

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS EN LA AGROINDUSTRIA LÁCTEA¹

Alejandro Chacón-Villalobos²

RESUMEN

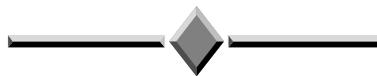
Tecnologías de membranas en la agroindustria láctea. Actualmente, las tecnologías de membranas representan una importante tendencia en el procesamiento de la leche y sus derivados. Este trabajo abordó los principales aspectos asociados con el uso de membranas en la industria láctea desde el punto de vista de los conceptos físicos fundamentales del proceso haciendo hincapié en el fenómeno del colmataje y en los tipos de membranas. Las principales metodologías de los procesos de membranas son analizadas (ósmosis inversa, ultrafiltración, microfiltración, nanofiltración). Aplicaciones industriales prácticas de las tecnologías de membranas en la concentración y fraccionamiento de los componentes de la leche fueron también discutidas. Entre ellas se estudia el aprovechamiento y tratamiento del suero lácteo; la concentración de la leche; evaluaciones microbiológicas, separación de la grasa y la lactosa; así como la eliminación de antibióticos, el tratamiento de aguas residuales, la separación de anticuerpos y concentración de inmunoglobulinas.

Palabras clave: Ultrafiltración, microfiltración, ósmosis inversa, filtración, productos lácteos, colmataje, membranas.

ABSTRACT

Membrane technologies in the dairy industry. Nowadays, membrane technologies represent a growing trend in milk processing and dairy products industry. This paper overviews the principal facts associated with membranes technology use in dairy processing from the point of view of their physical fundamentals, and emphasizing membrane types and fouling phenomena. The main processes on membrane technology are reviewed (reverse osmosis, ultra-filtration, nano-filtration, and micro-filtration). Practical agro-industrial applications of membrane technologies are also discussed. Among them, the treatment and utilization of whey, milk concentration, microbiological studies, fat and lactose separation, antibiotics elimination, waste water treatment, antibody separation and immunoglobulin concentration are worth mentioning.

Key words: Ultrafiltration, microfiltration, reverse osmosis, filtration, dairy products, fouling, membranes.



INTRODUCCIÓN

Los procesos membranarios constituyen una serie de técnicas de separación que consisten en emplear un gradiente, ya sea de presión o electrostático, para forzar el paso de componentes de una disolución a través de una membrana porosa semipermeable, para que se obtenga una separación sobre la base del tamaño, e

incluso de la carga molecular (University of Guelph 2005). Estos conceptos de separación son aplicados desde hace muchos años en la industria lechera, donde las tecnologías de membranas representan un área de gran éxito desde finales de los años sesenta (Twiford 2004). De hecho es, en el área agroalimentaria, la industria de la leche la que emplea masivamente estas tecnologías. Para finales de los años ochenta ya se

¹ Recibido: 30 de agosto, 2005. Aceptado: 3 de febrero, 2006. Inscrito en Vicerretoría de Investigación N° 737-A4-040.

² Estación Experimental Alfredo Volio Mata. Facultad de Ciencias Agroalimentarias. Universidad de Costa Rica. Correo electrónico: achaconv@cariari.ucr.ac.cr

utilizaban en esta industria alrededor de 250.000 m² de membranas (Mahaut 1992). En los últimos años se ha generado un creciente interés en la funcionalidad que muchos componentes de la leche tienen, una vez separados de su matriz original, así como por las características que este fluido presenta una vez eliminados o disminuidos estos componentes (Brans *et al.* 2004).

La presión requerida para forzar el paso a través de alguna membrana suele ser proporcional al tamaño de los poros, siendo necesario incrementar sustancialmente su magnitud a medida que el tamaño de estos decrece (Brans *et al.* 2004). Entre ambos lados de la membrana se establece un diferencial de presión denominado “presión transmembranaria” y que es utilizado como un parámetro importante asociado al rendimiento del proceso de membranas (Gesán-Guizoiu *et al.* 2000). La permeabilidad de una membrana es adecuada cuando se registra una relación lineal entre un flujo de agua de baja dureza y la presión transmembranaria que se registra en la misma (Carneiro *et al.* 2002). Este rendimiento de la membrana en términos de la cantidad de permeado obtenido, no sólo depende de esta presión transmembranaria, sino también de la velocidad del flujo de alimentación, la temperatura, la concentración del fluido y las características fisicoquímicas de la membrana (Gesán-Guizoiu *et al.* 2000).

Las membranas utilizadas para asegurar un adecuado rendimiento son de una gran diversidad tanto en formas como en materiales. En términos del material de fabricación (Vaillant *et al.* 2004), las membranas pueden estar hechas de acetato de celulosa (celulósicas), de polímeros orgánicos (polisulfonas, teflón, propileno, poliamidas, polisulfuros, polipropileno), o compuestas de sales inorgánicas (ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂). Las membranas celulósicas tienden a ser más sensibles a la temperatura (50 °C máximo), al deterioro químico (pH entre 3 y 8), y biológico; por otro lado las poliméricas si bien es cierto resisten mejor los factores anteriores (pH 2-12, temperaturas < 80 °C), no soportan muy bien la compactación y los agentes clorados, a diferencia de las inorgánicas que se muestran como las más resistentes a todos los factores anteriores (pH 0-14, temperaturas > 300 °C, presiones > 1MPa) (Mahaut 1992).

En términos de apariencia, las membranas pueden ser aplanadas o en forma de cartucho tubular de paredes permeables, varios autores concuerdan con dos configuraciones predominantes descritas a continuación (Dauffin *et al.* 2001; University of Guelph 2005). La

membrana tubular abierta es la primera de ellas y corresponde a un tubo con diámetro de entre 1,2 cm a 2,54 cm y longitudes de 3,66 m en donde a medida que la leche circula por el interior hueco, ésta se va permeando a través de las paredes del mismo que actúan como membrana. Las membranas formadas con fibras huecas representan el segundo tipo de configuración y son muy similares a las membranas tubulares abiertas, solo que en estas no existe un solo tubo sino cientos de túbulos membranosos huecos compactados en una sola fibra filtrante a modo de cartucho. Además se tiene una tercera configuración no muy empleada llamada la configuración de espiral, que trata de maximizar el área en un mínimo espacio y consiste en capas consecutivas de membranas enrolladas en espiral dentro de un tubo de soporte en acero perforado (University of Guelph 2005).

Es deseable que las membranas, indiferentemente del material de su construcción, sean capaces de resistir la presión transmembranaria y la temperatura a la que sean sometidas, así como a las características químicas de la leche, y la acción de los diferentes agentes sanitizantes y de limpieza con que sean tratadas posteriormente a su uso (Vaillant *et al.* 2004).

Aquellos componentes que traspasan la membrana bajo la acción de la presión y debido a que poseen un tamaño molecular menor al de las porosidades de la misma, reciben el nombre de “permeado”, mientras que aquellos no permeables a la misma, se denominan “retenido”. Por necesidades técnicas y económicas en ocasiones es obligatorio reducir al máximo el volumen del retenido especialmente si se desea emplear la tecnología de membranas para la concentración. El factor de reducción volumétrica (FRV) constituye un parámetro útil para medir esta disminución y está directamente relacionado con el rendimiento del proceso. Se define en términos del volumen de alimentación (V_a), del volumen de retenido (V_r) y del permeado (V_p):

$$FRV = \frac{V_a}{V_r} = 1 + \frac{V_p}{V_r} \quad \text{Ecuación 1}$$

Según sea el flujo de la disolución sometida al proceso de membrana en relación a la presión aplicada, se habla de un proceso tangencial o de uno frontal. El principio básico esquemático general de los procesos de membranas se presenta en la Figura 1.

En el caso de la industria lechera, las técnicas de filtración generalmente se circunscriben al ámbito de

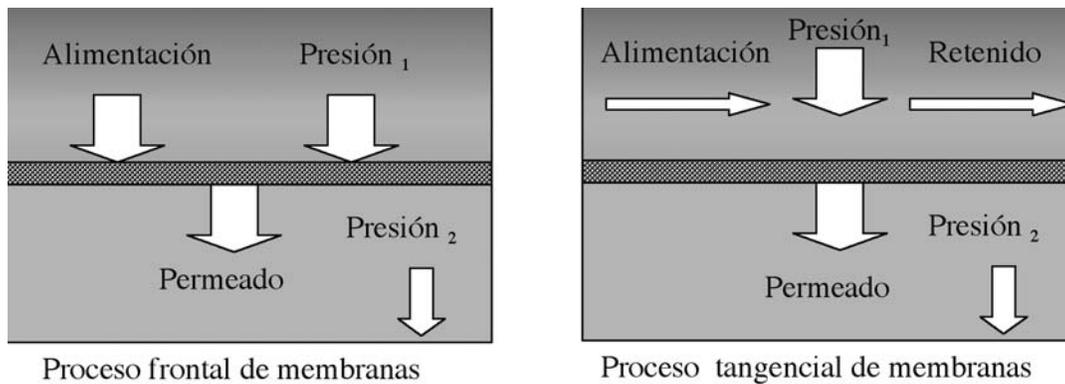


Figura 1. Principio básico de los procesos de membranas. Fuente Vaillant *et al.* 2004.

los procesos tangenciales de membranas donde el permeado se recolecta y el retenido por lo general sufre de varios ciclos de recirculación en función del producto final deseado (Bryony *et al.* 2003).

En términos generales un equipo de membranas de uso industrial podría esquematizarse de acuerdo con la Figura 2.

Las tecnologías de membranas aplicadas a la industria láctea constituyen una herramienta única para

la concentración y para el fraccionamiento de la leche en base a las diferencias en el peso y tamaño molecular relativo (Twiford 2004). La razón de esta particularidad radica en que estos procesos no involucran un cambio de fase que pueda ocasionar el deterioro o modificación de las características fisicoquímicas y organolépticas deseables de la leche o de sus constituyentes (Bennett 1997; Makardij *et al.* 1999). Entre dichas modificaciones pueden mencionarse pérdidas de compuestos volátiles con un consecuente efecto sensorial, así como oxidaciones (D'souza y Mawson 2005).

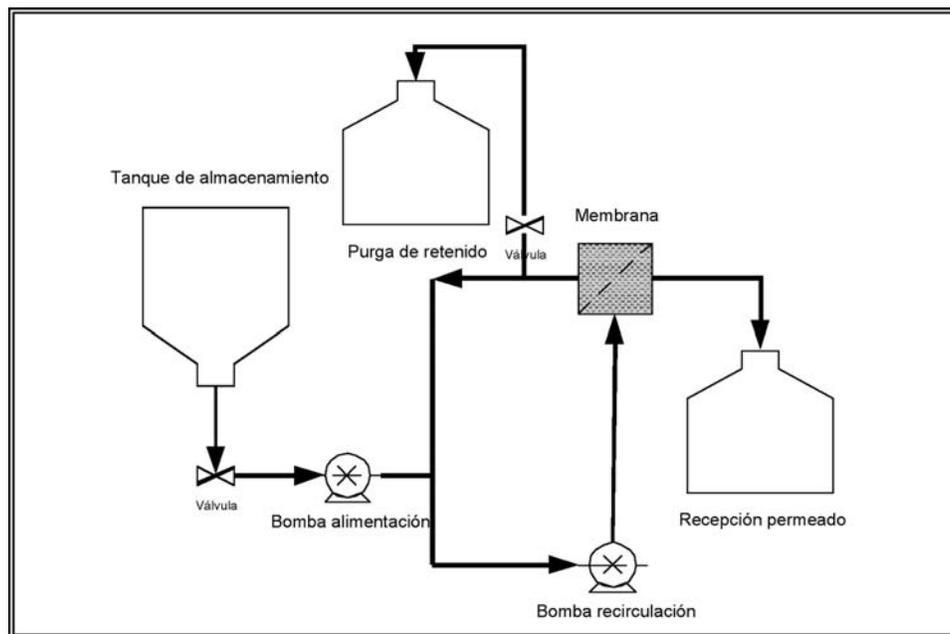


Figura 2. Principio básico del proceso industrial tangencial de membranas. Fuente: Bryony *et al.* 2003.

En ocasiones es necesario no sólo concentrar o fraccionar la leche, si no también, eliminar contaminantes que representen riesgos físicos o biológicos (Makardij *et al.* 1999). Muchos contaminantes pueden mantenerse en el retenido durante el proceso, y no pasar a formar parte del permeado, por lo cual se estaría logrando una sanitización en frío con las repercusiones organolépticas favorables antes aludidas (Avalli *et al.* 2002).

Ya sea para la concentración, la eliminación de riesgos a la inocuidad o el fraccionamiento, dichas tecnologías parecen ser una elección lógica pues muchos de los componentes y contaminantes de la leche difieren sustancialmente en tamaño, abarcando un amplio intervalo que va desde 1 nm a 20 µm (Brans *et al.* 2004). Esto permite adecuadas separaciones según se de una acertada selección del tamaño de poro a utilizar.

FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y COLMATAJE

A medida que transcurre el tiempo en un proceso de membranas, se registra una disminución progresiva del volumen del flujo de permeado debido a toda una serie de fenómenos que ocurren simultáneamente. En los primeros instantes se registra un rápido decline atribuible a un fenómeno denominado “polarización de la concentración”; éste consiste en la formación de una alta concentración de soluto en la superficie adyacente a la membrana. Esto es provocado por un balance entre el transporte convectivo de los solutos efectuado por el flujo de solvente, y por la acumulación de soluto no permeado a través de la misma membrana (D’souza y Mawson 2005).

El aumento en la viscosidad que se genera provoca la disminución en el flujo de permeado, siendo este un fenómeno muy marcado al procesar leche entera, y en general en todo fluido con un alto contenido de proteínas (Yan *et al.* 1979). La polarización de la concentración de fluidos con alto contenido de sustancias nitrogenadas, como es el caso de la leche, suele presentar solo dependencia de la presión transmembranaria y en mucho menor instancia del nivel de flujo para temperaturas constantes (Dinkov 2001).

Al avanzar en el proceso de filtración, se va formando sobre la membrana una capa de materiales

acumulados, que dificultan la eficiencia del proceso (Akoum *et al.* 2003). Los materiales acumulados en la membrana pueden experimentar cuatro fenómenos que no necesariamente ocurren de manera independiente (Brans *et al.* 2004):

- Adsorción en la membrana.
- Bloqueo superficial de los poros.
- Formación de una capa superficial a lo largo de toda la membrana.
- Penetración profunda de los poros provocando bloqueos internos no reversibles, siendo más acentuado este último problema entre mayor sea el diámetro del poro (Tong *et al.* 1988; Akoum *et al.* 2003; D’souza y Mawson 2005).

Las cuatro variantes antes descritas reciben en conjunto el nombre de colmataje, y constituyen el factor limitante, tanto técnica como económicamente, de todos los procesos de membranas aplicados en la industria de los productos lácteos (Makardij *et al.* 1999; Bryony *et al.* 2003), por lo que su estudio es importante.

El colmataje suele provocar un acentuado decline inicial del flujo de permeado (Tong *et al.* 1988), el cual paulatinamente alcanza un estado casi estable, lo cual no impide que el flujo siga bajando lentamente hasta generar en pocas horas caudales significativamente menores al inicial (Krstic *et al.* 2003). No sólo se registra la antes mencionada reducción del flujo de permeado, si no que también a causa del colmataje la membrana pierde selectividad (Brans *et al.* 2004). El colmataje de una membrana no sólo está influenciado por la hidrodinámica del proceso de filtración y de sus características de flujo, presión y operación (Makardij *et al.* 1999), sino también por la interacción de la membrana y de la misma capa colmatada con los agentes colmatantes que se sedimentan cada vez más (Marshall *et al.* 1993); así como también por la morfología y la microestructura interna de la membrana, según fuese su proceso y materiales de manufactura (James *et al.* 2003).

En los procesos aplicados a la leche el colmataje generalmente es ocasionado por la interacción, adsorción y deposición de proteínas como las caseínas y sus agregados micelares (Skudder *et al.* 1977; Tong *et al.* 1988; Malmberg y Holm 1988; James *et al.* 2003), las lactalbúminas y las lactoglobulinas (Riccomini *et al.* 1989; Tong *et al.* 1990). Tanto la absorción de proteínas como la interacción proteína-proteína pueden

estrechar u obstruir los poros de la membrana incrementando el rechazo de partículas que ya no pueden pasar a través de dichos poros; esto a su vez causa un gradiente de concentración en la superficie de la membrana que acentúa la polarización de la concentración (Bryony *et al.* 2003). Debido a que la concentración de proteína en la superficie aumenta a medida que transcurre el tiempo, en algún momento esta forma una capa colmatante muy similar en características a un gel que se densifica a medida que crece y que es ligeramente compresible (Bryony *et al.* 2003; James *et al.* 2003). Las proteínas además suelen adsorberse con mucha rapidez en una forma que es generalmente irreversible, a no ser que se apliquen tratamientos de limpieza química periódicos al terminar cada proceso y antes de iniciar el siguiente, o bien como promedio después de seis a siete horas de operación continua según el equipo (Tong *et al.* 1988).

La deposición de bacterias lácteas puede representar un importante agente colmatante, dado que los microorganismos pueden formar biopelículas, como es el caso de las bacterias esporuladas termofílicas (Malmberg y Holm 1988; Langley-Danysz 1996).

La deposición de contaminantes (Drew y Manners 1985), grasas (Malmberg y Holm 1988) y sales minerales, especialmente fosfato de calcio (D'souza y Mawson 2005), son otras de las causas comunes de la formación de sedimentos colmatantes.

Mientras las proteínas y sales minerales juegan un papel clave en el colmataje, la grasa suele ser considerada problemática cuando la leche tiene un contenido alto de la misma (Bungaard 1976), problema que suele controlarse con el descremado (Marshall y Daufin 1995) y en forma parcial con el homogenizado (Degen *et al.* 1994). La grasa aunque puede quedar atrapada en el colmatado de proteína, no promueve la formación inicial de esta capa colmatante (Skudder *et al.* 1977), aunque sí está asociada con una retención de lactosa en dicha capa (Bungaard 1976). La lactosa en sí misma no está considerada como un promotor del colmataje (D'souza y Mawson 2005).

Muchas estrategias pueden plantearse en la industria de los lácteos para reducir el efecto del colmataje. En primera instancia una adecuada selección de la membrana es lo indicado. Existen estudios que indican que en productos lácteos las membranas hechas

con polisulfonas son menos propensas a sufrir los tipos de colmatajes anteriormente descritos, además de que ofrecen adecuadas características de selectividad, estabilidad y facilidad de limpieza (Barabá *et al.* 1986), esto en contraposición con las membranas orgánicas elaboradas con acetato de celulosa (Riccomini *et al.* 1989). Algunos autores como Langley-Danysz (1996) sugieren que en la industria láctea las membranas orgánicas pueden ser preliminarmente recubiertas con polímeros no iónicos que prevengan la formación de interacciones hidrofóbicas y de puentes de hidrógeno con los agentes colmatantes, lo que en el caso especial de las proteínas inhibiría las interacciones electrostáticas que median en su adsorción.

Una segunda instancia consiste en la regulación del tipo de flujo y de su velocidad, así como de la presión aplicada. Las tecnologías tangenciales de membranas presentan una primera solución al problema del colmataje, pues al existir un flujo que circula paralelamente a la superficie, el mismo actúa las veces de un barrido tangencial que reduce la formación de colmatados; es aquí precisamente que la velocidad de flujo tiene también un impacto importante. El adecuado manejo de la presión transmembranaria suele ser importante en términos de reducir el impacto del colmataje, pues un efecto de compresión bajo una presión muy acentuada provocaría un agudo incremento en la resistencia hidráulica de la capa colmatante, y una disminución de la selectividad de la membrana (Gesanguiziu *et al.* 2000). En experiencias documentadas (Langley-Danysz 1996), el colmataje en los procesos de membranas en la industria láctea puede ser aminorado por medio de una reversión momentánea en la dirección de la presión de filtrado, aunque este procedimiento ha resultado de utilidad sólo en membranas minerales y cuando se ejecuta periódicamente.

La limpieza química periódica de las membranas es vital para remover la capa colmatante al final de los procesos (D'souza y Mawson 2005). El proceso consiste en una reacción heterogénea entre el agente químico y la capa colmatante, dirigida a remover los depósitos y devolver a la membrana todas sus características prístinas, sin que el tratamiento sea tan agresivo que pueda provocar un deterioro de la membrana misma. En la industria usualmente es necesario vigilar que estos agentes químicos de limpieza tengan una buena capacidad buferizante, que sean compatibles con la membrana y no promuevan su de-

terio, que promuevan la desinfección de superficies y que no representen un riesgo a la inocuidad (D'souza y Mawson 2005).

Existen muchos regímenes de limpieza para las membranas utilizadas en la industria láctea los cuales dependen del tipo y diseño del proceso y de la membrana utilizada (Krack 1995; Wagner 1996). Por lo general un ciclo típico de limpieza incluye la remoción del producto, la recirculación de agua para eliminar remanentes, la limpieza química propiamente, la recirculación de agua para remover los agentes químicos y una desinfección final (Tragardh 1989). La limpieza química de los colmatados de leche incluye un tratamiento con un detergente alcalino seguido de uno homólogo con un detergente ácido, e intercalando entre ambos un recirculado de agua (Daufin *et al.* 1991; Bohner y Bradley 1992; Daufin *et al.* 1992). No obstante en ciertas membranas, como las hechas con polímeros, suelen ejecutarse después del tratamiento ácido un segundo tratamiento alcalino complementado con cloro (Tragardh 1989).

Una estrategia adicional en la industria para reducir el efecto del colmataje es la inclusión de los llamados "promotores de turbulencia". Los promotores de turbulencia son una serie de elementos de mezclado que consisten en hélices continuas en forma de faja que al girar sobre la superficie de la membrana generan una turbulencia que dificulta la sedimentación de la capa de colmataje, provocando un mayor consumo energético del proceso (Krstic *et al.* 2003). Otros sistemas promueven la turbulencia por medio de un método que hace vibrar constantemente la membrana, lo que dificulta la formación de colmataje, implicando en contraposición un mayor costo económico (Akoum *et al.* 2003).

PROCESOS DE MEMBRANAS COMÚNMENTE UTILIZADOS EN LA AGROINDUSTRIA LÁCTEA

La leche constituye una matriz muy compleja que está constituida por una emulsión de glóbulos grasos en una fase acuosa, la que tiene en forma suspendida o disuelta micelas de caseína, proteínas del suero, lactosa y sales (Belitz y Grosch 1985). Su complejidad aumenta si se considera que la composición varía según la temporada del año, el clima, la raza y mantenimiento del animal (Chacón 2004).

Por todo lo anterior, y considerando el amplio espectro de tamaños, formas y distribuciones de las partículas de la leche, la misma constituye un producto altamente desafiante para su procesamiento por medio de tecnologías de membranas (Brans *et al.* 2004).

Para poder cumplir con estos desafíos, las técnicas de procesos de membranas en la industria láctea son diversas, aunque basadas en los principios elementales antes discutidos.

Los procesos de membranas más comunes y basados en la presión aplicada como fuerza motriz corresponden a la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa (Brans *et al.* 2004; Twiford 2004; University of Guelph 2005).

En la Figura 3 se detalla cada uno de estos procesos en relación con los componentes de la leche que son capaces de permear en función de los tamaños de poro relativos que poseen las membranas en ellos utilizadas.

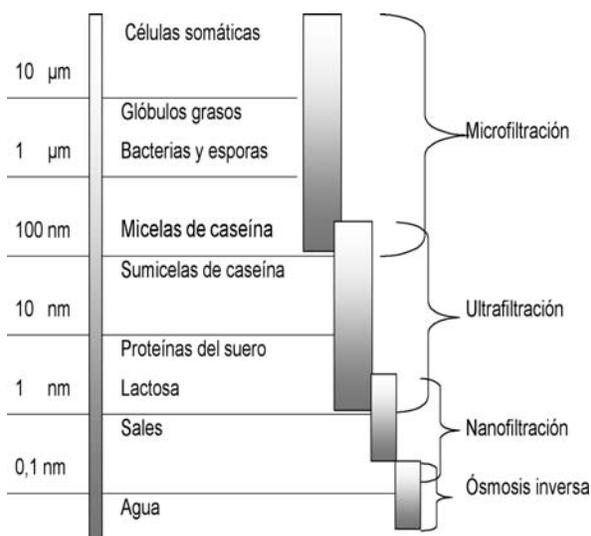


Figura 3. Selectividad de los diferentes procesos de membranas aplicables a la leche. Fuente: Brans *et al.* 2004.

Además de los procesos anteriores, un grupo adicional de tecnologías de membranas está encontrando un creciente uso en la agroindustria. Este grupo está constituido por las llamadas técnicas de electrodiálisis, las cuales a diferencia de los procesos basados en la

presión, separan las partículas de acuerdo con sus cargas eléctricas y no de acuerdo exclusivamente con su tamaño molecular, empleando para ello un campo eléctrico como fuerza motriz y membranas electrostáticamente cargadas como barrera de separación (Bazinet 2005).

Para comprender a cabalidad las aplicaciones de cada una de estas técnicas es importante detallar algunos de los aspectos fundamentales de cada una de ellas.

Para una mayor claridad, se mencionarán dichas técnicas de manera tal que se expongan primero aquellas cuyas membranas poseen un menor tamaño de poro.

Ósmosis inversa o hiperfiltración

Consiste en un proceso en el cual se da una separación únicamente del agua presente en la leche, la cual posee un peso molecular menor a 150 daltons; esto gracias a que el tamaño del poro empleado es sumamente pequeño y entre 5 a 15 Å (University of Guelph 2005). En este tipo de membranas el colmataje debido a la gelificación de proteínas lácteas que atrapan fosfato de calcio suele ser el más común (Skudder *et al.* 1977). La ósmosis inversa puede considerarse como un proceso de concentración de la leche que a diferencia del proceso tradicional no emplea calor, y que puede generar retenidos con un contenido máximo de 30% en sólidos (Twiford 2004). Este proceso de concentración resulta ser de utilidad, especialmente en el abaratamiento del transporte de la leche fluida en largas distancias como el caso de Australia y Nueva Zelanda (Clarke 1979; Zadow 1995).

Generalmente en la industria se emplean parámetros como un peso molecular de 100 daltons como punto de corte, 700 psig de presión, y temperaturas de menos de 40 °C, cuando se emplean membranas celulósicas o bien de 70-90 °C cuando se utilizan membranas poliméricas o inorgánicas (Dewani y Jayaprakasha 2004; Twiford 2004; University of Guelph 2005). El flujo de permeado y la tasa de retención son dos de los parámetros más importantes en términos económicos de este proceso (Lin y Chen 1990).

Nanofiltración

La nanofiltración se encuentra poco documentada en la bibliografía, siendo una de las operaciones de

membranas más complejas. Puede considerarse como un proceso dual, pues generalmente se aplica en conjunto con una ósmosis inversa. Suele involucrar una separación en base a tamaño molecular y otra basada en la carga eléctrica, lo que en teoría permite apartar los iones monovalentes de los polivalentes; esto para un punto de corte de las moléculas que ronda los 200 a 1.000 daltons, para tamaños de poro inferiores a 2 nm y velocidades de flujo cercanas a 10-41 kg/h*m² (Mucchetti *et al.* 2000).

Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso que se caracteriza por tener un punto de corte de alrededor de 450 a 300.000 daltons para diámetros de poro de 15 a 1.000 Å, razón por la cual su principal función en la industria láctea es incrementar los sólidos de la leche (Twiford 2004; Vaillant *et al.* 2004). En la ultrafiltración, el tamaño de los poros es mayor, permitiendo que algunos componentes además del agua y los compuestos iónicos de la leche pasen la membrana, en un proceso de separación y fraccionamiento que generalmente utiliza temperaturas de 50-60 °C y se basa en membranas de polisulfonas (Twiford 2004; University of Guelph 2005). Se encuentran menos reportes que citan el uso de membranas de acetato de celulosa, que suelen estar relacionadas con ciertos tipos recurrentes de colmataje debido a proteínas lácteas (Riccomini *et al.* 1989). Algunos autores como Barbano *et al.* (1987) han reportado que para el tipo de membranas de polisulfonas utilizadas en ultrafiltración, la adsorción específica de los componentes de la leche en la membrana es independiente de la polarización de la concentración en términos de colmataje. Para la ultrafiltración convencional se reportan presiones transmembranarias usuales de 1.500 kPa con flujos que pueden llegar a 82 kg/h*m² (Akoum *et al.* 2003).

La diafiltración es un caso particular y especializado de la ultrafiltración donde el retenido es diluido en agua y recirculado en el proceso de modo tal que se reduzca la concentración de los componentes solubles del permeado y se incremente la concentración de los componentes del retenido (University of Guelph 2005).

Algunos autores como Bungaard (1976) y Yan *et al.* (1979), han reportado que la presencia de grasa,

especialmente en alto nivel, reduce el flujo de permeado en la ultrafiltración especialmente por un fenómeno ligado a la polarización de la concentración. Esto explica que muchos de los procedimientos de ultrafiltración se ejecuten sobre leche descremada. Así mismo, las uniones proteína-mineral que experimenta la leche durante la ultrafiltración, han demostrado tener un impacto negativo sobre las características de coagulación de la leche por acción del cuajo en términos del tiempo, problema que puede solucionarse por adición de CaCl_2 antes del proceso quesero (Twentieth International Dairy Congress 1978; Schmutz y Puhan 1978).

Las vitaminas sufren un impacto importante, pues en experimentos exhibidos en el Twentieth International Dairy Congress (1978), se presentaron pérdidas que oscilaban entre un 32% y un 42% en la tiamina, riboflavina, ácido nicotínico y ácido pantoténico, así como en vitamina B₆ y biotina. Lo anterior para una membrana polimérica con un corte a un peso molecular de 12.000 daltons.

Al ser sometida la leche o el suero a la ultrafiltración, los minerales tienen un comportamiento característico; en un experimento efectuado por Arnold (1994) empleando membranas de polisulfonas y presiones de cuatro a seis bar las concentraciones en retenido de Ca, P, Fe, Cu y Zn se incrementaron significativamente entre más aumentó la temperatura debido a que se asocian con la fase coloidal, mientras que las de K y Na se incrementaron en el permeado.

Microfiltración

La microfiltración comprende una serie de técnicas muy similares a la ultrafiltración, pero aplicadas a menores presiones y fundamentadas en un tamaño mucho mayor de poro capaz de dejar permear partículas en un rango de 0,2 μm a 2 μm (University of Guelph 2005). Este tamaño de poro permite usualmente retener la mayoría de las esporas, bacterias, hongos y levaduras, por lo cual la microfiltración puede ser considerada como una técnica de pasteurización que no requiere de tratamientos térmicos (Twiford 2004; Vaillant *et al.* 2004). En este tipo de procesos en leche, las membranas de tipo cerámico han demostrado ser las que ofrecen mejores relaciones de rendimiento y durabilidad para procesos generalmente conducidos a temperaturas que van de 20 °C a 50 °C

(Ardisson-Korat y Rizvi 2004; Drgalic y Tratnik 2004). Flujos bajos de entre cuatro y 15 $\text{kg/h}\cdot\text{m}^2$ y presiones transmembranarias uniformes y generalmente menores a 10 psi son características de estos procesos en lácteos (Avalli *et al.* 2002; Baruah y Belfort 2004). La empresa Alfa-Laval demanda como criterio de calidad en los equipos de microfiltrado industriales por ellos producidos, el mantener un proceso en operación por lo menos seis horas sin que el colmataje obligue a ejecutar un ciclo de limpieza mientras se obtiene un flujo medio de permeado de 500 litros por minuto (Vincens y Tabard 1988).

En microfiltración el pH de la leche parece tener una gran importancia pues a medida que se incrementa este parámetro se da un aumento en la viscosidad relativa del fluido, probablemente atribuible a los cambios en las propiedades de solvatación y en el volumen mismo de las micelas de caseína (Solanki y Rizvi 2001). Por ello algunos autores como Brandsma y Rizvi (1999) recomiendan un ajuste constante del pH durante el proceso, no solo para lidiar con el problema de la viscosidad, sino para obtener retenidos de buena concentración y reducidos en calcio.

El tamaño de los poros, típicamente más grande en los procesos de microfiltrado, los hacen particularmente susceptibles a sufrir un rápido colmataje especialmente si se trata de buscar altos flujos de permeado (Papadatos *et al.* 2003); así como también son susceptibles a experimentar bajo estas circunstancias el problema de la "polarización de la concentración" (Krstic *et al.* 2003). Las interacciones membrana-proteína y proteína-proteína juegan un fuerte rol en el colmataje inicial conduciendo posteriormente a la formación de un gel superficial (Bryony *et al.* 2003).

Electrodialisis

La electrodialisis es un proceso de separación electroquímico donde, bajo la influencia de un campo eléctrico, los iones son capaces de moverse cuando están en disolución a través de membranas selectivas, en una forma que es directamente proporcional a la conductividad específica e inversamente proporcional al número de moléculas disueltas (Gardais 1990).

Los iones cargados pueden ser removidos de la leche por medio de membranas fabricadas con

polímeros sintéticos que contienen grupos de intercambio iónico y que sean expuestas a potenciales de 1-2 V. Tal es el caso del estiren-divinilbenceno, el que puede contener grupos sulfónicos, carboxílicos, arsénicos o fosfóricos para lograr membranas catiónicas o bien grupos de amonio cuaternario si se desea membranas aniónicas (Guerif 1993). Para ello tanto la membrana catiónica como la aniónica son ubicadas de forma alterna y en paralelo entre un cátodo y un ánodo a una distancia entre ellas de 1 mm o menos. La leche fluye entonces en la brecha existente entre las dos membranas. Cada una de ellas es permeable a solo un tipo de ión, por lo que los aniones migran en la dirección del ánodo y los cationes del cátodo (Klein *et al.* 1987).

Entre sus principales ventajas, la electrodiálisis presenta un bajo consumo energético, facilidades de espacio al contar con un diseño modular, alta eficiencia bajo condiciones controladas de colmataje y una relativa facilidad de uso (Bazinet 2005). También se presentan deficiencias como lo son una marcada polarización de la concentración y la colmatación debido a proteínas. Esto exige un adecuado control del pH por razones muy similares a lo expuesto al hablar de la microfiltración (University of Guelph 2005).

APLICACIONES DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS EN LA AGROINDUSTRIA LÁCTEA

La marcada diversidad de tecnologías de membranas disponibles permite una amplia gama de aplicaciones en los productos lácteos. No obstante, es trascendente tomar en cuenta que estos procesos tienen un costo económico implícito importante. Estudios económicos indican que la mayor parte de los procesos membranarios requieren de cantidades que rondan los 300 litros de leche diarios, lo que es equivalente a un hato de 100 cabezas de ganado bovino, para asegurar una base de sostenibilidad y rentabilidad (Slack *et al.* 1982). Asimismo, dados los costos de estos procesos es recomendable que se de un aprovechamiento de los subproductos derivados del mismo, sean éstos los permeados o los retenidos (Papadatos *et al.* 2003).

Sobre la base de un proceso rentable son muchas las aplicaciones de las tecnologías de membranas, algunas de las cuales se discuten a continuación.

Aprovechamiento y tratamiento del suero lácteo

El suero de la leche es producido en grandes cantidades a nivel mundial siendo su desecho uno de los importantes problemas de la industria (Boumba *et al.* 2001). El suero contiene más de la mitad de los sólidos presentes en la leche entera, incluyendo el 20% de las proteínas, así como un 75% de materia seca en forma de lactosa, y un 8% de materia seca correspondiente a la fracción mineral (Domagk 1981; Belitz y Grosch 1985). Es por ello que actualmente se le visualiza más como una materia prima que como un desecho, donde el mayor esfuerzo se centra en la recuperación de las proteínas y de muchas de las vitaminas que contiene, como las del complejo B (McDonough *et al.* 1974; Delaney 1976).

Los primeros indicios de recuperaciones de sueros lácteos datan de los inicios de los años ochentas, donde el proceso se efectuaba por intercambio iónico, lo cual no resultaba del todo satisfactorio dado que se generaba un cierto grado de desnaturalización. Este aspecto ha mejorado en la actualidad gracias a las tecnologías de membranas (Neville *et al.* 2001).

Los recuperados presentan una amplia gama de usos industriales como es el caso de la confitería, la fabricación de bebidas hidratantes, panadería, industria cárnica, etc. En estas industrias se aprovechan sus propiedades tales como la gelificación, la capacidad de retención de agua, la emulsificación y la capacidad espumante (Bacher y Køningsfeldt 2000). Muchos incluso le otorgan a los concentrados de proteína láctea propiedades estimulantes del sistema inmunológico (Regester *et al.* 1996).

Un primer proceso de aprovechamiento se da en la fabricación de productos desecados a partir del suero de leche, como describen Boumba *et al.* (2001). Estos productos se denominan concentrados cuando tienen entre un 30% y 80% de sólidos o aislados si superan el 80% (Brans *et al.* 2004). Generalmente lo anterior se logra por ultrafiltración del suero empleando presiones de 1 bar, velocidad de flujo de entre 5,6 y $6,5 \cdot 10^{-5}$ m/s, puntos de corte de entre 25 y 50 kdaltons, y membranas poliméricas o cerámicas (Brans *et al.* 2004), previa remoción de los finos de caseína de la leche por centrifugación y pasteurizado de la misma a 74 °C durante 15 s. Los retenidos del proceso de membranas son posteriormente sometidos a un

tratamiento de secado en un evaporador bajo vacío (840 mbar), enfriados a 36 °C y secados a 80 °C en un secador por aspersión. Los permeados sufren igualmente un tratamiento de secado al vapor, previa pre-cristalización de la lactosa en tanques de cristalizado, empleando el mismo secador por aspersión hasta alcanzar una concentración de 30% en sólidos y luego son enfriados a 30 °C. Este concentrado de permeado es secado igualmente por aspersión.

Los altos contenidos de aminoácidos (especialmente treonina y lisina), proteína y minerales, hacen de estos polvos deshidratados un sustrato apropiado para mejorar el valor nutricional de los cereales, para el tratamiento de ciertos desórdenes metabólicos (gracias a los bajos contenidos de fenilalanina y tirosina), y particularmente para el desarrollo de fórmulas para infantes y pacientes geriátricos (Lucas y Barr 1985). Está en boga su utilización en la elaboración de barras de cereal enriquecidas con proteína láctea (Neville *et al.* 2001) y en la sustitución de sólidos en los procesos de manufactura de helados (Lee y White 1991).

Los concentrados a partir del suero pueden igualmente obtenerse como resultado de una primera etapa de microfiltración seguida de la ultrafiltración antes descrita (Deshler 1999).

Durante la microfiltración, el diámetro del poro es seleccionado de modo que sea inferior a 1 μm para capturar todas las partículas residuales como grasas, proteínas desnaturalizadas y residuos microbianos; permite así el paso de componentes solubles como: proteínas del suero, lactosa y minerales (Neville *et al.* 2001). Se aplica *a posteriori* el proceso de ultrafiltración, que al tener un tamaño de poro más pequeño, permite a la lactosa y a las sales permearse, pero no así a la proteína. El colmataje es el factor limitante de estos dos procesos, especialmente por que la formación de geles de proteína es frecuente (Brans *et al.* 2004).

El suero puede ser desmineralizado utilizando técnicas de electrodiálisis tal y como describe Bazinet (2005). El suero pasteurizado y descremado es concentrado por cualquiera de las metodologías de membranas antes descritas hasta un contenido en sólidos de 20% a 30%, y posteriormente sometido a un proceso de electrodiálisis a una temperatura entre 20 °C y 38 °C (Higgins y Short 1980). La preconcentración va dirigida a generar una mayor conductividad en el suero,

con la intención de reducir las pérdidas de energía y aumentar la eficiencia, pues se da una migración a larga escala de los iones lo que provoca una baja resistencia eléctrica (Johnston *et al.* 1976). El proceso de electrodiálisis es capaz de remover un 60 a un 75% de las cenizas totales del suero, lo cual puede aumentar a un 90%-95% si se recircula el retenido y especialmente si se regula el pH a 4,6. Este valor de pH es cercano al punto isoeléctrico de las caseínas, lo que facilita que éstas no se vean involucradas en el transporte iónico y no colmaten (First International Whey Conference 1986).

La aplicación de electrodiálisis a permeados y retenidos de ultrafiltración ha sido muy estudiada, no obstante su aplicación industrial es escasa especialmente porque la desmineralización del permeado es mayor a la del retenido, debido a un incremento en las deposiciones de sales y proteínas que suele causar una polarización de la concentración (Pérez *et al.* 1994).

Es posible también producir ácidos orgánicos por medio de tecnologías de membranas combinadas con fermentaciones. Un ejemplo es la fermentación controlada del suero de leche con bacterias propiónicas seguido de electrodiálisis a 0,65 A y 40 V, de modo tal que por permeado se regule la cantidad de ácido propiónico para que no inhiba a los microorganismos, y a la vez éste se va purificando simultáneamente (Boyaval *et al.* 1987).

El ácido láctico puede igualmente obtenerse por combinación de fermentación, ultrafiltración y electrodiálisis en un bioreactor tal y como describen Boyaval *et al.* (1988). En este proceso la ultrafiltración permite la separación de metabolitos de bajo peso molecular a medida que se va dando una fermentación del suero (*Lactobacillus helveticus*, *S. thermophilus*), como es el caso del lactato de sodio que resulta de la fermentación de la lactosa y que constituye un inhibidor. A medida que el lactato de sodio es permeado por ultrafiltración, el mismo va siendo concentrado continuamente por electrodiálisis hasta niveles finales de 130 g/l. Este concentrado puede posteriormente tratarse para generar ácido láctico por acidificación química a pH menor a 3,8, seguido de una posterior purificación efectuada por nanofiltración, ósmosis inversa o incluso una nueva electrodiálisis. Del suero ya fermentado puede extraerse el ácido láctico directamente empleando electrodiálisis y obteniéndose extracciones de hasta un

90% (Rosenau *et al.* 1986). Procesos continuos como el antes descrito para generar ácido láctico tienen la desventaja del taponamiento de la membrana, así como la disminución de la cantidad de cationes presentes en el suero. Esto último puede limitar la fermentación que suele transcurrir más apropiadamente a un pH por arriba de la pka del ácido que se forma (Tenth Annual Membrane Technology Planning Conference 1993).

En los últimos años resulta atractiva la obtención de aislados de proteínas específicas del suero como la β -lactoglobulina, que posee propiedades como gelificante, emulsificante y espumante; la lactoferrina y lactoperoxidasa con propiedades antibacterianas; la α -lactalbúmina de utilidad farmacéutica y como precursora de serotonina en leches maternizadas; y la β -caseína con poder emulsificante y espumante que generalmente es obtenida por depolimerización a baja temperatura y posterior microfiltración (Mahaut 1992). Muchas de estas proteínas colaboran también en la industria como agentes de retención de agua con tasas de hasta 5 g de agua por cada gramo de proteína (Mahaut 1992).

Las técnicas de ultrafiltración, adecuadamente estandarizadas para asegurar un máximo de selectividad, son por excelencia las más empleadas. En ellas la selectividad es muy importante, pues determina la pureza final del concentrado y su rentabilidad comercial (Brans *et al.* 2004). Asimismo la electrodiálisis se está volviendo una de las prácticas usadas en la actualidad para la disociación de las diferentes fracciones de las proteínas lácteas. Estas separaciones se llevan a cabo efectuando ajustes escalonados del pH a medida que transcurre el proceso de electrodiálisis, de modo que se alcance el punto isoeléctrico de las diferentes fracciones proteicas y se dé la migración de solo aquellas eléctricamente activas a determinado pH (Bazinet 2005). En estos casos, previamente a los ajustes en el pH que conducen a la separación, la electrodiálisis provoca una desmineralización preliminar del 70%, después de la cual el suero es sometido a un tratamiento térmico de 98 °C durante 95 s, y a un proceso de concentración con la finalidad de remover la lactosa por cristalización (Slack *et al.* 1982).

En la producción de yogurt es posible efectuar una sustitución de la leche en polvo empleando concentrados líquidos de suero de leche obtenidos por

medio de tecnologías de membranas. Aunque se manifiestan algunos ligeros cambios en las propiedades finales del producto, estas sustituciones han demostrado incrementar la tasa de sobrevivencia de las bacterias lácticas propias de los cultivos iniciadores, así como se provoca a la vez un aumento en las cantidades producidas de acetaldehído y diacetilo, lo que se manifiesta en una mejora sensorial (Seminar On Aroma And Texture Of Fermented Milk 2003).

Concentración de la leche para el mejoramiento de sus características técnicas durante la manufactura de productos derivados

Por medio de los procesos de membranas es posible mejorar las características técnicas de la leche empleando procesos de concentración que eliminan agua, sales minerales y lactosa. Estos generan mejores cualidades de cuajado, mejores rendimientos al incorporarse proteínas que normalmente se pierden en el suero, y menores tasas de sinéresis³ cuando se procesa la leche (Vaillant *et al.* 2004). Como muchos de los procesos de membranas en lácteos se efectúan sobre leche descremada, suele ser necesaria la adición de crema láctea para lograr la textura adecuada (Brans *et al.* 2004).

La ósmosis inversa como técnica de concentración de las proteínas de la leche ha demostrado generar marcados problemas de sabor en los productos obtenidos, por lo cual no es muy popular (Mogensen 1976). Esto es aplicable tanto en quesos como en la elaboración de yogurt (Voutsinas *et al.* 1996). En leche que no está completamente pasteurizada, la ósmosis inversa puede ser causal de aparición de ácidos grasos libres y rancidez (Barbano *et al.* 1983).

El uso de la ultrafiltración con estos propósitos ha sido muy exitosa para leches destinadas a la manufactura de quesos frescos. Lo anterior especialmente por su bajo costo comparado con la microfiltración pues emplea membranas poliméricas y no cerámicas, siendo posible técnicamente lograr concentraciones máximas de 90% en el contenido de proteína (Rajagopalan y Cheryan 1991). Entre las ventajas de la ultrafiltración en la manufactura de quesos, está el generar materia prima que sufre menos pérdidas de proteína y

³ Desprendimiento de suero lácteo de la cuajada de leche después de formada la misma.

grasas en el suero e incluso la reducida sinéresis de varios tipos de queso (Jiménez y Goicoechea 1983). Esto es extensivo sin importar la especie del animal, como por ejemplo el caso de la leche de búfala, donde la leche ultrafiltrada muestra mejores características de cuajado, de desuerado y mejores contenidos de calcio y magnesio (Haggag *et al.* 1982).

Se ha reportado que la ultrafiltración disminuye la estabilidad de la leche de vaca al calentamiento si éste supera los 130 °C a valores de pH entre 6,5 y 7,4 (Tomita *et al.* 1984). No obstante, otros autores reportan que la ultrafiltración podría afectar el potencial electronegativo de las micelas de caseína favoreciendo la coagulación en leches sometidas a tratamientos térmicos como el UHT (Ferron-Baummy *et al.* 1991).

La ultrafiltración, aunque utilizada, no es igual de efectiva con los quesos semiduros y madurados, que suelen presentar defectos derivados de un aumento en los minerales coloidales en el retenido y de la incorporación de las proteínas del suero (Green 1985; Narimatsu *et al.* 2003). Las proteínas del suero incorporadas al queso pueden afectar significativamente los procesos proteolíticos madurativos asociados con la textura, e incluso hasta afectar la efectividad del cuajo empleado en la coagulación (Creamer *et al.* 1987; Bech 1993; Narimatsu *et al.* 2003). Procesos típicos de ultrafiltración suelen generar retenidos de alrededor de 30-34% en sólidos totales, 14,5% grasa y 13,5% de proteína total, de la cual un 82% es caseína (El Shibiny *et al.* 1998).

El microfiltrar leche descremada suele ser buena opción para producir una adecuada relación de caseína/proteína en el retenido, especialmente si se emplean membranas con poros de 0,05 μm a 0,2 μm , y para generar a la vez un permeado que tenga un valor comercial en base a su carga de proteínas del suero (Britten y Pouliot 1996).

Para minimizar el colmataje en estos procesos destinados a quesos, se emplean usualmente procesos de microfiltración tangencial en base a membranas cerámicas, con flujos de aproximadamente $2,5 \cdot 10^{-5}$ m/s, velocidades tangenciales de 6,9 m/s y presiones transmembranarias de 190 kPa (Puoliot y Puoliot 1996). La microfiltración es ideal para lograr estandarizaciones parciales de la grasa y la proteína, lo cual ayuda a lidiar con las variaciones estacionales que suelen presentar estos componentes (Thomet *et al.* 2004).

En la concentración de la caseína de la leche es más importante el control del colmataje que la selectividad misma, dado que siempre algo de la proteína del suero estará presente en la corriente del concentrado de caseína, así como algo de la caseína pasa la membrana quedando en el permeado de suero (Brans *et al.* 2004).

Las aplicaciones de la concentración de caseínas que menciona la bibliografía son muchas, especialmente en la manufactura de quesos. Entre ellas se pueden listar:

- I) La ultrafiltración y la microfiltración en la de leche concentrada para la elaboración de queso Mozzarella. No obstante se ha reportado que la microfiltración provoca un pequeño retraso en el desarrollo de las características finales del producto, quizás debido a la inhibición de la proteólisis por incorporación de proteínas del suero (Brandsma y Rizvi 2001). La microfiltración origina por lo general retenidos de buena concentración y de bajo contenido en calcio, útiles para este tipo de queso, especialmente si se maneja adecuadamente el pH (Brandsma y Rizvi 1999).
- II) La combinación de concentrados a un 37% sólidos totales mezclados con grasa butírica o bien con leche homogenizada al 40% de grasa, en la producción de queso Feta (Friis 1981; Seminar Organized by the International Dairy Federation and The University of Alexandria 1990).
- III) La combinación de concentrados obtenidos por microfiltrado y mezclados con grasa de leche anhidra en la producción de queso Domiati (Seminar Organized by the International Dairy Federation and The University of Alexandria 1990).
- IV) Concentración de la leche descremada por microfiltración y ultrafiltración en la producción de quesos frescos (Rasic 1987). En estos casos, se ha demostrado que si la leche sufre un proceso de maduración a base de cultivos iniciadores antes de la ultrafiltración, se mejora las características organolépticas de los quesos frescos gracias a que se disminuye el contenido de lactato y de calcio en la leche (Brule *et al.* 1976).
- V) Concentración de la leche descremada por ultrafiltración en la producción de quesos Dambo, Camembert y Emmental (Korycka *et al.* 1983; Floriot y Overney 1987; Qvist *et al.* 1987). No

- obstante el queso Emmental puede presentar sabores extraños si el factor de concentración de la proteína es mayor al 5% (Twentieth International Dairy Congress 1978).
- VI) La alta acidez y proteólisis excesiva en los quesos Cheddar son asociadas a bajos niveles de calcio cuando este producto se genera con leche entera, problema que se soluciona al concentrar esta leche empleando técnicas de ultrafiltración (Kindstedt y Kosikowski 1986). La ultrafiltración además permite a la leche acidificarse mucho más rápidamente al ser sometida a la acción de cultivos iniciadores y generar cuajadas más firmes y mejores rendimientos (Glover y Chapman 1973; Kealey y Kosikowski 1985). Quesos Cheddar generados con ultrafiltrados pueden llegar a tener rendimientos de 74,3% en base al retenido (Dybing *et al.* 1998).
- VII) La fabricación de yogur empleando retenidos de ultrafiltrado obtenidos con tamaños de poro cercanos a 30 kdaltons, suele generar un producto con un coágulo firme (Abrahamsen y Colmen 1980; Domagala y Kupiec 2003).
- VIII) Cuando se emplea el retenido de la ultrafiltración de una leche entera se logra obtener un queso Cottage que exhibe mejores características sensoriales que aquel obtenido por los procesos habituales (Masters y Kosikowski 1984).
- IX) Los quesos tipo "Pasta filata" pueden también obtenerse empleando procesos de ultrafiltración para rendir concentrados de alto contenido proteínico y graso sobre los cuales ejecutar después un proceso de coagulación ácida (Kristiansen *et al.* 1984).
- X) Es posible fabricar natillas (crema ácida) a partir de retenidos de un proceso de ultrafiltración que son empleados para sustituir la crema, aunque esto es solo productivo en términos de calidad y aceptación con porcentajes de sustitución menores al 5% (Lee y White 1992).
- XI) Retenidos de la ultrafiltración pueden ser empleados en la manufactura de desayunos congelados si estos se ajustan para poseer 12% de grasa y 11,5% de sólidos no grasos (Geilman y Schmidt 1992).

Un objetivo durante la concentración de la leche es no solo el generar retenidos técnicamente útiles, sino también poder aprovechar adecuadamente los permeados. Entre los principales usos de estos permeados pueden citarse:

- I) Producción de bebidas hidratantes, donde los permeados son pasteurizados, coloreados y saborizados para su consumo directo siendo una excelente fuente de minerales y proteínas a la dieta (Geilman *et al.* 1990). Es importante que en dichas bebidas se tenga en cuenta posibles problemas de intolerancia con la lactosa, que suelen ser comunes en la población latinoamericana (Barahona 2005⁴). La fermentación de estos permeados a la vez son útiles para generar bebidas alcohólicas, especialmente si se les enriquece en carbohidratos fermentables primero (Akbulut 1988).
- II) Utilización de los permeados obtenidos como sustrato de fermentación para la producción de proteína unicelular (Kappeli *et al.* 1981; Chacón 2004).

Filtración de membrana en productos lácteos con fines microbiológicos

Procesos como la microfiltración son capaces de reducir la cantidad de bacterias y de esporas sin afectar el sabor de la leche o sus propiedades reológicas generales, gracias a que no emplea ningún tratamiento térmico (Mahaut 1992). Esto a su vez genera vidas útiles generalmente en refrigeración más prolongadas (15 días) que la lograda por pasteurización tradicional (siete días) (Brans *et al.* 2004). Lo anterior es especialmente útil en la elaboración de ciertos quesos que tradicionalmente tienen como fundamento el uso de leche cruda (Zoon y Hup 1991).

Generalmente se emplean con estos propósitos membranas cerámicas de un tamaño de poro de 0,8-1,4 μm operadas a una presión transmembranaria uniforme de 50 kPa y una velocidad tangencial de 7,2 m/s (Larsen 1990). Bajo estas condiciones se alcanzan eliminaciones de microorganismos y esporas de hasta 99,9% (Saboya y Mabouis 2000). La eliminación de bacterias es útil en todos los tipos de leche (siempre y cuando se vigile el colmataje), incluso en aquellas donde la carga inicial suele ser mayor como es el caso de la leche de cabra (Avalli *et al.* 2002). En este tipo de procesos tanto la selectividad como el nivel de colmataje son sumamente importantes de controlar. El colmataje surge

⁴ BARAHONA, M. 2005. Incidencia de la intolerancia a la lactosa en los países latinoamericanos. San José de Costa Rica, Delga-Clinic.

principalmente de capas bacterianas que bloquean parcialmente los poros, o bien la tradicional problemática derivada de las proteínas mismas de la leche (Brans *et al.* 2004). No es de extrañar que el grado de eliminación bacteriana esté muy relacionado con la carga microbiana inicial, dado el grado de colmataje que esta genera (Twenty Third International Dairy Congress 1990).

Actualmente hay disponible un proceso comercial desarrollado por la compañía fabricante de equipos Alfa Laval para la eliminación de agentes microbianos denominado "Bactocatch". Durante el proceso de "Bactocatch" la leche es tratada por microfiltración empleado membranas cerámicas con un tamaño de poro nominal de 1,4 μm , áreas de membrana de 1,4 m^2 y flujos operacionales de 500 $\text{kg/h}\cdot\text{m}^2$, hasta obtener un permeado casi estéril que representa un 90% de la masa total de leche inicial (Olesen *et al.* 1989; Larsen 1990). El retenido cargado de bacterias y que representa un 10%, es tratado térmicamente por medio de un proceso UHT (4 s /130 °C), luego del cual es remezclado con el permeado. Se tiene así un proceso de pasteurización que afecta muy poco las características prístinas de la leche (incluso mejora el sabor) y que remueve hasta un 99,5% de las esporas y microorganismos de la leche (Second Cheese Symposium 1990).

Otro proceso actualmente existente es el llamado "Microsieves". Este consiste en emplear poros más estrechos con superficies internas siliconadas que generen una resistencia hidrodinámica y una presión transmembranarias bajas, y por ende una disminución en la fuerza de succión y con ello del colmataje (Brans *et al.* 2004).

El potencial de las tecnologías de membranas para separar tan eficientemente los microorganismos, permite concentrar a los mismos con el fin de efectuar determinaciones microbiológicas, como por ejemplo en las pruebas de letalidad o en los análisis de la flora bacteriana láctea (Goff *et al.* 1972). Esto es muy importante pues los análisis microbiológicos en productos lácteos son muy practicados en la industria, como es el ejemplo de Canadá, donde el 93% de todos los análisis microbiológicos que se efectuaban en los años ochenta eran exámenes de la leche y sus derivados (Peterkin y Sharpe 1980).

Separación de la grasa de la leche entera

La separación de la grasa de la leche entera es una práctica poco aplicada, pues por lo general a nivel industrial se prefiere utilizar las técnicas de centrifugado que son más económicas en términos del costo de la dotación técnica (Brans *et al.* 2004). No obstante la tecnología de membranas ofrece ciertas ventajas como un menor consumo de energía y un menor daño mecánico al glóbulo graso, lo que puede resultar en una mayor estabilidad a los procesos de deterioro como la rancidez y en una mayor aceptación sensorial (Alfa Laval 1976).

En los procesos de membranas destinados a la separación de la grasa se emplean por lo general membranas cerámicas con un tamaño de poro medio de 2 μm y temperaturas de alrededor de 50 °C para garantizar que la grasa no forme apelmazados sólidos sobre la misma (Goueddranche *et al.* 2000).

Procesos de membranas llevados a cabo con cortes en el rango de los 0,5 kdaltons han mostrado posibilidades para remover ácidos grasos de cadena corta, que suelen ser los responsables de los olores fuertes característicos de leche como la de cabra (Engel *et al.* 2002).

La mayor aceptación de los procesos membranares de separación de la grasa dependerá en el futuro de un valor comercial extra que pueda encontrarse a sus productos y de que se den mayores necesidades de procesos menos demandantes energéticamente (Brans *et al.* 2004).

Separación de la lactosa de la leche entera

La lactosa puede separarse de la leche para formar disoluciones crudas, por medio de la remoción de las proteínas en sueros acidificados empleando microfiltración o ultrafiltración acompañadas de diafiltración, e incluso electrodiálisis (Higgins y Lorimer 1982). No obstante la ultrafiltración no es lo preferido dado que durante el proceso algunos minerales valiosos como el calcio se pierden en el permeado, por lo que se recomienda en estos casos precipitar parcialmente el calcio antes de efectuar el proceso que generalmente se aplica para membranas con cortes de 10 kdaltons (Vyas y

Tong 2003). Procesos como los anteriores pueden reducir la cantidad de lactosa de la leche hasta dejar solo un 3,8% de la cantidad original y concentrar sólidos en un 8% (Domagk 1981). Terminada la separación, se aplica un proceso de desmineralización por electrodiálisis y un posterior secado por aspersión, donde el deshidratado suele ser útil en procesos de panificación (Twentieth International Dairy Congress 1978).

Otras aplicaciones

I) Generación de bases queseras y prequeso en polvo: Por medio de la combinación de ultrafiltración y evaporación en un equipo de película rascada es posible lograr la obtención de bases queseras y prequesos en polvo (por triple recirculado) con un 64% de materia seca, a partir de las cuales puede manufacturarse posteriormente diferentes productos por medio de la fermentación bacteriana (Mahaut 1992).

II) Separación de caseinatos ácidos: El proceso involucra una acidificación hidrolítica de la leche hasta alcanzar valores de pH cercanos a 4,9, y una recirculación de la misma en un sistema de electrodiálisis que separa los caseinatos ácidos a temperaturas por debajo de los 10 °C, para evitar problemas microbiológicos (Bazinet 2005). También puede implicar la reagregación de las fracciones generadas por hidrólisis por medio de la adición de fosfato de calcio y posterior empleo de técnicas de ultrafiltración (Mahaut 1992).

III) Eliminación de antibióticos en la leche: Contaminantes tales como la sulfametazina pueden ser eliminados de la leche por medio de un proceso combinado de microfiltración y diafiltración con recirculado, empleando membranas de polisulfona de fibra hueca con un corte de 10000 daltons y temperaturas de 50 °C (Higuera *et al.* 1997). Similares condiciones son útiles para la separación de β -lactámicos utilizando el mismo tipo de membranas pero con cortes de 20000 daltons y temperaturas de 54 °C (Kosikowki y Jiménez 1985).

IV) Concentración de inmunoglobulinas y separación de anticuerpos: Generalmente se logra por técnicas de ultrafiltración y microfiltración (Mahé *et al.* 1991). Involucra el empleo de presiones

transmembranarias de 2 a 4,5 psi y de ajustes adecuados en el pH para garantizar la selectividad (Baruah y Belfort 2004).

V) Concentración de salmueras para el salado de quesos: A pesar de que no es un proceso aplicado directamente a la leche, la concentración de salmueras por medio de nanofiltración y ósmosis inversa, es una importante aplicación de las técnicas de membranas dirigida a mantener una adecuada concentración de sal y a generar agua purificada (Twiford 2004).

VI) Tratamiento de aguas residuales: Muchos procesos de membranas han sido sugeridos para el tratamiento y reuso de aguas residuales de lecherías e industrias lácteas, especialmente la nanofiltración, la ultrafiltración o la ósmosis inversa, ya sea como operaciones individuales o combinadas (Balannec *et al.* 2005).

CONSIDERACIONES FINALES

Las ventajas tecnológicas y económicas de muchos de los procesos de membranas son innegables. No obstante, como en el caso de toda tecnología emergente, es necesario dedicar esfuerzos orientados no solo a un mayor desarrollo de los aspectos de optimización técnica, sino trabajar en la divulgación y difusión de estas técnicas de procesamiento. Esto es de importancia primaria para la popularización de estos procesos en regiones en vías de desarrollo como muchos de los países latinoamericanos.

En el apartado de la optimización técnica, ésta debe estar muy ligada al mejoramiento de la rentabilidad y a la disminución de costos de implementación y operación, de modo que estas tecnologías de precio hoy prohibitivo para muchos de los pequeños y medianos productores iberoamericanos, se tornen más accesibles. De este modo otras tecnologías basadas en el uso de centrifugas, evaporadores, decantadores, destiladores, marmitas y otros, pueden empezar a ser remplazadas por otras basadas en modelos más compactos, polifuncionales y de mayor rendimiento basados en membranas. Con el fin anterior ingentes esfuerzos de investigación, deben ejecutarse con la finalidad de aumentar la capacidad de procesamiento de los equipos de membranas para obtener así mayores volúmenes de producción. No muchos han sido los esfuerzos para industrializar los retenidos de los procesos membranarios. La

investigación en latinoamérica de este aspecto puede contribuir en mucho con el abaratamiento del costo de implementación y mantenimiento. De la mano con lo anterior debe trabajarse más en el desarrollo de procesos que a pesar de su simplicidad y efectividad mantengan la inocuidad.

Muchas de las líneas de investigación futuras asociadas a los procesos de membranas deberán orientarse al aumento de la selectividad de las técnicas, la cual hoy día es aún limitada. Para lo anterior se requiere del desarrollo de membranas más selectivas, y de un manejo bioquímico más complejo de la matriz láctea misma.

Un mejoramiento en el manejo del fenómeno del colmataje es otro de los aspectos desafiantes para futuros procesos. Las membranas del futuro deberán no solo ser menos propensas a sufrir debido al colmataje, si no ser capaces de resistir mejor los ciclos de lavado y desinfección, los cuales deberán ser cada vez más escasos y espaciados con el objetivo de favorecer la economía del proceso. Es necesario garantizar en el futuro corridas más largas y menos interrumpidas por ciclos de limpieza, donde la dinámica del proceso sea menos afectada por el colmataje en todas sus variantes. Los mecanismos que describen las cinéticas de reacción que experimentan los agentes de desinfección y limpieza al actuar en los sistemas de membranas colmatadas, aún están por ser explicados en una forma más amplia y modelable matemáticamente. En este sentido, el desarrollo de modelos computacionales que expliquen las dinámicas de flujos en los procesos membranarios es otro de los campos fértiles a ser explorados en futuros esfuerzos.

Algunos procesos membranarios basados en fenómenos de electrodiálisis presentan mecanismos muy complejos que no están claramente dilucidados al punto de que permitan una adecuada aplicabilidad industrial. Quizás esto hace que no sean tan difundidos ni numerosos como los demás procesos de membranas (Bazinet 2005). Los fenómenos electrolíticos no obstante presentan un gran potencial en la industria láctea, el cual debe ser explotado a través de un exhaustivo proceso de investigación y optimización futuro.

Finalmente es un reto mejorar el manejo y procesamiento subsiguiente de los permeados lácteos, especialmente debido a que las características fisicoquímicas y fermentativas de los mismos suelen variar con respecto a la leche de donde originalmente fueron

obtenidos. Más investigación en este campo no solo redituaría en mejores rendimientos de proceso, sino en un incremento en la ya de por si amplia gama de productos derivados que pueden ser obtenidos.

LITERATURA CITADA

- ABRAHAMSEN, R. K.; HOLMEN, T. B. 1980. Yoghurt from hyperfiltrated, ultrafiltrated and evaporated milk and from milk with added milk powder. *Milchwissenschaft* 35(7): 399-402.
- AKBULUT, N. 1998. Sütün ultrafiltrasyonunda elde edilen filtratın alkollü ıckı üretiminde kullanımı üzerinde bir araştırma. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 25(1): 126-136.
- AKOUM, O.; CHOTARD-GODSNIA, O.; DING, L.H.; JAFFRIN, M.Y. 2003. Ultrafiltration of low heated and UHT skim milks with shear enhanced vibrating filtration system. *Separation Science and Technology* 38(3):571-589.
- ALFA-LAVA, L. 1976. Separation of skim milk from milk or cream by Filtering (GB Patent 1451747). CABI Database Archives (en línea). Cambridge, Massachusetts. Consultado (sólo resumen) 27 sep. 2005. Disponible en <http://www.cabdirect.org/>
- ARDISSON-KORAT, A. V.; RIZVI, S. S. H. 2004. Vatless manufacturing of low-moisture part-skim Mozzarella cheese from highly concentrated skim milk microfiltration retentates. *Journal of Dairy Science* 87 (11): 3601-3613.
- ARNOLD, B. 1994. Das Verhalten von Mineralstoffen, Spurenelementen und B-Vitaminen während der Ultrafiltration von Milch und Molke in Abhängigkeit von verschiedenen Untersuchungsparametern. *Milchwissenschaft Giessen* 17(1): 100.
- AVALLI, A.; CORTELLINO, G.; GERVASONI, E.; MONTI, L.; CARMINATI, D.; M.; RAMPILLI, M. 2002. Prove sperimentali di microfiltrazione del latte di Capra: aspetti compositivi e microbiologici. *Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia* 53(2):107-120.
- BACHER, T.; KØNINGSFELDT, P. 2000. WPI by microfiltration of skim milk. *Scandinavian Dairy Information* 3:18-20.
- AGRONOMÍA MESOAMERICANA 17(2): 243-264. 2006

- BALANNEC, B.; VOURCH, M.; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, B. 2005. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Separation and Purification Technology* 42(1): 195–200.
- BARABÁ, J.; ALBRECHT, P.; SMIE, J.; VALLO, V. 1986. Sledovanie vyonovych parametrov polysulfónovych ultrafiltranych membrán pri ultrafiltrácii mlieka. *Zborník Prác Vyskumného Ústavu Mliekárského* 9(1): 237-247.
- BARBANO, D. M.; BYNUM, D. G. ; SENYK, G. F. 1983. Influence of reverse osmosis on milk lipolysis. *Journal of Dairy Science* 66(12):2447-2451.
- BARBANO, D. M.; RUDAN, M. A ; TONG, P. S. 1987. Adsorption fouling of polysulfone membranes during whole milk ultrafiltration. *Journal of Dairy Science* 70(1): 102-107.
- BARUAH, G. L.; BELFORT, G. 2004. Optimized recovery of monoclonal antibodies from transgenic goat milk by microfiltration. *Biotechnology and Bioengineering* 87(3):274-285.
- BAZINET, L. 2005. Electrodialytic Phenomena and Their Applications in the Dairy Industry: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45(1):307–326.
- BECH, A.M. 1993. Characterizing ripening in UF cheese. *International Dairy Journal* 3: 329-342.
- BELITZ, H.W.; GROSCH, W. 1985. *Química de los alimentos*. Acirbia. Zaragoza, España. 813 p.
- BENNETT, R.J. 1997. Membrane applications in the New Zealand dairy industry. *Dairy Technology* 1: 8–10.
- BOHNER, H.F.; BRADLEY, JR. R.L. 1992. Effective cleaning and sanitizing of polysulphone ultrafiltration membrane systems. *Journal of Dairy Science*, 75(1):718–724.
- BOUMBA, V.A.; VOUTSINAS, L.P.; PHILIPPOPOULOS, C.D. 2001. Composition and nutritional value of commercial dried whey products from feta cheese manufacture. *International Journal of Dairy Technology* 54(4):141-145.
- BOYAVAL, P.; CORRE, C.; TERRE, S. 1987. Continuous lactic acid fermentation with concentrated product recovery by ultrafiltration and electrodialysis. *Biotechnology Letters* 9:207–212.
- BOYAVAL, P.; TERRE, S.; CORRE, C. 1988. Production d'acide lactique `a partir de perméat de lactosérum par fermentation continue en reacteur a membrane. *Le Lait*. 68:65–84.
- BRANDSMA, R.; RIZVI, S. S. H. 1999. Depletion of whey proteins and calcium by microfiltration of acidified skim milk prior to cheese making. *Journal of Dairy Science* 82(10): 2063-2069.
- BRANDSMA, R.; RIZVI, S. S. H. 2001. Manufacture of Mozzarella cheese from highlyconcentrated skim milk microfiltration retentate depleted of whey proteins. *International Journal of Food Science and Technology* 36(1): 611- 624.
- BRANS, G.; SCHRÖEN, C.G.P.H.; VAN DER SMAN, R.G.M ; BOOM, R.M. 2004. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. *Journal of Membrane Science* 243: 263–272.
- BRITTEN, M.; POULIOT, Y. 1996. Characterization of whey protein isolate obtained from milk microfiltration permeate. *Lait* 76(3): 255-265.
- BRULE, G.; MAUBOIS, J.L.; VANDEWEGHE, J.; FAUQUANT, J.; GOUEDRANCHE, H. 1976. *Industria Lechera* 648: (17-21).
- BRYONY, J.; JAMES; YAN, JING; XIAO DONG CHEN. 2003. Membrane fouling during filtration of milk: a microstructural study. *Journal of Food Engineering* 60(1): 431–437.
- BUNGAARD, A. G. 1976. Method of making cheese from skimmed milk (British Patent 1 438 533). CABI Database Archives (en línea). Cambridge, Massachussets. Consultado (sólo resumen) 27 sep. 2005. Disponible en <http://www.cabdirect.org/>
- CARNEIRO, L.; DOS SANTOS, I.; DOS SANTOS, F.; MARTINS, V.; CORRÊA, L.M. 2002. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. *Desalination* 148 (1-3): 93-98.
- CHACON, A. 2004. Perspectivas actuales de la proteína unicelular (SCP) en la agricultura y la industria. *Agronomía Mesoamericana* 15(1): 93-106.
- CLARKE, N. H. 1979. Energy conservation in whey processing. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 14(2): 205-207.

- CREAMER, L.K.; IYER, M.; LELIEVRE, J. 1987. Effect of various levels of rennet addition on characteristics of Cheddar cheese made from ultrafiltered milk. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*. 22: 205- 214.
- D'SOUZA, N. M.; MAWSON, A. J. 2005. Membrane Cleaning in the Dairy Industry: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45(1):125-134.
- DAUFIN, G; ESCUDIER, JP; CARRERE, H; BEROT, S; FILLAUDEAU, L.; DECLOUX, M. 2001. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. *Food and Bioprocess Processing* 79 (C2): 89-102.
- DAUFIN, G.; MERIN, U.; KERHERVÉ, F. L; LABBÉ, J. P.; QUÉMERAIS, A.; BOUSSER, C. 1992. Efficiency of cleaning agents for an inorganic membrane after milk ultrafiltration. *Journal of Dairy Research* 59(1): 29-38.
- DAUFIN, G.; MERIN, U.; LABBÉ, J. P.; QUÉMERAIS, A.; KERHERVÉ, F. L. 1991. Cleaning of inorganic membranes after whey and milk ultrafiltration. *Biotechnology and Bioengineering* 38(1): 82-89.
- DEGEN, P. J; ALEX, T.; DEHN, J. W. 1994. Producing sterile milk using dynamic microfiltration (UK Patent Application GB 2 273 885 A). CABI Database Archives (en línea). Cambridge, Massachusetts. Consultado (sólo resumen) 27 sep. 2005. Disponible en <http://www.cabdirect.org/>
- DELANEY, R. A. M. 1976. Composition, properties and uses of whey protein concentrates. *Journal of the Society of Dairy Technology* 29(1): 91-101.
- DESHLER, M. 1999. Whey protein isolates: production: composition and nutritional facts. *Nutraceuticals World*. January/February: 60-62.
- DEWANI, P.; JAYAPRAKASHA, H. M. 2004. Process optimization for production of "peda" from pre-concentrated milk by reverse osmosis and vacuum evaporation. *Journal of Food Science and Technology*. 41 (4): 386-390.
- DINKOV, K. 2001. A study on concentration polarization with membrane filtration of milk. *Khranitel'novkusova Promishlenost* 50(3): 6-7.
- DOMAGALA, J.; KUPIEC, B. E. 2003. Changes in texture of yoghurt from ultrafiltered goat's milk as influenced by different membrane types. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. Food Science and Technology* 6(1): art-05.
- DOMAGK, G. F. 1981. Preparation of lactose-free milk by ultrafiltration. *Milchwissenschaft* 36(10): 603-604.
- DREW, P.G.; MANNERS, J.G.1985. Microbiological aspects of reverse osmosis concentration of milk. *Australian Journal of Dairy Technology* 40(3): 108-112.
- DRGALIC, I.; TRATNIK, L. 2004. Primjena izna_aj mikrofiltracije u mljekarskoj industriji. *Mljekarstvo* 54 (3): 225-245.
- DYBING, S. T.; SMITH, D. E.; ECKNER, K. F ; ZOTTOLA, E. A. 1998. Laboratory procedure for manufacturing Cheddar-type cheese varieties from 5 x ultrafiltration retentates. *Milchwissenschaft* 53(7): 337-380.
- EL-SHIBINY, S.; AL-KHAMY, A. F.; SHAHEIN, N. M ; EL-SHEIKH, M. M. 1998. Effect of sodium caseinate addition on yield and quality of Edam cheese made by ultrafiltration. *Egyptian Journal of Dairy Science* 26(1): 117-130.
- ENGEL, E.; LOMBARDOT, J. B.; GAREM, A.; LECONTE, N.; SEPTIER, C.; QUÉRÉ, J. L. L.E.; SALLES, C. 2002. Fractionation of the water-soluble extract of a cheese made from goats' milk by filtration methods: behaviour of fat and volatile compounds. *International Dairy Journal* 12(7): 609-619.
- FERRON-BAUMY, C.; MAUBOIS, J.L.; GARRIC, G.; QUIBLIER, J. P. 1991. Rennet coagulation of milk and ultrafiltration retentates. Effects of various heat treatments. *Lait* 71(4): 423-434.
- FIRST INTERNATIONAL WHEY CONFERENCE. (1986 Chicago) 1986 (Report) Eds American Dairy Processing Institute; International Dairy Federation. Chicago, EE.UU. 343 p.
- FLORIOT, J. L.; OVERNEY, V. 1987. On farm ultrafiltration of milk. Economic results of a French experiment. *Journal of Dairy Science* 70(1): 103-105.
- FRIIS, T. L. 1981. Ultrafiltration in cheese manufacture. *Nordisk Mejeriindustri* 8(1): 5-7.
- GARDAIS, D. 1990. Les procédés électriques de traitement des rejets industriels. *Environnement et Electricité*. 1: 200-310.
- GEILMAN, W. G.; SCHMIDT, D. E. 1992. Physical characteristics of frozen desserts made from

- ultrafiltered milk and various carbohydrates. *Journal of Dairy Science* 75(10): 2670-2675.
- GEILMAN, W. G.; SCHMIDT, D.; HERFURTH-KENNEDY, C.; PATH, J. 1990. Potential of milk permeate as an electrolyte beverage. *Journal of Dairy Science* 73 (1): 94.
- GÉSAN-GUIZIOU, G.; DAUFIN, G.; BOYAVAL, E. 2000. Critical stability conditions in skimmed milk crossflow microfiltration: impact on operating modes. *Lait* 80(1): 129-140.
- GLOVER, F. A.; CHAPMAN, H.R. 1973. Milk concentration by ultrafiltration for Cheddar cheese manufacture. *Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift* 39(3): 64-65.
- GOFF, J. H.; CLAYDON, T. J.; IANDOLO, J. J. 1972. Revival and subsequent isolation of heat-injured bacteria by a membrane filter technique. *Applied Microbiology* 23(5): 857-862.
- GOUEDRANCHE, H.; FAUQUANT, J.; MAUBOIS, J.L. 2000. Fractionation of globular milk fat by membrane microfiltration, *Lait* 80(1): 93-100.
- GREEN, M.L. 1985. Effect of milk pretreatment and making conditions on the properties of Cheddar cheese from milk concentrated by ultrafiltration. *Journal of Dairy Research*. 52(1): 555-564.
- GUERIF, G. 1993. Electrodialysis applied to tartaric stabilisation of wines. *Revue des Oenologues et des Techniques Viticoles et Œnologiques* 69:39-42.
- HAGGAG, H.; EL-SHABRAWY, S. A.; HOFI, A. A.; RENNERT, E. 1982. Studies on ultrafiltration of buffalo milk. III. Curd tension and syneresis. *Annals of Agricultural Science* 27(1-2):155-160.
- HIGGINS, J.J.; LORIMER, P. R. 1982. Flavour characteristics of crude lactose. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 17(2):91-101.
- HIGGINS, J.J.; SHORT, J.L. 1980. Demineralization by electrodialysis of permeates derived from ultrafiltration of wheys and skim milk. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 15(1):277-288.
- HIGUERA, I.; ESQUEDA VALLE, M.; NIEBLAS, J. 1997. Removal of sulfamethazine from artificially contaminated milk by ultrafiltration. *Journal of Food Processing and Preservation* 21(1): 83-90.
- JAMES, B.; JING YAN; CHEN XIAODONG. 2003. Membrane fouling during filtration of milk a microstructural study. *Journal of Food Engineering* 60(4):431-437.
- JIMÉNEZ, S.; GOICOECHEA, A. 1983. Aplicaciones del proceso de ultrafiltración de leche a la fabricación de queso. *Alimentación Equipos y Tecnología* 2(4):77-82.
- JOHNSTON, K.T.; HILL, C.G.; AMUNDSON, C.H. 1976. Electrodialysis of raw whey and whey fractionated by reverse osmosis and ultrafiltration. *Journal of Food Science* 41(1):770-777.
- KAPPELI, O.; HALTER, N.; PUHAN, Z. 1981. Upgrading of milk ultrafiltration permeate by yeast fermentation. *Advances in biotechnology* 2(1): 351-356.
- KEALEY, K. S.; KOSIKOWSKI, F. V. 1985. Cheddar cheese from ultrafiltered whole milk retentates in industrial cheese making. *Journal of Dairy Science* 68(12): 3148-3154.
- KINDSTEDT, P. S.; KOSIKOWSKI, F. V. 1986. Chemical and biochemical advantages of ultrafiltration retentates in the manufacture of low sodium chloride Cheddar cheese. *Journal of Dairy Science* 69 (1): 78-85.
- KLEIN, E.; WARD, R.A.; LACEY, R.E. 1987. Membrane processes: Dialysis and electrodialysis. *In: ROUSSEAU, R.W. Handbook of Separation Process Technology*. John Wiley; Sons/Wiley-Interscience. New York: 981p.
- KORYCKA-DAHL, M.; VASSAL, L.; RIBADEAU-DUMAS, B.; MOCQUOT, G. 1983. Studies on lipid oxidation during ripening of Camembert cheese and its impact on cheese flavor. *Sciences des Aliments* 3(1): 79-90.
- KOSIKOWSKI, F. V.; JIMENEZ, R. 1985. Removal of penicillin G from contaminated milk by ultrafiltration. *Journal of Dairy Science* 66(12): 3224-3233.
- KRACK, R. 1995. Chemical agents and costs in cleaning and disinfection of membrane equipment. *In: INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membrane Processes*. IDF. 184 p.
- KRISTIANSEN, B.; CHRISTIANSEN, T.; JENSEN, P. F.; PEDERSEN, B.; KJAER, J. B.; KRISTENSEN, K.; JENSEN, S. O.; LINDSTROEM, P.; KJAER, B. 1984. Process for making pasta filata type cheese

- (United States Patent US 4 460 609). CABI Database Archives (en línea). Cambridge, Massachussets. Consultado (sólo resumen) 27 sep. 2005. Disponible en <http://www.cabdirect.org/>
- KRSTIC, D.; TEKIC, M.; CARIC, M.; MILANOVIC, S. 2003. Kenics static mixer as turbulence promoter in cross-flow microfiltration of skim milk. *Separation Science and Technology*, 38(7):1549–1560.
- LANGLEY-DANYSZ, P. 1996. Fouling, an irritating problem. *Revue Laitière Française* 557: 24, 26.
- LARSEN, P. H. 1990. Microfiltration and Bactocatch as mean to reduce bacteria content in milk and whey. EUR Report 13142: 303-314.
- LEE, F. Y.; WHITE, C. H. 1992. Effect of ultrafiltered milk retentates on physicochemical and sensory properties of stabilized low fat sour cream. *Journal of Dairy Science* 75 (1): 306-310.
- LEE, F. Y.; WHITE, C. H. 1991. Effect of ultrafiltration retentates and whey protein concentrates on ice cream quality during storage. *Journal of Dairy Science* 74(4): 1170-1180.
- LIN, C. W.; CHEN, M. J. 1990. Effect of concentrating milk by reverse osmosis. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Society* 28 (1): 39-48.
- LUCAS, A.; BARR, R. I. 1985. Infant foods (UK Patent Application GB 2142518 A). CABI Database Archives (en línea). Cambridge, Massachussets. Consultado (sólo resumen) 27 sep. 2005. Disponible en <http://www.cabdirect.org/>
- MAHAUT, M. 1992. Aplicaciones de la ósmosis inversa, ultrafiltración y microfiltración en la industria láctea. *Revista Argentina de Lactología* 6(6): 19-44.
- MAHÉ, S.; AUBRY, S.; BARROIS-LAROUZÉ, V.; PIERRE, A.; TOMÉ, D. 1991. Concentration of human milk immunoglobulins by ultrafiltration. *Lait* 71(3): 321-326.
- MAKARDIJ, A.; CHEN, X. D.; FARID, M. M. 1999. Microfiltration and ultrafiltration of milk: some aspects of fouling and cleaning. *Food and Bioproducts Processing* 77(C2): 107-113.
- MALMBERG, R.; HOLM, S. 1988. Low bacteria skim milk by microfiltration. *Food Technology International, Europe* 1(1): 75-77.
- MARSHALL, A.D.; DAUFIN, G. 1995. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairy fluids. *In: INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membrane Processes*. IDF.184 p.
- MARSHALL, A.D.; MUNRO, P.A.; TRÄGARDH, G. 1993. The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review. *Desalination* 91(1):65–108.
- MASTERS, A. R.; KOSIKOWSKI, F. V. 1984. Creaming of cottage cheese utilizing ultrafiltered retentate cream dressings. *Journal of Dairy Science* 64 (1): 80-90.
- MCDONOUGH F. E.; HARGROVE R. E.; MATTINGLY, W. A.; POSATI L. P.; ALFORD, J. A. 1974. Composition and properties of whey protein concentrates from ultrafiltration. *Journal of Dairy Science* 57(1):1438–1443.
- MOGENSEN, G. 1976. Protein standardization of market milk by membrane filtration. *Beretning fra Statens Forsøgsmejeri* 1: 220: 26.
- MUCCHETTI, G.; ZARDI, G.; ORLANDINI, F.; GOSTOLI, C. 2000. The pre-concentration of milk by nanofiltration in the production of Quarg-type fresh cheeses. *Lait* 80(1): 43-50.
- NARIMATSU, A.; DORNELLAS, J. R. F; SPADOTI, L. M.; PIZAIÁ, P. D.; ROIG, S. M. 2003. Avaliação da proteólise e do derretimento do queijo prato obtido por ultrafiltração. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 23: 177-182.
- NEVILLE, J. R.; ARMSTRONG, K.J.; PRICE, J. 2001. Ultra Whey 99: a whey protein isolate case study. *International Journal of Dairy Technology*. 54(4): 127-129.
- OLESEN, N.; BRAUN, H.; ANDERSSON, N. 1989. Microfiltration. Significance of some operational parameters. *Forsøgsrapport Statens Mejeriforsøg* 40(1): 20-30.
- PAPADATOS, A.; NEOCLEOUS, M.; BERGER, A. M.; BARBANO, D. M. 2003. Economic Feasibility Evaluation of Microfiltration of Milk Prior to Cheesemaking. *Journal of Dairy Science* 86:1564–1577.
- PÉREZ, A.; ANDRÉS, L.J.; ALVAREZ, R.; COCA, J.; HILL, C.G. 1994. Electrodialysis of whey permeates

- and retentates obtained by ultrafiltration. *Journal of Food Process Engineering* 17(1):177-190.
- PETERKIN P.; SHARPE, A. 1980. Membrane filtration of dairy products for microbiological analysis. *Applied and Environmental Microbiology* 39(6): 1138-1143.
- POULIOT, Y.; POULIOT, M. 1996. On the conventional cross-flow microfiltration of skim milk for the production of native phosphocaseinate. *International Dairy Journal* 6(1): 105-110.
- QVIST, K. B.; THOMSEN, D.; FORSINGDAL, K.; HYL-DIG, G. 1987. Manufacture of Danbo, Havarti and Danablu cheese from concentrated milk by ultrafiltration. *Scandinavian Dairy Industry* 3(1): 156, 158, 161.
- RAJAGOPALAN, N.; CHERYAN, M. 1991. Total protein isolate from milk by ultrafiltration: factors affecting product composition. *Journal of Dairy Science* 74(8): 2435-2439.
- RASIC, J. L. 1987. Yogurt and yogurt cheese manufacture. *Cultured Dairy Products Journal* 22(4):6-8.
- REGESTER, G. O.; MCINTOSH, G. H. G. O.; LEE, V W K.; SMITHERS G. W. 1996. Whey proteins as nutritional and functional food ingredients. *Food Australia* 48(1): 123-127.
- RICCOMINI, M. A.; OH, S. S.; RICHARDSON, T.; TONG, P. S. 1989. Use of radiolabelled milk proteins to study membrane fouling during ultrafiltration of skim milk. *Journal of Dairy Science* 72(1):175.
- ROSENAU, J.R.; COLON, G.; WANG, T.C. 1986. Lactic acid production from whey via electrodialysis. *In: MAGUER, M.; JELEN, P. Food Engineering and Process Applications*. New York. Elsevier Applied Science Publishers. 251 p.
- SABOYA, L.V.; MAUBOIS, J.L. 2000. Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. *Lait* 80(6): 541-553.
- SECOND CHEESE SYMPOSIUM. (1990 Moorepark) 1990 (Report) Eds National Dairy Products Research Centre. Moorepark, Irlanda. 500 p.
- SEMINAR ON AROMA AND TEXTURE OF FERMENTED MILK. (2003 Copenhagen) 2003 (Proceedings) Eds International Dairy Federation. Copenhagen, Dinamarca. 500 p.
- SEMINAR ORGANIZED BY THE INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION AND THE UNIVERSITY OF ALEXANDRIA (1988 Alejandría Egipto) 1990 (Proceedings) Eds International Dairy Federation; University of Alexandria. Alejandría, Egipto. 247 p.
- SCHMUTZ, M.; PUHAN, Z. 1978. Rennet coagulation of ultrafiltered milk. *Schweizerische Milchwirtschaftliche Forschung* 7(4): 69-72.
- SKUDDER, P. J.; GLOVER, F. A.; GREEN, M. L. 1977. An examination of the factors affecting the reverse osmosis of milk with special reference to deposit formation. *Journal of Dairy Research* 44(2): 293-307.
- SLACK, A. W.; AMUNDSON, C. H.; HILL, C. G. 1982. On-farm ultrafiltration of milk: Economic analysis. *Process Biochemistry* 17(5): 23-25, 30.
- SOLANKI, G.; RIZVI, S. S. H. 2001. Physico-chemical properties of skim milk retentates from microfiltration. *Journal of Dairy Science* 84(11): 2381-2391.
- TENTH ANNUAL MEMBRANE TECHNOLOGY PLANNING CONFERENCE. (1988 Boston) 1993 (Proceedings) Eds Business Communications Company, Inc. Boston, EE.UU. 165 p.
- THOMET, A.; BACHMANN, H. P.; SCHAFFROTH, K. 2004. Standardisation du lait de fromagerie par microfiltration. *Revue Suisse d'Agriculture* 36(4): 167-172.
- TOMITA, M.; FUKUWATARI, Y.; TAMURA, Y.; MIZOTA, T.; TAKASE, M.; ARAKI, K.; OKONOGLI, S.; ARAI, K. 1984. Chemical and physical characteristics of fractions of cows' milk after ultrafiltration. *Japanese Journal of Zootechnical Science* 55(7): 490-498.
- TONG, P. S.; BARBANO, D. M.; RUDAN, M. A. 1988. Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration. *Journal of Dairy Science* 71(3):604-612.
- TONG, P. S.; PETERSON, A.; RICHARDSON, T.; SULLIVAN, J. 1990. Membrane fouling associated with milk protein adsorption on ultrafiltration membranes. *Journal of Dairy Science* 73(1):86.
- TRÄGARDH, G. 1989. Membrane cleaning. *Desalination* 71(1):325-335.