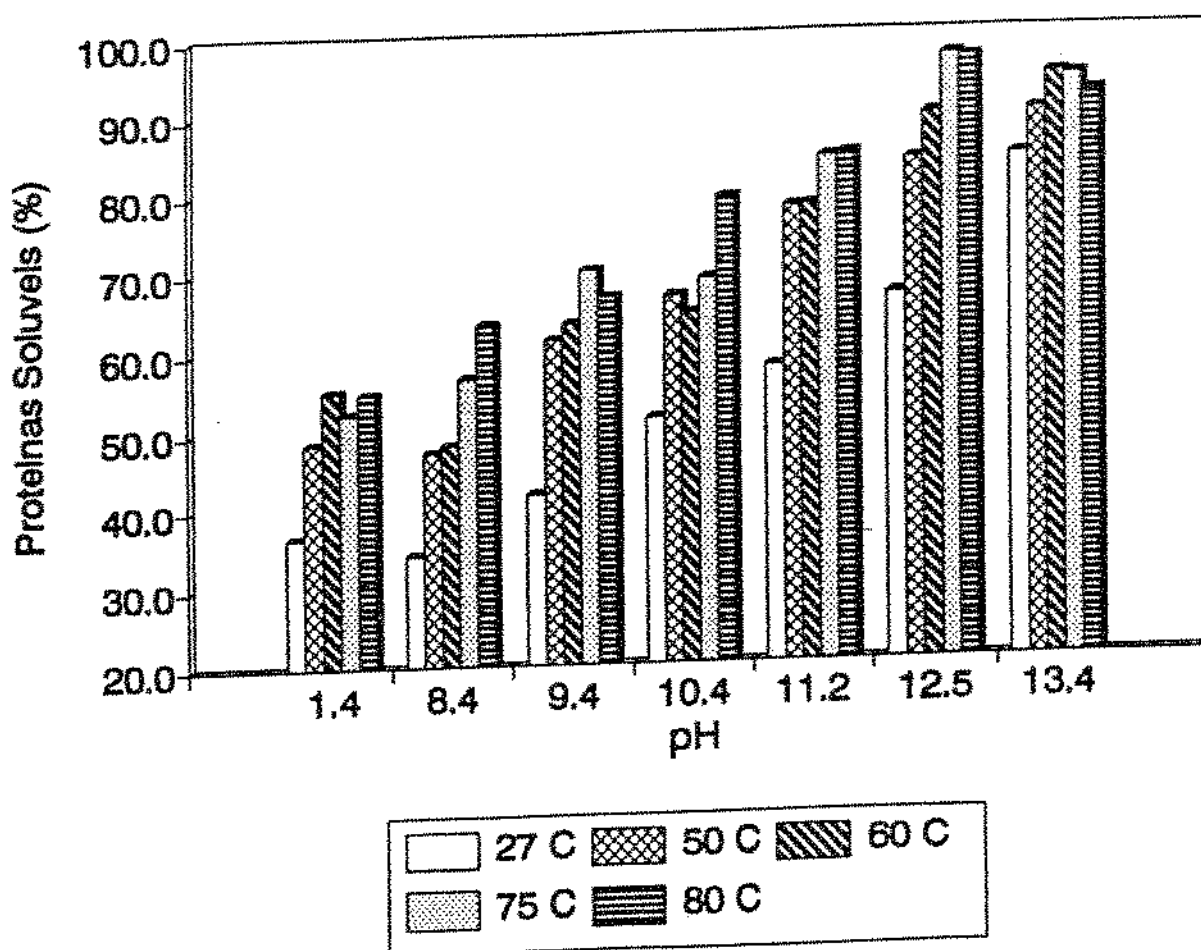


FIGURA 26: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (5 minutos de reação)

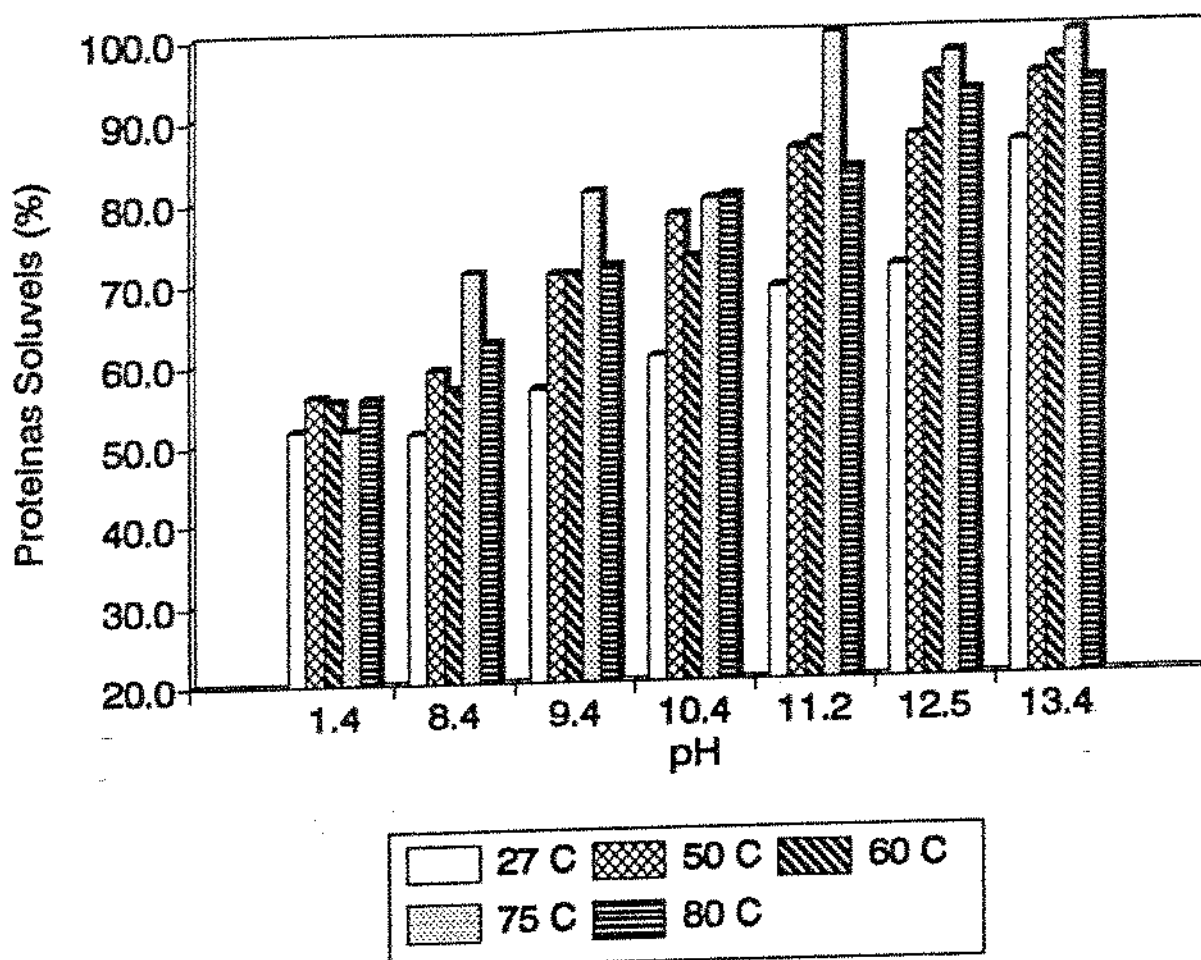


FIGURA 27: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (10 minutos de reação)

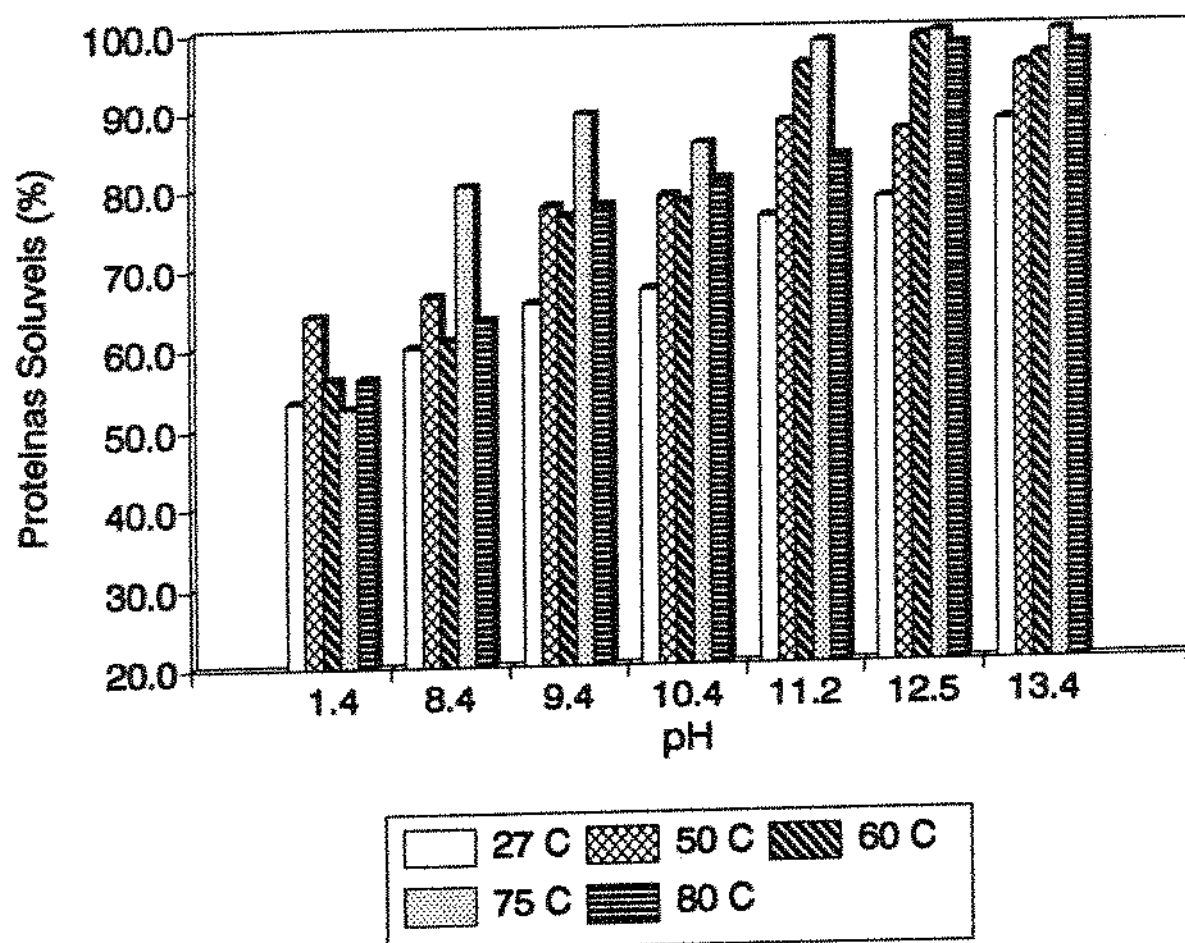


FIGURA 28: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (15 minutos de reação)

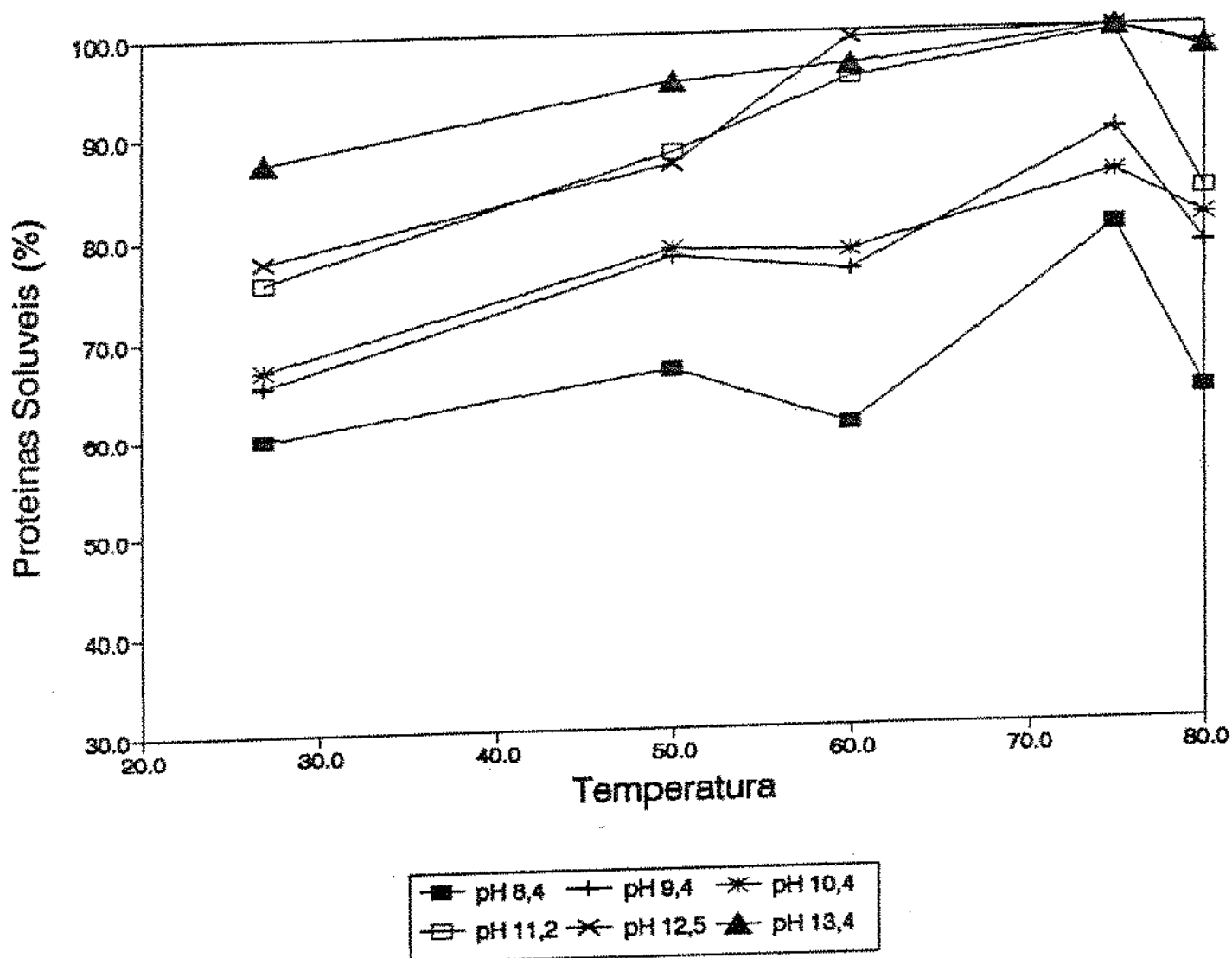


FIGURA 29: Influência da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (15 minutos de reação)

5.2.3.1.3 *Influência do Tempo de Reação na Solubilização de Proteínas*

As Figuras 30 a 34 mostram a influência do tempo de reação na solubilização das proteínas constituintes do depósito.

Observa-se que os primeiros 5 minutos de reação foram os que promoveram maior solubilização de proteínas. A partir deste valor, um aumento no tempo resultou em pequenos aumentos adicionais no teor de proteínas solúveis. Além disso, constatou-se que o efeito do aumento do tempo de reação diminuiu com o aumento da temperatura e do pH das soluções detergentes.

JENNINGS *et alii* (1957) estudaram a influência do tempo de reação na eficiência da limpeza de filmes secos de leite e constataram que o fator tempo segue uma função exponencial: acima de um certo valor, o aumento no tempo de limpeza não proporcionará aumento significativo na eficiência.

5.2.3.1.4 *Avaliação da Solubilidade Protéica Utilizando o Método de Lowry*

A Figura 35 mostra o perfil para as proteínas solúveis determinadas pelo método de LOWRY *et alii* (1951). Pode-se observar que o teor de proteínas solúveis aumentou com o aumento da temperatura e pH da solução detergente. Entretanto, os teores máximos de proteína solúvel não foram obtidos a pH 13,4, o que pode ser explicado pela interferência da alcalinidade da solução de NaOH 1% no método de Lowry. Além disso, os teores de proteína solúvel aumentaram com a temperatura sem apresentar o decréscimo observado no método Diferencial a partir de 75°C (Figuras 26 a 28 e 29).

Assim como foi observado por PERLAT *et alii* (1986), constatou-se que a contribuição do ácido nítrico (HNO_3) para a solubilização de proteínas é muito pequena ou mesmo nula. Apenas a 75 e 80°C o ácido nítrico ($\text{pH} = 0,8$) foi capaz de promover alguma solubilização de proteínas (Figura 35 e Anexo IB).

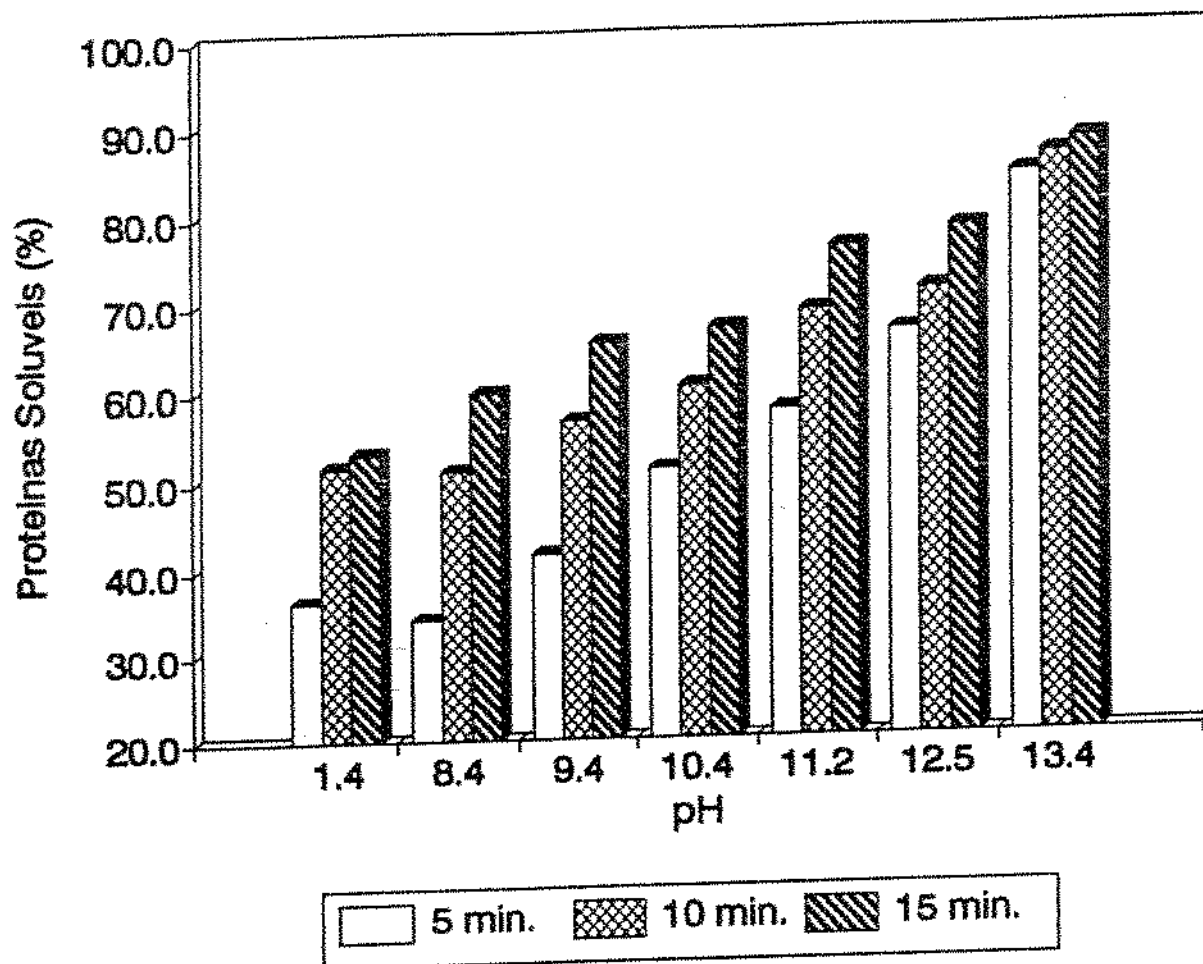


FIGURA 30: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (reação a temperatura ambiente)

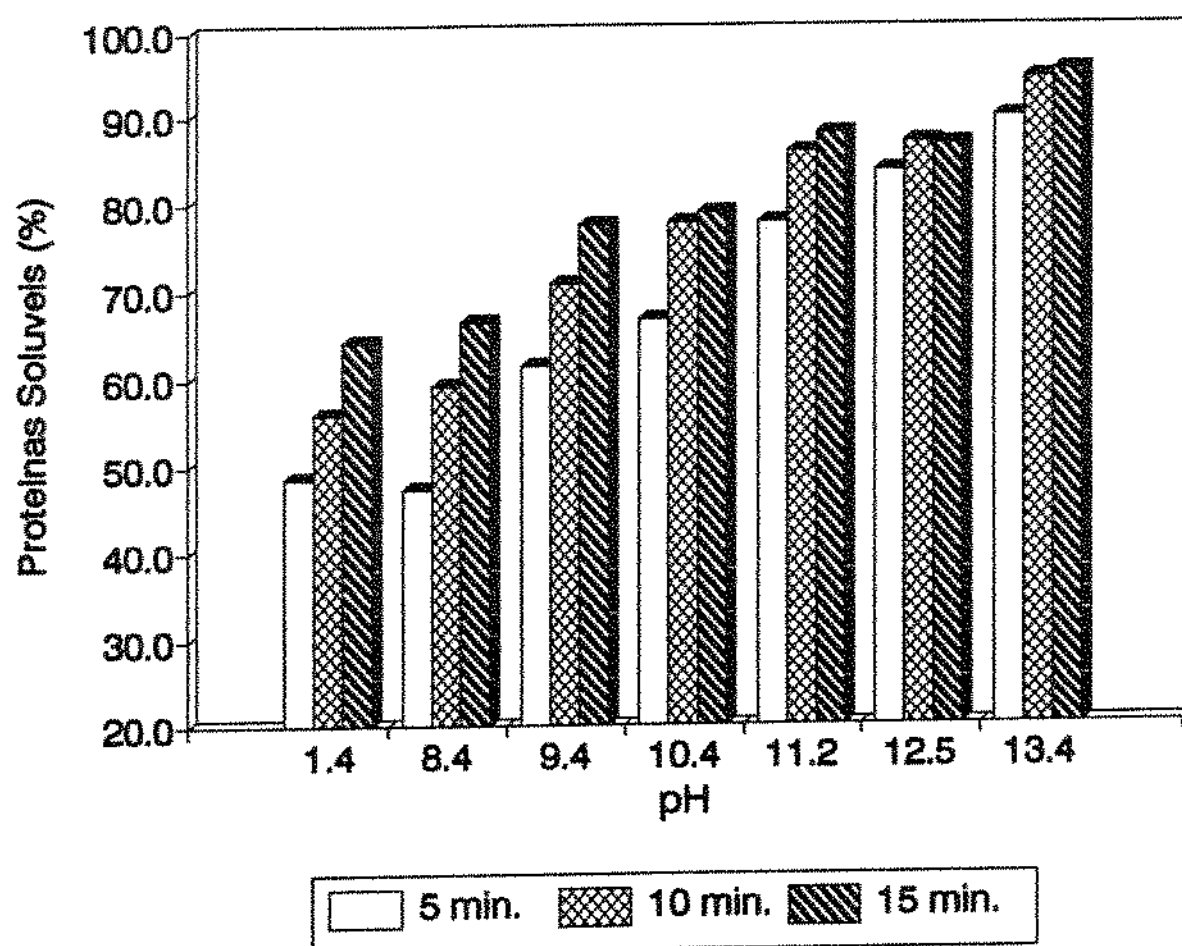


FIGURA 31: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (reação a 50°C)

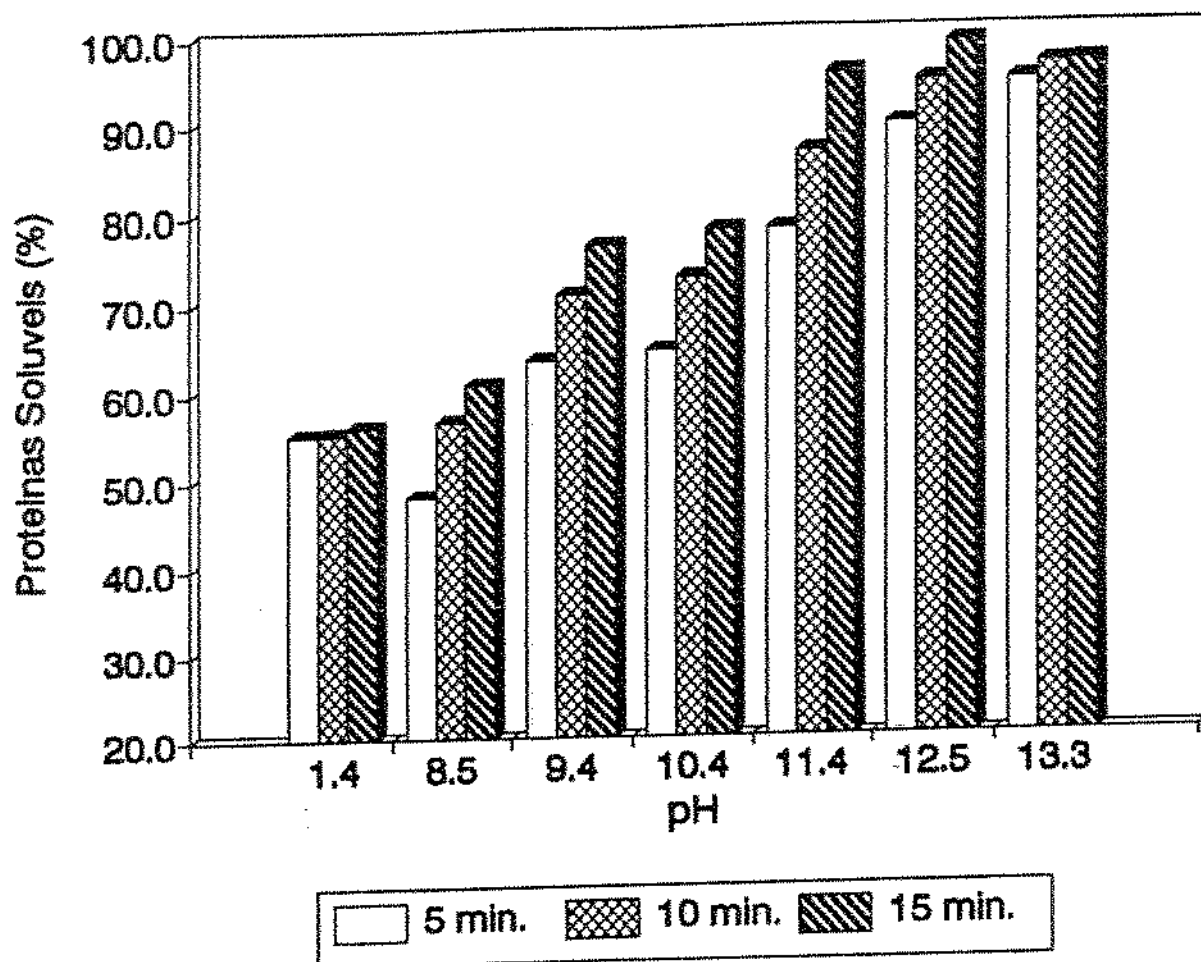


FIGURA 32: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (reação a 60°C)

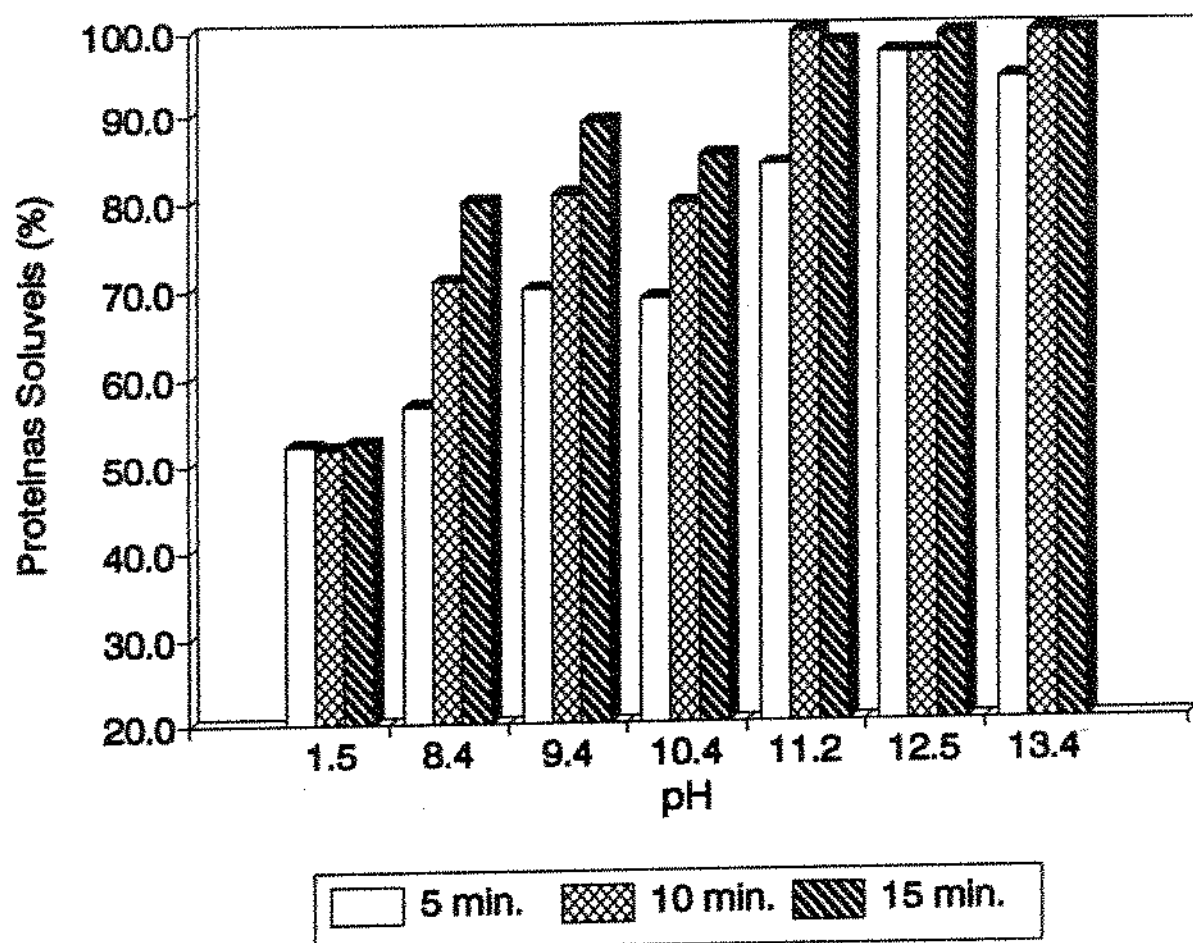


FIGURA 33: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (reação a 75°C)

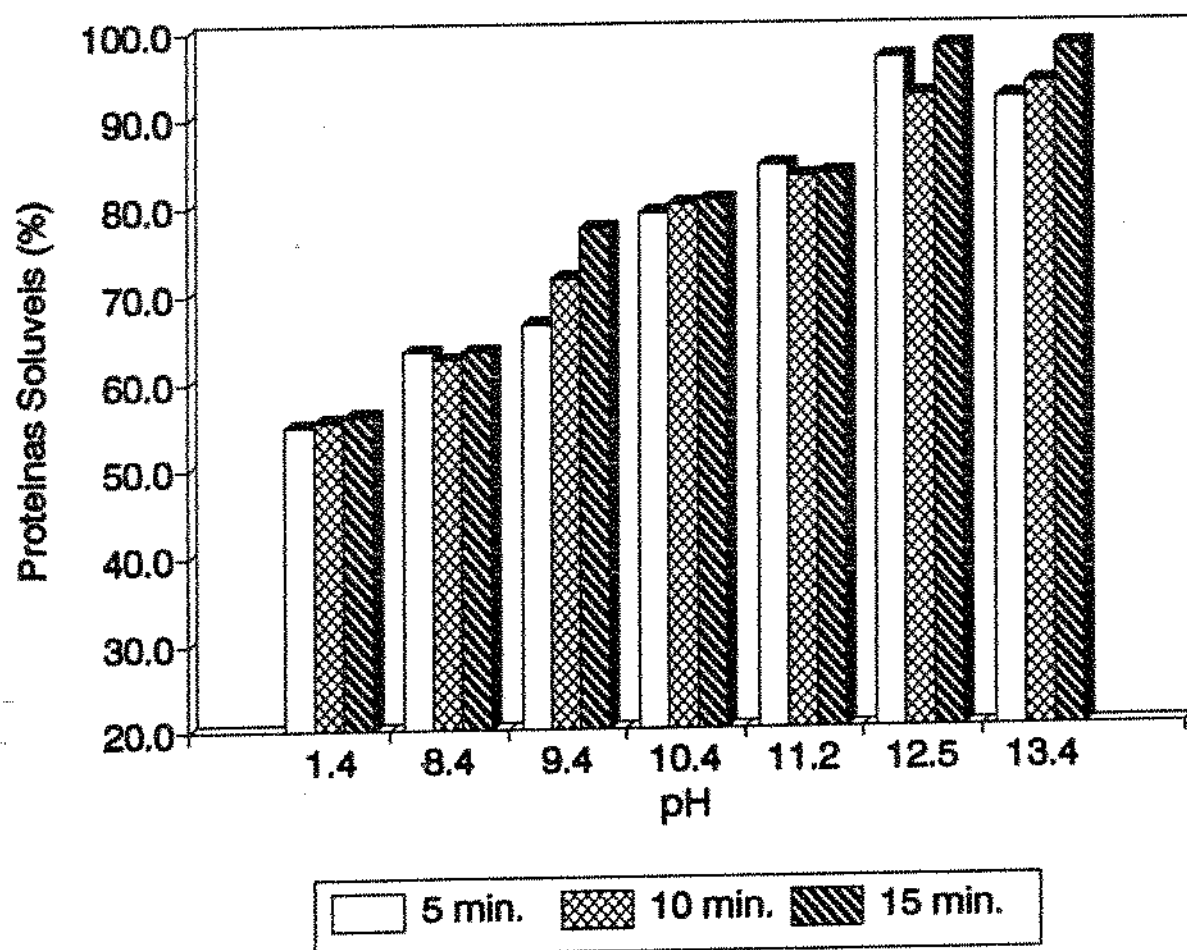


FIGURA 34: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ (reação a 80°C)

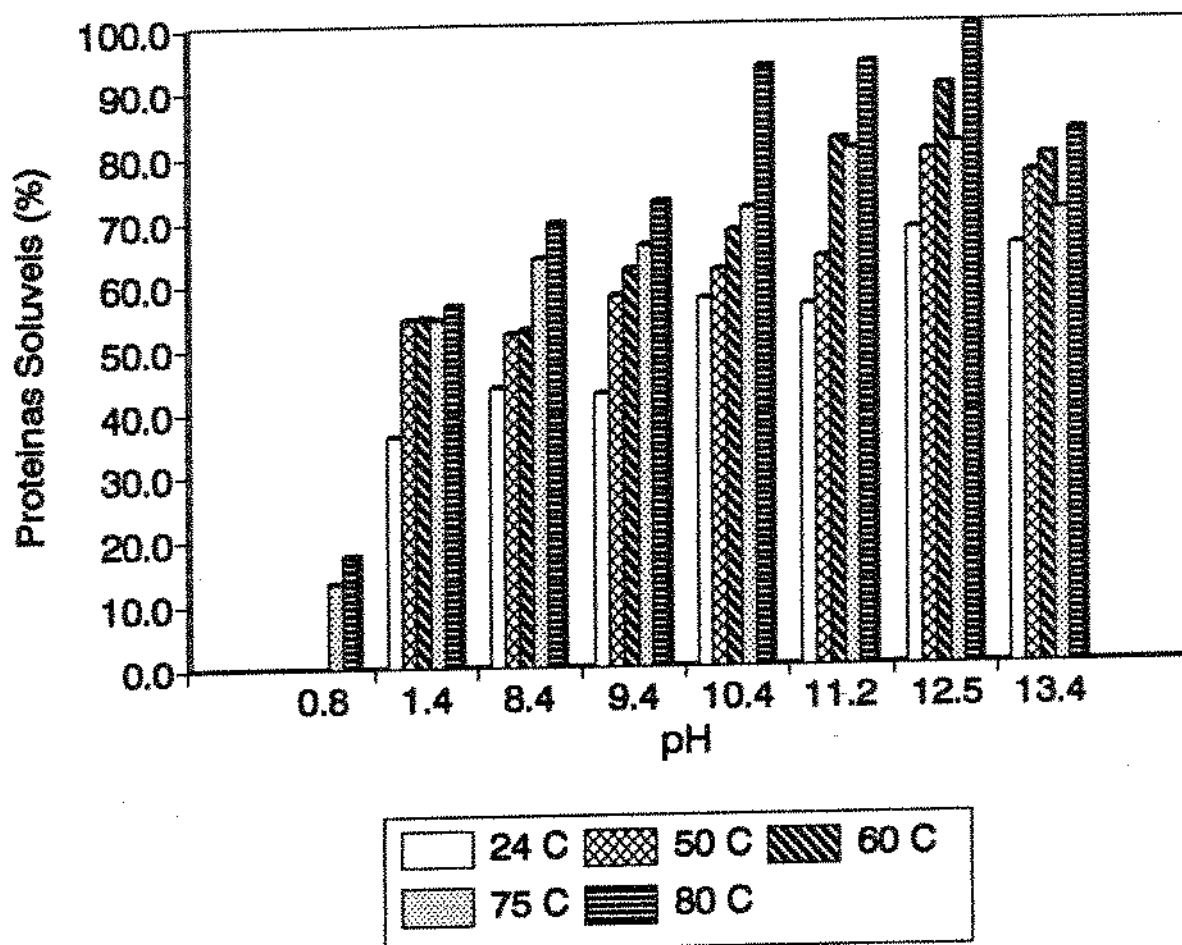


FIGURA 35: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após 15 minutos de reação (Método de LOWRY)

5.2.3.2 Fração Lipídica do Depósito D₂

Os índices de turbidez das dispersões de depósitos em soluções detergentes são apresentados na Tabela 12 e na forma de histogramas nas Figuras 36 a 43.

5.2.3.2.1 *Influência do pH no índice de Turbidez*

O efeito da variação do pH das soluções detergentes pode ser observado nas Figuras 36 a 38. De um modo geral, os valores do índice de turbidez aumentaram com o aumento do pH da solução detergente, sendo máximos em pH 12,5 e 13,4. Esse perfil é semelhante àquele obtido com as proteínas solúveis e concorda com a observação feita por TISSIER *et alii* (1985) de que os glóbulos de gordura estão dispersos aleatoriamente no interior da trama protéica do depósito.

5.2.3.2.2 *Influência da Temperatura e do Tempo de Reação no índice de Turbidez*

Os perfis do índice de turbidez em função da temperatura da solução detergente e tempo de reação foram bastante variáveis (Figuras 36 a 43). Segundo BOEKEL & WALSTRA (1989), o aquecimento e agitação de uma solução podem levar tanto à coalescência (aumento do tamanho) quanto à ruptura (diminuição do tamanho) dos glóbulos de gordura. Assim, como a turbidez da solução depende do teor de lipídeos e também do tamanho dos glóbulos de gordura, a variabilidade do efeito causado pela variação de temperatura e tempo de reação (agitação) pode ter levado aos resultados observados. Nos experimentos realizados com o depósito D₁ obtido em laboratório piloto, uma menor concentração de lipídeos nas soluções pode ter dificultado a coalescência dos glóbulos de gordura, pois observou-se que tanto a temperatura quanto o tempo de reação promoveram um aumento do índice de turbidez.

TABELA 12: Valores médios dos índices de turbidez das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D₂)

pH	T (°C)	índice de Turbidez (D _{450nm})		
		05 min.reação	10 min.reação	15 min.reação
0,8	26,5	0,007	0,013	0,010
	50,0	0,019	0,031	0,034
	60,0	0,001	0,006	0,017
	75,0	0,054	0,077	0,098
	80,0	0,005	0,026	0,069
1,4	26,5	0,076	0,119	0,065
	50,0	0,081	0,171	0,152
	60,0	0,011	0,016	0,059
	75,0	0,106	0,163	0,175
	80,0	0,010	0,024	0,083
8,4	25,0	0,091	0,095	0,063
	50,0	0,062	0,161	0,152
	60,0	0,057	0,149	0,217
	75,0	0,242	0,238	0,199
	80,0	0,027	0,051	0,175
9,4	25,0	0,075	0,122	0,076
	50,0	0,152	0,177	0,150
	60,0	0,134	0,202	0,223
	75,0	0,259	0,243	0,196
	80,0	0,042	0,096	0,231
10,4	27,5	0,093	0,157	0,103
	50,0	0,186	0,161	0,125
	60,0	0,069	0,185	0,207
	75,0	0,276	0,288	0,228
	80,0	0,178	0,210	0,368
11,2	27,5	0,078	0,166	0,128
	50,0	0,163	0,143	0,126
	60,0	0,119	0,260	0,303
	75,0	0,437	0,442	0,364
	80,0	0,218	0,217	0,325
12,5	28,0	0,087	0,142	0,118
	50,0	0,319	0,344	0,294
	60,0	0,242	0,426	0,425
	75,0	0,500	0,423	0,308
	80,0	0,220	0,225	0,390
13,4	28,0	0,196	0,261	0,243
	50,0	0,459	0,325	0,287
	60,0	0,249	0,409	0,251
	75,0	0,422	0,246	0,137
	80,0	0,218	0,232	0,325

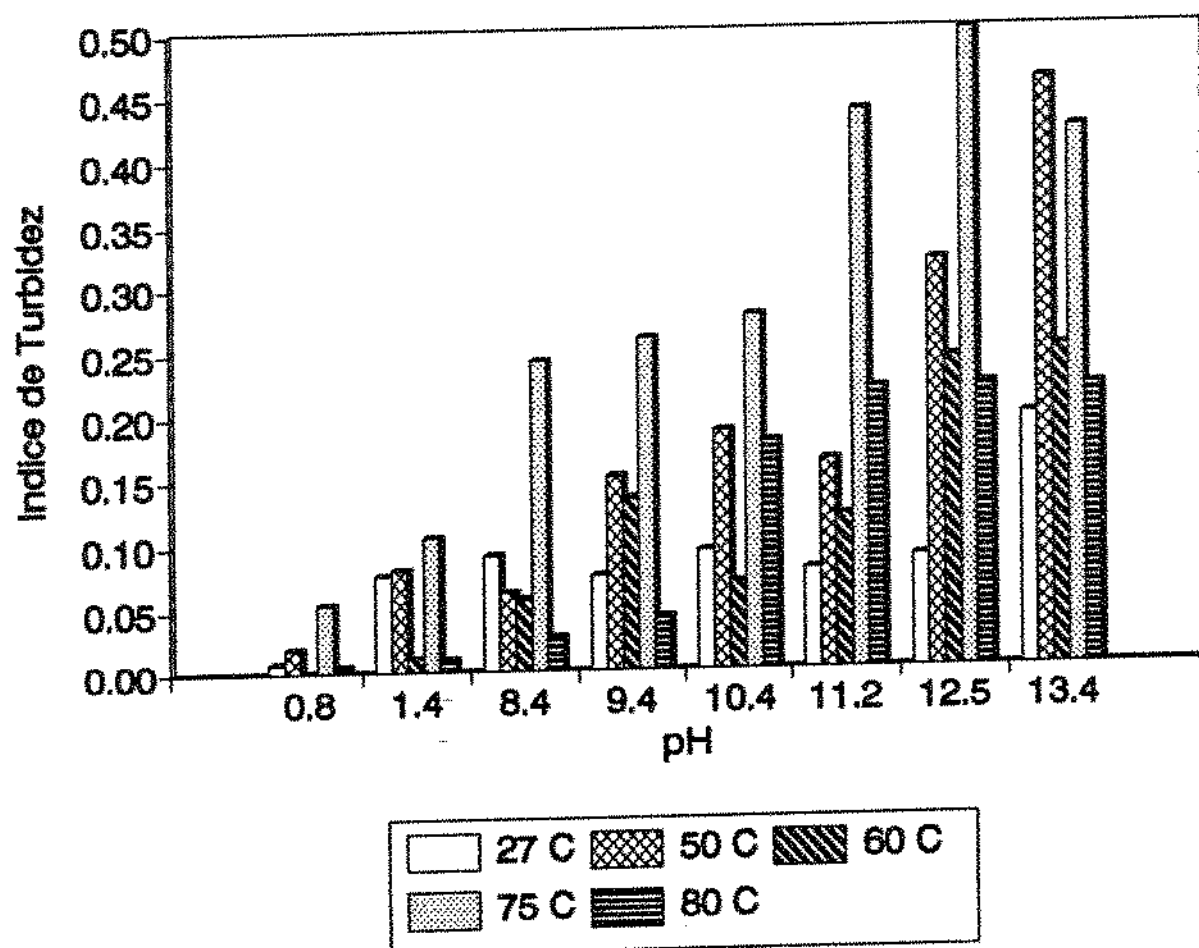


FIGURA 36: Influência do pH e da temperatura no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (5 minutos de reação)

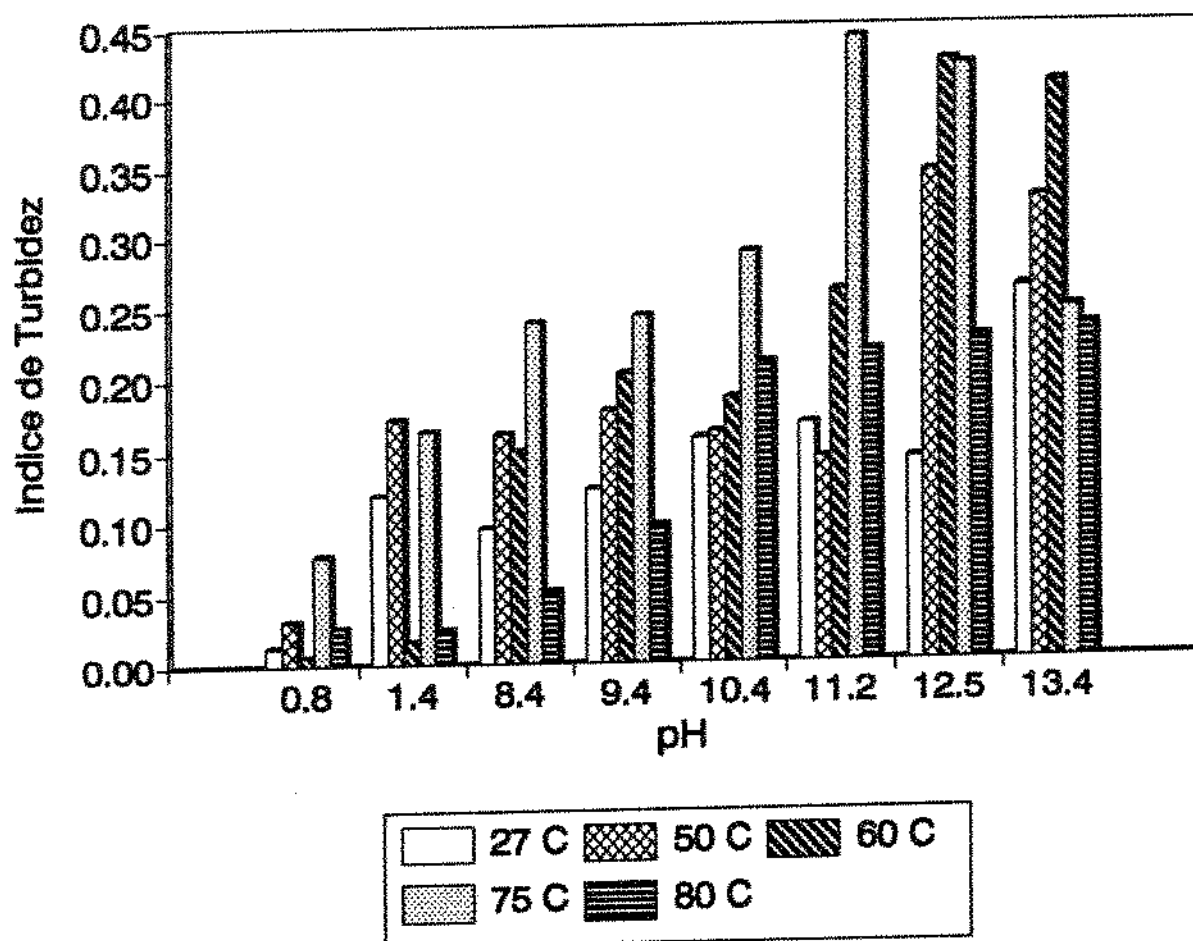


FIGURA 37: Influência do pH e da temperatura no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (10 minutos de reação)

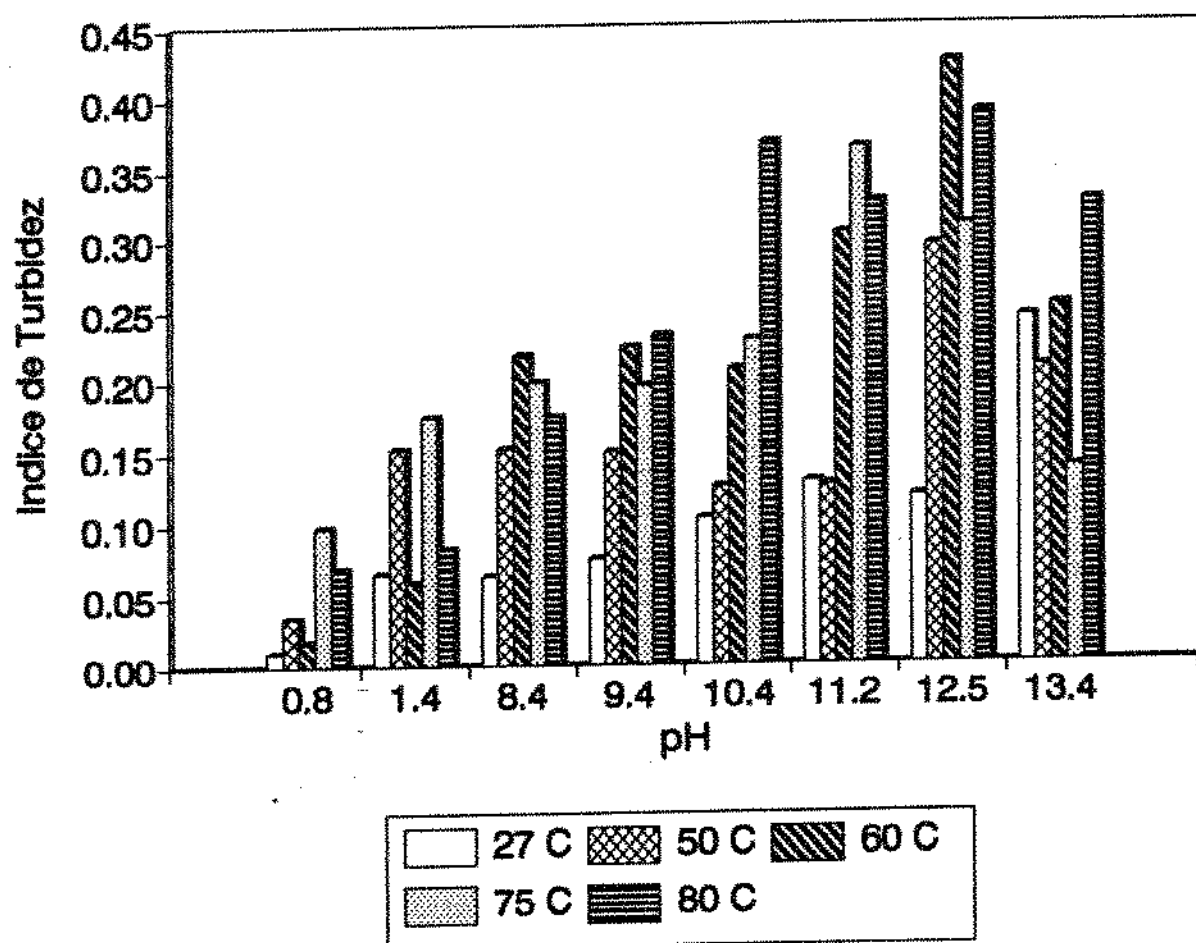


FIGURA 38: Influência do pH e da temperatura no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (15 minutos de reação)

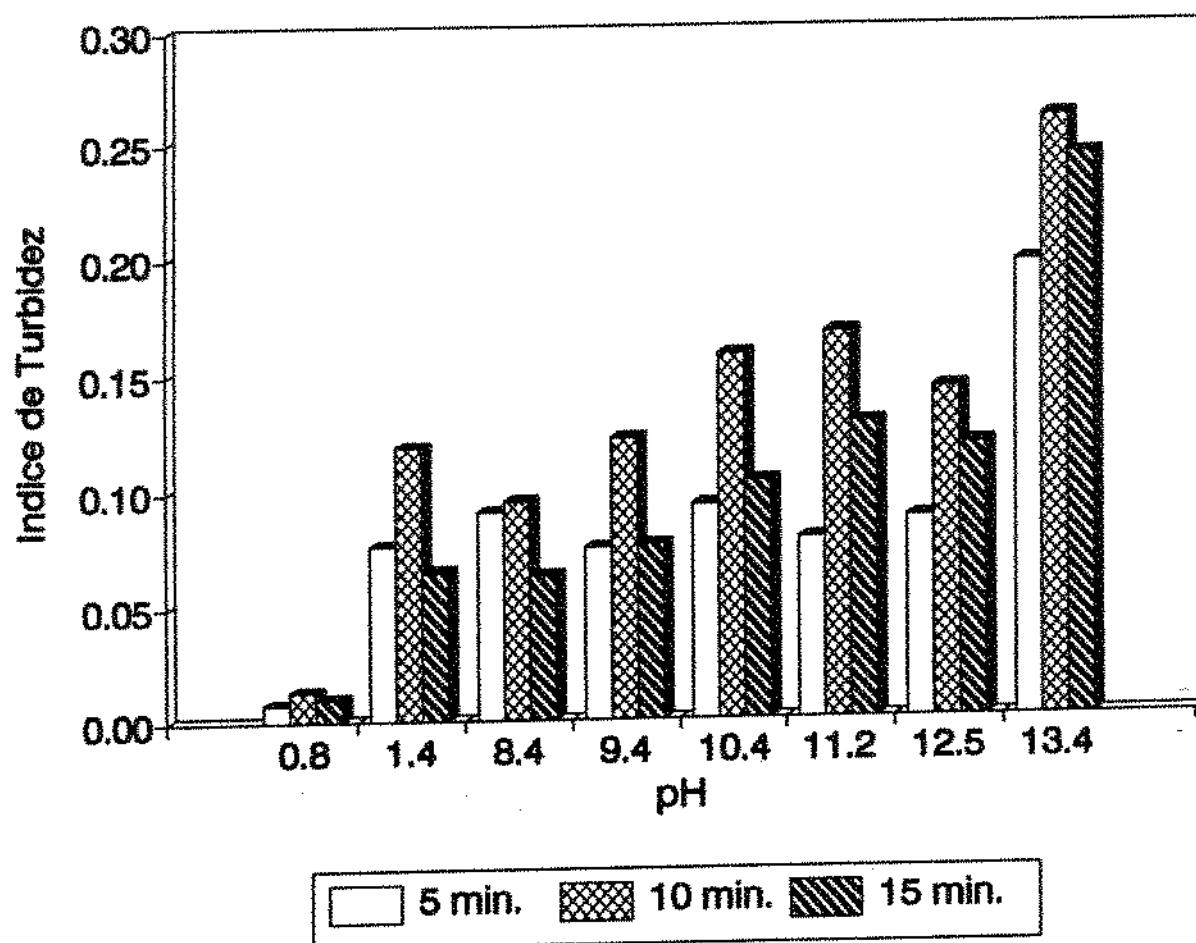


FIGURA 39: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D₂) em soluções detergentes (reação a temperatura ambiente)

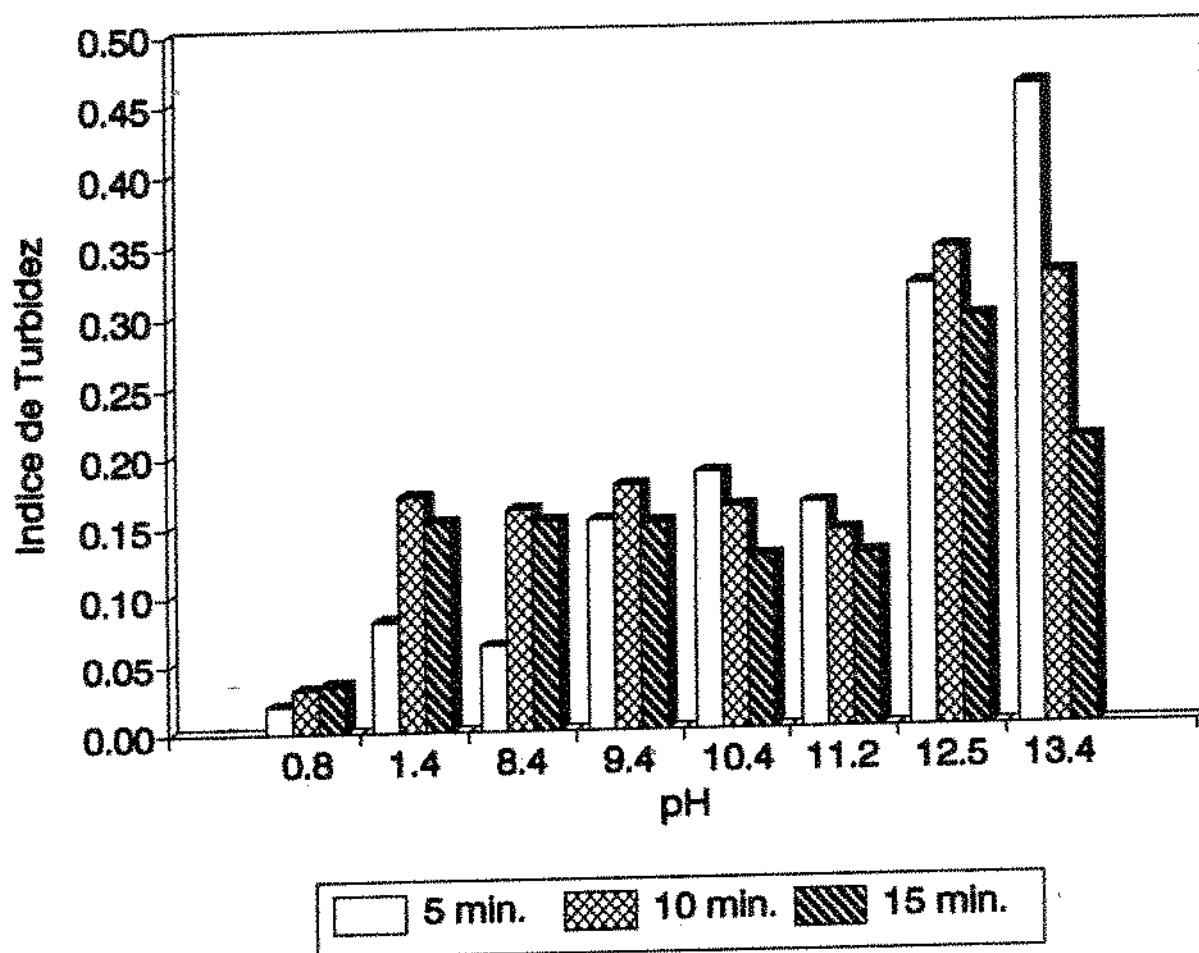


FIGURA 40: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 50°C)

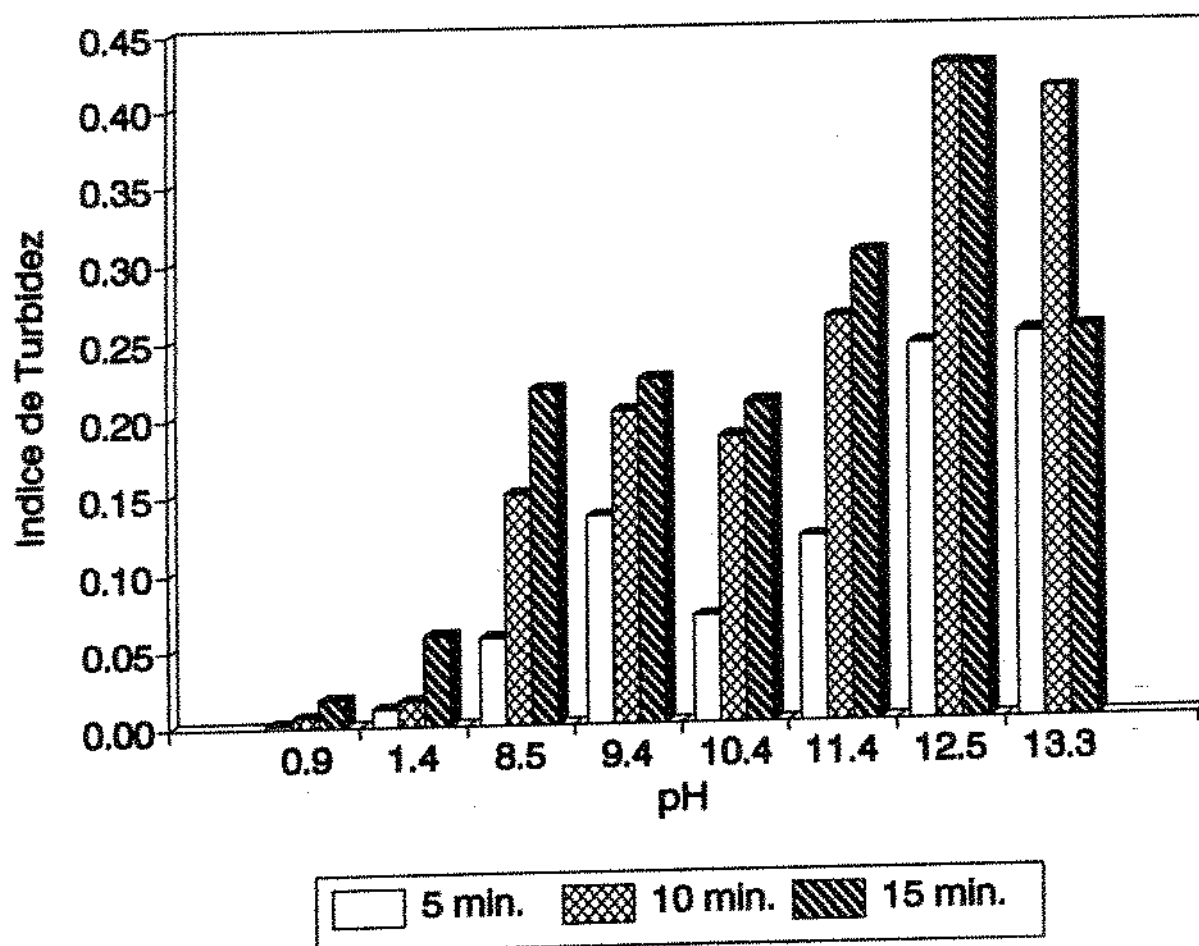


FIGURA 41: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 60°C)

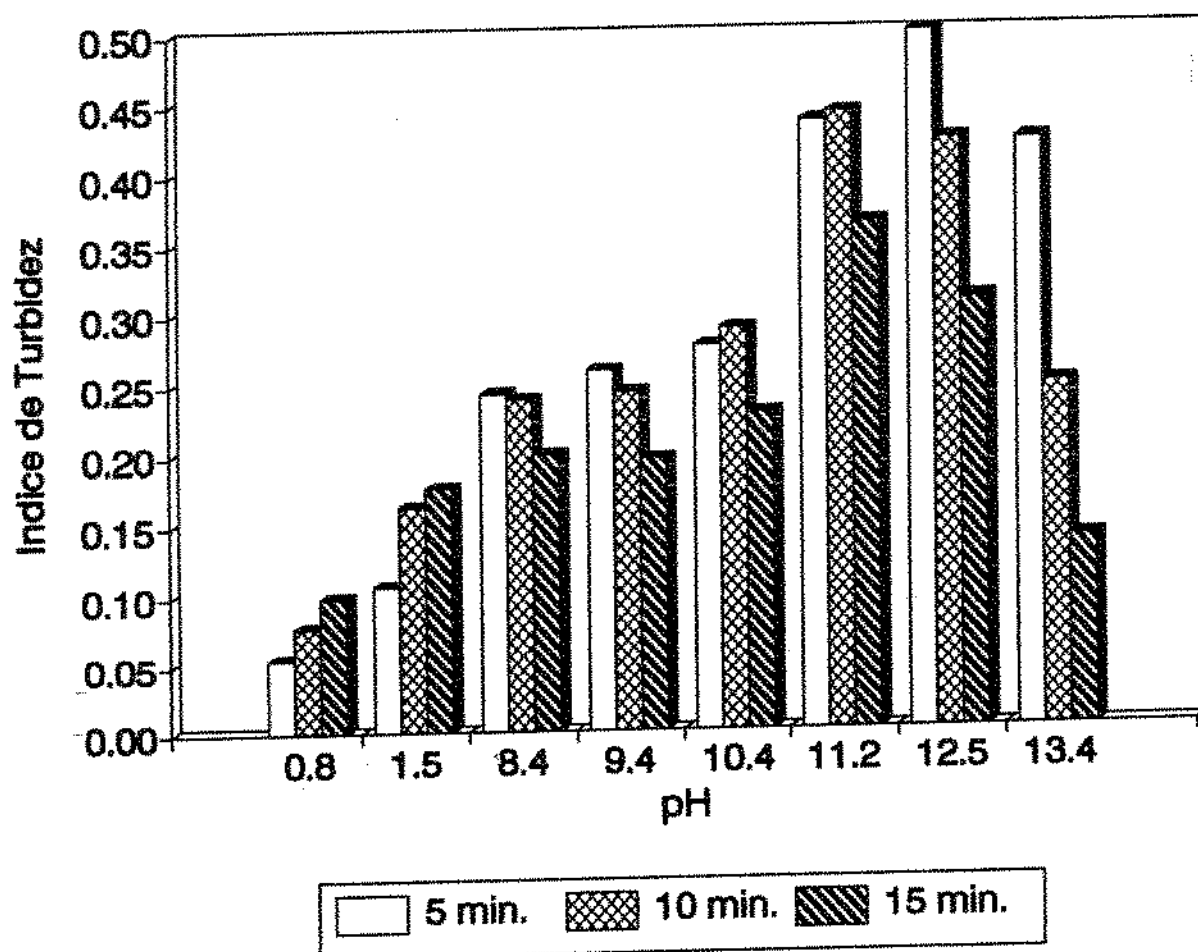


FIGURA 42: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 75°C)

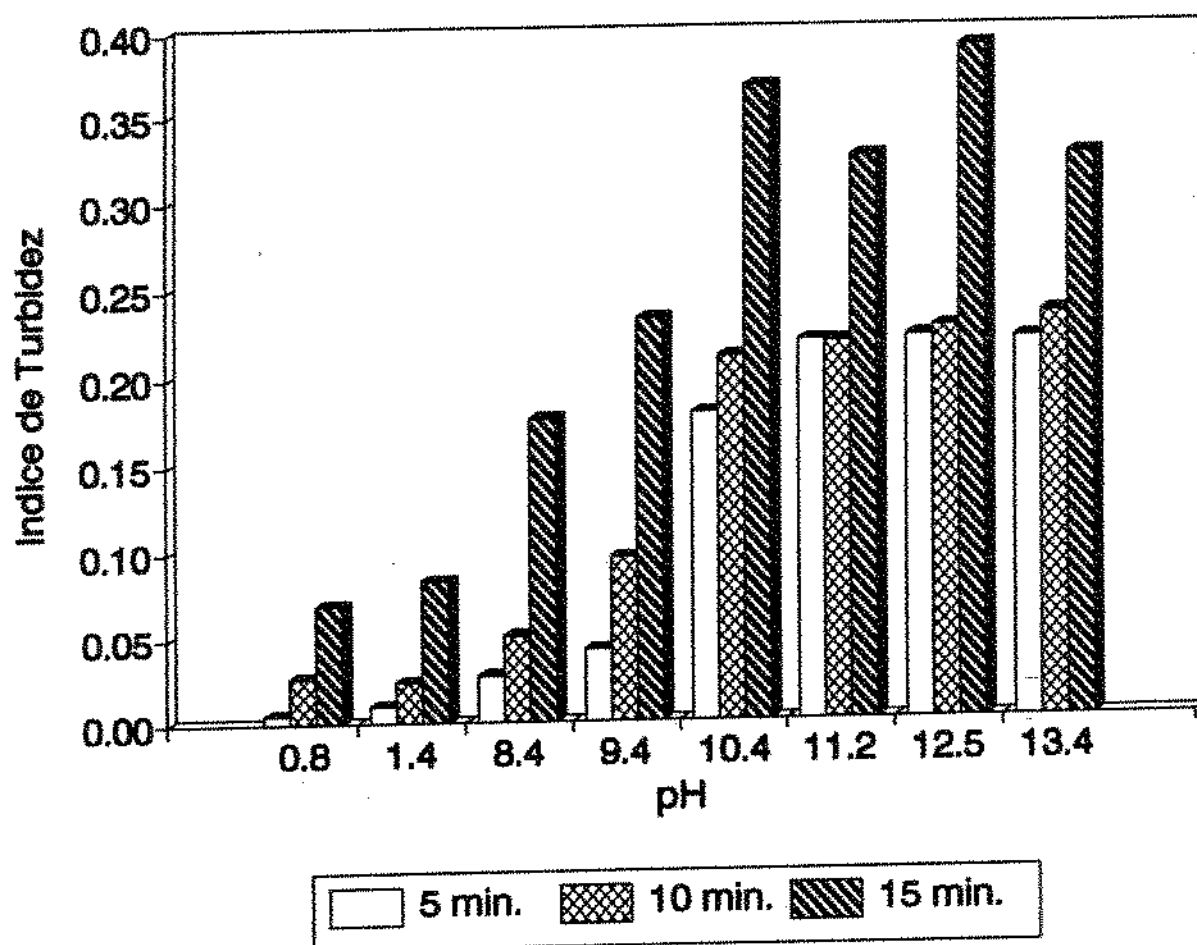


FIGURA 43: Influência do pH e do tempo de reação no índice de turbidez das dispersões de depósitos (D_2) em soluções detergentes (reação a 80°C)

5.2.3.3 Fração Mineral do Depósito D₂

Os teores de cálcio solúvel são apresentados na Tabela 13 e na forma de histogramas nas Figuras 44 a 51.

5.2.3.3.1 *Influência do pH na Solubilização de Minerais*

Através das Figuras 44 a 46 pode ser observado o efeito da variação do pH das soluções detergentes na solubilização de cálcio. Na faixa de pH alcalino, de um modo geral, o aumento do pH promoveu um aumento do teor de cálcio solúvel até pH 10,4, onde se observou uma tendência de diminuição dos valores até atingir pH 11,2. A partir de pH 11,2 os teores de cálcio solúvel voltaram a crescer com o aumento do pH da solução detergente.

TISSIER *et alii* (1985) estudaram a estrutura dos depósitos formados durante a pasteurização de leite e observaram que os sais minerais estavam distribuídos de uma forma homogênea no interior da trama proteica do depósito. Assim, a ruptura da trama proteica provocada pelas soluções alcalinas pode ter promovido a liberação do cálcio em solução, tornando-o susceptível à complexação pelo Na₂EDTA.

Dentre as soluções alcalinas, a de hidróxido de sódio 1% (pH= 13,4) foi a que promoveu maior solubilização de cálcio; após 15 minutos de reação os teores de cálcio solúvel variaram entre 60,4 e 94,6% para as diferentes temperaturas. Os altos valores obtidos com NaOH são devidos à presença de Na₂EDTA nas soluções, o que evitou a precipitação do cálcio na forma de sais insolúveis. A ausência de EDTA nas soluções de NaOH deve ter sido o motivo dos baixos valores de cálcio solúvel (máximo de 22%) obtidos por KUAYE (1988).

PERLAT *et alii* (1986) estudaram *in situ* a limpeza de um esterilizador U.H.T. para leite e constataram que a solução de NaOH era responsável pela remoção da totalidade das proteínas e de 58-76% do cálcio contido no depósito formado na seção de pré-aquecimento.

A ação dos detergentes ácidos sobre o cálcio constituinte do depósito pode ser observada através das Figuras 44 a 46. O ácido nítrico, apesar de não ter sido efetivo na solubilização de proteínas, foi o mais eficiente na solubilização do cálcio deste depósito D₂, em comparação ao depósito obtido em laboratório piloto D₁. Essa diferença poderia estar relacionada com uma maior porosidade do depósito obtido em usina industrial.

PERLAT *et alii* (1986) observaram durante o procedimento de limpeza ácido-alcálico que o ácido nítrico removia a totalidade dos minerais da seção de pré-aquecimento, apesar de não ter sido capaz de promover a remoção de proteínas. Esse fenômeno foi atribuído à porosidade do depósito formado sobre as superfícies.

5.2.3.3.2 *Influência da Temperatura na Solubilização de Minerais*

As Figuras 44 a 46 mostram que para as soluções alcalinas os teores de cálcio solúvel aumentaram com a temperatura até que esta atingisse 75°C, onde foram obtidos os valores máximos; acima de 75°C ocorreu um decréscimo no teor de cálcio solúvel. Esse comportamento é semelhante ao observado com as proteínas solúveis, o que poderia indicar a dependência da solubilização de cálcio em relação à de proteínas em pH alcalino. Os valores máximos de cálcio solúvel quando se utilizou ácido nítrico foram obtidos a temperatura ambiente e 75°C.

TABELA 13: Teores médios de cálcio solúvel das dispersões de depósitos em soluções detergentes (Depósito D₂)

pH	T medio (°C)	Cálcio Solúvel (ppm)			Cálcio Solúvel (X)		
		05 min.	10 min.	15 min.	05 min.	10 min.	15 min.
0,8	26,5	7,5	7,3	7,8	68,8	67,8	72,2
	50,0	6,5	6,8	6,6	60,2	62,4	61,3
	60,0	6,1	5,8	6,0	56,5	53,1	55,4
	75,0	7,3	7,6	7,7	67,8	70,0	71,1
	80,0	5,5	6,0	5,8	50,9	55,4	53,1
1,4	26,5	2,5	2,5	2,9	23,4	23,4	26,5
	50,0	3,9	4,2	4,2	35,6	38,7	38,7
	60,0	3,9	3,5	3,5	35,6	32,6	32,6
	75,0	2,5	3,2	3,5	23,4	29,5	32,6
	80,0	3,5	3,9	3,5	32,6	35,6	32,6
8,4	25,0	3,5	4,1	4,7	32,6	37,9	43,7
	50,0	5,0	5,4	5,7	45,9	49,8	52,7
	60,0	4,2	4,7	5,3	39,1	43,0	48,8
	75,0	6,2	6,4	6,9	57,4	59,4	63,3
	80,0	4,2	4,2	4,4	38,8	38,8	40,8
9,4	25,0	2,9	4,4	4,6	27,1	40,8	42,7
	50,0	5,5	6,1	6,6	50,7	56,6	60,5
	60,0	5,1	5,4	5,5	46,9	49,8	50,7
	75,0	7,2	7,2	7,4	66,3	66,3	68,2
	80,0	4,0	4,4	4,6	36,8	40,8	42,7
10,4	27,5	3,3	3,9	4,0	30,0	35,9	36,8
	50,0	4,6	5,0	5,6	42,0	45,9	51,7
	60,0	5,0	5,1	5,6	45,9	46,9	51,7
	75,0	6,9	7,5	7,7	63,3	69,1	71,1
	80,0	4,6	5,0	5,1	42,7	45,9	46,6
11,2	27,5	2,5	2,9	3,0	23,2	27,1	28,0
	50,0	3,8	4,1	4,2	35,2	38,1	39,1
	60,0	4,7	5,1	5,2	43,0	46,9	47,8
	75,0	4,9	5,3	5,7	44,7	48,6	52,8
	80,0	4,1	4,5	4,3	37,9	41,8	39,8
12,5	28,0	3,9	3,8	4,4	35,9	34,9	40,8
	50,0	7,1	7,2	7,8	65,3	66,3	72,1
	60,0	8,6	8,4	8,5	78,9	77,0	78,0
	75,0	9,0	8,0	7,9	82,9	74,1	73,1
	80,0	5,5	5,7	6,0	50,5	52,5	55,5
13,4	28,0	6,2	6,4	6,5	57,4	59,4	60,4
	50,0	9,2	9,6	9,6	84,8	88,7	88,7
	60,0	9,5	10,1	9,9	87,7	93,6	91,6
	75,0	10,0	9,6	10,3	92,7	88,8	94,6
	80,0	6,2	6,7	6,8	57,4	61,3	62,3

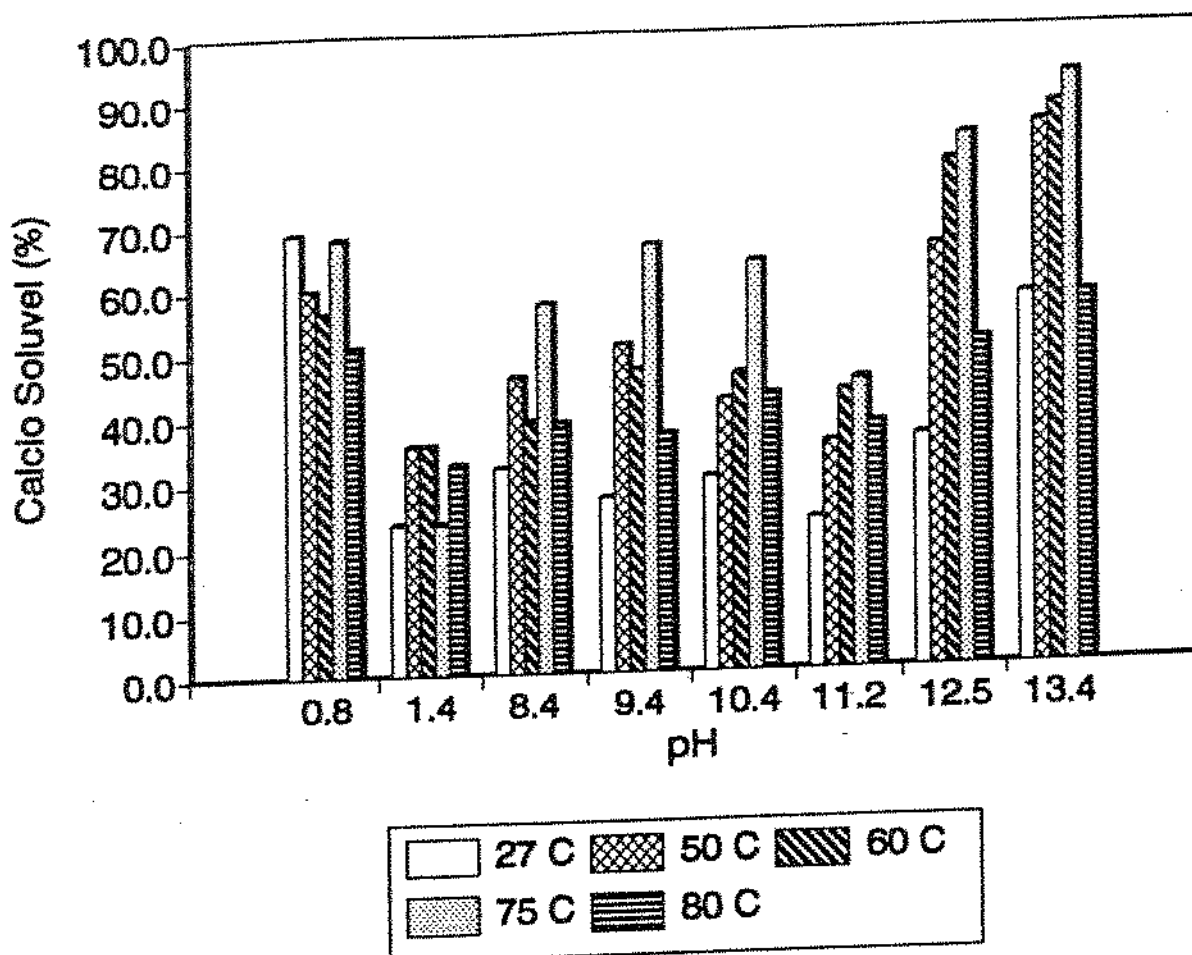


FIGURA 44: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D₂ (5 minutos de reação)

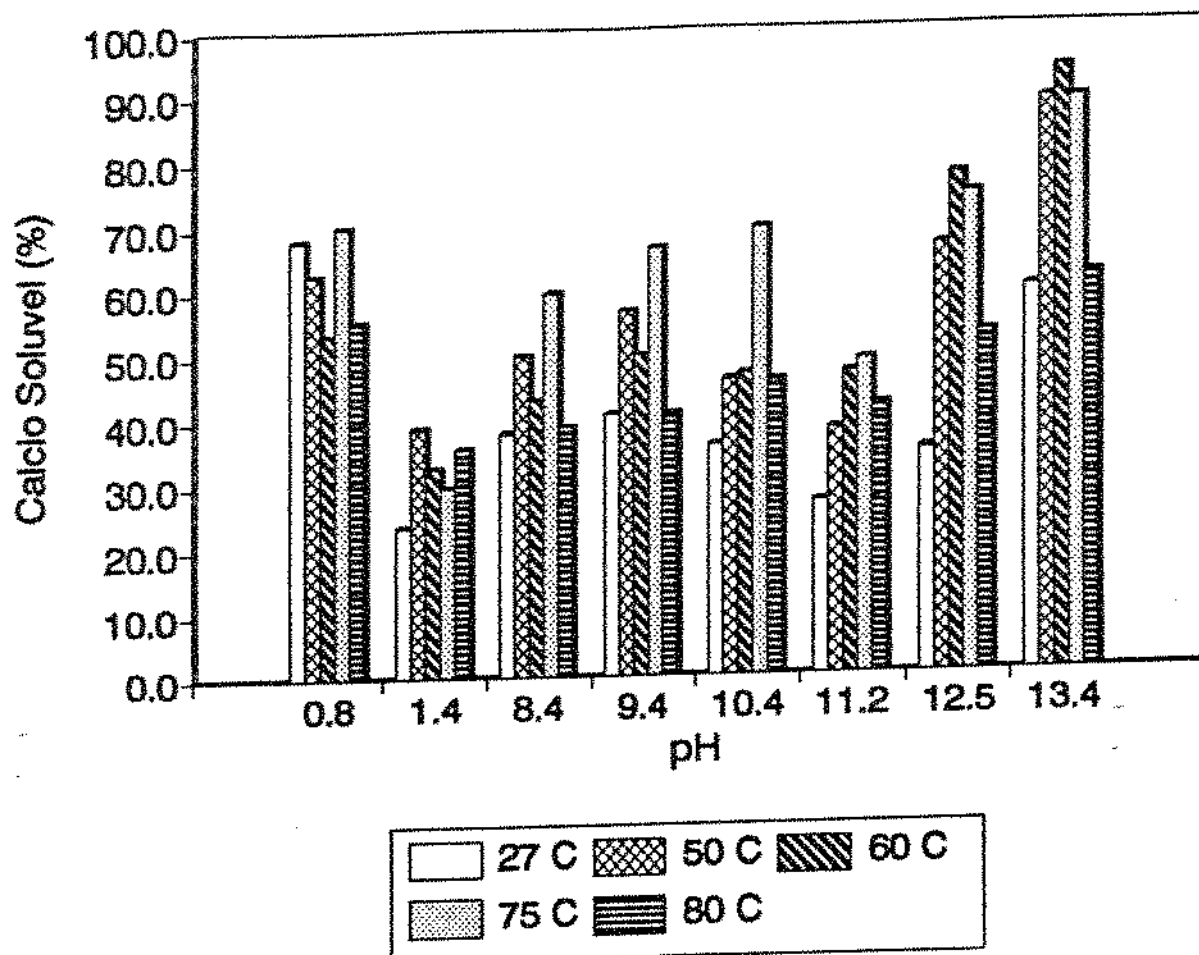


FIGURA 45: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D₂ (10 minutos de reação)

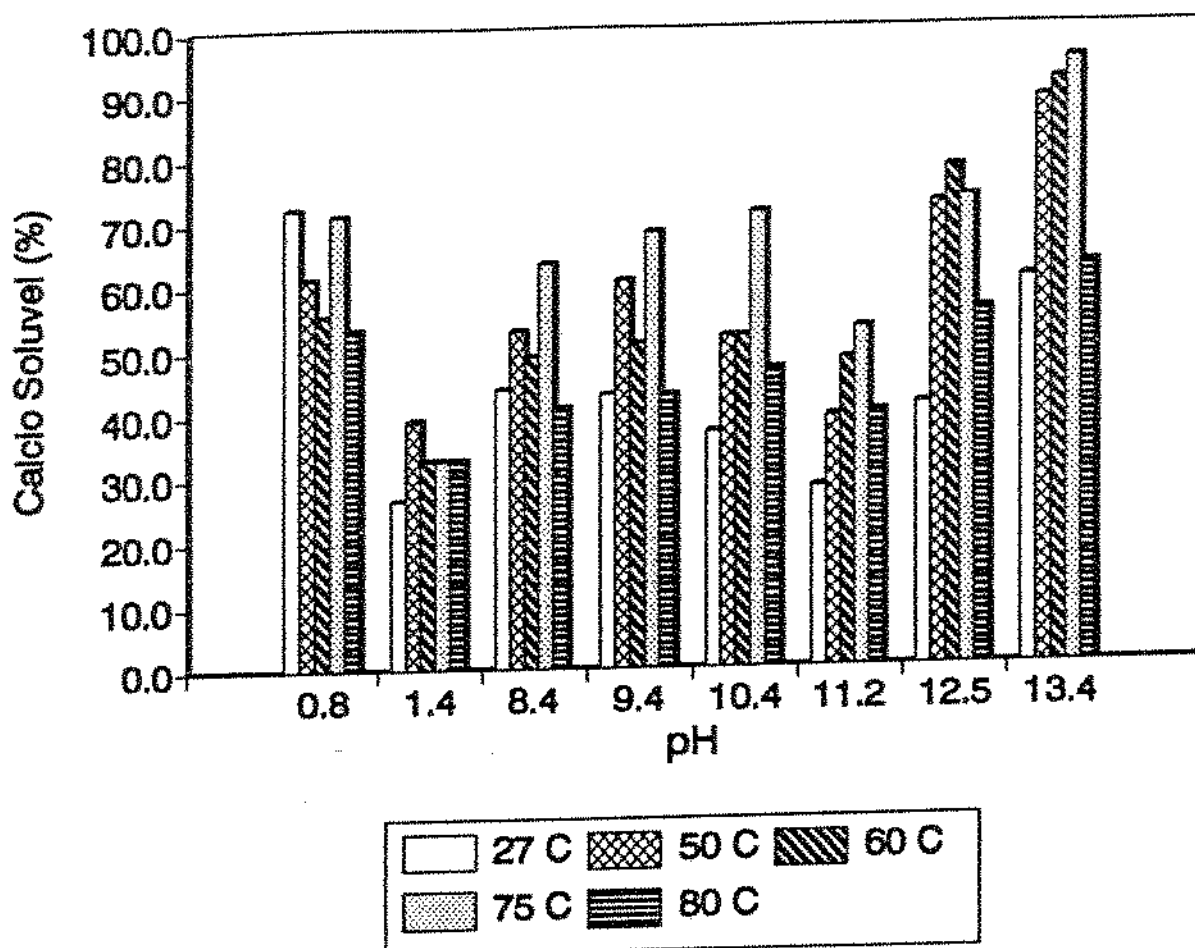


FIGURA 46: Influência do pH e da temperatura na solubilização de cálcio do depósito D_2 (15 minutos de reação)

5.2.3.3.3 Influência do Tempo de Reação na Solubilização de Minerais

A influência do tempo de reação pode ser observada através das Figuras 47 a 51. De um modo geral, observa-se que o aumento do tempo de reação provocou um aumento do teor de cálcio solúvel, assim como ocorreu com as proteínas solúveis.

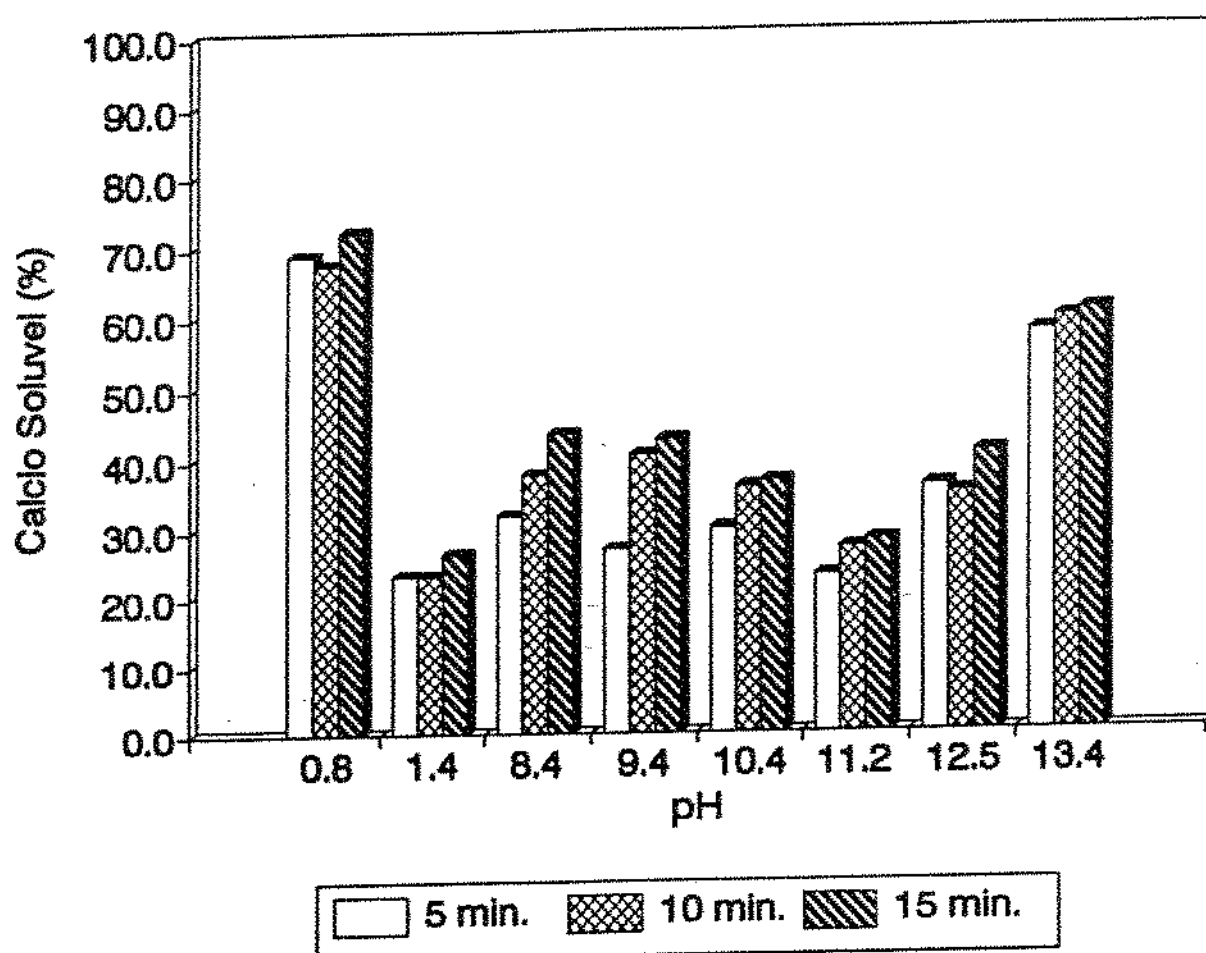


FIGURA 47: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₂ (reação a temperatura ambiente)

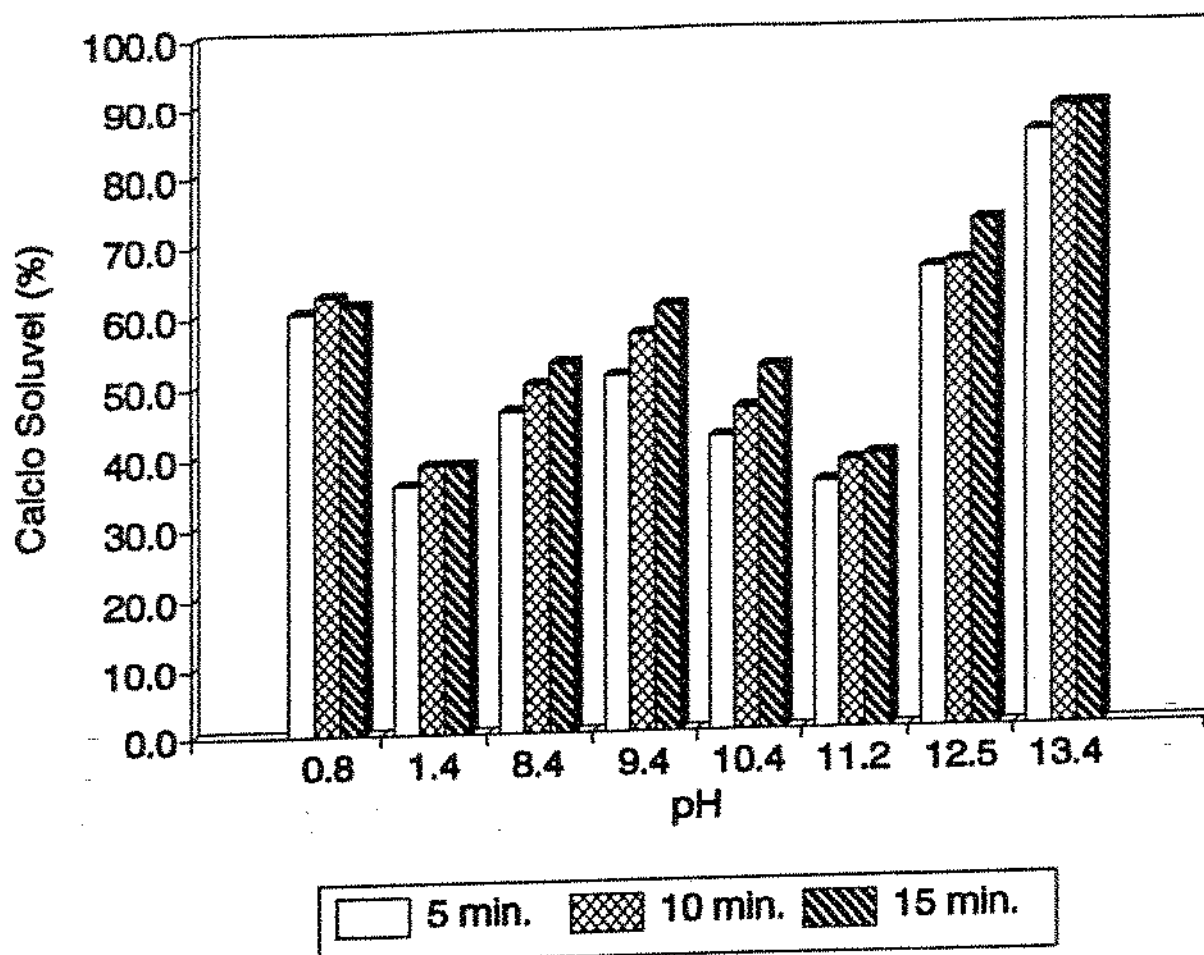


FIGURA 48: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₂ (reação a 50°C)

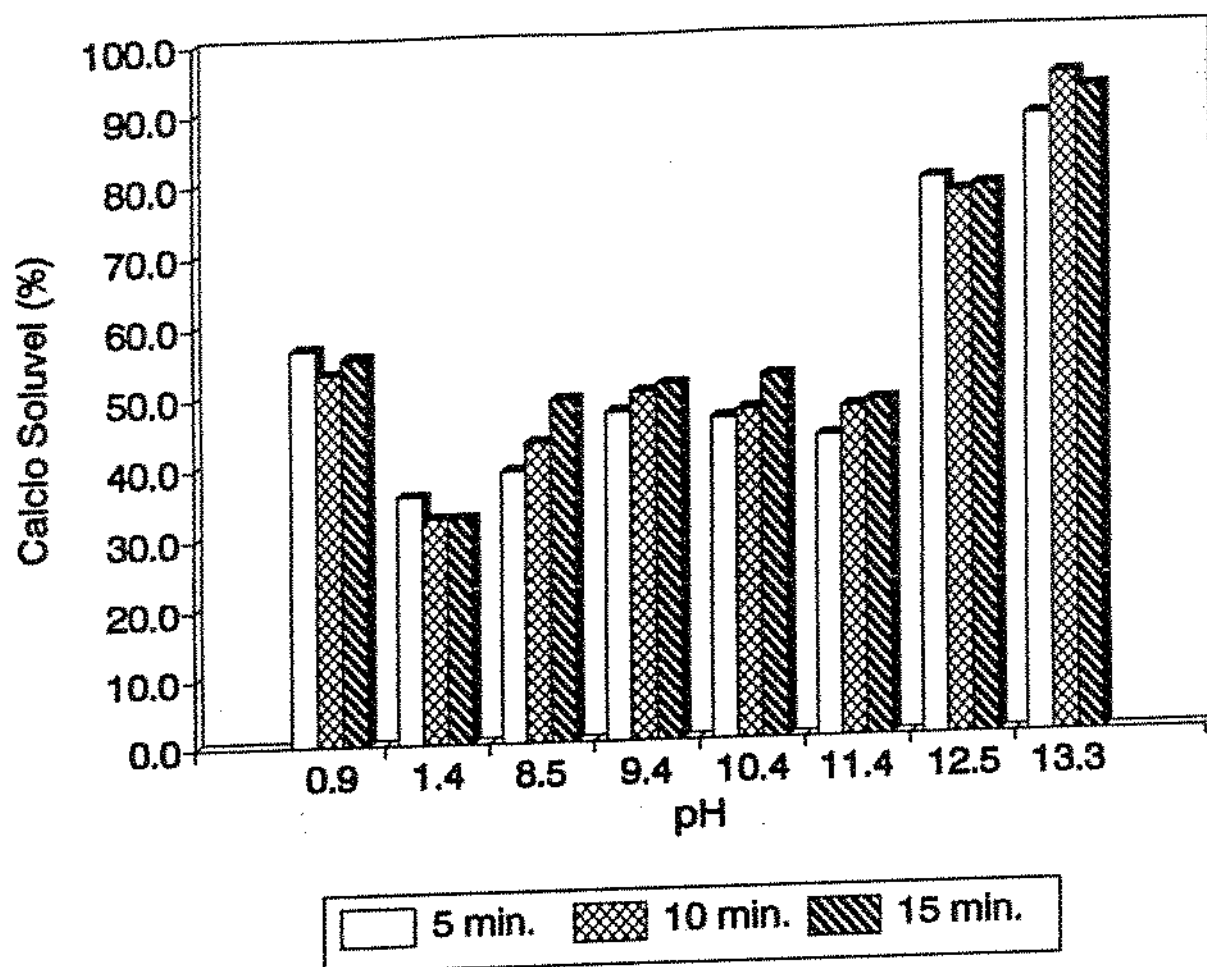


FIGURA 49: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₂ (reação a 60°C)

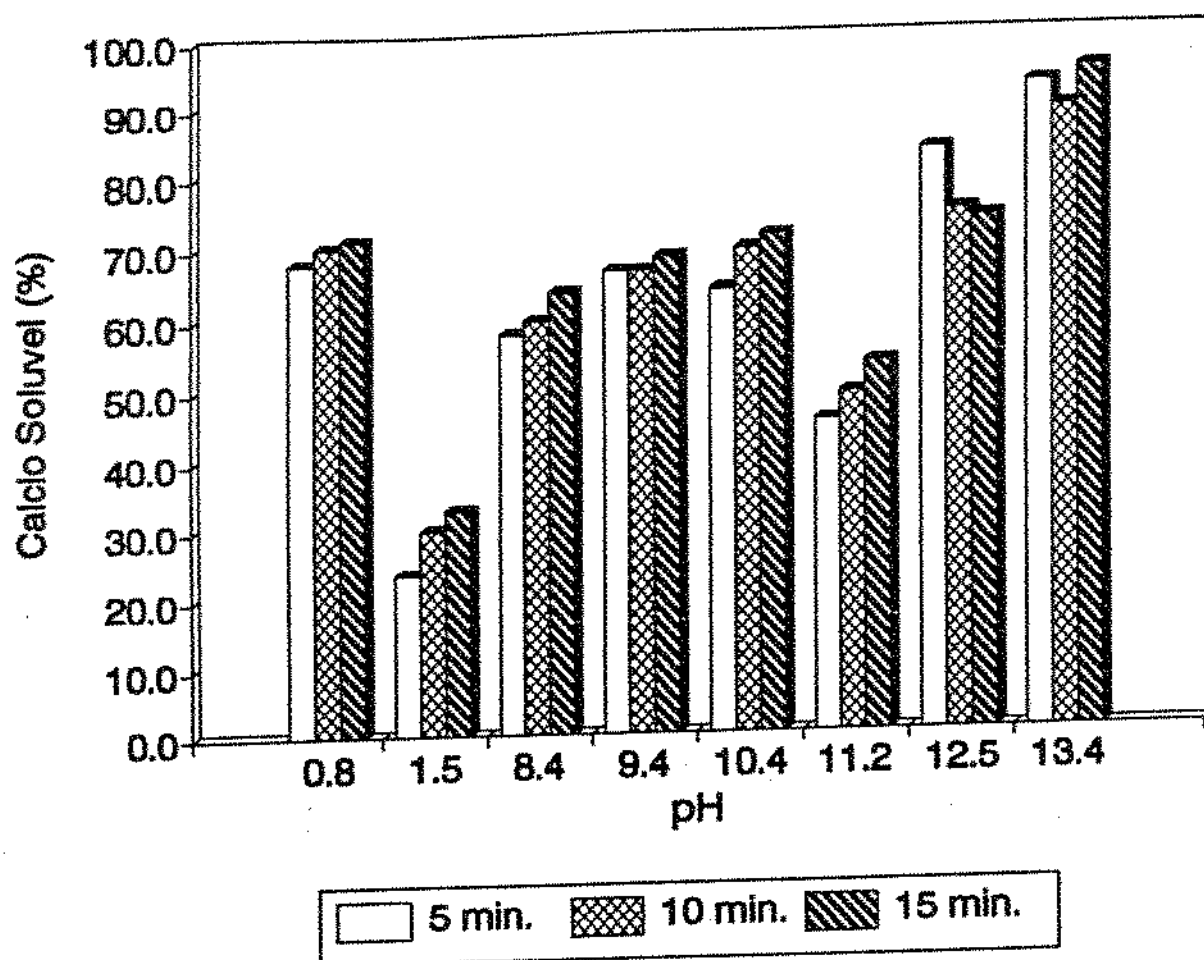


FIGURA 50: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₂ (reação a 75°C)

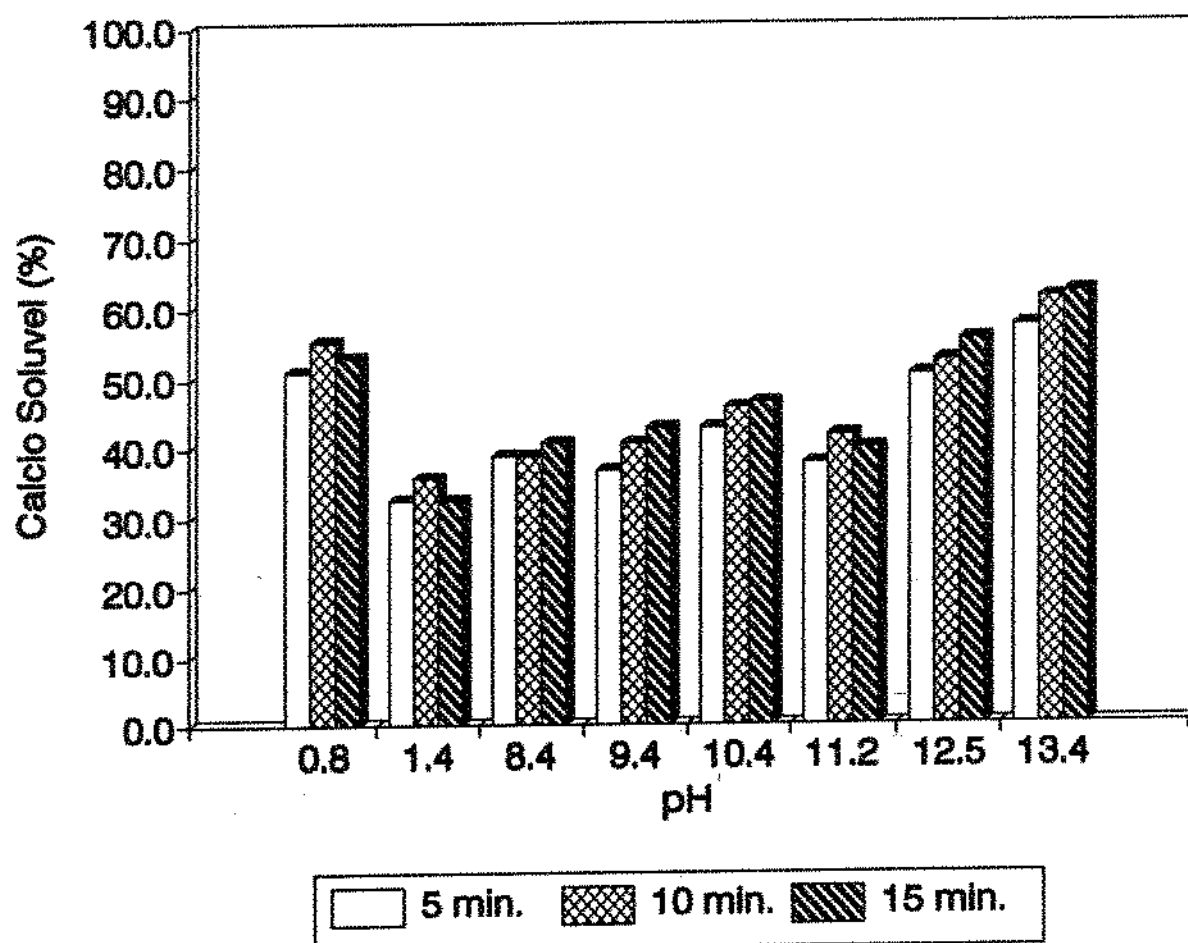


FIGURA 51: Influência do pH e do tempo de reação na solubilização de cálcio do depósito D₂ (reação a 80°C)

6. CONCLUSÕES

No desenvolvimento deste trabalho, os conhecimentos adquiridos permitiram avaliar vários aspectos importantes relativos aos métodos analíticos utilizados, aos fatores que influem na deposição e composição dos depósitos e aos fenômenos intervenientes na reação de depósitos incrustantes obtidos de pasteurizadores de leite com as soluções detergentes.

Na quantificação de proteínas solúveis resultantes da reação dos depósitos com as soluções detergentes foi constatado que o método Diferencial, além de ser menos susceptível a interferências, é um método de mais fácil execução do que o método de Lowry, devendo por isso ser usado preferencialmente nesse tipo de estudo. Por sua vez, o método de dosagem de lipídeos através da turbidimetria mostrou ser sujeito a muitas interferências, não permitindo fazer afirmações conclusivas a respeito do comportamento desse componente em função dos parâmetros físico-químicos estudados.

Durante os experimentos para obtenção dos depósitos, foi observado que o aumento da acidez do leite e da temperatura de aquecimento provocaram um aumento no grau de deposição de resíduo sobre as superfícies de troca de calor dos pasteurizadores. Além disso, a acidez do leite deve ter sido responsável pelo alto teor de caseína encontrado nos depósitos, assim como pelo alto teor de lipídeos observado no depósito resultante do processamento de leite homogeneizado.

No estudo da influência do pH das soluções detergentes, foi comprovada a maior eficiência dos detergentes alcalinos na dispersão (solubilização) das frações orgânicas dos depósitos. Dos

detergentes estudados, o hidróxido de sódio (NaOH) foi o que se mostrou mais eficaz.

A ação dos detergentes ácidos na dispersão dos depósitos foi avaliada, comprovando-se a eficiência do ácido nítrico (HNO_3) sobre a fração mineral. Foi verificado que o ácido fosfórico (H_3PO_4), apesar de ser utilizado na indústria de laticínios com a simples finalidade de remover depósitos minerais, também atua na solubilização de proteínas.

Pelos resultados de cálcio solúvel, foi demonstrada a necessidade de se adicionar EDTA às soluções alcalinas a fim de evitar a precipitação de sais insolúveis durante o processo de limpeza. Além disso, foi constatado que a solução de NaOH à qual se adicionou EDTA foi mais eficiente na solubilização de cálcio do que as soluções ácidas. Assim, em se tratando de depósito predominantemente protéico, poderia-se propor que apenas a utilização dessa solução já seria suficiente para a obtenção de uma superfície efetivamente limpa.

No estudo da influência da temperatura e do tempo de reação na dispersão dos depósitos em soluções detergentes, foi evidenciado alguns aspectos importantes, tais como:

- o efeito do aumento da temperatura e do tempo de reação tende a diminuir com o aumento do pH das soluções detergentes;
- a existência de um limite de temperatura acima do qual qualquer aumento produzirá pouco efeito adicional;
- a solubilização de proteínas é um fenômeno rápido, uma vez que a maior parte é solubilizada nos primeiros 5 minutos de reação, principalmente a pH e temperatura elevadas.

Como sugestão para futuros trabalhos dentro dessa linha de pesquisa, seria interessante realizar outros estudos para avaliar

a ação sobre a fração protéica dos depósitos, de outros detergentes ácidos diferentes daqueles utilizados neste trabalho e otimizar a aplicação de soluções de hidróxido de sódio acrescidas de agentes sequestrantes/quelantes, a fim de eliminar o procedimento ácido na limpeza de pasteurizadores de leite.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.O.A.C. (1984). -Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 14^a ed. Arlington-USA, 1984. 1141 p.
2. ANDRADE, N.J.; SOARES, C.F.; CHAVES, J.B.P. -Agentes alcalinos utilizados em limpeza na indústria de alimentos. Rev. Inst. "Candido Tostes" 38(228): 33-39, 1983.
3. ATHERTON, H.V. & NEWLANDER, J.A. -Chemistry and testing of dairy products. 4^a ed. Westport, AVI Publ. Co., 1981. 396 p.
4. BOEKEL, M.A.J.S. van & WALSTRA, P. -Physical changes in the fat globules in unhomogenized & homogenized milk. Bull. of the IDF, 238: 13-16, 1989.
5. BENSINK, J.C. -Cleaning in the food industry. CSIRO Food Res. Quarterly, 34(3): 49-61, 1974.
6. BOURNE, M.C. & JENNINGS, W.G. -Definition of the word "detergent". J. of the Am. Oil Chem. Soc., 40: 212, 1963.
7. BURTON, H. -Reviews of the progress of dairy science. Section B. Deposits from whole milk in heat treatment plant: a Review and Discussion. J. of Dairy Res., 35: 317-330, 1968.
8. FIL-IDF 36 -Determination of the Calcium Content of Milk., 1966.

9. HARPER, W.J. -Sanitation in dairy food plants. In: Food Sanitation. Ed. by Guthrie R.K., Westport. AVI Publ. Co., 1972. p. 130-160.
10. HIPKINS, D.W. -The economic use of detergents and sanitizers in the dairy industry. J. of the Soc. of Dairy Techn., 29(4): 207-213, 1976.
11. JENNINGS, W.G. -Effective in-place Cleaning. Food Engineering, 31(10): 98-100, 1959a.
12. JENNINGS, W.G. -Circulation Cleaning. III. Kinetics of a simple detergent system. J. Dairy Sci., 42: 1763-1771, 1959b.
13. JENNINGS, W.G. -Theory and practice of hard-surface cleaning. Adv. Food Res., 14: 325-458, 1965.
14. JENNINGS, W.G.; MCKILLOP, A.A.; LUICK, J.R. -Circulation Cleaning. J. Dairy Sci., 40: 1471-1479, 1957.
15. KUAYE, Arnaldo Yoshiteru. -Etude de l'action de l'hydroxyde de sodium sur les dépôts encrassants formes sur les surfaces d'échange thermique lors de la pasteurisation du lait. Estudo da ação do hidróxido de sódio sobre os depósitos incrustantes formados sobre as superfícies do trocador de calor durante a pasteurização do leite. Orient. par Marc Lalande. Massy, 1988. 200 p. Tese (Doutor em Ciência de Alimentos) - Ecole Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires - Université de Paris.

16. KULESHOVA, I.M.; MOLOCHNIKOV, V.V.; TUKAN, L.I. - Selection of components for detergents for pasteurization plants. Monochnaya Promyshlennost, Z: 19-22, 1975 (Traduzido do Russo).
17. KULKARNI, S.M.; MAXCY, R.B.; ARNOLD, R.G. - Evaluation of soil deposition and removal processes: An interpretive review. J. Dairy Sci., 58: 1922-1936, 1975.
18. LALANDE, M.; GALLOT-LAVALLEE, T.; CORRIEU, G. -Chemical reaction and mass transfer associated with cleaning of heat exchange surface fouled by milk deposits . In Engineering and Food. Ed. by MCKENNA B.M., New York, Elsevier Applied Science Publishers, 1984a. v.1: 59-68.
19. LALANDE, M.; TISSIER, J.P.; CORRIEU, G. -Fouling of a plate heat exchanger used in ultra-high-temperature sterilization of milk. J. of Dairy Res., 51(4): 557-568, 1984b.
20. LALANDE, M.; TISSIER, J.P.; CORRIEU, G. -Fouling of heat transfer surfaces related to B-lactoglobulin denaturation during heat processing of milk. Biotechnology Progress, 1: 131-139, 1985.
21. LEITÃO, M.F.F. -Limpeza e desinfecção na indústria de alimentos. Bol. do Inst. de Tec. de Alimentos, 43(4): 1-35, 1975.
22. LOWRY, D.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. -Protein measurement with the Folin Phenol Reagent. J. Biol. Chem., 193: 265-275, 1951.

23. LUND, D.B. & SANDU, C. -State-of-the-art of fouling: Heat Transfer Surfaces. In Fundamentals and Applications of Surface Phenomena Associated with Fouling and Cleaning in Food Processing. Ed. by HALLSTRON B., TRAGARDH C. and LUND D.B., Alnarp (Sweden), Lund University. 1981. p. 27-56.

24. LYSTER, R.L.J. -The composition of milk deposits in an Ultra-High-Temperature Plant. J. of Dairy Res., 32: 203-208, 1965.

25. MIDDLEMISS, N.E.; NUNES, C.A.; SORENSEN, J.E.; PAQUETTE, G. -Effect of a water rinse and a detergent wash on milkfat and milk protein soils. J. of Food Protection, 48: 257-260, 1985.

26. PARKER, M.E. & LITCHFIELD, J.H. -Food Plant Sanitation. New York, Ed. Reinhold Publ. Co., 1962. 401 p.

27. PERLAT, M.N.; LALANDE, M.; CORRIEU, G. -Etude du nettoyage d'un stérilisateur de lait U.H.T. Ordre d'utilisation des détergents alcalin et acide et aspects cinétiques. Le Lait, 66: 31-63, 1986.

28. ROWLAND, S.J. -The determination of the nitrogen distribution in milk. J. Dairy Res., 2: 42-46, 1938.

29. SCHLUSSLER, H.J. -Zur reinigung fester oberflächen in der lebensmittelindustrie. Milchwissenschaft, 25(3): 133-145 1970.

30. SCHLUSSLER, H.J. -Zur kinetic von reinigungsvorgangen an festen oberflächen. Brauwissenschaft, 29(9): 263-268, 1976.
31. SKUDDER, P.J.; THOMAS, E.L.; PAVEY, J.A.; PERKIN, A.G. -Effects of adding potassium iodate to milk before UHT treatment. J. of Dairy Res., 48(1): 99-113, 1981.
32. SLAVIN, W. -Atomic Absorption Spectroscopy. New York , Interscience Publishers, 1968. v.25, 307 p.
33. SWEETSUR, A.W.M. & MUIR, D.D. -Effect of homogenization on the heat stability of milk. J. of Dairy Res., 50(3): 291-300, 1983.
34. TISSIER, J.P.; LALANDE, M.; CORRIEU, G. -A study of milk deposit on heat exchange surface during UHT treatment. In Engineering and Food. Ed. by MCKENNA B.M., New York, Elsevier Applied Science Publishers, 1984. 1: 49-58.
35. TISSIER, J.P.; GALEOTTI, M.A.; LALANDE, M. -Experimental and analytical study of milk deposit on heated stainless steel surfaces. In Fouling and Cleaning in Food Processing. Ed. by LUND D.B.; PLETT E. and SANDU C., Madison, Wisconsin, 1985. p. 178-202
36. VAN LOON, J.C. -Analytical Atomic Absorption Spectroscopy - Selected Methods. New York, Academic Press, 1980. 337 p.
37. VARGAS, O.L. & FINTO, M.A.O. -Detergência e sanitização de algumas fórmulas comerciais de produtos de limpeza para a indústria de laticínios. Rev. Inst. "Candido Tostes", 34 (206): 21-28, 1979.

38. ZURAW, J.; SMIETANA, Z.; SZPENDOWSKI, J.; CHJNOWSKI, W.
-Influence de l'addition de sels de calcium et du
chauffage sur les diverses formes de calcium dans le
lait. Le Lait, 66(4): 421-429, 1986.

ANEXOS

ANEXO IA

Resultados da Avaliação da Solubilidade Proteica
do Depósito Obtido em Laboratório Piloto (D₁),
Utilizando o Método de LOWRY *et alii* (1951)

TABELA A-01: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo Método de Lowry
(Depósito D₁)

pH médio	T (°C)	Proteínas Solúveis (mg/500 ml)		Proteínas Solúveis (%)	
		15 min.reação	30 min.reação	15 min.reação	30 min.reação
0,8	24,5	0	0	0	0
	50,0	0	0	0	0
	75,0	8,3	9,4	6,1	6,9
1,4	24,5	41,7	51,6	30,7	38,0
	50,0	95,7	101,1	70,6	74,6
	75,0	102,8	106,5	75,8	78,5
8,4	24,0	38,7	65,6	28,5	48,4
	50,0	90,1	104,4	66,5	77,0
	75,0	110,9	112,4	81,8	82,9
9,4	24,0	58,3	82,0	43,0	60,4
	50,0	103,3	108,2	76,2	79,8
	75,0	119,4	122,3	88,0	90,2
10,5	24,5	75,5	91,0	55,7	67,1
	50,0	112,9	115,1	83,3	84,9
	75,0	125,5	127,6	92,6	94,1
11,3	24,5	86,6	99,2	63,9	73,2
	50,0	114,4	116,1	84,4	85,7
	75,0	126,0	127,9	93,0	94,3
12,5	23,0	115,8	119,1	85,4	87,8
	50,0	117,9	119,6	86,9	88,2
	75,0	126,7	128,4	93,4	94,7
13,4	23,0	99,2	101,0	73,2	74,5
	50,0	110,9	114,4	81,8	84,4
	75,0	100,4	101,2	74,0	74,6

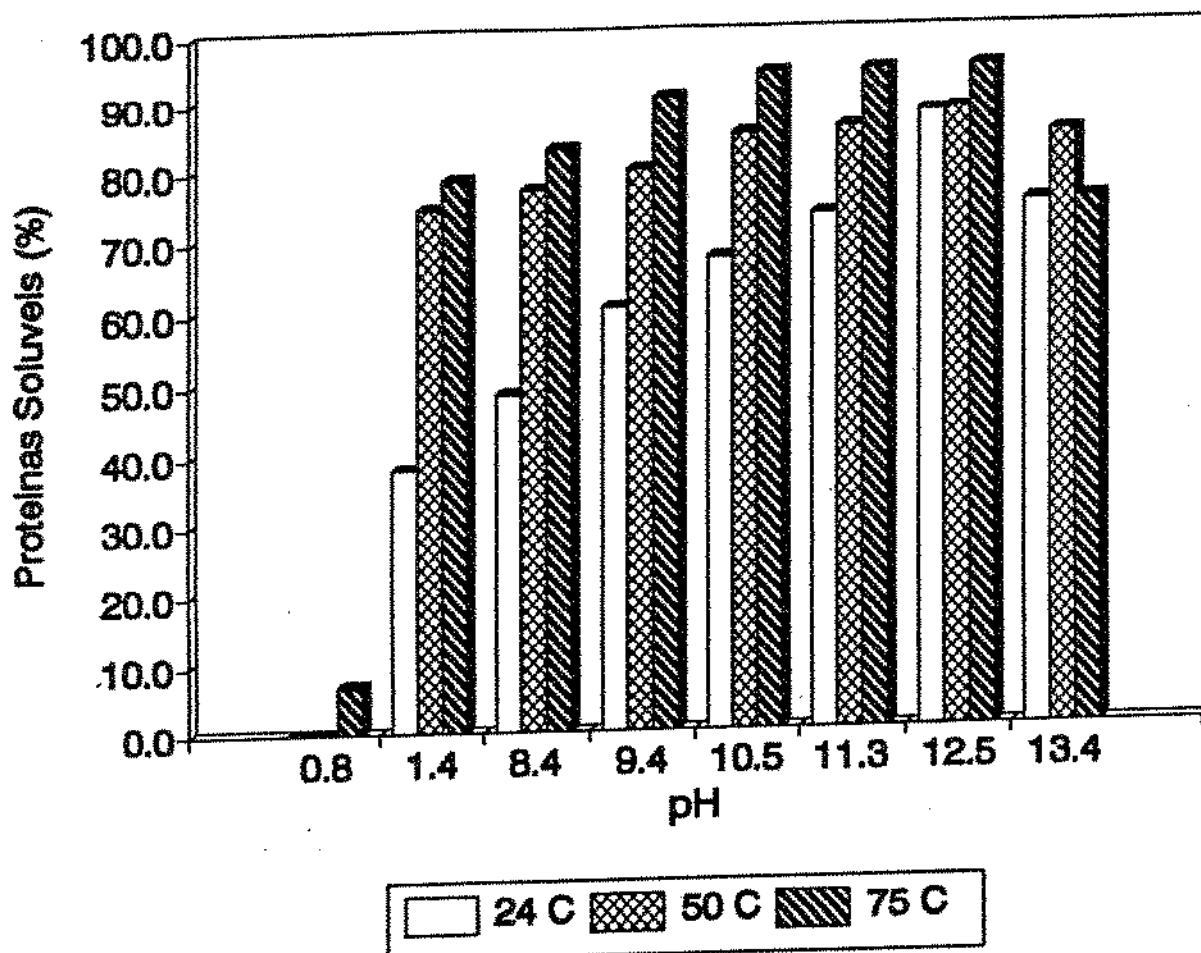


FIGURA A-01: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₁ após 30 minutos de reação (Método de LOWRY0)

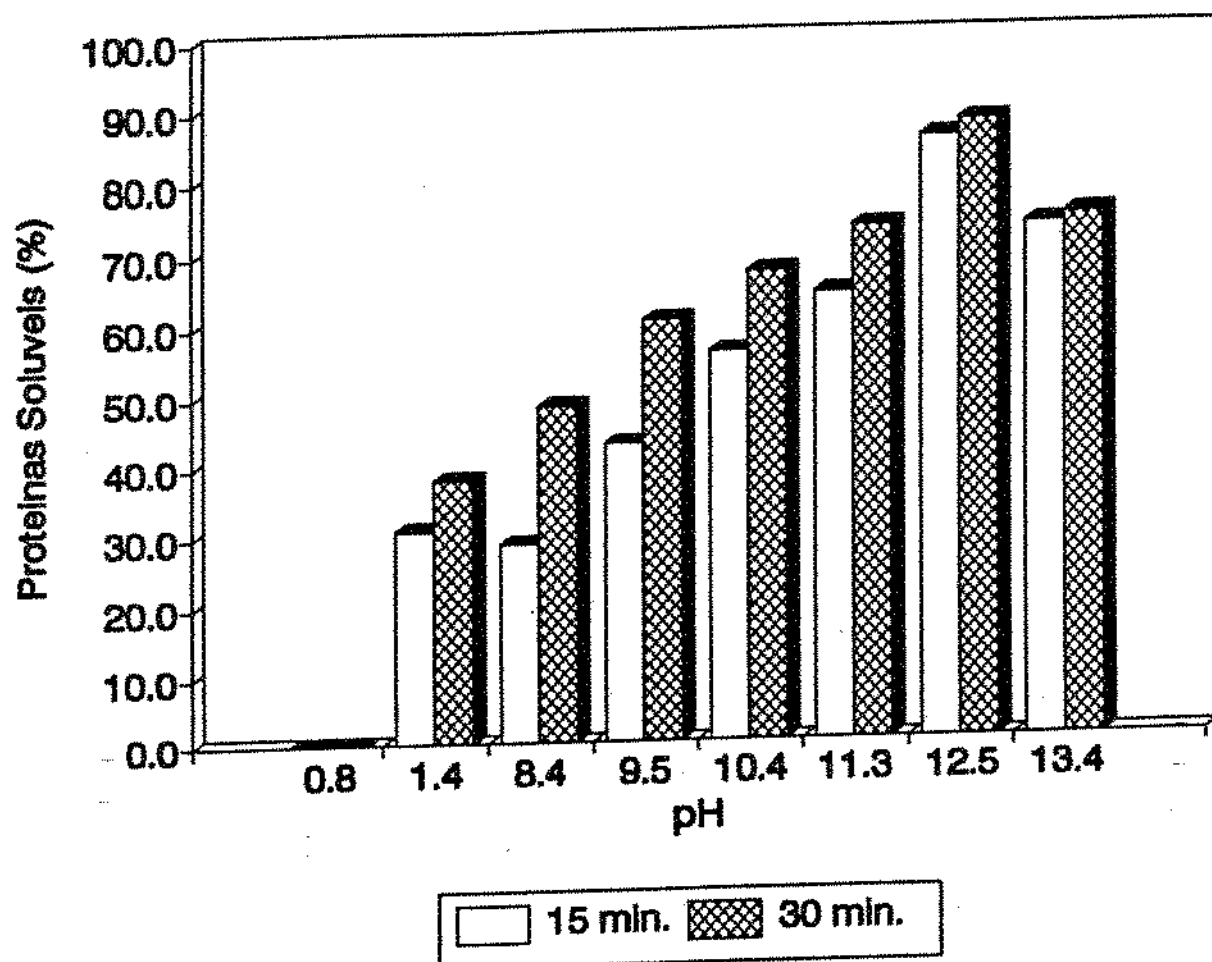


FIGURA A-02: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₁ após reação a temperatura ambiente (Método de LOWRY)

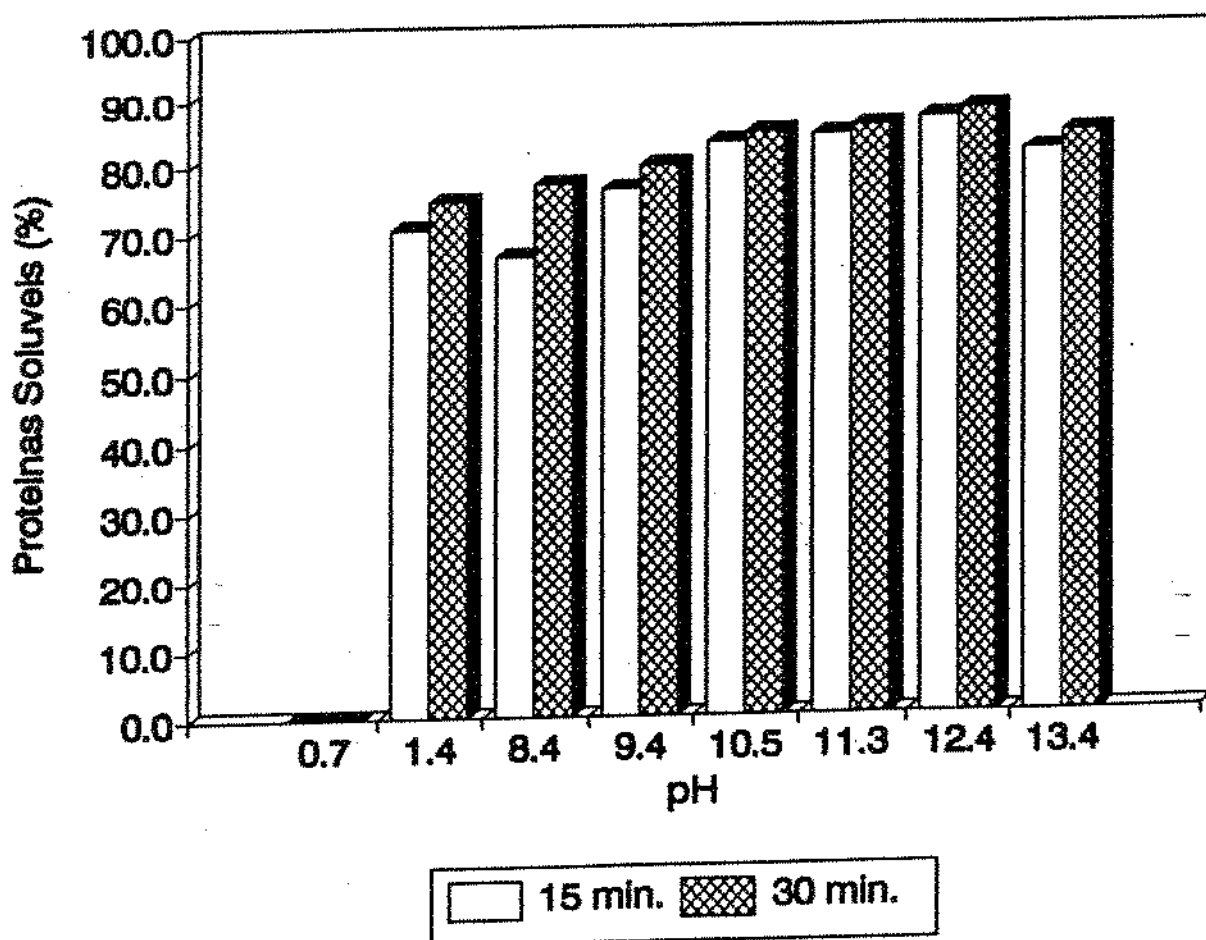


FIGURA A-03: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₁ após reação a 50°C (Método de LOWRY)

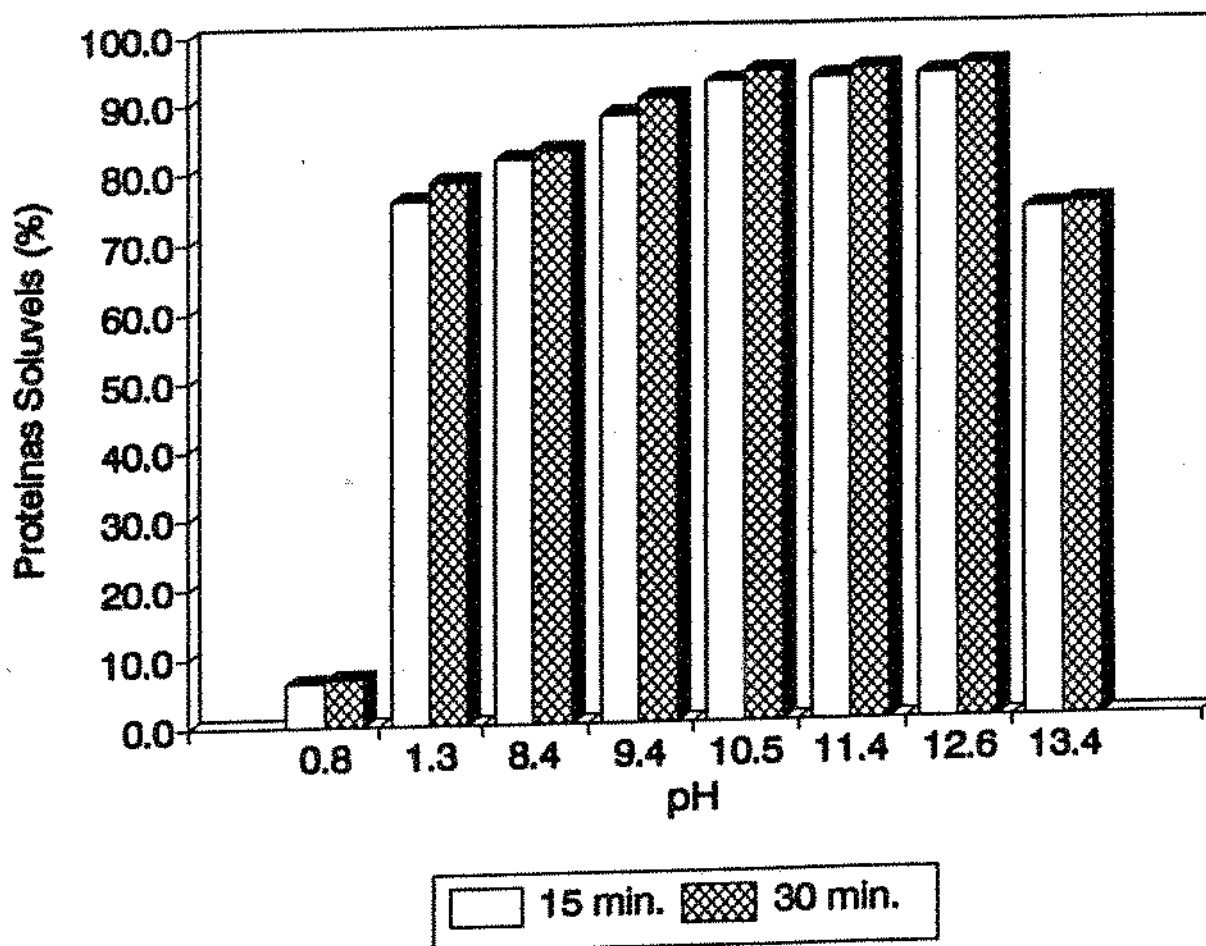


FIGURA A-04: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₁ após reação a 75°C (Método de LOWRY)

ANEXO IB

Resultados da Avaliação da Solubilidade Proteica
do Depósito Obtido em Usina Industrial (D₂),
Utilizando o Método de LOWRY *et alii* (1951)

TABELA A-02: Teores médios de proteínas solúveis determinadas pelo Método de Lowry
(Depósito D₂)

pH	T (°C)	Proteínas Solúveis (mg/500ml)			Proteínas Solúveis (%)		
		05 min.	10 min.	15 min.	05 min.	10 min.	15 min.
6,8	26,5	0	0	0	0	0	0
	50,0	0	0	0	0	0	0
	60,0	0	0	0	0	0	0
	75,0	4,2	9,7	12,9	4,3	10,0	13,3
	80,0	10,3	16,5	17,0	10,6	17,0	17,5
1,4	26,5	31,1	34,4	35,1	31,9	35,3	36,0
	50,0	49,2	50,7	52,8	50,5	52,0	54,3
	60,0	44,4	47,4	53,2	45,6	48,7	54,6
	75,0	46,8	53,0	53,0	48,1	54,4	54,4
	80,0	52,7	54,5	55,2	54,1	55,9	56,7
8,4	25,0	25,2	35,1	42,4	25,9	36,0	43,5
	50,0	42,9	49,4	50,8	44,1	50,7	52,2
	60,0	39,8	47,4	51,3	40,9	48,7	52,7
	75,0	51,9	59,8	62,3	53,3	61,4	64,0
	80,0	63,0	65,1	67,6	64,7	66,8	69,4
9,4	25,0	31,1	37,0	41,5	32,0	38,0	42,6
	50,0	54,7	54,2	56,4	56,2	55,6	57,9
	60,0	59,5	59,8	60,6	61,1	61,4	62,2
	75,0	62,6	61,7	64,0	64,3	63,4	65,7
	80,0	63,4	65,9	68,9	65,1	67,7	72,6
10,4	27,5	43,5	47,1	56,1	44,7	48,3	57,6
	50,0	56,4	60,1	60,3	57,9	61,7	61,9
	60,0	63,7	64,8	66,2	65,4	66,6	68,0
	75,0	62,9	67,6	69,6	64,5	69,4	71,5
	80,0	90,7	92,1	90,9	93,1	94,5	93,4
11,2	27,5	44,9	48,0	55,0	46,1	49,3	56,4
	50,0	57,3	60,9	62,0	58,8	62,5	63,7
	60,0	71,3	77,2	80,0	73,2	79,2	82,1
	75,0	75,0	78,9	78,6	77,0	81,0	80,7
	80,0	89,9	90,7	91,5	92,2	93,1	94,0
12,5	28,0	60,3	59,8	66,2	61,9	61,4	68,0
	50,0	74,1	78,0	78,0	76,1	80,1	80,1
	60,0	84,2	87,3	87,9	86,5	89,6	90,2
	75,0	77,5	80,5	79,1	79,5	82,7	81,3
	80,0	96,5	96,9	97,0	99,1	99,5	99,6
13,4	28,0	60,1	60,6	63,7	61,7	62,2	65,4
	50,0	74,9	73,5	74,7	76,9	75,5	76,7
	60,0	76,6	76,9	77,2	78,7	79,0	79,2
	75,0	62,6	66,2	69,0	64,3	68,0	70,9
	80,0	80,0	79,7	81,1	82,1	81,8	83,3

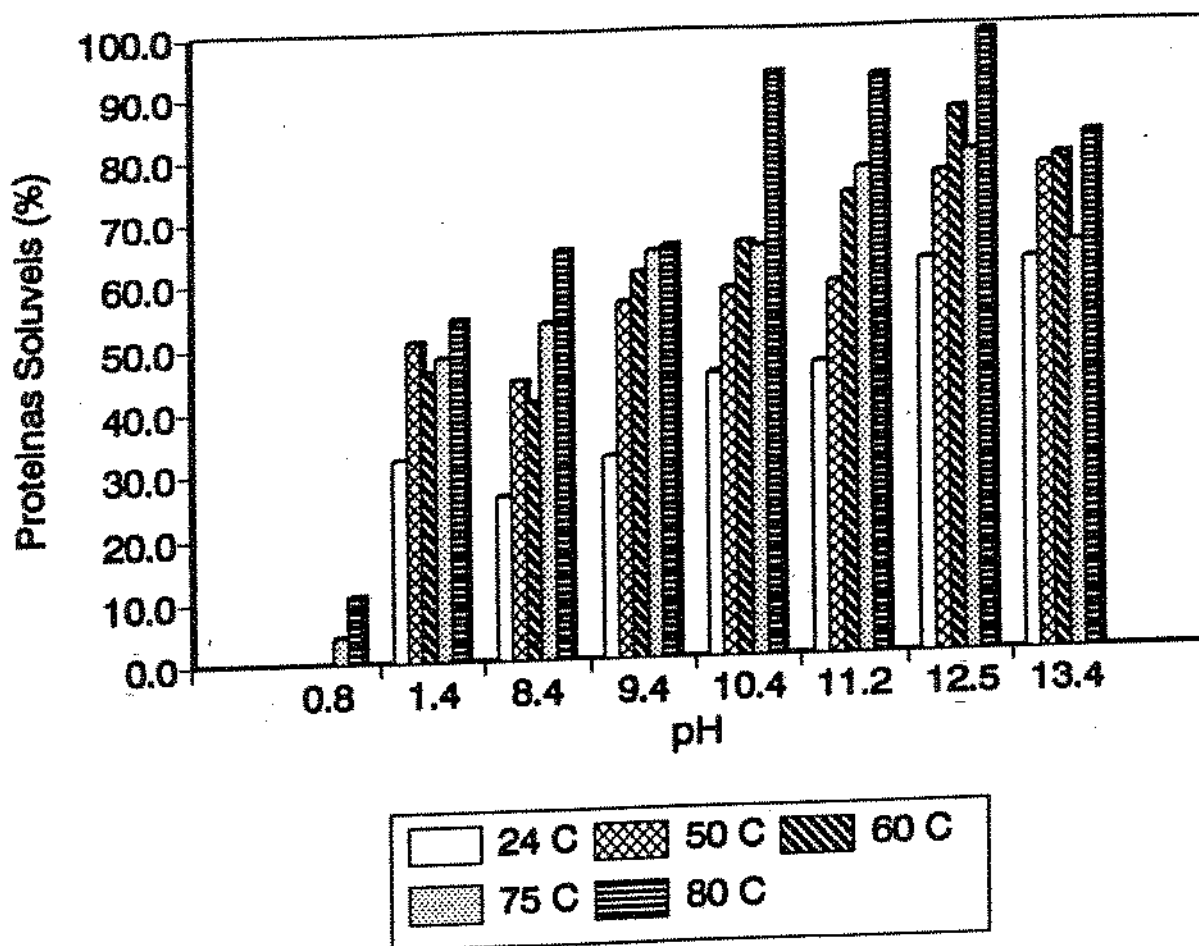


FIGURA A-05: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após 5 minutos de reação (Método de LOWRY)

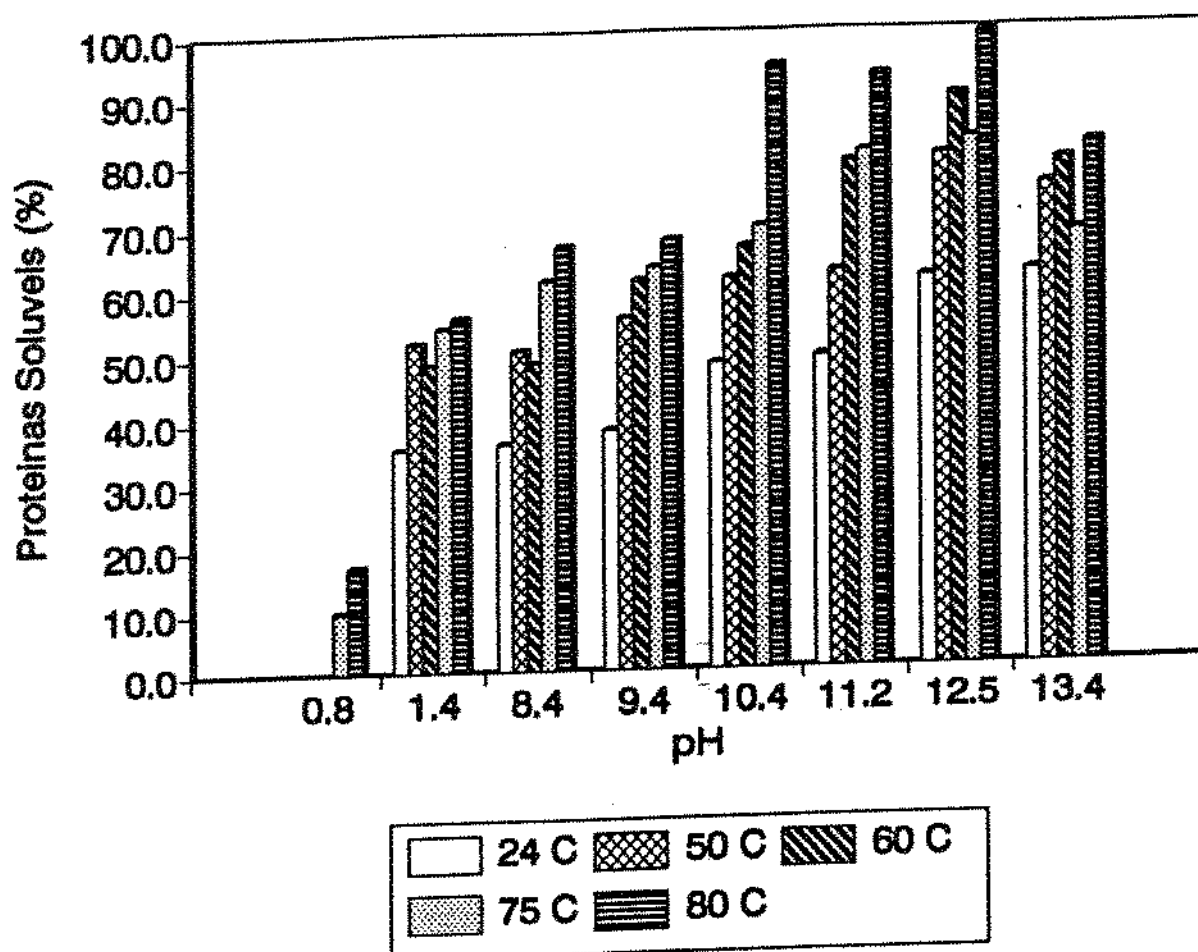


FIGURA A-06: Influência do pH e da temperatura na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após 10 minutos de reação (Método de LOWRY)

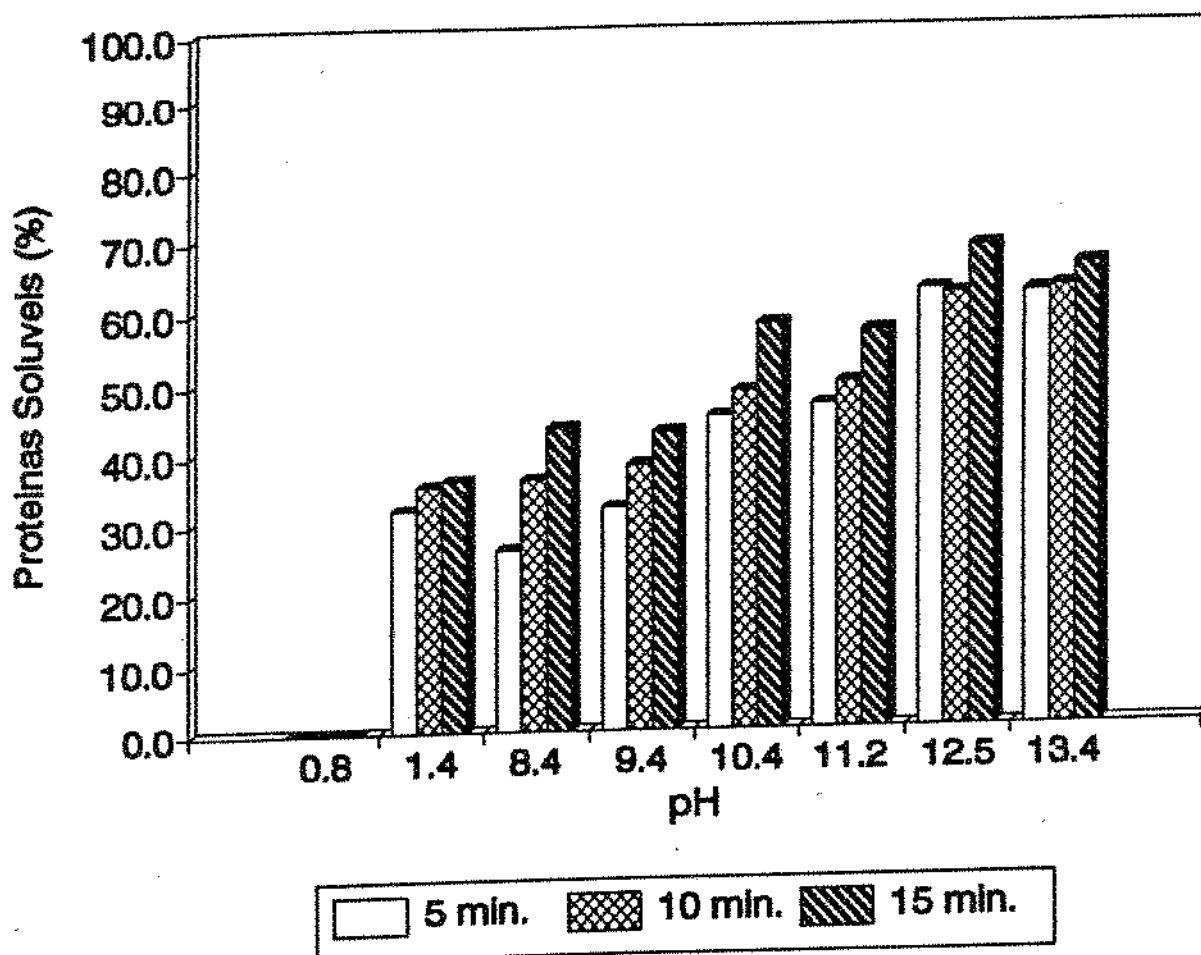


FIGURA A-07: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após reação a temperatura ambiente (Método de LOWRY)

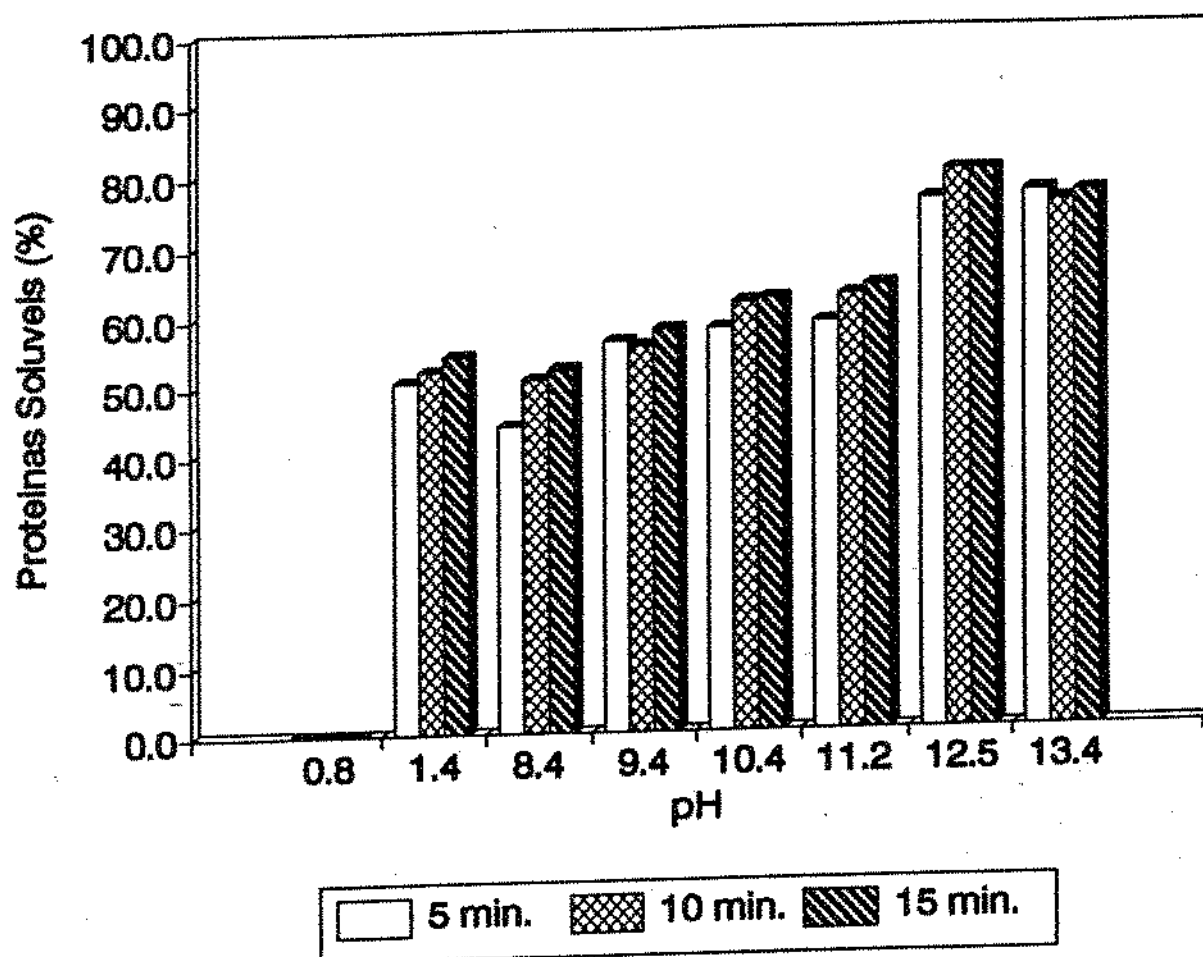


FIGURA A-08: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após reação a 50°C (Método de LOWRY)

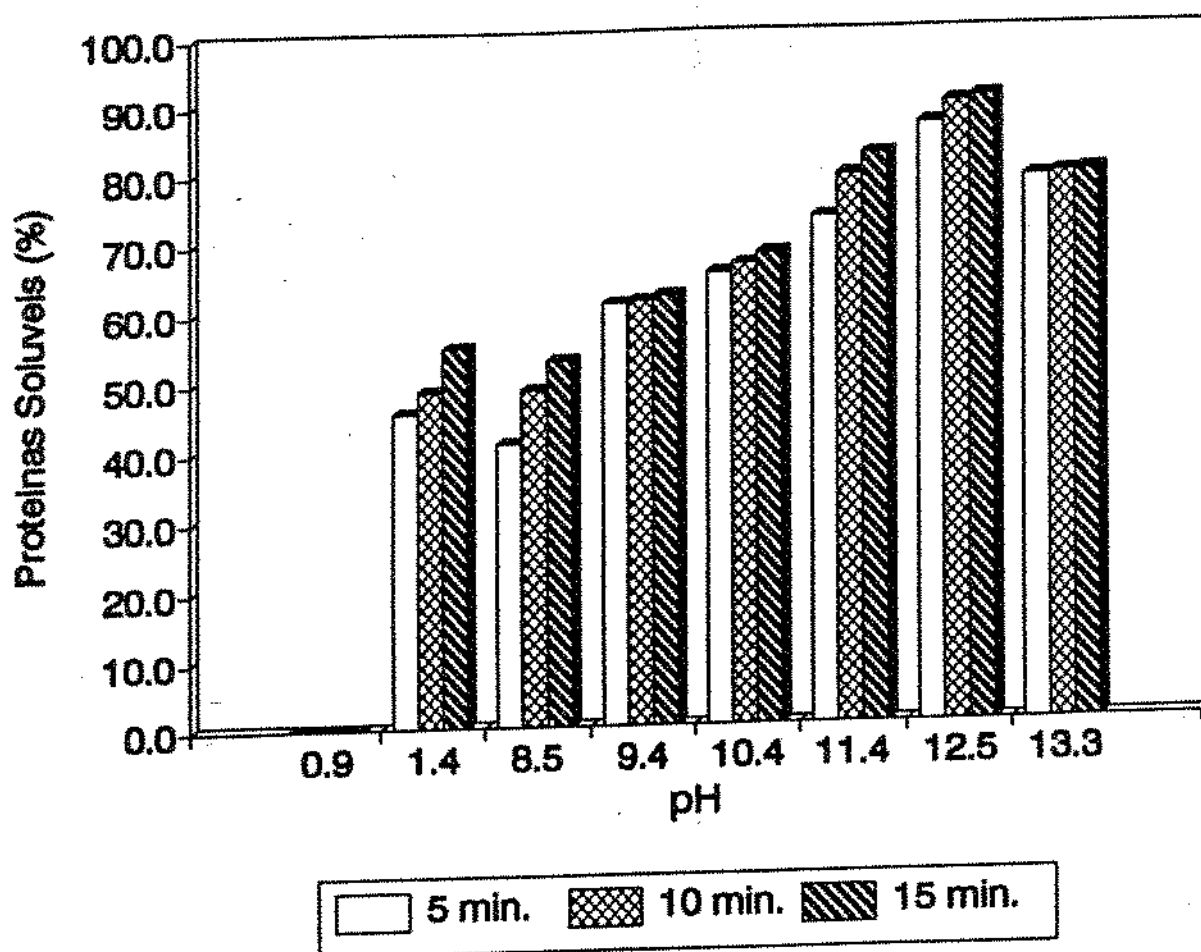


FIGURA A-09: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após reação a 60°C (Método de LOWRY)

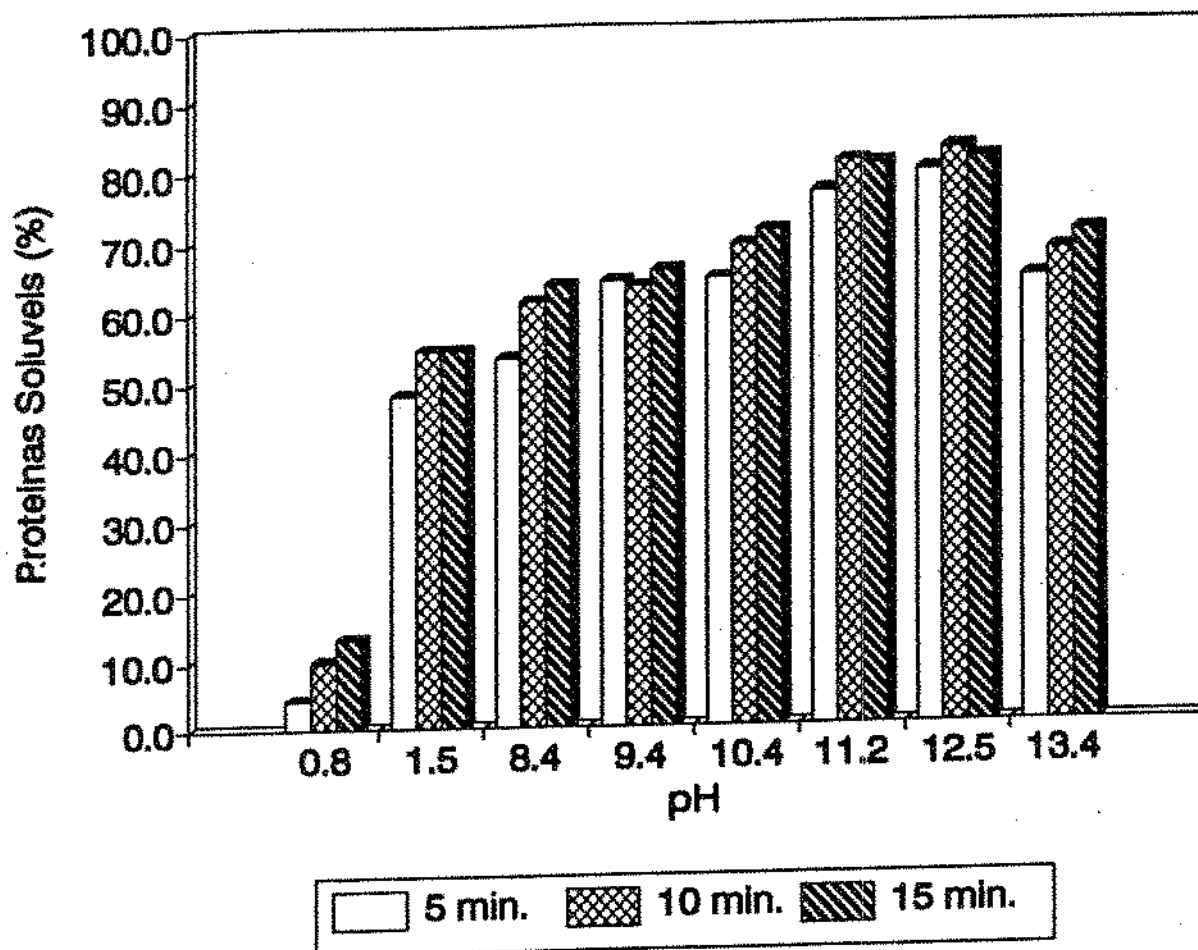


FIGURA A-10: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após reação a 75°C (Método de LOWRY)

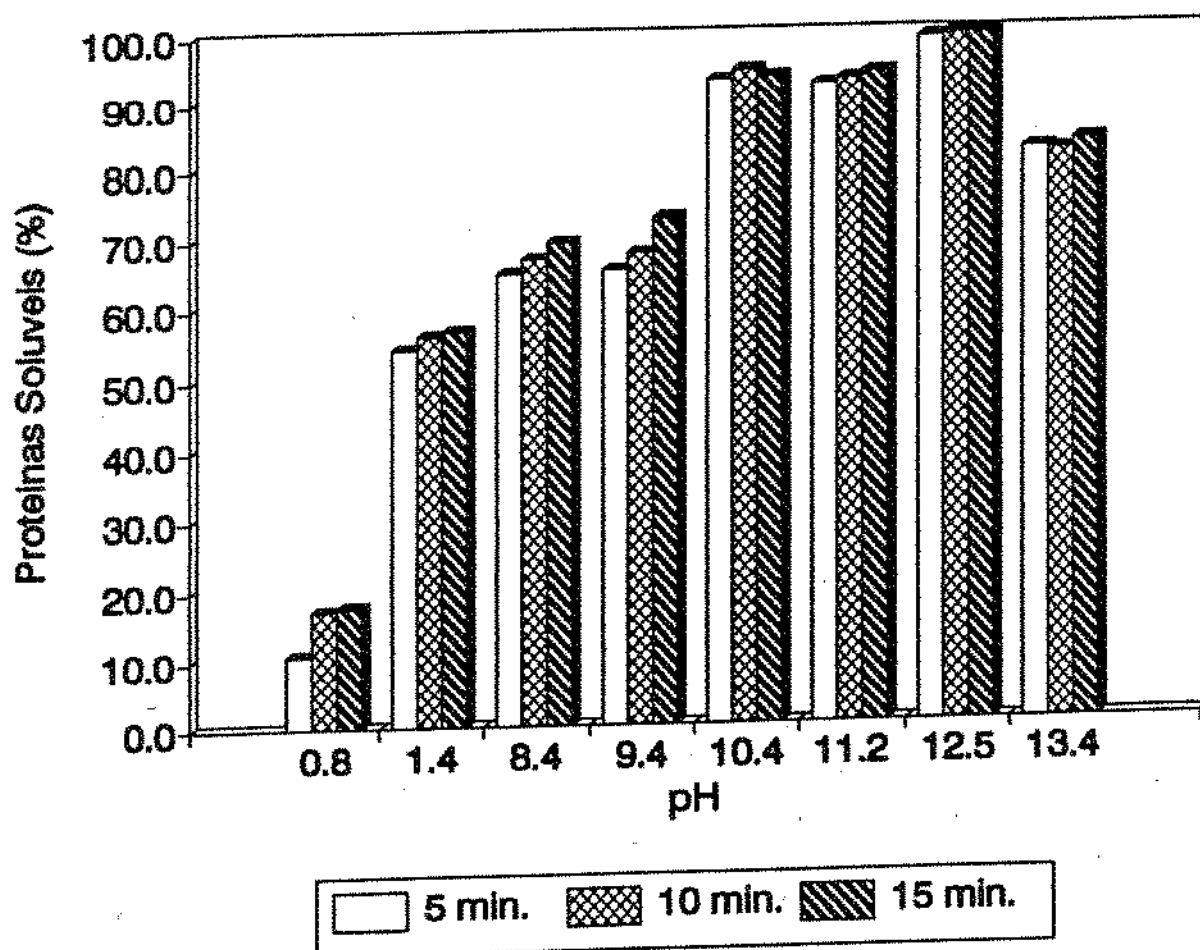


FIGURA A-11: Influência do pH e do tempo de reação na solubilidade de proteínas do depósito D₂ após reação a 80°C (Método de LOWRY)