

# Tecnologie a membrana nell'industria agro-alimentare

di Aldo Bottino, Gustavo Capannelli, Antonio Comite

Attraverso esempi specifici s'illustra come i processi a membrana consentono di separare, purificare e concentrare i diversi fluidi presenti nell'industria alimentare, mantenendo pressoché inalterate le composizioni tipiche dei prodotti naturali di partenza. Infatti i processi a membrana non richiedono trattamenti termici né l'aggiunta di additivi chimici, il che consente di mantenere intatti molti di quei composti termolabili come gli aromi (prodotti facilmente volatili) ed i componenti importanti dal punto di vista nutrizionale (composti facilmente ossidabili). I processi a membrana permettono inoltre di sterilizzare, stabilizzare e sviluppare nuovi prodotti.

L'industria alimentare nel nostro Paese riveste un ruolo fondamentale sia per la quantità che per la qualità dei prodotti. Nel 1999 il giro d'affari dell'industria alimentare italiana è stato circa 160.000 miliardi con un valore aggiunto di oltre 50.000 miliardi di lire. In base a quanto recentemente riportato [1] l'industria agro-alimentare in Europa risulta essere per fatturato al terzo posto dopo quella meccanica e tessile.

Per mantenere in vita o sviluppare ulteriormente le produzioni attuali è necessario che l'industria alimentare continui a creare nuove tecnologie e nuovi processi finalizzati, non tanto all'aumento della resa o della produzione, ma sostanzialmente al miglioramento della qualità e allo sviluppo di nuovi prodotti. Da qui la necessità di procedere in modo più adeguato con tecnologie compatibili da inserire nel ciclo produttivo per valorizzare le caratteristiche finali dei prodotti naturali di partenza.

Le competenze scientifiche necessarie per sviluppare tecnologie e procedure per produrre o migliorare un prodotto alimentare sono diverse. In questa breve pubblicazione si cercherà di parlare della possibilità di inserire i processi a membrana e descrivere come questi, laddove

Aldo Bottino, Gustavo Capannelli, Antonio Comite - DCCI-Università di Genova - capannel@unige.it.

siano stati integrati nel ciclo di produzione, hanno permesso di migliorare e mantenere l'integrità e gli aspetti qualitativi del prodotto commercializzato.

Com'è noto i prodotti alimentari sono in generale costituiti da una miscela di sostanze (acqua, componenti principali e prodotti minori) la cui stabilità (termica, reologica e biologica) è limitata e differenziata. Le tecnologie maggiormente presenti nei cicli dell'industria agro-alimentare riguardano la separazione dei grassi, proteine, microrganismi, macrosoluti, sali e la rimozione dell'acqua mediante processi di concentrazione.

Molto spesso i processi tradizionali modificano la quantità, la composizione e le caratteristiche dei prodotti finiti rispetto a quelli iniziali. L'inserimento delle tecnologie a membrana offre, dal punto di vista generale, il vantaggio di ottenere un'elevata efficienza di separazione senza modificare la natura chimica né causare la perdita di composti volatili. Esse normalmente non richiedono l'introduzione di

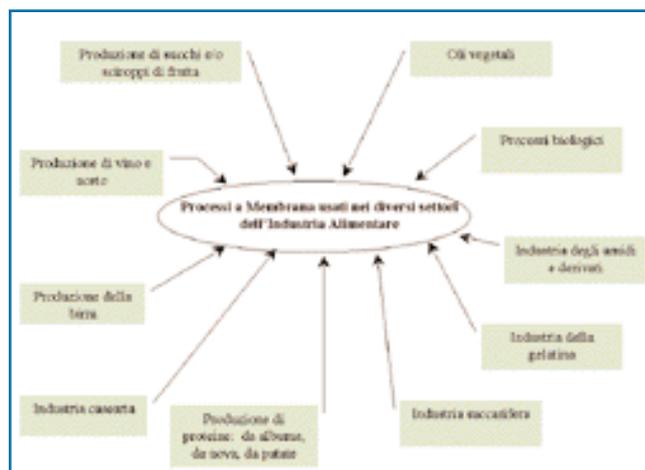


Figura 1- Produzioni alimentari integrabili con processi a membrana

nuove sostanze o calore; inoltre gli impianti possono essere realizzati con dimensioni di scala e grado di automatizzazione assai ampi da soddisfare le diverse esigenze.

Nella Figura 1 sono riportati per i diversi settori dell'industria agro-alimentare alcuni esempi in cui l'inserimento dei processi a membrana è stato studiato o già ampiamente utilizzato.

## Membrane e processi di separazione a membrana

La membrana è una barriera fisica che permette solo il passaggio di alcuni com-

ponenti di una miscela (soluti e/o solventi). Rispetto alla filtrazione tradizionale, nei processi a membrana la miscela scorre, in generale, tangenzialmente e non perpendicolarmente alla superficie separatrice, originando due correnti denominate concentrato (fluido arricchito nelle sostanze che non passano attraverso la membrana) e permeato (fluido impoverito delle sostanze che non passano dalla membrana). I parametri che caratterizzano i processi a membrana sono il flusso specifico di permeato e la ritenzione percentuale. Il flusso specifico di permeato,  $J$  ( $L\ m^{-2}\ h^{-1}$ ), è esprimibile attraverso alcuni modelli di trasporto; quello resistivo è rappresentabile con l'equazione:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{R_m + R_p + R_f}$$

dove  $\Delta P - \Delta \Pi$  è la forza motrice e corrisponde alla pressione netta applicata sulla superficie della membrana,  $R_m$  è la resistenza al trasporto di materia offerta dalla sola membrana,  $R_p$  è la resistenza legata allo strato di polarizzazione (strato ad elevata concentrazione di soluti in prossimità della superficie della membrana) e  $R_f$  la resistenza dovuta alla presenza del *fouling* correlata alla occlusione dei pori o alla deposizione di materiali sulla superficie della membrana (normalmente non reversibile e rimovibile solo con lavaggi mirati). L'efficienza di separazione verso le singole specie è esprimibile attraverso la ritenzione percentuale,  $R\%$ :

$$R\% = \frac{C_f^i - C_p^i}{C_f^i} \times 100$$

dove  $C_f^i$  è la concentrazione della specie  $i$  contenuta nel lato concentrato, mentre  $C_p^i$  corrisponde a quella presente nel lato permeato.

Nella Tabella 1 sono riassunte le forze motrici e i meccanismi di separazione relativi ai principali processi a membrana usati nel settore agro-alimentare [2]; tra questi i più importanti sono i processi in cui la forza motrice è data dalla sola differenza di pressione applicata tra le due facce della membrana (pressione transmembrana, TMP). Nello specifico la microfiltrazione (MF) con TMP <0,4 MPa è utilizzata per la separazione di colloid, microrganismi, pectine, solidi sospesi; l'ultrafiltrazione (UF), con TMP <1 MPa,

Tabella 1- Caratteristiche dei principali processi a membrana

Processo	Forza motrice Differenza di:	Tipo di membrana	Meccanismo di separazione
Dialisi	concentrazione	Porose simmetriche	Diffusione
Microfiltrazione	pressione	Porose simmetriche	Setaccio
Ultrafiltrazione	pressione	Porose simmetriche	Setaccio
Osmosti Inversa	pressione	Composite o skinned	Solubilità e diffusione
Elettrodialisi	potenziale elettrico	Omogenee a scambio ionico	Carica elettrica
Pervaporazione	pressione	Dense	Solubilità e diffusione
Distillazione a Membrana	temperatura o concentrazione in fase vapore	Porose idrofobiche	Tensione di vapore
Separazione di Gas	pressione	Composite o skinned	Solubilità e diffusione o setaccio

è utilizzata per separare macrosoluti con diversa massa molecolare (2.000-200.000 Dalton); la nanofiltrazione (NF) con TMP <1,8 MPa è utilizzata per separare e purificare le soluzioni zuccherine o saline ed infine l'osmosti inversa (RO) con TMP tra 2,0-6,0 MPa, è usata per concentrare soluzioni saline.

Le diverse membrane utilizzabili presenti sul mercato possono essere classificate in vari modi, ed in particolare in base a:

- Natura chimica: inorganiche (ceramiche e metalliche); organiche (polimeriche).
- Proprietà superficiali: idrofiliche (cationiche e anioniche); idrofobiche.
- Struttura morfologica: simmetriche; asimmetriche.
- Dimensione e forma dei pori: (proprietà di setaccio).

Le membrane commercializzate si presentano in differenti configurazioni e tra queste le più importanti sono le configurazioni tubolare (diametro >4 mm), piana, a fibra cava (diametro <1 mm), a tubetto ed a spirale avvolta. La loro scelta può essere di fondamentale importanza per la buona riuscita del processo desiderato. Tale scelta, una volta individuata la membrana, passa attraverso la verifica della congruità della configurazione rispetto alle caratteristiche del fluido (viscosità, presenza di solidi in sospensione ecc.) che deve essere trattato cercando, là dove è possibile, di ottimizzare elevate superfici filtranti rispetto al volume d'ingombro, alle migliori condizioni fluidodinamiche e ai consumi energetici. Nell'industria alimentare le configurazioni più utilizzate sono quella a spirale avvolta e quella tubolare la quale permette un

miglior controllo del fouling e tollera molto bene la presenza di solidi sospesi, ma a costi di esercizio per unità di superficie più elevati; al contrario, quando l'alimento lo consente, l'utilizzo della configurazione a spirale avvolta permette di avere bassi costi d'investimento.

In generale lo sviluppo di un nuovo processo a membrana passa attraverso la conoscenza e la definizione delle caratteristiche dell'alimento, del permeato e del concentrato ottenibili rispetto agli obiettivi prefissati.

I fattori che possono influenzare la realizzabilità di un nuovo processo a membrana sono molteplici e il loro ruolo e la loro entità possono essere fondamentali per la buona riuscita del processo stesso. Tale fattibilità passa attraverso diversi studi e verifiche che debbono essere svolte, per la loro complessità nella fase iniziale, presso laboratori estremamente specializzati.

La successione delle diverse fasi necessarie per verificare la fattibilità del processo individuato, a partire da informazioni preliminari ottenibili con un impianto pilota, può essere schematizzata come segue:

- scelta della membrana idonea all'applicazione (flusso, selettività);
- qualità dei prodotti: valutazione dei risultati ottenibili con le membrane individuate;
- definizione delle condizioni operative (pressione, concentrazione, temperatura, portata di riciclo, controllo del fouling).

L'applicazione del processo richiede inoltre la scelta e la definizione dei seguenti punti:

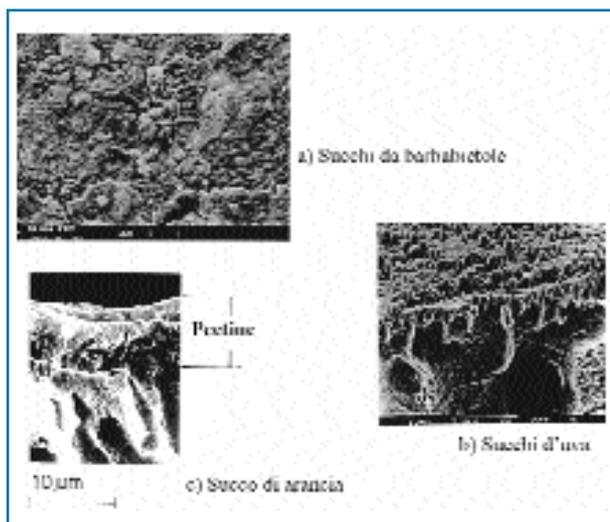


Figura 2 - Esempi di fouling da succhi di frutta (barbabietola, arancia e uva)

- configurazione della membrana;
- pretrattamento dell'alimento;
- composizione dell'alimento;
- destinazione delle correnti ottenute (concentrato, permeato);
- problema del fouling e dei lavaggi;
- valutazione dei costi/benefici.

**Fouling**

Il principale fenomeno che in generale condiziona la realizzabilità di un processo in scala industriale è l'insudiciamento o "fouling" della membrana. Tale fenomeno è particolarmente presente, data la natura dei fluidi, nei processi applicati all'industria alimentare. La presenza del fouling provoca, se non opportunamente controllato, un rapido declino del flusso accompagnato molto spesso ad un cambiamento delle proprietà di separazione delle membrane nel tempo.

La natura del fouling può essere differenziata, come riportato in Figura 2. Essa può essere legata alla presenza di materiale inorganico (Figura 2a), biologico (Figura 2b), macrosoluti (Figura 2c), o da sostanze organiche quali grassi ecc. Lo studio e l'ottimizzazione dei parametri che influenzano la formazione e l'entità del fouling deve essere ricercata nelle caratteristiche dell'alimento, nella configurazione del modulo, nella membrana (natura chimica, porosità), nella scelta delle condizioni operative e del pretrattamento. Di seguito sono riassunti alcuni dei parametri operativi che, se opportunamente ottimizzati, permettono di controllare il fouling e rendere quindi economicamente realizzabile il processo individuato. Così ad esempio:

- valori elevati di TMP (pressione transmembrana) favoriscono l'aumento istantaneo del flusso specifico, ma molto spesso nel caso della MF e della UF essi favoriscono la formazione del fouling;
- alte velocità del fluido sulla superficie della membrana riducono la formazione del fouling, poiché l'aumento della turbolenza limita l'accumulo di materiale sulla superficie;
- temperature maggiori limitano i fenomeni di bio-fouling;
- pretrattamento dell'alimento, pH, filtrazione, additivazione chimica;
- tipo e frequenza dei lavaggi per ripristinare il flusso specifico e le proprietà di separazione della membrana.

Dal punto di vista delle modalità di lavoro è possibile operare in modalità *batch* (processo discontinuo con riciclo del concentrato in alimento) che permette di raggiungere elevati flussi, elevata ritenzione, ed elevati fattori di concentrazione. Tuttavia tale procedura di lavoro in generale richiede l'impiego di tempi di residenza del fluido da trattare abbastanza lunghi, il processo è condotto in condizioni non stazionarie ed in genere presenta un elevato consumo energetico. La modalità di lavoro multi-stadio (in quanto sono presenti più stadi di separazione a membrana) con riciclo permette di operare in continuo con bassi tempi di residenza e basso consumo energetico.

In questo caso lo svantaggio è la maggior complessità nella conduzione del processo, flussi medi più bassi. Le membrane possono permettere un elevato fattore di recupero (elevate concentrazioni) questo ad esempio è realizzato mediante un processo che opera in cascata, così come riportato in Figura 3. Inoltre i diversi processi a membrana si dimostrano estremamente versatili in quanto possono essere integrati tra di loro per ottenere i fluidi con le caratteristiche desiderate come illustrato ad esempio, in Figura 3 in cui un processo multi-stadio di RO è stato integrato in cascata con un processo di MF ottenendo in tal modo un elevato fattore di recupero sul concentrato di succo di arancia.

In molti casi le membrane possono essere usate come veri e propri bioreattori [3]; la membrana può essere inerte e svolgere il ruolo di mantenere confinato il biocatalizzatore (enzimi o microrganismi) o costituire il luogo dell'attività catalitica (reattore enzimatico) nel caso in cui l'enzima è intrappolato all'interno della struttura della membrana.

**Esempi di applicazione dei processi a membrana in alcuni settori dell'industria agro-alimentare**

*Industria casearia [4]*

I processi a membrana in questo settore sono stati ampiamente studiati e molti di questi costituiscono innovazioni tecnologiche già consolidate. Il loro inserimento è in particolare rivolto alla formulazione di nuovi prodotti. In questo settore i processi a membrana sono utilizzati per la concentrazione del latte intero, la produzione di formaggi e il recupero di protei-

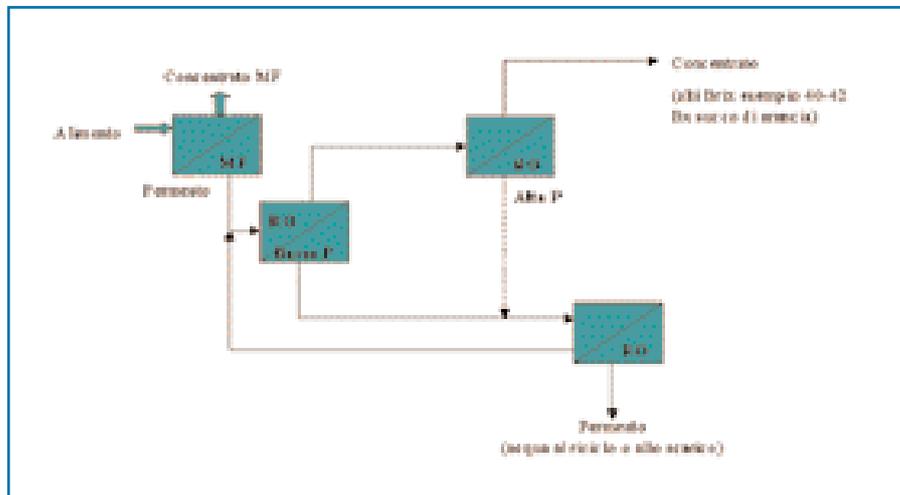


Figura 3 - Processo di concentrazione a membrana ad alto fattore di recupero

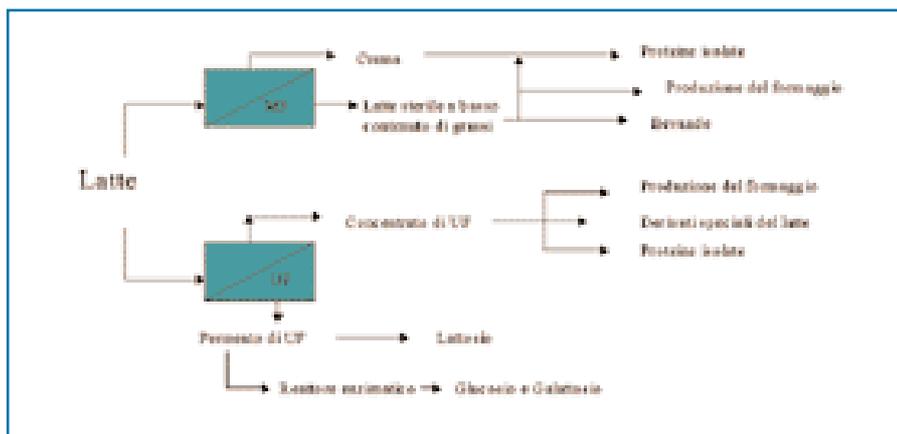


Figura 4 - Industria casearia: processi a membrana applicati a latte intero

ne da siero. In Figura 4 sono schematizzati i principali processi a membrana per ottenere i vari prodotti usati a partire da latte intero [5]. Così ad esempio l'impiego dei processi a membrana nella produzione di alcuni formaggi (mascarpone, mozzarella, camembert, feta ecc.) permette di avere discreti vantaggi rispetto a quelli dei processi tradizionali [4], quali un aumento della resa del 10-30%, minor consumo di caseina, minori volumi di latte, uniformità e migliore controllo della qualità del prodotto finale.

Nel caso dell'industria casearia, uno dei problemi ambientali è quello legato allo smaltimento di discrete quantità di latticello o sieri ottenuti dalla lavorazione del latte. Normalmente per ogni 100 kg di latte intero lavorato, si ottengono 80÷90 kg di siero ricco di proteine ad elevato valore nutrizionale e ad alto valore di BOD<sub>5</sub> (30.000÷60.000 ppm). In generale sono stati sviluppati diversi processi a membrana, tutti sono destinati al recupero totale o parziale di sali, di zuccheri, o di proteine [4] presenti nel siero. In pratica sono state realizzate diverse applicazioni industriali che usano indifferentemente uno o più processi secondo gli obiettivi desiderati. La scelta del processo molto spesso si basa su considerazioni economiche, sulla quantità del siero da trattare, in base alla zona dove il siero è prodotto e alle caratteristiche dei prodotti ottenibili.

*Industria dei succhi di frutta e delle bevande*

L'impiego dei processi a membrana nella produzione dei succhi di frutta è assai diffuso [2, 4, 6], i più utilizzati riguardano la chiarificazione (MF, UF), la concentrazione (RO, MD), la deacidificazione (ED, NF), oltre a processi integrati con altri trat-

tamenti (resine, assorbitori) che possono essere utili per riformulare e/o migliorare le caratteristiche dei prodotti finali.

I fattori che possono limitare l'utilizzo dei processi a membrana, se non opportunamente controllati, sono riconducibili all'entità del fouling, all'elevata viscosità, al contributo osmotico delle soluzioni di partenza ed alla presenza di materiale corpuscolato (come la presenza di granuli nel caso del succo di pera) che può causare problemi di abrasione limitando la vita delle membrane.

Le principali applicazioni sono rivolte alla chiarificazione dei succhi di frutta, così, ad esempio, in Figura 5 è riportato il processo integrato a membrana applicato ai succhi di mela [2, 4]. L'utilizzo di tale tecnologia su scala industriale ha permesso di evidenziare i seguenti vantaggi:

- aumento della resa dal 80÷94% al 95÷99%;
- riduzione della durata del processo da 12÷36 ore a 2÷4 ore;
- miglioramento delle qualità organolettiche (minore danno termico, contaminazione ecc.);
- minor consumo di energia.

Tale processo, opportunamente modificato, può essere applicato anche per la chiarificazione di altri succhi di frutta (arancia, pera ecc.).

Recentemente i processi a membrana sono stati vantaggiosamente introdotti nella produzione e lavorazione del vino [4, 5]; così ad esempio può essere inserito uno stadio di UF subito dopo la torchiatura per chiarificare e rendere sterili i mosti (mosti muti); la MF può essere utilizzata con successo per chiarificare e rimuovere i lieviti dopo la fase di fermentazione.

I processi a membrana possono essere applicati con successo anche sul vino [7], dopo la maturazione, prima dell'im-

bottigliamento, per aiutare la brillantatura del vino e aumentarne la stabilità nel tempo dopo l'imbottigliamento.

Esiste inoltre la possibilità di intervenire anche nel bilanciamento del grado alcolico finale del vino; mediante RO è possibile incrementare il grado alcolico, mentre mediante un processo di pervaporazione (PV) è possibile ridurlo.

In pratica l'inserimento dei processi a membrana nella produzione dei vini ha portato i seguenti vantaggi: eliminazione dei colloidali, dei microrganismi e di sostanze ad alta massa molecolare, dell'aggiunta di bisolfito al mosto per la stabilizzazione dei vini prodotti.

*Succhi di agrumi (arancia) [2, 7, 8]*

L'inserimento dei processi a membrana nella produzione dei succhi d'arancia è stato ampiamente studiato. Essi riguardano la chiarificazione, la concentrazione e il bilanciamento molecolare (amminoacidi, limonoidi ecc.) per la valorizzazione dei prodotti ottenuti.

I processi di UF e MF permettono di ottenere un succo perfettamente chiarificato il quale può essere inviato direttamente alla concentrazione (riduzione del fouling nell'evaporatore) o all'osmosi inversa. Il processo di concentrazione per RO può avvenire solo su succo chiarificato e può essere spinto sino a 20÷25 Brix con uno stadio di bassa pressione oppure a 42 Brix con un secondo stadio ad alta pressione, come riportato nello schema generale di Figura 3; normalmente i costi del secondo stadio sono elevati ed in questo caso si potrebbe usare come succo fresco direttamente quello a 25 Brix ottenuto a bassa pressione. Se il chiarificato viene invece inviato al processo di concentrazione classico, condotto per via termica, si ottengono comunque succhi di qualità superiore rispetto a quella ottenuta per via classica.

Negli ultimi anni molti studi sono stati indirizzati, in alternativa al secondo stadio ottenuto con membrane da RO, all'utilizzo di processi di distillazione a membrana [9] per portare i succhi da 20÷25 Brix a circa 42 Brix.

L'utilizzo dei soli processi a membrana permette di mantenere pressoché intatta sia la parte pigmentata (es. sanguinello), sia le componenti volatili che conferiscono gli aromi tipici del succo fresco.

Il processo di chiarificazione a membrana è indispensabile anche quando è necessario eseguire sui succhi di prima o



si a membrana si scontra con gli elevati costi di investimento e i rischi legati alla vita delle membrane. A livello mondiale, in particolare negli Stati Uniti dove la competizione tra le varie aziende è più aggressiva, tali tecnologie sembrano raggiungere una più rapida applicazione su scala industriale.

I processi a membrana sono stati inseriti o studiati in molti altri settori applicativi dell'industria agroalimentare, come nel recupero di proteine da patate e da albume d'uova, nella concentrazione e purificazione delle gelatine e pectine, nel settore degli amidi, nei processi biologici ecc. In questo articolo ci si è limitati solo ad alcune delle applicazioni cercando di dare una panoramica delle loro potenzialità in questo settore industriale. In base alle esperienze emerse si può affermare che l'inserimento dei processi a membrana può in generale permettere di:

- sviluppare nuovi cicli produttivi che portano a migliorare la qualità del prodotto;
- sviluppare nuovi prodotti;
- recuperare prodotti ad alto valore aggiunto;
- risolvere e/o ridurre i problemi ambientali.

#### Bibliografia

- [1] L. Seguso, *ICP*, 2000, **10**, 17.
- [2] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, Processi a membrana: applicazioni nell'industria alimentare, monografia n.7, Stazione Sperimentale per l'Industria delle Essenze e dei Derivati Agrumari, Reggio Calabria, 1991.
- [3] E. Drioli, XVII Annual Summer School of the Ems on Catalytic Membrane Reactors, 10 settembre, Certaro (CS), 2001.
- [4] M. Cheryan, *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing AG, Basel (CH), 1998.
- [5] M. Cheryan, J. Alvarez in *Membrane Separation: Technology, Principles and Application*, R.D. Noble, S. Stern (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1995, 415.
- [6] G. Capannelli, A. Bottino, *et al.*, *Food Science and Technology*, 1992, **25**, 518.
- [7] A. Urkiaga, L. De Las Fuentes *et al.*, *Red Wine Clarification by Microfiltration*, Proceedings of World Filtration Congress, 3-7 April 2000, Brighton (UK) 1083.
- [8] G. Capannelli, A. Bottino *et al.*, *Journal of Food Engineering*, 1994, **21**, 473.
- [9] E. Drioli, Comunicazioni private su processi ampiamente studiati presso i laboratori Irmec, Cnr, dell'Università della Calabria (CS).
- [10] Ricerca Industriale, ex legge 46, cofinanziamento, Murst, 1999-2001.
- [11] M. Bogliolo, A. Bottino *et al.*, *Desalination*, 1999, **108**, 216.
- [12] A. Marcaccio, Studio sulla fattibilità della concentrazione di soluzioni cromatografiche mediante processo a membrana, Tesi, Università degli Studi di Bologna, Facoltà di Ingegneria, AA 1995-96.
- [13] V. Kochergin, R.W. Howe, Proceedings of World Filtration Congress, 3-7 April 2000, Brighton (UK), 1087.
- [14] A. Bottino, G. Capannelli *et al.*, Proceedings of World Filtration Congress, 3-7 April 2000, Brighton (UK), 1115.

#### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano le aziende Arp S.a.C. Piacenza e Eridania Z.N. (Ferrara) con le quali molti di questi processi sono stati studiati e approfonditi.