Membranski procesi u prehrambenoj industriji

Bakula, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:068479

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

REPOZITORIJ PTFOS PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Food Technology Osijek

zir.nsk.hr

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

dabar DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO – TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Ivan Bakula

Membranski procesi u prehrambenoj industriji

završni rad

Osijek, 2015.

SVEUČILIŠTE J. J. STROSSMAYERA U OSIJEKU

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

PREDDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

Završni rad

MEMBRANSKI PROCESI U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Nastavni predmet:

Procesi u prehrambenoj industriji

Predmetni nastavnik: izv.prof.dr.sc. Andrija Pozderović

doc.dr.sc. Anita Pichler

Student/ica: Ivan Bakula (MB: 3420/11)

Mentor: doc. dr. sc. Anita Pichler

Predano (datum):

Pregledano (datum):

Ocjena: **Potpis mentora:**

Membranski procesi u prehrambenoj industriji

Sažetak

Membranski procesi u prehrambenoj industriji su separacijski procesi pomoću kojih se vrši koncentracija ili dehidratacija namirnica kroz semipermeabilnu membranu te uz primijenjeni tlak u svrhu smanjenja aktivnosti mikroorganizama i usporavanju degradativnih kemijskih reakcija, kako bi se povećala stabilnost hrane, te smanjili troškovi pakiranja, skladištenja i transporta. U membranske procese se ubrajaju slijedeći procesi: Mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija i reverzna osmoza, koji se razlikuju po veličini pora na membrani te primijenjenom tlaku. Transport otapala ili otopljene tvari kroz membranu temelji se na selektivnoj propusnosti membrane uz određeni primijenjeni tlak. Razlikujemo dva osnovna postupka membranske filtracije ovisno o toku tečenja fluida u odnosu na membranu: „dead end“ ili statička filtracija i „cross-flow“ ili dinamička filtracija. Membrane mogu biti podijeljene u nekoliko podjela: prema fizičkoj strukturi, mehanizmu separacije, kemijskoj strukturi i geometrijskom obliku. Nadalje, modul predstavlja najmanju jedinicu koja sadrži membranu, tj on je najmanja jedinica koja je sposobna obavljati proces membranske filtracije. Moduli se dijele na: pločaste, cijevne, kapilarne, module sa šupljim vlaknima i spiralne.

Ključne riječi: membranska filtracija, mikrofiltracija, ultrafiltracija, nanofiltracija, reverzna osmoza

Membrane filtration in food technology

Summary

Membrane filtration in food technology is a separation process. With it we can accomplish concentration or dehydration of food through semipermeable membrane and pressure to decrease microbiological activity and degradative chemical reactions to increase food stability also bringing lower packaging cost, storage and transport. Furthermore membrane filtration processes are: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. From process to process their pore size and applied pressure vary. Firstly, we differentiate two basic processes of membrane filtration depending on fluid flow through membrane: „dead end“ or static and „cross-flow“ or dynamic filtration. Secondly, membranes can be divided by few groups: by their physical structure, chemical structure, separation mechanism and geometrical shape. Finally, modules represent the smallest unit with membrane that is capable of performing membrane filtration process and can be divided into few groups: pleated flat sheet membrane, spiral wound flat sheet membrane, ceramic monolith element membrane and tubular membrane.

Key words: membrane filtration, microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis

Sadržaj:

1. UVOD 5
2. GLAVNI DIO 7
   2.1. MEMBRANSKI PROCESI 7
      2.1.1. Mikrofiltracija 9
      2.1.2. Ultrafiltracija 11
      2.1.3. Nanofiltracija 12
      2.1.4. Reverzna osmoza 13
   2.2. TRANSPORT TVARI KROZ MEMBRANU 15
      2.2.1. Teorija modela pora ili membranskog sita 15
      2.2.2. Teorija permselektivnog mehanizma 15
      2.2.3. Teorija vodikovih veza 16
      2.2.4. Teorija preferencijalne sorpcije - difuzije otopine 16
   2.3. VRSTE MEMBRANA 18
   2.4. Materijali za membrane 20
   2.5. Vrste modula 22
      2.5.1. Pločasti moduli 22
      2.5.2. Cijevni moduli 23
      2.5.3. Kapilarni moduli 24
      2.5.4. Moduli s šupljim vlaknima (hollow fiber) 25
      2.5.5. Spiralni moduli 26
   2.6. Primjena membranskih procesa 27
      2.6.1. Primjena procesa mikrofiltracije u mljekarskoj industriji 27
      2.6.2. Primjena procesa reverzne osmoze u granama industrije proizvodnje hrane 28
      2.6.3. Primjena reverzne osmoze u proizvodnji piva 28
3. ZAKLJUČAK 29
4. LITERATURA 30

1. UVOD

Uklanjanjem vode iz hrane smanjuje se aktivnost mikroorganizama i usporavaju degradativne kemijske reakcije čime se povećava trajnost odnosno stabilnost hrane, te smanjenjem mase i volumena smanjuju troškovi pakiranja, skladištenja i transporta.

Procesi uklanjanja vode iz namirnica su procesi dehidratacije u širem smislu. Oni se dijele na procese koncentriranja i procese sušenja odnosno dehidratacije u užem smislu. Koncentriranje se provodi u svrhu konzerviranja tekućih namirnica, ali također i kao jedinična operacija u pojedinim tehnološkim procesima prehrambene industrije za različite namjene npr. za predkoncentriranje mlijeka ili ekstrakta kave prije postupka sušenja raspršivanjem i sl.

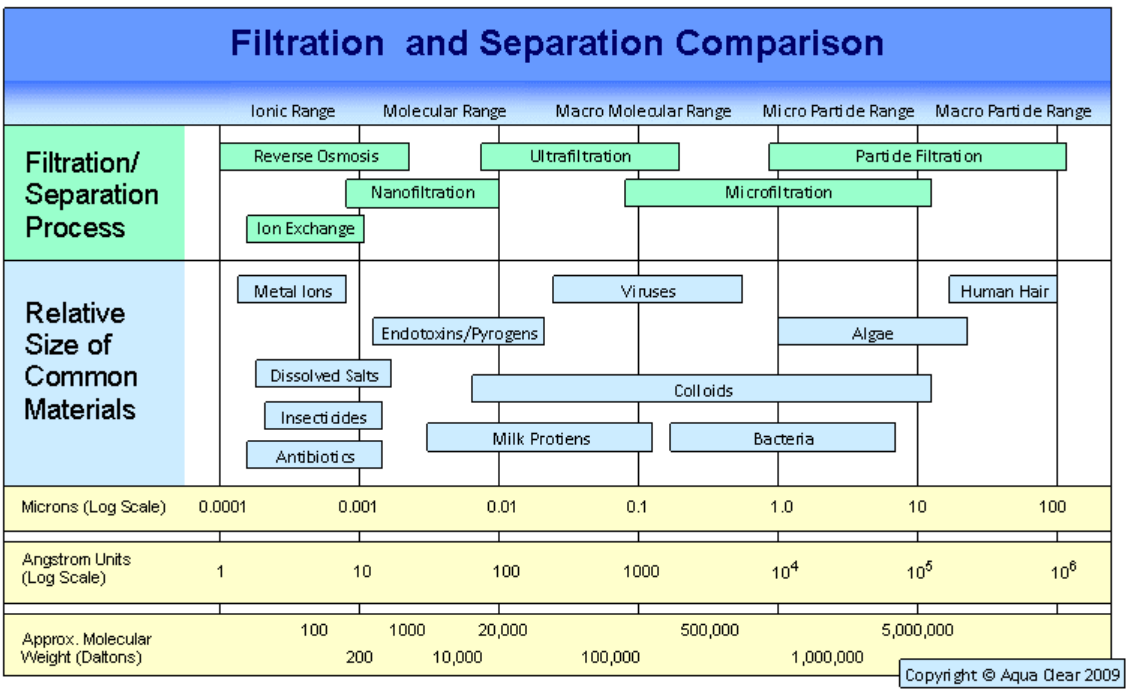
Kod koncentriranja voda se uklanja iz tekućih namirnica molekularnim vrtložnim prijenosom. Udio vode u koncentriranim proizvodima je najčešće $>$ 20 – 30%. Najčešće se radi o kontinuiranim procesima. Nekoliko osnovnih postupaka koristi se za koncentriranje tekućih namirnica. Koncentriranje uparavanjem je najstariji i još uvijek najprimjenjivaniji postupak, iako sve veći značaj i primjenu imaju membranski procesi i koncentriranje zamrzavanjem (Lovrić, 2003.).

Tekuće namirnice, kao što su voćni sokovi, su vrlo značajni zbog svoje visoke nutritivne vrijednosti jer su prirodno obogaćeni vitaminima i mineralima koji su važni za zdravlje čovjeka. Sirovi voćni sok izoliran iz nekog prirodnog izvora ima mali udio suhe tvari i vrlo visok udio vode. Voda, koja najvećim dijelom ulazi u sastav tekućih namirnica, doprinosi razvoju mikroorganizama. Uklanjanjem vode smanjuje se mikrobiološka aktivnost (njihov rast i razvoj) i povećava trajnost. Stoga je poželjno provesti postupak koncentriranja tekućih namirnica kako bi se povećala trajnost i stabilnost, te reducirali troškovi skladištenja i transporta. Tekuće namirnice su u većini slučajeva osjetljive na povišene temperature, pa koncentriranje klasičnim postupkom kao što je uparavanje dovodi do njihove degradacije. Alternativni postupci, koncentriranje zamrzavanjem i membranski procesi ograničeni su maksimalno mogućom postignutom koncentracijom. Kod koncentriranja zamrzavanjem od

40 – 45 °Brix, a kod membranskih procesa do 20 °Brix. Primjena membranskih procesa je također limitirana zbog pojave polarizacije koncentracije, onečišćenja membrana, te smičnog oštećenja proteina (Phillip,1984.; Petrotos i Lazarides, 2001.).

Membranski procesi su među različitim dostupnim separacijskim procesima jedna od tehnologija koja se brzo razvija i ima sve veću primjenu, posebno na područjima kemijskog inženjerstva, biotehnologije i prehrambenog inženjerstva. Primjenom membranskih procesa postiže se bolja ekomomičnost, veći prinosi, kvaliteta proizvoda i iskoristivost nusproizvoda, sve to ih čini ekološki vrlo prihvatljivima. Koncentriranje tekućih namirnica membranskim procesima ulazi u širu primjenu nakon Loebovog i Sourirajaovog otkrića asimetričnih membrana u ranim 1960-tim godinama (Sun, 2005.). Membranski procesi koji se najčešće koriste u prehrambenoj industriji su:

- Mikrofiltracija (MF),
- Ultrafiltracija (UF),
- Nanofiltracija (NF) i
- Reverzna osmoza (RO).



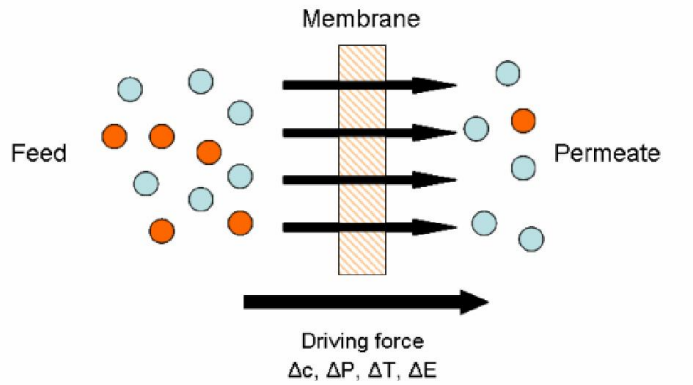
Slika 1 Membranski procesi u prehrambenoj industriji (Heldman i Lund, 2007.)

2. GLAVNI DIO

2.1. MEMBRANSKI PROCESI

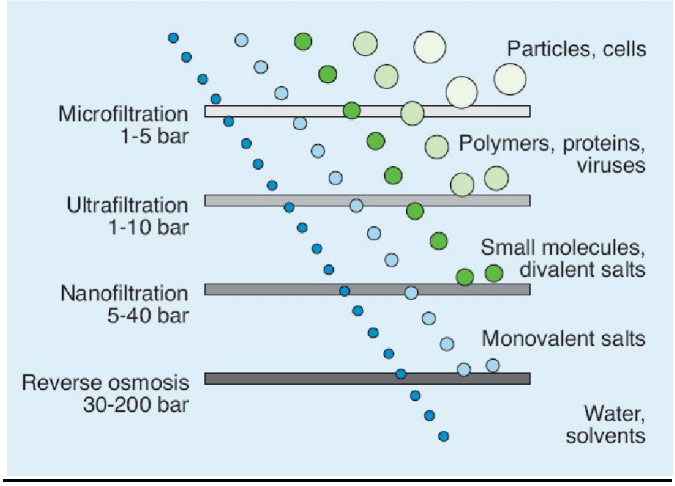
Klasična filtracija može se definirati kao separacija dvije ili više komponenti (krutih čestica) iz tekuće ili plinovite faze, što znači da se na porama filtera zadržavaju molekule tvari, krute čestice koje su veće od veličine pora filtra. Membranska filtracija proširuje ovu primjenu dalje tako da obuhvaća uklanjanje suspendiranih, koloidno dispergiranih čestica i separaciju otopljenih tvari u tekućoj fazi, kao i za separaciju plinova (Cheryan, 1986.).

Membranski procesi se temelje na primjeni polupropusnih (semipermeabilnih) membrana, određene fizičke i kemijske strukture, koje imaju selektivnu sposobnost propuštanja, odnosno zadržavanja pojedinih molekula i iona (**Slika 2**). Membranskim procesima zajedničko je postojanje membrane kao tankog sloja koji razdvaja dvije tekuće faze (fluida) i omogućava selektivni transport tvari kroz membranu djelovanjem pogonske sile (najčešće tlaka). Međusobno se razlikuju po mehanizmima i principima same separacije, a karakterizirani su pojavom da se ulazna otopina djelovanjem tlaka potiskuje kroz membranu i razdvaja u dvije struje: permeat i retentat. Permeat zapravo čini skup svih frakcija sastavljenih od komponenata faze koje su prošle kroz membranu. Prolaskom kroz membranu u permeatu se smanjuje koncentracija otopljenih tvari. Retentat je skup svih komponenata neke frakcije koje nisu prošle kroz membranu, tj. dio ulazne otopine koji zaostaje na membrani i kojemu se povećava koncentracija tvari tijekom filtracije (Mulder, 1996.).



Slika 2 Princip djelovanja membranskih procesa (Heldman i Lund, 2007.)

S obzirom na princip separacije čestica, veličinu pora na membrani i pokretačku silu koja dovodi do transporta kroz membranu kao posljedica razlike tlakova, koncentracije, temperature i električnog potencijala s obje strane membrane, membranski procesi mogu se podijeliti na: mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), nanofiltraciju (NF) i reverznu osmozu (RO) kao što prikazuje **Slika 3**.



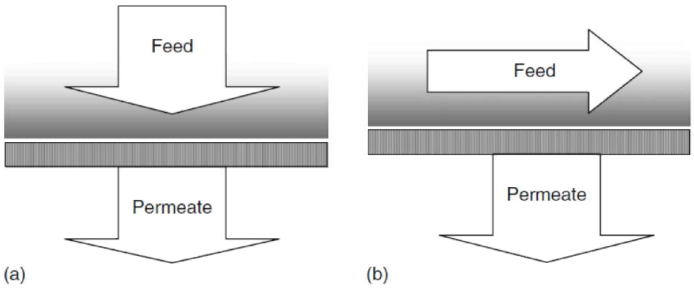
Slika 3 Opća podjela membranskih procesa (Heldman i Lund, 2007.)

Kod membranskih procesa razlikuju se dva osnovna postupka membranske filtracije (**Slika 4**) ovisno o toku tečenja fluida u odnosu na membranu:

a) **"dead-end" ili statička filtracija** – kod ovog postupka filtracije membrana "pregrađuje" tok, a fluid (dobavna tekućina) struji okomito na površinu membrane te prolazi cjelokupnim volumenom kroz nju. Čestice mutnoće veće od otvora pora zaostaju na membrani i tijekom filtracije te izdvojene čestice stvaraju kontinuirani sloj odnosno filtarski kolač ili talog na površini membrane što dovodi do začepljenja membrane i do povećanja otpora protoka permeata kroz membranu. Daljnjom filtracijom dolazi do povećanja debljine ovog sloja i do potpune blokade membrane, začepljenja, te prestanka filtracije. Polarizacija koncentracije kod ovog postupka je velika. Kapacitet zadržavanja čestica kod ove filtracije je mali. Protok permeata povećanjem polarizacije koncentracije i stvaranjem taloga na membrani se značajno

smanjuje. Zbog toga ovakav postupak membranske filtracije nije pogodan za industrijsku primjenu.

b) **"cross-flow" ili dinamička filtracija** – kod ovog postupka filtracije dobavna tekućina (fluid) struji uzdužno po površini membrane odnosno tangencijalno, a permeat struji poprečno. To znači da fluid velikom brzinom struji uzdužno sa površinom membrane, a u unakrsnom toku (engl. cross-flow) kroz membranu izlazi permeat dok čestice mutnoće zaostaju u retentatu u tangencijalnom toku. Brzina strujanja fluida na membrani mora biti takva da se osiguraju turbulentni uvjeti strujanja (Re veći od 3000) kako bi se čestice veće od otvora pora održavale u otopini, a one čestice koje bi se ipak izdvojile na površini membrane mogle uklanjati i vraćati u retentat. Da bi se to postiglo brzina strujanja mora biti 4 – 8 m/s. Uzdužnim strujanjem dobavne tekućine ispire se (čisti) površina membrane i na taj način se smanjuje polarizacija koncentracije i sprječava taloženje čestica na membrani.



Slika 4 Prikaz dva osnovna postupka membranske filtracije ovisno o toku tečenja fluida u odnosu na membranu a) „dead-end“ i b) „cross-flow“ (Pabby i sur., 2009)

2.1.1. Mikrofiltracija

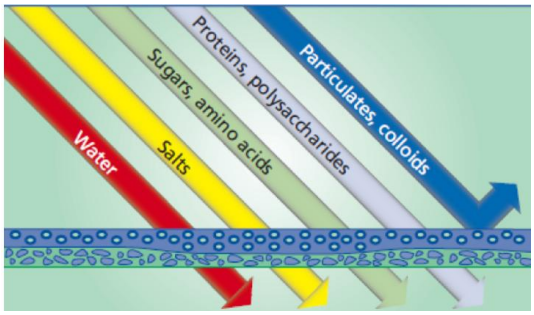
Mikrofiltracija je membranski proces koji najviše sliči klasičnom postupku filtracije, a predstavlja postupak separacije čestica iz dobavne tekućine primjenom simetričnih membrana. Veličina pora MF membrana kreće se od 10 – 0,10 µm, a debljina membrane 10 - 150 µm. Volumni protok se može opisati Darcy-evim zakonom, gdje je protok permeata kroz membranu direktno proporcionalan primijenjenom tlaku.

$$J = A * \Delta p$$

J – volumni protok, A – konstanta permeabilnosti (u obzir uzima porozitet, veličinu pora i viskozitet tekućine koja prolazi kroz membranu) i Δp – primijenjeni tlak.

Membrane za mikrofiltraciju najčešće su građene od organskih materijala (polimeri: najlon, poliester, polivinil klorid, polipropilen) ili anorganskih materijala (keramike, stakla, metala) s mikroporoznom strukturom. Zbog svoje izvanredne kemijske i termičke otpornosti češće se upotrebljavaju anorganske membrane. Keramičke membrane su uglavnom izgrađene od dva materijala: aluminija (Al_2O_3) i cirkonija (ZrO_2). Sintetičke polimerne membrane mogu se podijeliti na hidrofilne i hidrofobne. Hidrofobne polimerne membrane su od politetrafluoretilena (PTFE), polipropilena (PP) i polietilena(PE), a hidrofilne od celuloznih estera, polikarbonata (PC), polisulfona i poliimida (Mulder, 1996).

Zbog mikroporozne strukture membrane, tijekom procesa primjenjuje se vrlo nizak radni tlak, manji od 1 bara. Princip separacije je mehanizam sita. Kod procesa MF često se javljaju problemi izraženi kao fenomen apsorpcije koji uzrokuje začepljenje membrane uslijed akumulacije čestica na površini membrane što dovodi do opadanja protoka tijekom filtracije.



Slika 5 Prikaz čestica koje prolaze i koje se propuštaju kroz membranu kod mikrofiltracije (Heldman i Lund, 2007.)

Mikrofiltracija se primjenjuje za separaciju čestica iz plinova i tekućina koji se koriste u prehrambenoj, kemijskoj i farmaceutskoj industriji. Glavna područja primjene MF u industriji je u postupcima sterilizacije i bistrenja različitih vrsta pića, sokova i lijekova u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji (Wang i sur., 2011). Može se provoditi pri bilo kojoj temperaturi, pa čak i pri niskim temperaturama. Također se upotrebljava u proizvodnji ultračiste vode za poluvodičku industriju. Nova područja primjene su biotehnologija i biomedicina (izdvajanje krvne plazme).

2.1.2. Ultrafiltracija

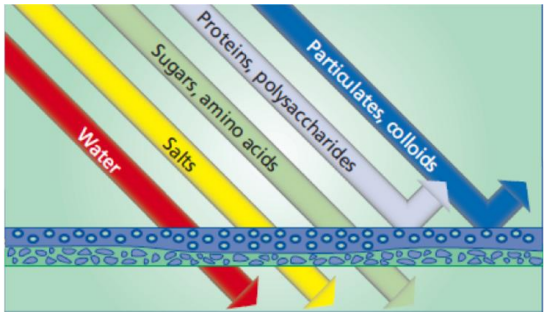
Ultrafiltracija je proces između nanofiltracije i mikrofiltracije. Upotrebljava se za separaciju koloida, makromolekula relativne molekularne mase veće od 500 koje se zadržavaju na membrani zbog fizičke veličine, a molekule otapala (vode), anorganske soli i manje organske molekule (kiseline, šećeri i dr.) prolaze kroz membranu i nalaze se u permeatu. Koriste se asimetrične membrane s porama veličine 1 - 100 nm (0,01 – 0,1 mm), zadržavanje molekula na membrani ovisi o veličini molekule. Debljina membrane je 150 μm, s tim da je debljina tankog gustog sloja na površini membrane 1μm. Transport kroz membranu, odnosno protok permeata je direktno proporcionalan primijenjenom tlaku i može se opisati sljedećom jednadžbom:

$$J = K * \Delta p$$

gdje je J – volumni protok, K – konstanta permeabilnosti (u obzir uzima razne strukturne faktore, no mnogo je manja nego kod MF, kreće se od 0,5 $m^3m^{-2}dan^{-1}bar^{-1}$ za guste membrane do 5 $m^3m^{-2}dan^{-1}bar^{-1}$ za membrane otvorenije strukture) i Δp – primijenjeni tlak.

Membrane za ultrafiltraciju su građene od polimernog materijala (polisulfoni, celulozni acetat, alifatski poliamidi i dr.), međutim pojavljuju se i keramičke membrane te skupina membrana s metalnim oksidima (Al_2O_3 i ZrO_2).

Proces ultrafiltracije odvija se pri tlaku od 1 - 10 bara zbog toga što otopljene tvari koje se zadržavaju na membrani imaju veliku molekularnu masu te je njihov osmotski tlak zanemariv. Princip separacije je mehanizam sita s obzirom da je permeabilnost membrane za vodu prevelika da bi se mogla objasniti mehanizmom otapanja tj. difuzijom Tijekom procesa može doći do fizikalno-kemijske reakcije između površine membrane, otapala (voda) i otopljenih tvari u otapalu (vodi). Interakcije mogu biti odbojne i privlačne i mogu uzrokovati smanjenje propusnosti membrane. Osim toga na propusnost membrane utječe i polarizacija koncentracije i začepljenje membrane odnosno stvaranje taloga na membrani.



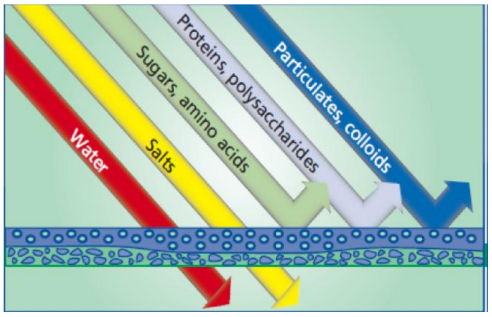
Slika 6 Prikaz čestica koje prolaze i koje se propuštaju kroz membranu kod ultrafiltracije (Heldman i Lund, 2007.)

Ultrafiltracija se primjenjuje u tekstilnoj, farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji, te u metalurgiji i kožarskoj industriji. U prehrambenoj industriji koristi za koncentriranje otopina makromolekula kao što je u mljekarstvu koncentriranje proteina sirutke i obranog mlijeka, pročišćavanje otpadnih voda, te bistrenje voćnih sokova i alkoholnih pića.

2.1.3. Nanofiltracija

Nanofiltracija je membranski proces kod kojeg se na membrani zadržavaju, pored većih molekula, i manje molekule kao što su neke anorganske soli i manje organske molekule kao što su šećeri (monosaharidi i disaharidi). Po svojim svojstvima NF je proces između ultrafiltracije i reverzne osmoze. Prednost NF u odnosu na RO je manja potrošnja energije u procesu za 21 %. Princip separacije kod NF i RO je isti a razlikuju se u veličini pora membrana i veličini molekula koje se zadržavaju na membrani. Veličina pora membrana za NF kreće se oko 1 nm (10^{-3} - 10^{-2}µm). NF membrane imaju veće pore i veću propusnost od membrana za RO, pa je potrebno primijeniti manji procesni tlak. Potrebni tlak kod nanofiltracije je od 10 do 40 bara, a princip separacije je otapanje i difuzija. Membrane za nanofiltraciju za razliku od RO propuštaju manje anorganske i organske molekule (soli, organske kiseline i dr.), pa permeat nije čista voda kao kod RO.

Membrane su uglavnom kompozitne, sastoje se od dva sloja. Gornji i potporni sloj su izgrađeni od različitog polimernog materijala, a propuštaju veći postotak monovalentnih iona nego dvo- i trovalentnih iona. Gornji sloj je debljine 1 µm (veličina pora 1 nm), a donji sloj 150 µm.



Slika 7 Prikaz čestica koje prolaze i koje se propuštaju kroz membranu kod nanofiltracije (Heldman i Lund, 2007.)

Primjena nanofiltracije je u obradi površinskih voda i bunarskih voda s visokim udjelom otopljenih minerala ($CaCO_3$, Mg^{2+}, Na^+, K^+). Koristi se za pročišćavanje i djelomičnu demineralizaciju vode i za koncentriranje otopina kiselina i šećera (voćni sokovi, otopine šećera i drugo). Kod pročišćavanja vode smanjuje se tvrdoća vode, uklanjaju se kloridi, uklanja se obojenost vode organskim tvarima, smanjuje se sadržaj organskog ugljika i organskih tvari. Pored toga kroz membranu ne prolaze niti bakterije niti virusi pa se nanofiltracijom dobije sterilni permeat. Nanofiltracija se koristi za dobivanje pitke vode bez mikroorganizama, smanjene tvrdoće i bez organskih zagađenja.

NF je vrlo obećavajući proces za primjenu u prehrambenoj industriji, neke od primjena su: koncentriranje mošta, koncentriranje i demineralizacija mlijeka, rekuperacija arome u proizvodnji voćnih sokova, obrada otpadne vode u proizvodnji pića (Warczok, 2004.).

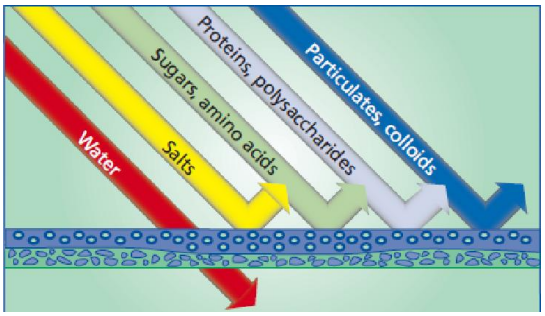
Kod koncentriranja otopina kiselina i šećera koristi se u kombinaciji s RO čime se postiže veća koncentracija suhe tvari u retentatu (koncentratu).

2.1.4. Reverzna osmoza

Reverzna osmoza (RO) ili hiperfiltracija (HF) koristi se za uklanjanje mikromolekularnih otopljenih tvari čije su molekule istog reda veličine kao i molekule vode. Takve tvari su anorganski ioni i male organske molekule koje zadržane na membrani tijekom filtracije razvijaju značajan osmotski tlak. Zbog toga se koriste visoki radni tlakovi 30 - 120 bara što omogućava da se nadvlada osmotski tlak nastao zbog zadržanih čestica, te proces separacije

uspješno provede. Veličina pora membrana za reverznu osmozu je 0,1 – 1 nm odnosno 0,0001 – 0,001 mm.

Protok kroz membranu gotovo je obrnuto proporcionalan debljini membrane, te stoga membrane za RO moraju imati asimetričnu strukturu s tankim gustim gornjim slojem (debljine $\leq$ 1 µm) na potpornom poroznom sloju (debljine $\approx$ 50-150 µm). U upotrebi su najčešće asimetrične i kompozitne membrane. Kod asimetričnih membrana gornji i potporni sloj su izgrađeni od istog materijala, a kod kompozitnih od različitog. Pore na membrani su veličine manje od 2 nm, a omogućavaju da ioni koji imaju naboj imaju i veću mogućnost odbijanja od membrane nego oni ioni koji nemaju naboj (npr. organske molekule). RO razdvaja komponente veličine do 1 nm.



Slika 8 Prikaz čestica koje prolaze i koje se propuštaju kroz membranu kod reverzne osmoze (Heldman i Lund, 2007.)

Reverzna osmoza se u prehrambenoj industriji primjenjuje za koncentriranje mlijeka i sirutke prije uparivanja, demineralizaciju sirutke, u proizvodnji jogurta, za koncentriranje voćnih sokova (jabuka, naranča, agrumi, grožđe, kivi, ananas), pigmenta (antocijani, betaini), proizvodnji piva sa smanjenim udjelom alkohola, kave, čaja, koncentriranje mošta od grožđa, vina, koncentriranje rijetkog soka u proizvodnji šećera i umjetnih sladila, soka javora, preradu kukuruza i soje, soka špinata i luka, desalinizaciju morske i boćate vode, obrada otpadne vode, pročišćavanje biotehnoloških proizvoda fermentacije, odvajanje alkohola iz vodenih otopina, koncentriranje ekstrakta gljiva, ekstrakta i komponenti mirisa i okusa morske hrane, glutaminske kiseline dobivene fermentacijom juhe od mesa kao i cijeli niz drugih mogućnosti uporabe.

2.2. TRANSPORT TVARI KROZ MEMBRANU

Separacija otopine ili suspenzije kao i transport otapala ili otopljene tvari kroz membranu temelji se na selektivnoj propusnosti i djelovanju membrane. Primjenom tlaka kao pokretačke sile ostvaruje se selektivan transport kroz membranu, pri čemu neke tvari ostaju zadržane na membrani u retentatu, a neke prolaze kroz membranu kao permeat. Tlak koji se primjenjuje mora biti veći od osmotskog tlaka otopine koji je obrnuto proporcionalan molekularnoj masi otopljene tvari. Transport tvari kroz membranu osim razlike tlaka nastaje i zbog razlike temperature, koncentracija ili električnog potencijala s obje strane membrane. Dolazi do fizikalno-kemijskih interakcija između površine membrane, otapala i otopljene tvari. Te interakcije mogu biti privlačne ili odbojne, te dovode do povezivanja tvari otopine na površini membrane što rezultira smanjenjem permeabilnosti same membrane i opadanja protoka permeata.

Danas postoje brojne teorije koje pokušavaju objasniti mehanizam transporta pojedinih komponenata (otopljene tvari i otapala) kroz membranu, te određenim matematičkim modelima opisati mehanizam prolaska tvari (Porter, 1990.).

2.2.1. Teorija modela pora ili membranskog sita

Jedna od najstarijih i najjednostavnijih predloženih teorija je teorija membranskog sita. Ona polazi od činjenice da se membrana sastoji od pora koje su u obliku cilindara te se protežu kroz cijelu membranu pod pravim kutom u odnosu na njenu površinu. Takva struktura djeluje kao molekularno sito i svaka molekula čija veličina ne prelazi promjer pora se može filtrirati, a molekule većih dimenzija zaostaju na površini membrane. Nedostatak ove teorije je u tome što ne može objasniti pojavu da unatoč istoj veličini molekula otapala i otopljene tvari (npr. vode i iona Na^+ i Cl^-) dolazi do retencije (zadržavanja) otopljene tvari dok otapalo prolazi kroz membranu što je prisutno kod procesa reverzne osmoze.

2.2.2. Teorija permselektivnog mehanizma

Teorija permselektivnog mehanizma predstavlja nastavak teorije sita, a polazi od pretpostavke da je membrana za membransku filtraciju napravljena tako da sadrži veliki broj fiksiranih istih električnih naboja (pozitivni ili negativni naboj). Membrana zbog djelovanja

elektrostatičkih sila odbija ione istog naboja, a zadržava ione suprotnog naboja što se odvija prema zakonu elektroneutralnosti. Ova teorija daje objašnjenje uglavnom kod procesa elektrodijalize gdje se separacija iona provodi u električnom polju zbog permeacije kroz ionoizmjenjivačke membrane. Uređaj za elektrodijalizu se sastoji od dvije elektrode (anode i katode), između kojih se nalaze naizmjenično postavljene anionske i kationske membrane.

2.2.3. Teorija vodikovih veza

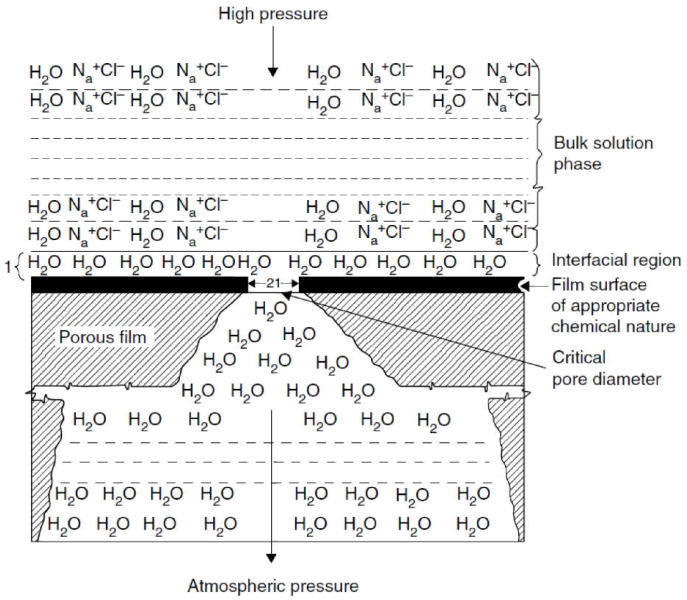
Teorija vodikovih veza razvijena je specijalno za celulozno acetatne membrane. Ona objašnjava mogućnost transporta tvari kroz membranu zbog uspostavljanja vodikovih veza između npr. acetilnih grupa dva susjedna lanca celuloza-acetata. Zbog formiranja, stvaranja vodikovih veza, molekule vode postepeno popunjavaju slobodan prostor između pojedinih lanaca celuloza-acetata te na taj način sprečavaju prolaz ostalim komponentama kroz membranu tijekom filtracije. Kroz selektivnu membranu molekule vode se kreću postepenim premještanjem kao posljedica djelovanja primarnog hidrostatičkog tlaka sa jednog mjesta vodikove veze na drugo mjesto. Zbog toga molekule koje su u ioniziranom obliku nisu u stanju stvarati ovakve veze, te mogu prolaziti kroz membranu jedino kroz pore koje nisu ispunjene sa vodom.

2.2.4. Teorija preferencijalne sorpcije - difuzije otopine

Ako se sustav za membransku separaciju promatra sa aspekta elektroaktivnosti tada vrijedi da je voda kao otapalo polarna, otopljene tvari mogu biti polarne, nepolarne ili u obliku iona, a membrana kao polimer može biti polarna i nepolarna. Zbog toga se razlikuju pojave da:

1) Polimerna membrana više privlači otapalo (vodu) nego otopljene tvari te zbog toga dolazi do preferencijalne sorpcije vode na površini membrane i separacije otopljene tvari;
2) Polimerna membrana jednako privlači i vodu i otopljene tvari zbog čega neće doći do stvaranja vodenog sloja na površini membrane i bez obzira na veličinu pora membrane nema separacije otopljenih tvari;

3) Polimerna membrana više privlači otopljene tvari nego vodu pa to dovodi do preferencijalne sorpcije otopljene tvari na površini membrane tijekom filtracije.



Slika 9 Model teorije preferencijalna sorpcija – difuzija otopine (Heldman i Lund, 2007.)

S obzirom da se polimerne membrane od celuloza-acetata ponašaju kao akceptor protona (baza) što znači da će komponente koje su donori protona (kao npr. kiseline, alkoholi, fenoli itd.) membrana apsorbirati, a komponente akceptore protona (aldehidi, ketoni itd.) će površina polimerne membrane odbijati. Prema tome, kod vode kao otapala doći će do preferencijalne sorpcije na površini membrane u odnosu na otopljene tvari koje imaju manje izražena svojstva od vode.

Zbog djelovanja tlaka dolazi do protoka vode kroz pore membrane te je najoptimalniji promjer pora jednak dvostrukoj debljini adsorpcijskog sloja vode. Ako je veći promjer pora membrane, biti će veća permeabilnost (fluks) membrane, ali će stupanj separiranja biti manji zbog toga što mala količina otopljene tvari može proći kroz pore membrane kao posljedica turbulencije. Teorijom preferencijalne sorpcije može se objasniti bolja separacija molekula kod procesa reverzne osmoze upotrebom membrana druge generacije (membrane od sintetskih polimera - poliamidnog, poliimidnog, polisulfonskog materijala) u odnosu na membrane od celuloza-acetata. Membrane druge generacije, tj. polarna i nepolarna mjesta na ovim membranama imaju izraženija elektrostatička svojstva (Heldman, 2007.).

2.3. VRSTE MEMBRANA

U tehnološkom smislu membrane predstavljaju selektivnu barijeru koja zbog svojih svojstava omogućava selektivnu propustljivost, odnosno razdvajanje pojedinih komponenata bez ikakvih kemijskih promjena na njima. Samo u posebnim situacijama, kada se na membrani nalaze imobilizirani enzimi ili katalizatori, tijekom procesa filtracije tj. razdvajanja komponenata može doći i do kemijskih promjena na membrani.
Membrane se mogu podijeliti u nekoliko skupina s obzirom na mehanizam separacije, kemijski sastav, fizičku strukturu i geometrijski oblik.

S obzirom na strukturu membrane mogu biti:

1. *Homogene* (izgrađene od jedne vrste materijala) i
2. *Heterogene* (od više vrsta materijala).

Prema fizičkoj strukturi membrane se dijele na:

1. *Simetrične (homogene*) –po poprečnom presjeku su iste strukture i ne mijenjaju se separacijska svojstva. Po svojoj strukturi one mogu biti:
   A) Porozne membrane – imaju dovoljno velike pore u odnosu na molekule polimera pa se transport kroz membranu odvija kroz pore membrane bez obzira na pogonsku silu, i
   B) Neporozne membrane – ne sadrže pore mikroskopskih dimenzija pa se transport odvija između lanaca makromolekula tvari membrane.
2. *Asimetrične* – po poprečnom presjeku nemaju jednaku strukturu i istu permeabilnost (propusnost). Ove membrane se sastoje od tankog gustog sloja na površini membrane debljine od 0,1 do 0,5 μm koji može biti porozan i neporozan, a koji se nalazi na znatno poroznijem nosaču. Porozni sloj (nosač) debljine je 50 do 150 μm. Tanki gusti sloj i porozni sloj (nosač) su izrađeni od istog materijala (polimera).

3. *Kompozitne* – asimetrične membrane, sastoje se od tankog gustog sloja na površini membrane i poroznog sloja kao nosača. Debljina slojeva je ista kao kod asimetričnih membrana, ali su tanki gusti (kožasti) sloj i porozni sloj nosač izrađeni od različitih materijala (polimera).

Prema mehanizmu separacije membrane se dijele na:

1. *Porozne* – separacija se temelji na principu razlike u veličini pora i molekula odnosno čestica (efekt sita). Primjenjuju se kod MF, UF i NF. Prema veličini pora dijele se na:
   a) Makroporozne – veličina pora veća od 50 nm;
   b) Porozne – veličina pora od 2 do 50 nm, i
   c) Mikroporozne – veličina pora manja od 2 nm.
2. *Neporozne* – mehanizam separacije se temelji na različitoj topljivosti i različitoj brzini difuzije kroz membranu. Membrane za RO su ovoga tipa membrana.
3. *Membrane s ionskom izmjenom* – specifični tip neporoznih membrana, imaju fiksirane pozitivne ili negativne grupe. Postoje kationske i anionske membrane. Kationske membrane imaju fiksirane negativne grupe. Anionske membrane imaju fiksirane pozitivne grupe

S obzirom na kemijski sastav membrane mogu biti:

1. *Organske membrane* – napravljene od organskih polimera, i
2. *Anorganske membrane* – izrađene od keramike, metala i stakla.

Prema geometrijskom obliku membrane se mogu podijeliti na:

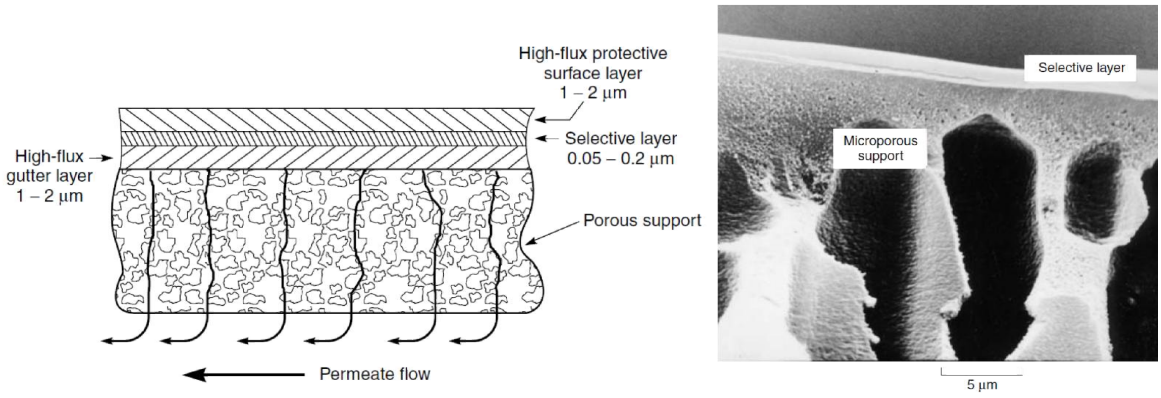
1. *Ravne (planarne) membrane* – u obliku ravnih, tankih folija s potpornim poroznim nosačem, mogu biti izvedene kao pločaste i spiralno namotane.
2. *Cijevne membrane* – u obliku cijevi promjera većeg od 3 mm, izrađuju se kao višekanalne cijevi od polimernih materijala, keramike, metala i stakla.
3. *Kapilarne membrane* – u obliku kapilarnih cjevčica, promjera od nekoliko mm do nekoliko μm.
4. *Membrane u obliku šupljih vlakana* – u obliku poroznih niti, promjera kao i kapilarne membrane.

2.4. Materijali za membrane

Svojstva pojedine membrane u najvećoj mjeri ovise o vrsti materijala iz kojeg je proizvedena membrana. Membrane mogu biti organskog (polimerne) i anorganskog porijekla.

Prve membrane za membransku filtraciju proizvedene su kemijskom obradom celuloze. Jedno od najvažnijih svojstva materijala za proizvodnju membrana je sposobnost bubrenja. Ako tijekom bubrenja materijal upije jako malu količinu vode to će dovesti do pojave da će protok (fluks) vode tijekom filtracije biti vrlo mali što rezultira neekonomičnosti procesa. Ako materijal upije previše vode to će rezultirati pojavom da će se pore membrane potpuno ispuniti vodom tako da tijekom filtracije otopina koja se filtrira prolazi neizmijenjena kroz membranu, odnosno ne dolazi do zadržavanja pojedinih komponenata otopine. Istraživanja pokazuju da je optimalna vrijednost vode koju upije membrana oko 15% mase membrane. Zbog toga se kod proizvodnje membrana od celuloze-acetata (membrane I generacije) mora napraviti smjesa celuloza-acetata s različitim stupnjem acetiliranja.

Prve membrane od celuloza-acetata proizvedene su kao simetrične membrane u kojima je veličina, promjer i raspored pora bio podjednak u svakom dijelu membrane. Razvoj takvih membrana postignut je otkrićem asimetričnih membrana koje su imale nekoliko stotina puta veći protok (fluks) od simetričnih membrana. Na poprečnom presjeku se može vidjeti da se asimetrična membrana sastoji od dva dijela (sloja): gornji, tanji sloj debljine do 0,25 μm predstavlja aktivni sloj membrane i donji, znatno deblji dio koji ima funkciju kao porozni nosač ili potpora aktivnog dijela membrane.



Slika 10 Shematski prikaz višeslojne kompozitne membrane na mikroporoznoj podlozi (Heldman i Lund, 2007.)

Noviji tip membrana od celuloza-acetata čine kompozitne membrane s celuloza-acetatom kao aktivnom površinom (**Slika 10**). Ove membrane se pripremaju tako da se ultratanki film od celuloza-acetata debljine 60-400 nm nanese na porozni nosač koji je napravljen od nekog drugog materijala.

Dobre osobine membrana od celuloza-acetata su: veliki protok, širok opseg veličine pora, homogena struktura pora, relativno mala cijena. Značajni nedostaci ovih membrana su: mala termička otpornost (max. dozvoljena radna temperatura je 40^{o}C), mali interval pH vrijednosti (pH 3-8), biorazgradivost, osjetljivost na klorne dezinficijense.

Razvojem novih polimernih materijala nastale su membrane od sintetskih polimera (II generacija membrana) koje pokazuju bolje karakteristike permeabilnosti za vodu i sol, te bolju mehaničku, kemijsku i toplinsku stabilnost tijekom uporabe.

Polimeri koji se najčešće koriste u proizvodnji ovih membrana su: alifatski i aromatski poliamidi, poliimidi i polisulfonati, a rjeđe se upotrebljavaju membrane izrađene od polivinilalkohola, poliakrila, poliestera.

Od polisulfona za izradu membrana se koriste polisulfon i polietersulfon. To su nehidrofilni polimeri sa visokim adsorpcijskim svojstvima. Imaju vrlo dobra kemijska, termička i mehanička svojstva. Upotrebljavaju se za izradu UF membrana i kao porozna potpora za kompozitne membrane.

Elastomeri su također važna skupina polimera, odlikuju se velikom elastičnošću zbog izmjene dvostrukih i jednostrukih veza između ugljikovih atoma. Značajniji elastomeri koji se koriste u izradi membrana su: poli-izobuten, poli-izopren, silikonska guma i dr.

Membrane se proizvode i od materijala anorganskog porijekla. To su tzv. mineralne membrane (III generacija membrana) čije su karakteristike velika mehanička, termička i kemijska stabilnost tijekom filtracije. Najveću primjenu imaju membrane proizvedene od cirkonij oksida (ZrO_2) na grafitu ili keramičkoj podlozi kao nosaču. Primjenjuju se za ultrafiltraciju i mikrofiltraciju. Od anorganskih materijala za izradu membrana koriste se sljedeći materijali: keramički materijali (oksidi, karbidi, nitriti metala Al, Ti, Zn, S); staklene membrane od sinteriranog (poroznog) stakla i metalne membrane od sinteriranog nehrđajućeg čelika, molibdena, volframa (Porter, 1990.; Baker, 2004.; Heldman, 2007.).

2.5. Vrste modula

Modul predstavlja najmanju jedinicu koja sadrži membranu (ili membrane) i neophodnu prateću potpornu strukturu, on je najmanja jedinica koja je sposobna obavljati proces membranske filtracije. Modularni princip izrade uređaja za membransku filtraciju daje mogućnost jednostavne promjene kapaciteta uređaja izmjenom načina povezivanja modula ili mijenjanjem njihovog broja. Time se omogućava izrada laboratorijskih modula manjih kapaciteta sve do industrijskih postrojenja znatno većeg kapaciteta.

Općenito, moduli se sastoje od membrane i kućišta u koje je ugrađena membrana. Kućište ima dovod dobavne otopine, te odvod retentata i permeata.

Konstrukcijsko rješenje modula mora udovoljiti odgovarajućim zahtjevima kao što su: velika otpornost na radni tlak i koroziju; postizavanje i mogućnost kontrole potrebnog tlaka kako bi se mogao povećati protok permeata tijekom membranske separacije; mogućnost kontrole ispravnosti i pravilnog rada svake membrane te jednostavna i brza zamjena oštećene membrane kako bi se izbjegla kontaminacija permeata sa fluidom koji se filtrira. Kako bi se otklonila mogućnost pojave koncentracije polarizacije treba biti osigurana velika brzina protjecanja fluida kroz modul i tečenje kroz uske kanale. Oblik membrane određuje konstrukciju modula za filtraciju u kojeg se ugrađuju membrane (Moslavac, 2003.).

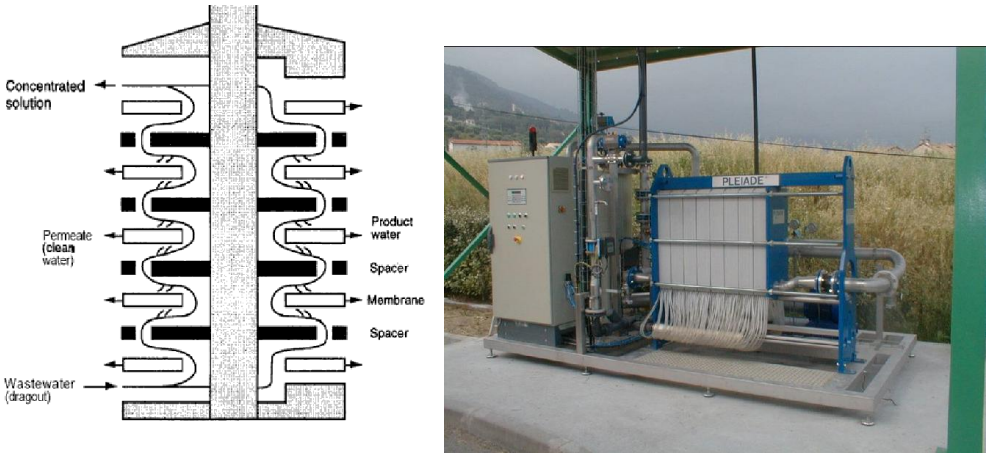
U ovisnosti od konstrukcijskih rješenja razlikujemo nekoliko tipova modula:

- pločasti moduli,
- cijevni moduli,
- kapilarni moduli,
- moduli s šupljim vlaknima i
- spiralni.

2.5.1. Pločasti moduli

Pločasti moduli imaju najdužu primjenu u prehrambenoj industriji. Osnovna karakteristika ovih modula je da se membrane u vidu folija nalaze između sistema paralelnih ploča manjih ili većih dimenzija različitog geometrijskog oblika. Pločasti modul sastoji se od naizmjenično postavljenih razdjelnih ploča, nosećih ploča i membrana smještenih na jednu vertikalnu centralnu osovinu. Membrane se nalaze s obje strane noseće ploče čija je površina isprepletena žljebovima (mrežasta struktura), te tvore kanale kroz koje permeat protječe u

unutrašnjost ploče. Promjer ovih kanala je manji od 1 mm, te je osigurano laminarno tečenje tijekom filtracije. Razdjelna ploča se nalazi između dvije noseće ploče, na njenoj površini su rebrasti izvodi i na periferiji otvori za tečenje koncentrata (retentata). **Slika 11** daje prikaz izvedbe pločastog modula s osnovnim dijelovima, te jedan primjer pločastog filtra tvrtke NiroSoft koji se upotrebljava u pročišćavanju vode.



Slika 11 Prikaz izvedbe pločastog modula i primjer pločastog modula tvrtke NiroSoft za pročišćavanje vode (Pabby i sur., 2009.)

2.5.2. Cijevni moduli

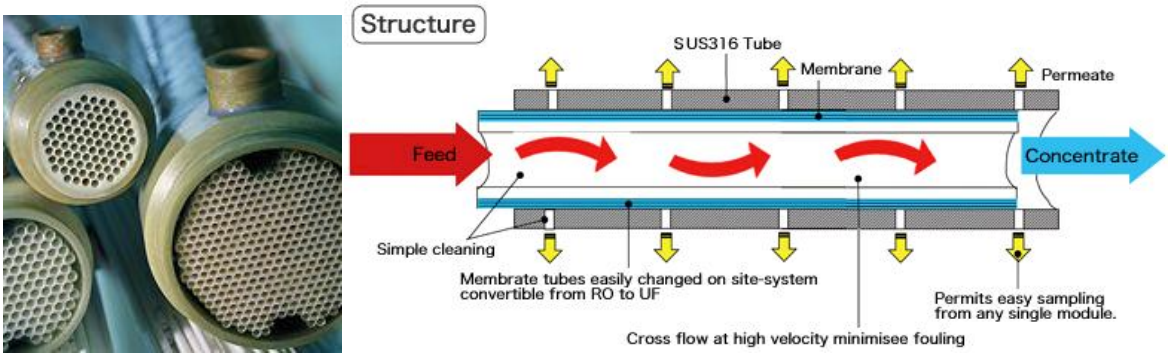
Cijevne membrane se sastoje od cijevi koje nisu slobodne, već su ugrađene u porozni nehrđajući materijal kao potporu. Najčešće se izrađuju od keramike i plastičnih polimernih materijala.

Cijevni modul (**Slika 12**) ima promjer otvora 0,6-2,5 cm, a sastoji se od cijevnih membrana smještenih na unutrašnjoj ili vanjskoj strani porozne noseće cijevi. Koriste se polimerne ili dinamički formirane membrane na samoj površini membrane. Jedna ili više cijevnih membrana mogu biti smještene u zajedničko kućište, a međusobna povezanost cijevi (serijski ili paralelno) utječe na povećanje tečenja fluida, bolje iskorištenje prostora, ostvarenje potrebne membranske površine za učinkovitiju filtraciju, te umanjuje cijenu proizvodnje.

Za keramičke cijevne membrane karakterističan je heksagonalni keramički modul, gdje se više modula postavlja u jedno kućište od nehrđajućeg čelika. Cijevni moduli imaju široku primjenu, također i kod suspenzija s krupnim česticama. Uspješno se otklanja

polarizacija koncentracije i filmovi na površini membrane. Nedostatak je veliki volumen po jedinici površine modula.

Keramičke membrane su posebne konstrukcije, sastoje se od 19 cijevi (kanala) koje su ugrađene u porozni keramički blok od α – Al_2O_3koji ima heksagonalni presjek. Membrane su tanki sloj kojim je obložena unutarnja površina cijevi odnosno kanala, sloj je izrađen od γ – aluminija (γ – Al_2O_3) ili od cirkonija (ZrO_2). Moduli sa keramičkim membranama se izrađuju s jednom cijevi, sedam cijevi i devetnaest cijevi, a izrađuju se s promjerom cijevi (kanala) od 4 mm i 6 mm. Moduli se mogu spajati paralelno i serijski, broj modula u uređaju ovisi o kapacitetu. Prednost keramičke membrane i modula je što su otporne na visoku temperaturu, mogu se sterilizirati parom, te su kemijski i mehanički otporne. Kapacitet modula ovisi o površini membrane, gustoća pakiranja je mala, ona je manja od 300 m^2/m^3.

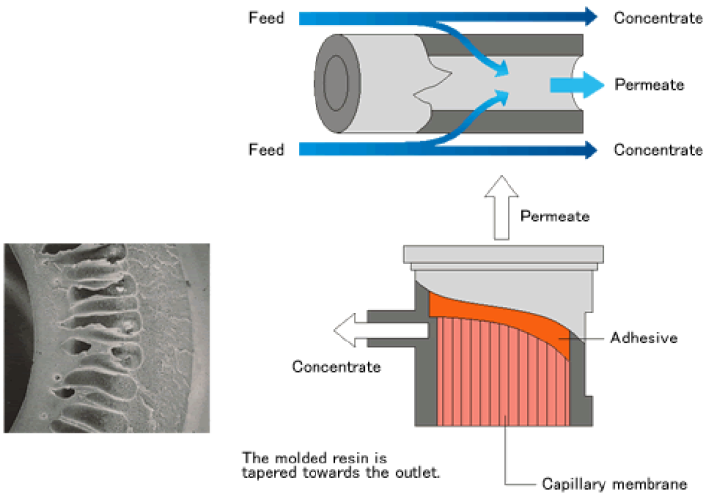


Slika 12 Cijevni moduli i shematski prikaz jedne cijevne membrane (Heldman i Lund, 2007.)

2.5.3. Kapilarni moduli

Modul se sastoji od većeg broja kapilara koje se nalaze u prozirnom polisulfonskom cilindričnom kućištu (**Slika 13**). Time se olakšava provjera membrana koje su na krajevima povezane epoksi smolama ili silikonskom gumom s kućištem. Membrane predstavljaju snop tankih cjevčica, kapilara promjera 0,2 - 1,7 mm pri čemu se aktivna površina membrane nalazi s unutarnje ili vanjske strane. Razlikujemo kapilarne module gdje se permeat sakuplja izvan ili unutar kapilare. Kada se dobavna tekućina provodi kroz kapilare, prolazi uzdužno preko površina membrana i na kraju cijevnog kućišta izlazi retentat. Permeat prolazi

poprečno kroz kapilarnu membranu i sakuplja se u prostoru između kapilara odakle se izvodi van iz modula. Jedan modul može imati 45 do 3000 kapilarnih membrana, ima najveću kontaktnu površinu membrana u odnosu na mali volumen modula, brzina fluida je 0,5-2,5 m/s s laminarnim protokom. Gustoća pakiranja kapilarnih modula je 600-1200 m^2 /m^3 . Pranje uređaja provodi se stvaranjem kontratlaka (sa vanjske strane) što uspješno otklanja nataložene čestice na membrani.



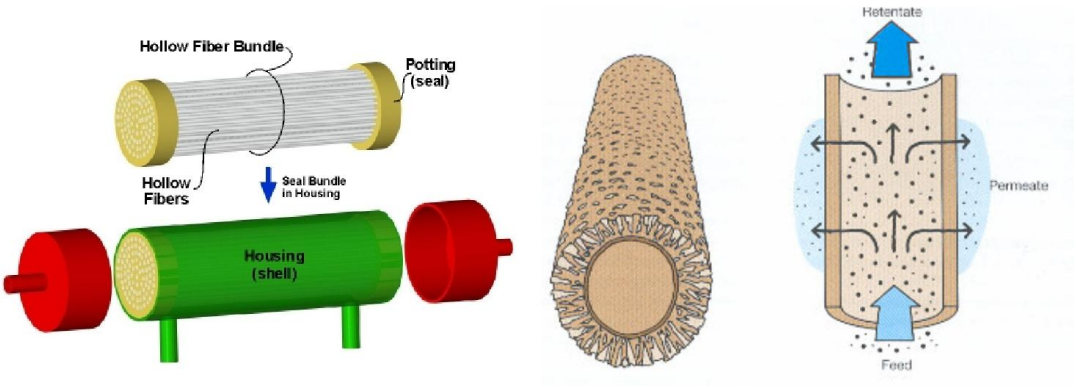
Slika 13 Kapilarni modul (Heldman i Lund, 2007.)

2.5.4. Moduli s šupljim vlaknima (hollow fiber)

Moduli sadrže membrane u obliku tankih šupljih vlakana upakiranih u snopove čiji su krajevi povezani epoksi smolama, te usađeni u ploče koje razdvajaju prostore pod visokim i niskim tlakom, a sve se nalazi u cilindričnom kućištu modula (**Slika 14**). Gustoća pakiranja kod ovih modula je vrlo visoka i može biti do 30 000 m^2 /m^3. Ovi moduli se koriste za sve vrste membrana (procesi od reverzne osmoze do mikrofiltracije).

Promjer šupljih vlakana od 50-100 μm koristi se kod modula za pročišćavanje morske vode s reverznom osmozom, dok se membrane promjera 0,5-2 mm koriste za ultrafiltracijske procese. Šuplja vlakna izrađuju se od celuloznog acetata, aromatskih poliamida i drugih polimernih materijala. Fluid za filtraciju uvodi se u perforiranu cijev, smještenu u sredini snopa membrana, tako da može teći s vanjske ili unutarnje strane vlakana. Najčešće se dovodi u prostor oko vlakana tako da permeat prolazi kroz stjenke vlakana i odlazi u unutrašnjost, te izlazi kroz krajeve vlakana membrane, a retentat se sakuplja u omotaču i

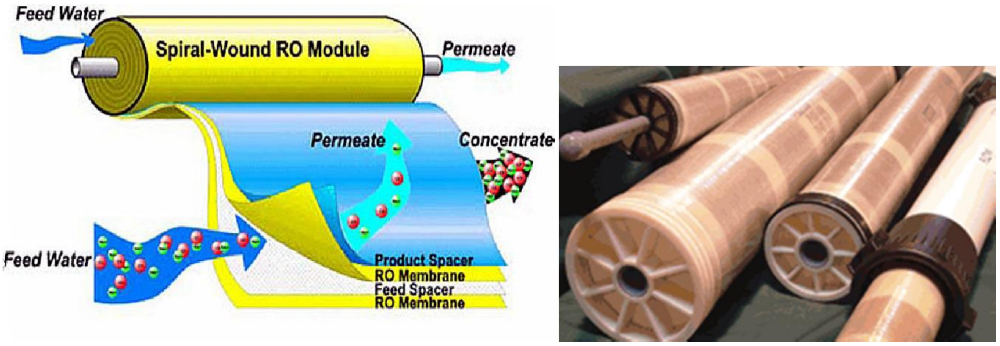
izlazi van na drugoj strani modula. Prednost ovih modula je velika površina membrana pri malom volumenu modula, zbog nižih flukseva mali je utjecaj polarizacije koncentracije. Moduli se mogu čistiti samo ispiranjem, zbog laminarnog toka fluida kroz vlakna dolazi lako do začepljenja modula pa se cijeli mora zamijeniti, teško je spriječiti bakterijsku infekciju prostora ispred membrana. Koloidne tvari također jako skraćuju trajnost membrana.



Slika 14 Modul sa šupljim vlaknima (Heldman i Lund, 2007.)

2.5.5. Spiralni moduli

Spiralni modul sastoji se od dvije spiralne membrane u obliku folije koje su međusobno razdvojene poroznim nosačem za prikupljanje permeata (**Slika 15**). Na površini membrane je zalijepljen mrežasti materijal koji uzrokuje turbulentno tečenje fluida, tako da je cijeli "sendvič" spiralno namotan na perforiranu cijev za odvod permeata. Krajevi membrana i poroznog nosača su spojeni sa tri strane, dok je četvrta spojena sa perforiranom cijevi u srednjem dijelu modula. Na jednom kraju spiralnog namotaja dovodi se fluid za filtraciju, ulazi u kanale (debljine 1 mm) ostvaruje se laminarno tečenje, te prolazi paralelno s uzdužnom osi "sendviča". Dobiveni permeat prolazi kroz membrane, teče spiralnim tokom i ulazi u centralnu perforiranu cijev za odvođenje permeata, dok se retentat sakuplja na izlaznom kraju modula. Prednost ovih modula je velika površina membrana u odnosu na mali volumen modula, ostvarivanje dvostrukog toka (spiralni i uzdužni), a nedostaci su zamjena cijelog modula u slučaju začepljenja membrana.



Slika 15 Spiralni (sendvič) modul (Heldman i Lund, 2007.)

2.6. Primjena membranskih procesa

2.6.1. Primjena procesa mikrofiltracije u mljekarskoj industriji

Mlijeko, kao i sirutka, odličan je medij za rast i razvoj mikroorganizama. Da bi se uklonili mikroorganizami koristi se proces mikrofiltracije. Njegove prednosti su izbjegavanje toplinske obrade uz visoke temperature, gdje se sprječavaju promjene hranjive vrijednosti mlijeka ili njegove tehnološke karakteristike. Primjenom procesa mikrofiltracije uklanjaju se gotovo sve žive i mrtve stanice mikroorganizama, te ne postoji opasnost oko aktivnosti enzima ili drugih intracelularnih komponenata iz mrtvih bakterijskih stanica.

Tablica 1 Osnovne mogućnosti primjene „cross flow“ mikrofiltracije u mljekarskoj industriji(Dragalić i Tratnik, 2004)

Sirovina Raw material	Koncentrat Concentrates	Permeat Permeates	Svrha Aim
Mlijeko Milk	masti, kazein, bakterije	sirutka mlijeko	Koncentracija Hladna pasterizacija
Sirutka Whey	lipoproteini	pročišćena sirutka	Odmašćivanje i pročišćavanje
	bakterije	sirutka	Hladna pasterizacija
	globule masti	sirutka	Odmašćivanje
Salamura Brine	bakterije	salamura	Hladna pasterizacija
Koncentrirana salamura Concentrated brine	koloidi	salamura	Pročišćavanje

Mikrofiltracijom može doći do uklanjanja određenih mliječnih sastojaka, kao što su masti ili kazeinske micele, te se može koristiti za pročišćavanje salamure ili sirutke (**Tablica 1**).
Neka istraživanja bave se primjenom MF za uklanjanje somatskih stanica iz sirovog mlijeka te za frakcioniranje proteina mlijeka ili proteina sirutke. Postupak u MF ima 3 glavne primjene: uklanjanje bakterija, odmašćivanje sirutke i obogaćenje mlijeka micelama kazeina.

2.6.2. Primjena procesa reverzne osmoze u granama industrije proizvodnje hrane

Membranska separacijska tehnika primjenjuje se za pročišćavanje otpadnih voda industrije proizvodnje hrane, za pridobivanje škroba iz krumpira te za koncentriranje krvne plazme koja nastaje kod prerade mesa svinja. Tako separirani visokovrijedni proteini iz krvne plazme koriste se kao dodatak hrani.
U industriji hrane RO se nadalje koristi za:
-koncentriranje voćnih sokova bez fazne promjene i bez korištenja visokih temperatura
-koncentraciju proteina bjelanjka jajeta
-koncentraciju pektinskih otopina bez kidanja lanaca pektinskih molekula
-koncentraciju bjelanjaka jajeta, soka od ananasa, šećernih otopina, pri čemu se izbjegava nepoželjna reakcija potamnjivanja

2.6.3. Primjena reverzne osmoze u proizvodnji piva

Membranska separacijska tehnika koristi se u pivarskoj industriji za smanjenje sadržaja alkohola u pivu, čime se postiže i manja energetska vrijednost piva. Ostaju sačuvani svi sastojci koji su relevantni za kvalitetu piva jer tijekom obrade nema zagrijavanja.

3. ZAKLJUČAK

Uklanjanjem vode iz namirnica smanjuje se mikrobiološka aktivnost, povećava se stabilnost i trajnost namirnica, te smanjuju troškovi pakiranja, skladištenja i transporta. Najprimjenjivaniji postupci uklanjanja vode iz namirnica, odnosno postupci za koncentriranje tekućih namirnica su koncentriranje uparavanjem, koncentriranje zamrzavanjem i koncentriranje membranskim procesima.

Membranski procesi imaju vrlo široku primjenu u prehrambenoj industriji. Koncentriranjem tekućih namirnica postupcima reverzne osmoze i nanofiltracije manji je utrošak energije po jedinici mase izdvojene vode nego kod uparavanja. Procesi se odvijaju pri nižim temperaturama, pa su manje i degradativne promjene, a postotak zadržavanja arome je vrlo visok (do 90 %). Jedini značajniji nedostatak je nemogućnost postizanja standardne koncentracije finalnog proizvoda zbog limitiranosti procesa osmotskim tlakom i viskoznosti. Stoga se reverzna osmoza često upotrebljava kao predkoncentracijski postupak prije koncentriranja uparavanjem, ili se upotrebljava kombinacija postupaka reverzne osmoze i nanofiltracije kako bi se postigla veća koncentracija finalnog proizvoda (do 40 %).

4. LITERATURA

Baker RW: *Membrane technology and applications*. 2nd Edition. Wiley, England, 2004.

Cheryan M: *Ultrafiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster-Basel, 1986.

Heldman, DR Lund DB: *Handbook of food engineering*. 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, 2007.

Dragalić I, Tratnik Lj: *Primjena i značaj mikrofiltracije u mljekarskoj industriji,* Mljekarstvo 54 (3) 225-245, 2004

Lovrić T: *Procesi u prehrambenoj industriji s osnovama prehrambenog inženjerstva*. Hinus, Zagreb, 2003.

Moslavac T: Koncentriranje model otopina alkohola, estera i aldehida RO. *Doktorski rad*. Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek, 2003.

Mulder M: *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, 1996.

Pabby AK, Rizvi SSH, Sastre AM: *Handbook of membrane separations. Chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications*. CRC Press, 2009.

Petrotos KB, Lazarides HN: Application of membrane technology to food processing. *Trends in Food Science and Technology*, 4: 277-282, 2001.

Phillip T: Purification and concentration of natural colourants by membranes. *Food Technology*, 38 (12), 107-108, 1984.

Porter MC: *Handbook of industrial membrane technology*. Noyes Publications, New Jersey, 1990.

Sun D-W: *Emerging technologies for food processing*. Elsevier Academic Press, 2005.

Wang LK, Shammas NK, Cheryan M, Zeng Y-M, Zou S-W: Treatment of food industry foods and wastes by membrane filtration in *Handbook of environmental engineering, Volume 13: Membrane and desalination technologies.* Springer Science+Bussiness Media, LLC, 2011. 237-267

Warczok J, Ferrando M, Lopez F, Guell C: Concentration of apple and pear juices by nanofiltration of low pressure. *Journal of Food Engineering,* 63: 63 – 70 , 2004.