UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

"CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO USO DA ULTRAFILTRAÇÃO DE LEITE NA FABRICAÇÃO DE QUEIJO MINAS FRESCAL"

Parecer
Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Ariene Gimenes Fernandes Van Dender e aprovada pela Comissão Julgadora em 14.06.95

Salvador Massaguer-Roig

ARIENE GIMENES FERNANDES VAN DENDER
Engenheira de Alimentos, M.S.

PROF. DR. SALVADOR MASSAGUER-ROIG
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do Título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Campinas - SP
1995

UNICAMP

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Salvador Massaguer-Roig (Orientador)

Prof. Dr. Aloísio José Antunes (Membro)

Prof. Dr. Elizeu Antonio Rossi (Membro)

Prof. Dr. Luiz Francisco Prata (Membro)

Prof. Dr. Rapuffo Monte Alegre (Membro)

Prof. Dr. Morris William Montgomery (Membro)

Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti (Membro)

Campinas, / de junho de 1995.

Aos meus pais,
Ary (em memória) e Irene,
e aos meus filhos,
Paulo Henrique e Matheus

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Salvador Massaguer Roig por sua orientação.

- À Dra. Sonia Dedeca da Silva de Campos por sua colaboração na avaliação da textura dos queijos e por suas sugestões.

- À Dilza Maria Bassi Mantovani por sua colaboração nas determinações de cálcio envolvidas neste trabalho.

- À Eliana Paula Ribeiro e à Elaíse Maria de Melo pela colaboração na execução dos processamentos realizados neste trabalho e pela amizade.

- À Izildinha Moreno por sua colaboração nas análises microbiológicas, por suas sugestões e por sua amizade.

- À Vera Maria Barbosa Luporini e Cristina Helena R. Comodo Gonçalves pela revisão de vernáculo.

- À Luzia de Fátima da Silva, pela revisão de Referências Bibliográficas.

- À Vera Lúcia Signoreli Baldini por seu auxílio e amizade inestimáveis.

- Ao José Rubens Martins e ao Aparecido da Silva Soares pelo auxílio nos processamentos realizados neste trabalho e pela amizade.

- Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo auxílio à pesquisa - projeto "Aplicação de ultrafiltração para a manufatura de queijos e produtos fermentados", Processo nº 408.446/85-EA.

- Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos - Ital pelo fornecimento de cópias deste trabalho.

- A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL i

ÍNDICE DE TABELAS iv

ÍNDICE DE FIGURAS x

ÍNDICE DE FLUXOGRAMAS xv

RESUMO xvi

SUMMARY xviii

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1. ULTRAFILTRAÇÃO 3
2.1.1. Introdução 3
2.1.2. Ultrafiltração de leite 6
2.1.3. Usos de ultrafiltração - processos tecnológicos 11

2.2. FABRICAÇÃO DE QUEIJOS POR ULTRAFILTRAÇÃO 15
2.2.1. Introdução 15
2.2.2. Caracteristicas do retentado de ultrafiltração importantes na fabricação de queijos 20
2.2.2.1. Viscosidade do retentado 21
2.2.2.2. Atividade do fermento 22
2.2.2.3. Relação proteínas-minerais 23
2.2.2.4. Gordura 26
2.2.2.5. Proteína 26
2.2.2.6. Lactose 27
2.2.3. Aplicação de ultrafiltração na fabricação de diversos tipos de queijos 28
2.2.3.1. Queijo Cottage (e correlatos) 28
2.2.3.2. Queijo Feta (e correlatos) 29
2.2.3.3. Queijo Domiati 30
2.2.3.4. Queijo Mozarela 30
2.2.3.5. Queijos do tipo Azul 32
2.2.3.6. Queijos de massa prensada 32
2.2.3.7. Ricota, Queijo Creme, Minas Frescal, Queijo fresco Venezuelano e Queijo Mascarpone 33
2.2.3.8. Queijo Cheddar 35
2.2.3.9. Queijos fundidos 36

2.2.3.10. Queijo Camembert 37
2.2.3.11. Queijos de leite de cabra 39
2.2.3.12. Queijo Quark (e correlatos) 39

2.3. QUEIJO MINAS FRESCAL 43
2.3.1. Introdução 43
2.3.2. Processos de fabricação 44
2.3.3. Principais alterações do queijo Minas Frescal durante a estocagem refrigerada 48
2.3.3.1. Acidificação 48
2.3.3.2. Proteólise 50

3. MATERIAL E MÉTODOS 54

3.1. MATERIAL 54
3.1.1. Equipamentos, aparelhos e utensílios 54
3.1.2. Outros materiais 54

3.2. MÉTODOS 55
3.2.1. Trabalhos práticos 55
3.2.1.1. Controle do fator de concentração do retentado durante a ultrafiltração 57
3.2.1.2. Curvas de permeação 58
3.2.1.3. Cálculos do fator de concentração e do coeficiente de retenção dos componentes (i) do leite e da percentagem de recuperação de lactose 58
3.2.1.4. Limpeza e sanitização da unidade de ultrafiltração 59
3.2.1.5. Experimentos preliminares 59
3.2.1.5.1. Descrição detalhada dos experimentos preliminares 61
3.2.1.6. Experimentos finais 65
3.2.1.6.1. Descrição detalhada dos experimentos finais 66
3.2.2. Determinações analíticas 70
3.2.3. Análises microbiológicas 72
3.2.4. Identificação das amostras 72
3.2.5. Quantidade de permeado retirado durante a ultrafiltração 72
3.2.6. Principais abreviações utilizadas no texto 73

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 76

4.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES 76
4.1.1. Ultrafiltração de leite integral 76

4.1.1.1. Fluxo do permeado 76
4.1.1.2. Efeito da ultrafiltração nos diversos componentes do leite no decorrer do processo de concentração 82
4.1.1.2.1. Processamentos Ap, Bp, Cp, Dp e Gp 82
4.1.1.2.2. Processamentos Dp_1 e Dp_2 92
4.1.1.3. Controle do fator de concentração 98
4.1.1.4. Efeito da diafiltração na percentagem de recuperação de lactose 99
4.1.2. Fabricação de queijo Minas Frescal 103
4.1.2.1. Método MMV 103
4.1.2.1.1. Pré-acidificação do retentado final (pré-queijo) 103
4.1.2.1.2. Influência das condições utilizadas nas etapas de coagulação e endurecimento do método MMV, na sinérese da coalhada e nas caracterísicas do produto final 104
4.1.2.2. Método padrão 110
4.1.2.3. Comparação dos métodos MMV e padrão 112
4.1.2.3.1. Rendimento 112
4.1.2.3.2. Estocagem refrigerada dos queijos 114

4.2. EXPERIMENTOS FINAIS 115
4.2.1. Ultrafiltração do leite integral 115
4.2.1.1. Fluxo do permeado 115
4.2.1.2. Efeito da ultrafiltração nos diversos componentes do leite no decorrer do processo 122
4.2.1.3. Controle do fator de concentração 134
4.2.2. Fabricação de queijos Minas Frescal pelos métodos MMV e tradicional 135
4.2.2.1. Rendimento dos processos de fabricação dos queijos 141
4.2.2.2. Alterações dos queijos de ultrafiltração e tradicional durante a estocagem refrigerada 143
4.2.3. Monitoramento dos processos por meio de análises microbiológicas 149

5. CONCLUSÕES 150

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 152

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1.1. Características de retenção e permeação dos principais componentes do leite em membranas de ultrafiltração (adaptado de BEATON, 1979) 8

TABELA 2.2.1. Composição de retentados de ultrafiltração e de queijo Quark desnatado (ACCOLAS & AUBIN citados por PUHAN & GALLMANN, 1980) 40

TABELA 2.2.2. Composição de queijos do tipo frescal (BRULÉ et al, 1975) 41

TABELA 2.3.1. Composição média de queijos Minas Frescal experimentais (Qe1; Qe2) obtidos por VIEIRA *et al.* (1983, 1984) e de um produto brasileiro comercial (Qc1), todos fabricados pelo método MMV, e dos queijos tradicionais (Qe3 com ácido; Qe4 com fermento) obtidos por WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1978) e Qc2 (amostra comercial) 47

TABELA 2.3.2. Composição de frações nitrogenadas solúveis usadas como índice da maturação de queijos (LAW, 1987) 52

TABELA 3.1. Características dos processos preliminares de ultrafiltração de leite, para a fabricação de queijo Minas Frescal 61

TABELA 3.2. Características dos processamentos finais de ultrafiltração de leite, para a fabricação de queijo Minas Frescal 66

TABELA 3.3. Códigos utilizados para identificar as amostras nos experimentos preliminares 73

TABELA 3.4. Códigos utilizados para identificar as amostras nos experimentos finais 74

TABELA 3.5. Permeado retirado (percentagem do leite original) nos processamentos de ultrafiltração, referentes aos fatores de concentração ponderais 2, 3, 3 após diafiltração e final 74

TABELA 3.6. Resumo das abreviações utilizadas no texto para algumas determinações analíticas 75

TABELA 4.1.1. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (La Ap) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,87) obtidos no processamento Ap 82

TABELA 4.1.2. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdBp) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,0) obtidos no processamento Bp 83

TABELA 4.1.3. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdCp) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,0) obtidos no processamento Cp 83

TABELA 4.1.4. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (Ld Dp) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,0) obtidos no processamento Dp 84

TABELA 4.1.5 Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdGp) e dos retentados e permeados (fc = 2 e 4,0) obtidos no processamento Gp 84

TABELA 4.1.6. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Ap 88

TABELA 4.1.7. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Bp 88

TABELA 4.1.8. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Cp 88

TABELA 4.1.9. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Dp 88

TABELA 4.1.10. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Gp 89

TABELA 4.1.11. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (Ld Dp1) e dos retentados e permeados (fc = 1,33; 1,5; 1,5ad e 3,18) obtidos no processamento Dp1 92

TABELA 4.1.12. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (Ld Dp2) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 3,5) obtidos no processamento Dp2 93

TABELA 4.1.13. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Dp1 96

TABELA 4.1.14. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Dp2 96

TABELA 4.1.15. Fator de concentração por peso de permeado retirado (fator de concentração ponderal) e razão de proporção entre o fator ponderal e os fatores de concentração calculados para proteína e gordura, na ultrafiltração de leite integral nos processamentos preliminares 99

TABELA 4.1.16. Percentagem de recuperação de lactose (kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nas diversas etapas da ultrafiltração (R_2, R_3, R_{3ad} e R_{final}; Dp1. $R_{1,33}$; $R_{1,5}$; $R_{1,5ad}$ e R_f), nos processamentos preliminares 101

TABELA 4.1.17. Resultados médios das determinações físico-químicas do queijo com 1 dia de fabricação (1,6% NaCl) obtido pelo método MMV (coagulação e endurecimento: 22-25°C), no processamento Ap 105

TABELA 4.1.18. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1 dia de fabricação (Qa=1,6% NaCl; Qb=1,3% NaCl), obtidos pelo método MMV (coagulação e endurecimento: Ta=22-25°C; Tr= 6°C ± 2°C), no processamento Bp 105

TABELA 4.1.19. Resultados médios das determinações físico-químicas do queijo com um dia de fabricação (1,6% NaCl) obtido pelo método MMV (coagulação e endurecimento: Ta = 22-25° C),no processamento Cp 105

TABELA 4.1.20. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação (Qa=1,6% NaCl; Qb=1,1% NaCl) obtidos pelo método MMV (coagulação e endurecimento: Ta=22-25°C; Tr= 6°C ± 2°C), no processamento Dp 106

TABELA 4.1.21. Resultados médios das determinações físico-químicas do soro (S_{uf}) proveniente dos queijos obtidos pelo método MMV, coagulados e endurecidos à temperatura ambiente nos processamentos preliminares 107

TABELA 4.1.22. Resultados médios das determinações físico-químicas do queijo com um dia e 7 dias de fabricação (1,6% NaCl) obtido pelo método MMV (coagulação: Ta = 22-25°C e endurecimento: Tr = 6°C ± 2°C), no processamento Gp 108

TABELA 4.1.23. Características físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação (Q_a = 1,6% NaCl; Q_b = 1,1% NaCl) obtidos pelo método MMV, nos processamentos Dp_1 e Dp_2 108

TABELA 4.1.24. Resultados médios das determinações físico-químicas dos leites (LaBp e LaDp) e dos soros no ponto (SpBp e SpDp) da fabricação tradicional de queijo Minas Frescal, nos processamentos Bp e Dp 111

TABELA 4.1.25. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação, obtido pelo método tradicional (Qtr; dessoragem: Tr = 6°C ± 2°C), nos processamentos Bp e Dp 112

TABELA 4.1.26. Índices de extensão da proteólise (IEP) dos queijos com 1 dia de fabricação obtidos pelo método MMV e pelo método tradicional, nos processamentos preliminares Bp e Dp 114

TABELA 4.2.1. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LaAf) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Af 122

TABELA 4.2.2. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdDf) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Df 123

TABELA 4.2.3. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdEf) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Ef 123

TABELA 4.2.4. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração ($LdFf_1$) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 3,83) obtidos no processamento Ff_1 124

TABELA 4.2.5. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração ($LdFf_2$) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Ff_2 124

TABELA 4.2.6. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração ($LdFf_3$) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Ff_3 124

TABELA 4.2.7. Percentagem de recuperação de lactose (R_L = kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nas diversas etapas da ultrafiltração (R_2, R_3, R_{3ad} e R_{final}), nos processamentos finais 126

TABELA 4.2.8. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Af 132

TABELA 4.2.9. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Df 132

TABELA 4.2.10. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ef 132

TABELA 4.2.11. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ff_1 133

TABELA 4.2.12. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ff_2 133

TABELA 4.2.13. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ff_3 133

TABELA 4.2.14. Fator de concentração por peso de permeado retirado (fator de concentração ponderal) e razão de proporção entre o fator ponderal e os fatores de concentração calculados para proteína e gordura, na ultrafiltração de leite integral nos processamentos finais 135

TABELA 4.2.15. Resultados médios das determinações físico-químicas dos leites (La) e dos soros no ponto (Sp) da fabricação tradicional de queijo Minas Frescal, nos processamentos finais 136

TABELA 4.2.16. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação obtidos, no processamento Af e estocados sob refrigeração ($5\pm2°C$) 136

TABELA 4.2.17. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento Df e estocados sob refrigeração ($5°C\pm2°C$) 137

TABELA 4.2.18. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento Ef e estocados sob refrigeração ($5°C\pm2°C$) 137

TABELA 4.2.19. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1 e 7 dias de fabricação, obtidos no processamento Ff_1 e estocados sob refrigeração ($5°C\pm2°C$) 138

TABELA 4.2.20. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1 e 7 dias de fabricação, obtidos no processamento $Ff_{2\ e}$ estocados sob refrigeração (5°C ± 2° C) 139

TABELA 4.2.21. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento $Ff_{3\ e}$ estocados sob refrigeração (5 ± 2°C) 139

TABELA 4.2.22. Rendimento corrigido (kg queijo/100kg leite) da fabricação dos queijos obtidos pelos métodos MMV (Q_I) e tradicional (Q_{tr}) nos experimentos finais e aumento do rendimento (%) obtido com a ultrafiltração (base para correção: 40% EST) 142

TABELA 4.2.23. Resultados da avaliação de textura expressa em força máxima de cisalhamento (lbf) e do IEP de queijos obtidos pelo método MMV (Q_I) e tradicional (Q_{tr}) nos processamentos finais, durante a estocagem refrigerada (5 ± 2°C) 148

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1.1. Representação esquemática do módulo fibras capilares. (SHANNON, 1987) 5

FIGURA 2.1.2. Representação esquemática da separação dos componentes de leite integral por ultrafiltração (ERNSTRØM & ANIS, 1985) 7

FIGURA 2.2.1. Relação entre os teores de sólidos totais de variedades selecionadas de queijos e o fator de concentração necessário, assumindo que não haja dessora da massa (COTON, 1986) 16

FIGURA 2.2.2. Fabricação de queijo de massa mole pelo método tradicional e pelo sistema MMV (MAHAUT & MAUBOIS, 1985) 18

FIGURA 2.2.3. Área de membrana utilizada na fabricação de queijos em metros quadrados, no período de 1973-1987 (JENSEN *et al.*, 1988) 19

FIGURA 2.2.4. Produção mundial de diversos tipos de queijos fabricados por ultrafiltração, em percentagem (JENSEN *et al.*, 1988) 20

FIGURA 2.2.5 Variação do pH de 50ml de permeado, leite e retentados em função do volume de ácido láctico 0,13M (BRULÉ *et al.*, 1974) 20

FIGURA 2.2.6. Relação entre o teor de proteína e a viscosidade do retentado a 4 e 30°C (MAUBOIS & MOCQUOT, 1975) 22

FIGURA 2.2.7. Variação, em função do fator de concentração, do teor de cálcio, magnésio e fósforo do retentado obtido por ultrafiltração de leite a diferentes valores de pH (BRULÉ *et al.*, 1974) 24

FIGURA 2.2.8. Variação do teor de cálcio e de magnésio de permeados de leite obtidos a diferentes pH, em função da concentração de cloreto de sódio do leite (BRULÉ *et al.*,1974) 25

FIGURA 2.2.9. Variação, em função do fator de concentração, do teor de cálcio, magnésio e fósforo do permeado obtido por ultrafiltração de leite a diferentes valores de pH (BRULÉ *et al.*,1974) 25

FIGURA 2.3.1. Hidrólise da caseína durante a maturação de queijos: envolvimento de proteases de várias fontes (LAW, 1987) 50

FIGURA 4.1.1. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Ap 77

FIGURA 4.1.2. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Bp 78

FIGURA 4.1.3. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Dp 78

FIGURA 4.1.4. Fluxos de permeação global e por etapa, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Gp 79

FIGURA 4.1.5. Fluxos de permeação global (a) e por etapa (b) em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos Dp1 e Dp2 81

FIGURA 4.1.6. Fluxo de permeação global e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Dp1 82

FIGURA 4.1.7. Teores de gordura (a), extrato seco desengordurado (b), lactose (c) e proteína total (d) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp, Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 85

FIGURA 4.1.8. Teores de extrato seco total (a), lactose (b), proteína total (c) e proteína verdadeira (d) dos permeados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Cp, Dp e Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 86

FIGURA 4.1.9. Teores de cinzas (a) e de cálcio (b) no leite e nos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 89

FIGURA 4.1.10. Coeficientes de retenção de cálcio obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 90

FIGURA 4.1.11. Teores de cinzas (a) e de cálcio (b) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração de leite não acidificado (Ap; com diafiltração) e de leite acidificado (Gp; sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 91

FIGURA 4.1.12. Coeficientes de retenção de cálcio obtidos na ultrafiltração de leite não acidificado (Ap; com diafiltração) e de leite acidificado (Gp; sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 91

FIGURA 4.1.13. Teores de cinzas (a) e de cálcio (b) nos permeados obtidos na ultrafiltração de leite integral nos processamentos Ap (leite não acidificado; com diafiltração) e Gp leite acidificado; sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 92

FIGURA 4.1.14. Teores de gordura (a), extrato seco desengordurado (b), lactose (c) e proteína total (d) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp1 e Dp2, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 94

FIGURA 4.1.15. Composição dos permeados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp_1 e Dp_2, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 95

FIGURA 4.1.16. Teores de cálcio (a) e de cinzas (b) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp_1 e Dp_2, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 97

FIGURA 4.1.17. Coeficientes de retenção de cálcio (a) e de cinzas (b) obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp1 e Dp2, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 98

FIGURA 4.1.18. Percentagem de recuperação de lactose (R_L = kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nos retentados, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) nos experimentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp) de ultrafiltração 101

FIGURA 4.1.19. Percentagem de recuperação da lactose (kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nos retentados obtidos por ultrafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) nos processamentos Dp1 e Dp2 102

FIGURA 4.2.1. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Af 116

FIGURA 4.2.2. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Df 117

FIGURA 4.2.3. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Ef 117

FIGURA 4.2.4. Fluxos de permeação global e por etapa em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3 118

FIGURA 4.2.5. Fluxo de permeação global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3 119

FIGURA 4.2.6. Teor de gordura (em percentagem) no leite e nos retentados obtidos nos processamentos finais, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 125

FIGURA 4.2.7. Teor de lactose (em percentagem) no leite e nos retentados obtidos nos processamentos finais, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 126

FIGURA 4.2.8. Percentagem de recuperação de lactose (R_L = kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos finais de ultrafiltração 127

FIGURA 4.2.9. Variação das percentagens de lactose no EST e no ESD do leite e dos retentados obtidos nos processamentos finais (com diafiltração) e no processamento Gp (sem diafiltração), em relação à quantidade de permeado retirado (percentagem do leite inicial) 127

FIGURA 4.2.10 Teores (em percentagem) de proteína total (Pt) e verdadeira (Pv), extrato seco total (EST) e desengordurado (ESD), bem como de Pt/EST, Pv/EST, Pt/ESD e Pv/ESD do leite e dos retentados dos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_1, Ff_3, com diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 128

FIGURA 4.2.11 Teores (em percentagem) de proteína total (Pt), extrato seco total (EST) e desengordurado (ESD) bem como de Pt/EST e Pt/ESD do leite e dos retentados do processamento preliminar Gp (sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 129

FIGURA 4.2.12. Teor de cinzas (em percentagem) do leite e dos retentados obtidos nos processamentos finais, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 130

FIGURA 4.2.13. Composição dos permeados retirados durante a ultrafiltração dos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff1, Ff2, Ff3), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) 131

FIGURA 4.2.14 Variação do pH , do teor de lactose (em percentagem) e de acidez (em percentagem de ácido láctico) dos queijos fabricados pelo método MMV (QI) e padrão (Qtr) nos processamentos finais (Af, Bf, Ef, Ff_1, Ff_2 e Ff_3), durante a estocagem refrigerada (5°C±2°C) 144

FIGURA 4.2.15. Variação dos índices de extensão e de profundidade de proteólise (IEP; IPP) com o tempo de estocagem refrigerada (5°C±2°C), nos queijos obtidos pelos métodos MMV (QI) e padrão (Qtr), nos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_1, Ff_2, Ff_3) 146

FIGURA 4.2.16 Variação da textura expressa em força máxima de cisalhamento (lbf) em função do índice de extensão de proteólise (IEP), dos queijos obtidos pelos métodos MMV (QI) e tradicional (Qtr) durante a estocagem refrigerada (5°C±2°C), nos processamentos Df, Ef, Ff_2 e Ff_3 (1d; 7d; 14d: tempo de estocagem dos queijos expressos em dias) 148

ÍNDICE DE FLUXOGRAMAS

FLUXOGRAMA 1. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método tradicional (adaptado de ALBUQUERQUE, 1986 e de OLIVEIRA, 1986) 45

FLUXOGRAMA 2. Ultrafiltração de leite integral, para fabricação de queijo Minas Frescal. 55

FLUXOGRAMA 3. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo processo de ultrafiltração MMV (adaptado de VIEIRA *et al.*, 1983) 56

FLUXOGRAMA 4. Fabricação tradicional de queijo Minas Frescal pelo processo modificado (VAN DENDER & MORENO, 1991)..... 57

FLUXOGRAMA 3.1. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Ap 62

FLUXOGRAMA 3.2. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Bp 63

FLUXOGRAMA 3.3. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Gp 64

FLUXOGRAMA 3.4. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Af 67

FLUXOGRAMA 4.1. Fabricação de queijo Minas Frescal padrão no processamento Af 68

FLUXOGRAMA 3.5. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3 70

RESUMO

O uso de leite concentrado por ultrafiltração tem se revelado uma técnica bastante interessante para fabricar queijos, com destaque para o método MMV (MAUBOIS, MOCQUOT, VASSAL), no qual o retentado é coagulado diretamente na embalagem, eliminando as etapas de corte e trabalho da massa nos tanques de fabricação. Sendo assim, o uso desta técnica permite aumentar o rendimento do processo em relação ao tradicional, principalmente devido ao maior aproveitamento das proteínas solúveis de alto valor nutritivo e em seu estado nativo. Além disso, há uma diminuição das perdas durante a dessora do coágulo e uma redução na quantidade dos ingredientes a serem adicionados, melhorando, portanto, os custos de fabricação. Devido às suas características tecnológicas, o método MMV é bastante adequado à produção de queijos moles, como é o caso do queijo Minas Frescal, um dos produtos brasileiros de maior importância comercial.

Neste trabalho, investigou-se a possibilidade de obter, pelo processo MMV, um queijo com características semelhantes ao queijo Minas Frescal de boa qualidade, utilizando retentados obtidos por ultrafiltração de leite normal ou adicionado de sal e/ou ácido. Paralelamente, procurou-se avaliar a influência da estocagem refrigerada na durabilidade do queijo MMV em comparação ao tradicional. Avaliou-se também a influência da diafiltração no fluxo de permeação e no teor residual de lactose do retentado.

Os queijos fabricados com retentados obtidos pela ultrafiltração a 55°C (fc = 4,5) de leite normal (pH 6,6-6,7) ou adicionado de sal (0,1%) e ácido (pH 6,55-6,50) apresentaram sabor levemente ácido e textura homogênea característica do gel formado diretamente na embalagem, e valores médios de 39,50% (sólidos totais), 14,50% (proteína total), 20,60% (gordura) e pH (6,15-6,45). Os queijos MMV mantiveram suas características próprias de sabor e textura por 14 dias sob refrigeração (5°C±2°C), apresentando menor acidificação e menor taxa de proteólise em relação ao queijo-padrão. Observou-se uma tendência de correlação entre a textura medida instrumentalmente (lbf) e a variação do índice de extensão de proteólise dos queijos, indicando um "amolecimento" do produto. O uso de diafiltração mostrou ser imprescindível na fabricação do queijo Minas Frescal de ultrafiltração utilizando fermento láctico, pois permitiu regular o teor de lactose residual no retentado final (1,0 - 2,0%), além de aumentar o fluxo de permeação durante o processo. Observou-se um aumento médio de 11,85% no rendimento do método MMV em relação ao tradicional, a partir de uma quantidade fixa de leite, além de uma economia de 81-85% (1,6 - 3,8ml/kg queijo) na quantidade de coalho e de 81-82% para o fermento láctico.

A ultrafiltração de leite acidificado a pH 6,0, sem diafiltração, deu origem a retentados com maior teor de lactose e menor teor de cálcio em relação aos obtidos por ultrafiltração de leite normal (pH 6,7) com diafiltração. Estes retentados foram utilizados na fabricação de queijos Minas Frescal pelo método MMV, sem adição de fermento. O produto assim obtido se manteve inalterado por um período de até 7 dias sob estocagem refrigerada (6°C±2°C). O teor elevado

de lactose no queijo com 1 dia de fabricação (3,45%) não prejudicou suas características de conservação, em virtude de não ter sido utilizado fermento láctico.

SUMMARY

The use of ultrafiltered milk has proved to be one of the most interesting developments in modern cheese manufacture, notably the MMV method (MAUBOIS, MOQCUOT, VASSAL). The MMV cheese making process is characterized by direct coagulation in retail containers, eliminating intermediate process stages such as cutting the curd and stirring the mass to promote whey separation. As a result, cheese yield is considerably higher when compared to the amount of finished product obtained with traditional manufacturing techniques, mainly due to improved retention of soluble proteins of high nutritional value in their natural state. In addition, losses which normally occur during the removal of whey in traditional processes are significantly restricted, while also smaller quantities of ingredients need to be added. The result is a final product of higher nutritional value at lower production costs. Because of its technological properties, the MMV method is especially appropriate for the manufacture of soft cheese varieties, such as "Minas Frescal", a very popular dairy product of outstanding economic importance in Brazil.

Research efforts concentrated on the manufacture, with the MMV method, of a product with properties similar to those of traditional good quality "Minas Frescal" cheese. Experiments envolved the use of ultrafiltered regular whole milk with additions of salt and/or lactic acid. At the sime time, the effects of refrigerated storage on the keeping quality of MMV cheese were evaluated and compared to shelf-life parameters for the traditional product. The influence of diafiltration on the retention flow and residual lactose content were also studied.

Cheese manufactured using retentates obtained by ultrafiltration at 55°C (concentration factor = cf = 4,5) of normal milk (pH 6,6-6,7) or milk containing salt (0,1%) and lactic acid (pH 6,55-6,50) resulted in a product with a slightly sour flavour and the homogeneous texture which is typical for gel formation directly in retail containers. This cheese presented the following average compositional and physical-chemical properties: 39,50% total solids; 14,50% total protein; 20,60% fat and pH 6,15-6,45. Taste and texture of the MMV cheese remained unaltered after 14 days refrigerated storage (5°C±2°C), while rates of acidification and proteolysis were lower than those of the control samples of traditional cheese. A certain correlation between the instrumentally determined texture (lbf) and the variations of the proteolysis extension index was noted, evidenced by a kind of "softening" that takes place in the cheese samples after some time of storage. The use of diafiltration proved to be indispensable in the manufacture of "Minas Frescal" cheese from ultrafiltered milk using starter culture. The reason is that diafiltration permits adjusting the residual lactose content of the final retentate (1,0-2,0%), in addition to increasing the permeation flow during the process. The average cheese yield produced by the MMV method was 11,85% higher than the average yield of the traditional process, with the same initial amount of milk. Furthermore, the MMV method requires 81-85% (1,6-3,8ml/kg cheese) less rennet and

81-82% less starter culture in comparison to the quantities of these ingredients commonly used in traditional cheese making.

Ultrafiltration of acidified milk (pH 6,0) without diafiltration produced retentates with higher lactose content and lower calcium content than the retentates obtained by ultrafiltration of normal milk (pH 6,7) with diafiltration. These retentates were used in the manufacture of "Minas Frescal" cheese employing the MMV method without the addition of starter culture. The result of this procedure was a product that maintained its physical-chemical and organoleptic properties unchanged for a period up to 7 days under refrigerated storage (6°C±2°C). The relatively high lactose content in the cheese after 1 day (3,45%) did not have any perceptible effect on its keeping properties, basically because no starter culture was used.

1. INTRODUÇÃO

Ultrafiltração de leite é um dos mais recentes desenvolvimentos para o processamento de derivados de leite, tendo sido proposta pela primeira vez em 1969, por MAUBOIS, MOCQUOT & VASSAL, visando a fabricação de queijo. Este processo foi denominado método MMV e tem como principal característica o uso direto do retentado obtido na ultrafiltração de leite na fabricação de queijos, dispensando a dessora e o trabalho da massa nos tanques de fabricação. Desta maneira, o dessoramento do coágulo, que é uma etapa difícil de ser controlada no processo tradicional, passa a ser feita no próprio leite antes da coagulação, diminuindo, assim, as perdas e reduzindo a quantidade dos ingredientes a serem adicionados, melhorando, portanto, os custos de fabricação (MAUBOIS & MOCQUOT, 1975). Devido às suas características tecnológicas, o método MMV é bastante adequado à produção de queijos moles, como é o caso do queijo Minas Frescal, um dos produtos brasileiros de laticínios de maior importância comercial.

No Brasil, diversas indústrias de laticínios têm demonstrado interesse na introdução desta nova tecnologia em suas linhas de fabricação, o que tem sido feito, até o momento, por importação direta do equipamento e da tecnologia, como um pacote fechado. No entanto, já existem grupos de pesquisadores brasileiros trabalhando no desenvolvimento tanto de tecnologias de obtenção de derivados como do equipamento (membranas, por exemplo).

Na indústria de queijos, a aplicação de ultrafiltração tem a principal vantagem de viabilizar o aumento do rendimento do processo, pois permite a retenção maior, no queijo, das proteínas solúveis do soro, de alto valor nutritivo e em seu estado nativo, e da gordura do leite. O aproveitamento total da gordura e das proteínas do soro, que correspondem a aproximadamente 20% das proteínas totais do leite e que são eliminadas parcialmente no processo tradicional de fabricação, permite um aumento de rendimento da ordem de 15 a 20%. Isto significa produzir 15 a 20% mais quilos de queijo de maior valor nutritivo, a partir da mesma quantidade de leite. É importante ressaltar, também, que a ultrafiltração ameniza o problema de poluição provocado pelo soro, pois o permeado obtido não contém a gordura e as proteínas solúveis que são encontradas provocada pelo soro tradicional.

O processo de fabricação de queijos por ultrafiltração pode ser contínuo e permite automatizar a instalação toda, permitindo uma considerável economia de mão-de-obra. Além disso, permite também uma redução nos custos de construção, por necessitar de menor espaço físico para a instalação de uma queijaria (MAUBOIS & MOCQUOT, 1971b, 1975; MAUBOIS, 1975) ou transformar mais leite em queijo em um espaço já existente. A qualidade final dos queijos obtidos por ultrafiltração é, em diversos aspectos, superior à dos queijos fabricados pelo método tradicional, já que o processo elimina os riscos de contaminação associados à manipulação, aumentando, assim, provavelmente, a vida útil do produto.

No entanto, um dos inconvenientes do método MMV consiste no fato do retentado obtido por ultrafiltração direta do leite apresentar alta concentração de minerais complexados à caseína (cálcio, magnésio e fósforo) e de lactose. Tal fato levou, no início, à obtenção de produtos defeituosos, principalmente no que se referia à textura e ao sabor dos queijos. Algumas alternativas foram estudadas com o intuito de eliminar tais problemas, destacando-se, principalmente, a adição de sal ou a acidificação do leite a ser ultrafiltrado e a diafiltração do retentado (diluição com água ou salmoura) durante o processo de ultrafiltração. Alguns autores observaram que certas características dos queijos, desejáveis ou não, estão relacionadas com a troca de íons de cálcio pelo sódio, entre o queijo e a salmoura, na fase de salga do produto. Tais características se referem, por exemplo, às mudanças de textura e de firmeza do queijo final. Além disso, também pode ocorrer variação no sabor do produto, em relação ao produto-padrão (DUCRUET *et al.*, 1981; FRIIS, 1981a; GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1981; MAHAUT *et al.*, 1986; MASSAGUER-ROIG, 1983; VAN DENDER *et al*, 1987; VIEIRA *et al.*, 1983).

Tendo em vista o exposto, pretendeu-se avaliar a influência de alguns parâmetros tecnológicos, destacando-se a diafiltração do retentado e a adição de ácido láctico e/ou sal ao leite, no fluxo de permeação e na concentração dos principais componentes do leite. Além disso, outro objetivo consistiu em produzir, pelo processo MMV, um queijo com características semelhantes ao queijo Minas Frescal, utilizando os concentrados assim obtidos e compará-lo ao queijo-padrão fabricado pelo método tradicional. Paralelamente, procurou-se avaliar a influência da estocagem refrigerada na durabilidade do queijo MMV em comparação ao tradicional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Ultrafiltração

2.1.1. Introdução

Ultrafiltração consiste em um procedimento de separação em fase líquida, por permeação através de uma membrana de permeabilidade seletiva e sob ação de um gradiente de pressão, que pode variar de 60-90psi na entrada e 15-30psi na saída. Esta membrana contém poros ultrafinos, geralmente de 2-10nm de diâmetro, o que possibilita a retenção de macromoléculas e colóides e a permeação de pequenas moléculas (BEATON, 1979; FETA..., 1980; MAHAUT & MAUBOIS, 1985). Entretanto, por conveniência, as membranas de ultrafiltração são freqüentemente caracterizadas por peso molecular, valor "cut-off", ou seja, o peso molecular mínimo que a membrana irá reter (BEATON, 1979; FETA..., 1980; JEPSEN, 1977a). Quando se aplica pressão a um fluido que entra no sistema de ultrafiltração (alimentação), os componentes maiores do que o poro mínimo da membrana são retidos e concentrados, formando o retentado que, no sistema contínuo, é coletado no final da membrana. Por sua vez, os componentes menores atravessam a membrana semi-permeável sendo coletados em uma saída separada, constituindo o permeado ou filtrado (SEMINÁRIO..., 1982). O retentado pode ser diluído com água e recirculado para aumentar a separação, numa etapa chamada diafiltração. O fator de concentração é obtido pela relação da quantidade inicial da alimentação e da quantidade final de retentado. Este fator pode ser calculado em base volumétrica ou de massa (SHANNON, 1987).

A membrana é a parte mais importante de qualquer sistema de ultrafiltração. Segundo GLOVER (1985), as duas características mais importantes do material da membrana consistem na capacidade de formar ligações de hidrogênio com a água, permitindo sua passagem pela membrana, e em apresentar alta resistência quando úmida. Existem vários polímeros que podem ser usados na fabricação de membranas, tendo sido desenvolvidas três gerações de membranas até o momento. O primeiro material usado comumente foi um polímero de acetato de celulose, que foi substituído devido a certas características físico-químicas pouco compatíveis com os procedimentos industriais de limpeza e higienização de equipamentos da indústria de alimentos (temperatura não superior a 35^{o}C, pH entre 3 e 7 e pouca resistência aos agentes oxidantes, como o cloro, por exemplo). Ainda na primeira geração, as membranas de acetato de celulose foram substituídas, durante algum tempo, por poliamidas, mais resistentes a temperaturas mais altas e a uma faixa maior de pH.

A segunda geração, constituída por polímeros orgânicos sintéticos, principalmente derivados de polissulfona, apresenta características superiores de operação, destacando-se a temperatura de trabalho até 75-80^{o}C, faixa de pH entre 2 e 12, além de excelente capacidade de promover ligação de hidrogênio com a água e de se manter muito resistente e rígida quando úmida. Embora os derivados de polissulfona sejam atualmente usados na maioria das membranas,

ainda há certas restrições quanto à sua resistência a agentes clorados e à compactação, além de apresentar uma certa reatividade eletroquímica (EL-GAZZAR & MARTH, 1991; MAUBOIS & BRULÉ, 1982).

Já a terceira geração é constituída de membranas minerais à base de óxido de zircônio ou de alumínio, em um suporte de carbono grafite ou cerâmica porosa. Essas membranas apresentam alta resistência físico-química (temperatura até 400°C e toda faixa de pH), mecânica (pressão de ruptura: 60 bars) e ainda permitem obter produtos de alta viscosidade (GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1980; HENAFF, 1989; LAWRENCE, 1989; MAHAUT *et al.*, 1982).

Quanto à estrutura, as membranas podem ser assimétricas, simétricas ou assimétricas compostas. A estrutura é assimétrica quando é feita inteiramente do mesmo material, apresentando, porém, uma película firme no lado da alimentação, que serve como a camada efetiva de ultrafiltração. As subcamadas mais abertas e espessas dão suporte à película. No presente momento, a membrana assimétrica é o tipo mais comumente usado. A estrutura é simétrica quando o material é idêntico por toda a membrana, sendo usadas para fins experimentais. A membrana assimétrica composta é constituída por dois materiais diferentes, sendo que a membrana de polímero é o elemento filtrante e a segunda camada consiste de um outro material poroso, que serve de suporte. Uma membrana assimétrica apresenta espessura total de até 100μm, sendo 20-100μm para a camada de suporte e 0,1-1,0μm para a película que apresenta poros de 2 a 20nm de diâmetro (EL-GAZZAR & MARTH, 1991; GLOVER, 1985; SHANNON, 1987).

Uma vez escolhido o material, a membrana pode ser montada em quatro configurações geométricas diferentes: plana, tubular, espiral e fibras capilares. O tipo plano se refere à colocação da membrana em todos os lados de um conjunto de placas rígidas. O líquido a ser filtrado entra por um dos lados do conjunto, podendo circular livremente entre e em volta das placas. O fluxo de concentrado sai pela outra extremidade do conjunto de placas, ao passo que o permeado é coletado individualmente em cada conjunto de duas placas. A espessura da camada líquida varia entre 0,5 e 2,5mm. O módulo tubular consiste de vários tubos com diâmetro variando de 6 a 25mm. O líquido a ser filtrado entra no sistema por uma extremidade enquanto o concentrado é esgotado pela outra. O permeado sai dos tubos durante o processamento através de outra saída. Na terceira configuração (espiral), a membrana é fixada nos dois lados de uma chapa de material permeável. Em seguida, é colocado material adequado para coletar permeado em cada lado das camadas de membrana. Esta configuração é enrolada em forma de tubo. As extremidades deste tubo, onde o material de membrana entra em contato com o material absorvente, são seladas deixando aberto o material permeável. O líquido a ser ultrafiltrado entra por uma extremidade, flui através do material permeável, enquanto o concentrado sai pela outra extremidade do sistema. O permeado filtra através da camada selada até chegar ao centro da espiral, onde é coletado e removido do sistema. O último tipo é o sistema de fibras capilares (Figura 2.1.1.), constituído por um cartucho que abriga pequenos tubos individuais feitos de material de membrana, com diâmetro interior variando entre 0,8 e 1,2mm. O líquido a ser filtrado é forçado através destas fibras

paralelas, sendo que o concentrado é coletado nas extremidades inferiores dos mesmos. O permeado sai dos tubos e entra no cartucho, de onde é coletado e removido do sistema através de uma saída separada (EL-GAZZAR & MARTH, 1991; MAHAUT & MAUBOIS, 1985; RICHTER, 1983; SHANNON, 1987).

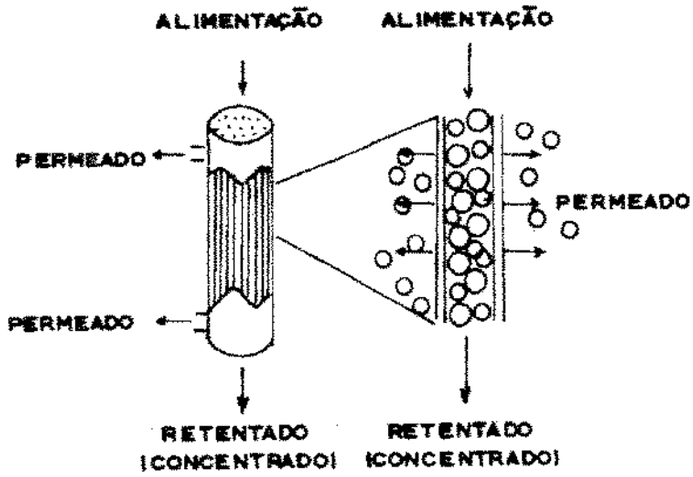


FIGURA 2.1.1. Representação esquemática do módulo fibras capilares. (SHANNON, 1987).

Cada tipo de módulo apresenta vantagens e desvantagens com relação a custo de investimento, ocorrência de incrustações, custo e facilidade de limpeza, desempenho (quantidade tratada por m^2 e por h) e energia instalada (MAUBOIS & BRULÉ, 1982). O módulo fibras capilares necessita de 0,214kw/m^2, o plano e espiral, 0,700kw/m^2 e o tubular, 1kw/m^2. Em geral, os fabricantes garantem uma durabilidade de 1 a 3 anos para as membranas (MAHAUT & MAUBOIS, 1985).

O processo de ultrafiltração pode ser operado em batelada com recirculação do produto até se atingir a concentração desejada, ou em fluxo contínuo, em geral, com vários estágios e recirculação parcial em cada estágio (RICHTER, 1983).

Os índices mais importantes de performance de um processo de ultrafiltração consistem no fluxo do permeado e no coeficiente de rejeição.

O fluxo de permeado é controlado, em primeira instância, pelos parâmetros de operação, tais como pressão, fluxo de alimentação, temperatura e concentração da alimentação (CHIANG & CHERYAN, 1986). No entanto, diversos estudos levaram à conclusão de que os fatores que mais afetam o fluxo de filtração do permeado através da membrana de ultrafiltração são a formação da camada polarizada e a viscosidade do retentado (COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1977b; THOMPSON & deMANN, 1975; YAN *et al.*, 1979, entre outros). A formação da camada de polarização é um problema que ocorre freqüentemente na ultrafiltração, consistindo em uma característica inerente ao processo de filtração. Isto ocorre quando as moléculas pequenas passam através da membrana, deixando a concentração de macromoléculas sólidas muito maior do lado do

retentado (adsorção das proteínas nos poros). Estas partículas se acumulam em torno dos poros bem como na própria membrana. Este fenômeno diminui drasticamente o fluxo de permeado e se não for controlado pode causar obstrução completa dos poros, conhecido como entupimento da membrana. Esta condição é irreversível enquanto o processamento não for interrompido. Embora este problema não possa ser totalmente evitado pode, no entanto, ser amenizado pelo uso de fluxo turbulento para manter a distribuição das macromoléculas, reduzindo, desta forma, a camada de polarização. Outras formas sugeridas para resolver o problema consistem na colocação, na membrana, de dispositivos para provocar a dispersão das partículas sólidas, ou então a adição de enzimas proteolíticas à membrana para hidrolisar o material protéico da referida camada, produzindo uma membrana auto-limpante (CUPERUS & NIJHUIS, 1993; GLOVER, 1985; SHANNON, 1987).

O coeficiente de rejeição, por sua vez, é controlado principalmente pela distribuição do tamanho dos poros na membrana e, em menor escala, pelos parâmetros de operação (CHIANG & CHERYAN, 1986; FIL-IDF, 1981).

De modo geral, o processo por membrana possibilita a concentração e o fracionamento de líquidos, sem desnaturação térmica de constituintes sensíveis ao calor. Como não ocorre mudança de fase, o processo permite considerável economia em comparação com os processos de concentração usuais, como a evaporação (BEATON, 1979).

2.1.2. Ultrafiltração de leite

Na ultrafiltração de leite, a membrana retém gordura, componentes protéicos, vitamina B12, ácido fólico, que são concentrados em proporção inversa à diminuição do volume do leite. A água e os componentes solúveis como lactose, sais e algumas vitaminas solúveis em água atravessam a membrana e são concentrados apenas parcialmente de acordo com a retenção de umidade (BEATON, 1979; ERNSTROM & ANIS, 1985; GLOVER, 1985; GREEN *et al.*, 1984; JEPSEN, 1977a; THOMPSON & deMANN, 1975). A separação dos componentes de leite integral por ultrafiltração está representada na Figura 2.1.2. (ERNSTROM & ANIS, 1985), complementada pelos dados da Tabela 2.1.1. (adaptada de BEATON, 1979).

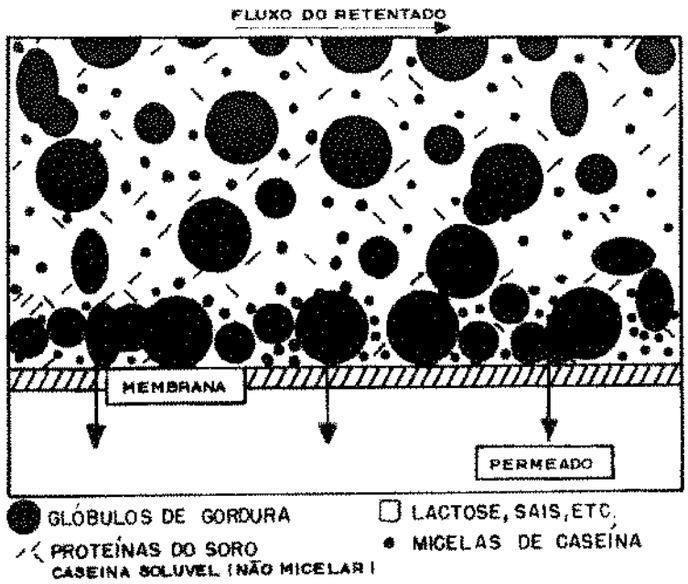


FIGURA 2.1.2. Representação esquemática da separação dos componentes de leite integral por ultrafiltração (ERNSTROM & ANIS, 1985).

De modo geral, durante o processo de ultrafiltração, as proteínas do leite apresentam altas taxas de retenção variando de 94-100% (GREEN *et al.*, 1984), a lactose atravessa a membrana aproximadamente à mesma taxa que a água (McDONOUGH *et al.*, 1971) e a retenção de gordura em leite integral é de 100% (ABBOT *et al.*, 1979). Somente vitamina B12 e ácido fólico são retidos completamente, pois estão ligados firmemente às proteínas do leite (GREEN *et al.*, 1984). Por outro lado, 35% de vitamina B6 e 15% de riboflavina foram retidos pela membrana utilizada por GREEN *e. al.*, (1984) comparados a 100% de retenção de gordura e proteína, pois estas vitaminas se encontram parcialmente ligadas à proteína do leite.

No leite, minerais como cálcio, magnésio, zinco, ferro, cobre, fósforo, sódio e potássio estão parcialmente associados às micelas de caseína e parcialmente em solução. Por exemplo, aproximadamente 60-70% do cálcio no leite existem na forma de fosfato de cálcio insolúvel ligado à proteína, ao passo que 40% do sódio e 100% do zinco também se apresentam ligados às caseínas. Em consequência disso, o percentual de retenção destes minerais se relaciona diretamente com a retenção das proteínas (ERNSTROM & ANIS, 1985; FISCHBACH-GREENE & POTTER, 1986; GREEN *et al.*, 1984). As enzimas, incluindo aquelas associadas à micela de caseína e à membrana do glóbulo de gordura, contêm minerais como Mo, Fe, Cu, P e Zn (WALSTRA & JENNES, 1984; WEBB *et al.*, 1974), resultando em alto percentual de recuperação para os referidos minerais, que ficam retidos pela membrana juntamente com estas macromoléculas (FISCHBACH-GREENE & POTTER, 1986).

TABELA 2.1.1. Características de retenção e permeação dos principais componentes do leite em membranas de ultrafiltração (adaptado de BEATON, 1979).

Constituinte do Leite	Dimensões tipicas (nm)	Peso Molecular
Glóbulo de gordura (não homogeneizado) (a)	1000-10.000	-
Glóbulo de gordura (homogeneizado) (a)	100-3.000	-
Micela de caseína (a)	40-300	-
Caseínas (a)	2-4	20.000-35.000
Imunoglobulinas (a)	2-5	150.000-200.000
Albuminas séricas (do sangue) (a)	2-4	70.000
β-lactoglobulina(a)	2-4	36.000
α-lactoalbumina (a)	1-2	15.000
Proteose-peptona (a)	1-2	4.000-20.000
Lactose (b)	1,0	360
Aminoácidos (b)	0,5-1,0	100-500
Íons inorgânicos (não ligados) (b)	0,2-0,4	10-100
Água (b)	0,2	18

(a) Retidos pelas membranas de ultrafiltração
(b) Permeiam as membranas de ultrafiltração
Proteóse-peptona = polipeptídeos derivados de caseína

Por outro lado, os minerais presentes no leite em solução verdadeira atravessam a membrana juntamente com a água, de modo que se mantêm em concentração constante na fase aquosa do retentado (BRULÉ *et al.*, 1974).

FISCHBACH-GREENE & POTTER (1986) estudaram, em escala de laboratório, a retenção dos componentes do leite na ultrafiltração, especificamente dos minerais. Neste trabalho, os autores investigaram diversos tipos de leite (desnatado cru e pasteurizado; integral cru e pasteurizado e integral pasteurizado e homogeneizado), em membranas de diversos materiais e valores "cut-off" e dois fatores de concentração (1,5 e 2,0). Os resultados obtidos mostraram que as taxas de retenção dos componentes não sofreram variações significativas com o material e o valor "cut-off" das membranas e tampouco em função da pasteurização e homogeneização do leite. O leite integral apresentou taxa de retenção de sólidos totais mais elevada do que leite desnatado, devido à retenção completa da gordura. Ambos os leites apresentaram retenção similar de lactose e minerais. O leite integral pasteurizado, homogeneizado e concentrado até o fator 1,5 reteve mais sólidos totais do que o mesmo leite concentrado duas vezes, principalmente devido à retenção de lactose. A retenção dos minerais só foi ligeiramente afetada por esta diferença no fator

da concentração, com exceção de Na e K. A retenção dos minerais variou pouco entre os diversos tipos de leite pesquisados. Em geral, nos retentados de leite concentrado duas vezes e corrigidos para o fator de concentração, foram recuperados aproximadamente 85% de Ca, 80% de P, 50% de Na, 50% de K, 70% de Mg e mais de 90% de zinco. Os valores obtidos para Na e K no leite concentrado 1,5 vezes foram ligeiramente mais elevados do que no leite concentrado duas vezes. Além disso, as taxas de retenção de Na e K foram bem próximas à da lactose, indicando que a passagem destes minerais através da membrana ocorre de forma similar à da água. A retenção de proteína em todos os leites foi praticamente total (93-100%). Em alguns casos encontrou-se pequena percentagem de proteína no permeado (2-5%), constituído provavelmente de compostos de nitrogênio não protéico de baixo peso molecular, que segundo WALSTRA & JENNES (1984), representam 6% do nitrogênio total do leite.

Mudanças na composição química, tais como aumentos nos teores de proteína e minerais do leite durante a ultrafiltração causam um aumento no poder tampão dos retentados (BRULÉ *et al.*, 1974; COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1979; PATEL *et al.*, 1986; SIRLAORKUL *et al.*, 1988). A maior capacidade tamponante do retentado pode afetar a fermentação (COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1977a; GREEN *et al.*, 1981; MISTRY & KOSIKOWSKI, 1985a; SIRLAORKUL *et al.*, 1989), causar defeitos de textura e "flavour" (CASIRAGHI & LUCISANO, 1991; CASIRAGHI *et al.*, 1987; PATEL *et al.*, 1986; SUTHERLAND & JAMESON, 1981) bem como permitir o crescimento de microrganismos patogênicos e deteriorantes (RASH & KOSIKOWSKI, 1982).

O grau de contaminação microbiana do retentado de ultrafiltração é determinado principalmente pela qualidade da matéria-prima (alimentação), pelo fator de concentração, pela temperatura de processo, pelo tempo de residência e, logicamente, pelas condições higiênicas da planta (BEATON, 1979). De modo geral, o leite a ser ultrafiltrado deve ser pasteurizado, eventualmente estocado sob refrigeração (<4°C) e processado dentro do menor tempo possível. O pré-tratamento, feito em alguns casos, envolvendo aquecimento, centrifugação ou ajuste de pH, permite controlar o grau de entupimento da membrana. Isto se deve ao fato de se ter fluxos mais altos, e portanto, menor tempo de residência no equipamento, bem como maior facilidade de limpeza em alguns casos (BEATON, 1979). As bactérias presentes no leite, sobreviventes do tratamento térmico, são retidas pela membrana, sendo concentradas na mesma proporção da redução de volume obtida no processo, além de seu aumento vegetativo (BEATON, 1979; KAPSIMALIS & ZALL, 1981). Quanto à temperatura de processo, deve se situar em uma faixa que atenda, por um lado, à resistência térmica da membrana e à susceptibilidade da matéria-prima e, por outro, permita uma boa relação de fluxo da membrana e baixo crescimento microbiano. No caso do leite, não se deve trabalhar na faixa de 15-45°C, que permite o crescimento das bactérias mesófilas predominantes naquela matéria-prima. Geralmente utilizam-se as faixas de 5-10°C e 50-60°C, preferindo-se, no entanto, o intervalo mais alto de temperatura, que resulta em fluxos mais elevados de permeado, o que diminui o tempo de residência no equipamento e evita o crescimento de microrganismos termófilos durante o processo (BEATON, 1979; YAN *et al.*, 1979). Baixas

temperaturas resultam em uma diminuição do fluxo de permeado, principalmente devido aos efeitos de viscosidade. Como a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura da alimentação, um aumento da viscosidade do leite resulta em um aumento da espessura da camada laminar, acentuando o problema da polarização (BEATON, 1979). A taxa de permeação diminui devido ao aumento da resistência da camada laminar e pela diminuição da transferência de material através da membrana. Diminuindo-se a temperatura, o subseqüente aumento da viscosidade resulta em uma diminuição do fluxo em torno de 3% por °C (KAPSIMALIS & ZALL, 1981).

O leite desnatado é geralmente concentrado até 20% de proteínas, sendo que acima deste valor a viscosidade é muito alta e é muito difícil controlar a polarização (BEATON, 1979; PASILAC..., 1980).

O tempo de residência característico para o processo de ultrafiltração de leite varia entre 0,2 a 2 horas, dependendo do volume retido por unidade de área da membrana e do fluxo do processo. À temperatura de 50°C, no caso específico do processo de ultrafiltração de leite desnatado, o tempo de residência máximo se situa em torno de 4 horas no sistema de batelada, devido às altas taxas de crescimento de microrganismos termodúricos. Sob as mesmas condições, para tempos de residência abaixo de 1h, tem-se observado uma redução do número de bactérias termodúricas presentes (KIVINIEMI, citado por BEATON, 1979).

Por outro lado, a limpeza e sanitização dos equipamentos de ultrafiltração, além de restabelecer o fluxo inicial, deve garantir a qualidade bacteriológica da membrana, o que se reflete no processo como um todo (BEATON, 1979; KAPSIMALIS & ZALL, 1981). De modo geral, é conveniente que a limpeza e sanitização do equipamento seja feita imediatamente antes e logo após o processo de ultrafiltração (BEATON, 1979; MAUBOIS & MOCQUOT, 1971b). Para garantir maior durabilidade e eficiência das membranas, recomenda-se utilizar um tipo de água que atenda os padrões sanitários para alimentos, quanto à sua composição química e qualidade microbiológica (BEATON, 1979; PARADA, 1981). A limpeza do equipamento deve ser efetuada logo após o término do processo ou, no caso de operação contínua durante todo o dia, é conveniente que sejam feitas limpezas periódicas (a cada 6 a 18 horas), dependendo da produção, da concentração e da temperatura de trabalho. De modo geral, para que a limpeza seja efetiva, deve-se primeiramente eliminar os restos de produto que ficam aderidos ao equipamento e às tubulações, com bastante água. A seguir, procede-se à limpeza química em sistema CIP de alta velocidade, utilizando-se produtos adequados para remover seletivamente os materiais que se depositam na membrana formando um filme constituído principalmente de gordura, células bacterianas, proteína e substâncias inorgânicas coloidais. Utilizam-se detergentes não-iônicos (0,1%) para remover depósitos de gordura, ácidos para remoção de precipitados inorgânicos e detergentes alcalinos (0,1-0,5%) para retirar os depósitos de proteína. Em alguns casos, recomenda-se o uso de proteases ou detergentes enzimáticos (formulações comerciais) para reforçar ou substituir a limpeza alcalina, dependendo da condições específicas de operação em cada caso particular. Os equipamentos mais utilizados atualmente para a ultrafiltração de leite são

dotados de membranas que podem ser limpas com soluções de pH variando de 2 a 12, suportando temperaturas de até 60-65°C (BEATON, 1979; PARADA, 1981).

A sanitização da maioria das membranas de ultrafiltração é feita geralmente com soluções de hipoclorito de sódio na faixa de 100-200ppm de cloro ativo. O cloro permeia livremente a membrana, sanitizando também o percurso do permeado. Outros agentes sanitizantes comuns na área de laticínios (compostos de amônio quaternário 0,5%; H_2O_2 0,5%) também podem ser usados, quando necessário (BEATON, 1979; PARADA, 1981).

O tempo de limpeza e sanitização varia de acordo com as condições de processo, devendo ser contado a partir do momento em que as temperaturas de trabalho são atingidas. O grau de limpeza da membrana é avaliado pela medida do fluxo de água após o término da operação de higienização do equipamento. O fluxo deve, portanto, alcançar um valor bem próximo àquele medido com água antes do início da concentração do leite ou soro (BEATON,1969; PARADA,1981). A formação e a composição de depósitos, bem como as condições de limpeza e sanitização das membranas de ultrafiltração são um tema de grande importância prática, sendo, portanto, alvo de diversas pesquisas e trabalhos práticos encontrados na literatura internacional (MEUNIER-GODDIK *et al.*, 1990; PATEL & REUTER, 1985; SMITH & BRADLEY, Jr., 1987a, 1987b; THOMPSON & deMANN, 1975; TONG *et al.*, 1989).

2.1.3. Usos da ultrafiltração - Processos tecnológicos

A aplicação de ultrafiltração em laticínios se iniciou e tomou impulso com a fabricação de queijos (MAUBOIS, 1978), porém sua utilização tem se ampliado para diversos outros produtos com alto teor protéico, destacando-se iogurte, Labneh, Labaneh, Ymer, leite condensado com açúcar, doce-de-leite, sobremesas lácticas congeladas, concentrado protéico de soro ultrafiltrado (BRESLAU & KILCULLEN, 1977; CAL-VIDAL, 1979a, 1979b; GEILMAN & SCHMIDT, 1992; GLOVER, 1985; GUINEE, 1990; JEPSEN, 1979, 1977b; LANG & LANG, 1976; MALASPINA & MORETTI, 1975; MAUBOIS, 1980c; MELLO, 1989; MORETTI, 1973, 1976; OLSON, 1981; POLLETO, Jr., 1986; RIBEIRO, 1989; SERPA *et al.*, 1979, TAKAHASHI *et al.*, 1979; TAMIME *et al.*, 1989; VELASCO, 1981), bem como de produtos novos, especialmente desenvolvidos com leite ultrafiltrado, como é o caso do queijo francês "Pavé d'Affinois" (KOSIKOWSKI, 1985) ou então de outros produtos dietéticos como os queijos com baixos teores de sal (KOSIKOWSKI, 1988; McGREGOR & WHITE, 1990). Além disso, a ultrafiltração de leite também é aplicada para a padronização do teor de proteína do leite a um valor constante, independente das variações sazonais (LANG & LANG, 1976; MAUBOIS, 1989, 1991; PUHAN, 1991); para a produção de isolado protéico (total) contendo proteínas não desnaturadas com boas propriedades funcionais, alto teor de proteínas e baixo teor de lactose e a proporção caseína/proteínas do soro igual à do leite (BABELLA, 1989; RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1991).

O uso de ultrafiltração na fabricação de iogurte tem sido bastante estudado, sendo que as principais vantagens citadas pelos pesquisadores consistem na obtenção de um aumento da viscosidade e da estabilidade física do iogurte, sem aumentar o consumo de leite, uma vez que a ultrafiltração permite aumentar o teor de proteína sem aumentar o teor de lactose. De modo geral, em comparação ao produto tradicional, o iogurte feito de leite ultrafiltrado atinge uma viscosidade maior e pode ser feito de leite com baixo teor de sólidos, sem aumentar a tendência à sinérese (LANG & LANG, 1976; RIBEIRO, 1989). RIBEIRO (1989), por exemplo, obteve iogurte com características adequadas e sem separação de soro após 30 dias de estocagem refrigerada (5°C), a partir de leite desnatado ultrafiltrado até fator de concentração 1,1-1,2 (3,45-4,15% de proteína total), bem como iogurtes de boa qualidade com menor teor de sólidos totais e de gordura (10,62% e 1,3%, respectivamente).

Labneh e Labaneh são tipos de queijos semelhantes ao queijo tipo Quark, tratando-se, de fato, de produtos fabricados a partir de iogurte natural batido e concentrado, ocupando uma posição intermediária entre os queijos frescos tradicionais e o iogurte. De maneira similar ao iogurte, o leite sofre tratamento térmico severo (95°C/5 min), o que promove interações entre caseína, beta-lactoglobulina e alfa-lactoalbumina, dando origem a uma estrutura reticular mais fina, o que resulta em um produto com textura mais lisa e com maior capacidade de reter água (sinérese menor). O leite usado para a fabricação de Labneh não é fortificado, ao contrário do iogurte. A dessora do leite coagulado pela ação de culturas lácticas (pH 4,6) é feita tradicionalmente em sacos de pano ou em centrífugas de queijo Quark, sendo que mais recentemente a ultrafiltração tem sido usada para este fim. Este tipo de queijo serve como base para formulações, podendo ser acrescido de açúcar, polpas de frutas e outros condimentos, o que o torna bastante versátil do ponto de vista comercial (GUINEE, 1990; TAMIME *et al.*, 1989).

A ultrafiltração também tem sido aplicada na fabricação de Ymer, um produto fermentado de origem dinamarquesa, geralmente obtido com a remoção parcial de soro do coágulo, contendo, por exemplo, 14% de sólidos totais e 3% de gordura. O processo consiste em concentrar leite desnatado por ultrafiltração até os teores requeridos de sólidos totais e de proteína e adição de creme antes da homogeneização, pasteurização e incubação. Em alguns casos, observa-se uma redução de 15-20% do leite utilizado na fabricação, em relação ao método tradicional (LANG & LANG, 1976).

Já no caso do leite condensado adicionado de açúcar e do doce-de-leite, o uso de leite ultrafiltrado permite evitar o problema de arenosidade que geralmente ocorre no produto obtido pelo método tradicional (SERPA *et al.*, 1979; VELASCO, 1981).

A fabricação de sobremesas lácticas congeladas usando retentados de ultrafiltração tem sido objeto de diversas pesquisas e alguns resultados apontam no sentido de que o alto teor de proteína destes produtos aumenta a capacidade de retenção de água, o que poderia possivelmente reduzir a quantidade de estabilizantes necessária no processo (JENSEN *et al.*; TONG *et al.*,

citados por GEILMAN & SCHMIDT, 1992). Por outro lado, KOSIKOWSKI (1988) reporta o uso de ultrafiltração na produção de sorvete com baixo teor de lactose, adequado aos consumidores que apresentam intolerância a este açúcar. Segundo o autor, o referido produto pode ser obtido facilmente a partir de creme ultrafiltrado, leite e "buttermilk", sem o uso de enzima lactase para a hidrólise bioquímica da lactose, que é, na verdade, removida no processo de ultrafiltração. Além disso, também como resultado da ultrafiltração, ocorre diminuição do teor de sódio e aumento do teor de cálcio, o que melhora as propriedades nutricionais do sorvete de baixo teor de lactose.

Paralelamente à ultrafiltração de leite, desenvolveu-se também um campo bastante promissor para o uso desta técnica, que consiste na ultrafiltração de soro de queijo para a concentração seletiva de suas proteínas. A ultrafiltração de soro permite um aumento do teor de proteínas ao passo que promove a remoção da lactose, resultando em concentrados que contêm cerca de 20-25% de sólidos totais e aproximadamente 85% de proteína em relação aos sólidos não gordurosos. No entanto, níveis maiores do que 60% de proteína só podem ser alcançados com o auxílio de diafiltração (diluição com água durante a ultrafiltração que remove parte da lactose e das cinzas do retentado), o que, no entanto, provoca um aumento no volume de permeado produzido. A redução do teor de cinzas pode ser efetivada, de maneira eficiente, desmineralizando-se o soro por eletrodiálise antes da ultrafiltração, como método alternativo. Como as proteínas do soro permanecem em seu estado nativo, o concentrado protéico apresenta alto valor nutricional e possui propriedades funcionais muito importantes, tais como solubilidade em água, capacidade emulsificante, gelificante, etc., para seu uso como ingrediente em produtos de panificação, alimentos infantis e de dietas especiais, sorvetes, queijos, produtos lácticos fermentados, bebidas, embutidos e vários outros. O emprego de concentrados protéicos de soro de queijo tem sido bastante pesquisado, principalmente tendo em vista o alto poder poluente deste subproduto de queijaria e a qualidade nutricional das proteínas que o mesmo contém (DONNELY & DELANEY, 1974; DZIEZAK, 1990; HENAFF, 1989; LANG & LANG, 1976; MAHAUT & MAUBOIS, 1981; MALASPINA & MORETTI, 1975; MELLO, 1989; MORETTI, 1973, 1976; POLLETO, Jr., 1986; RICHTER, 1983; ROSSI & COSTAMAGNA, 1981).

Duas alternativas tecnológicas têm sido estudadas para o uso de concentrado protéico de soro ultrafiltrado (CPSU) na fabricação de queijos, para aumentar o rendimento do processo. De modo geral, o CPSU pode ser adicionado diretamente à massa do queijo (FRIIS, 1981b) ou então ao leite empregado na fabricação de queijos pelo método tradicional (JULIANO *et al.*, 1986; RICHTER, 1983). Os resultados obtidos têm sido promissores, sendo que o aumento de rendimento varia de acordo com o método empregado e a base de cálculo utilizada. FRIIS (1981b) reporta economia de 660kg de leite desnatado para 1000kg de queijo Quark, com adição de 17,1% de CPSU com 18% de sólidos totais, em relação à massa de pré-Quark obtida pelo método tradicional. O principal problema do uso deste método consiste em maximizar a utilização do retentado de soro sem alterar o produto final (FRIIS, 1981b). Por outro lado, RICHTER (1983) obteve um aumento de 4% no rendimento da fabricação de queijo Cheddar, usando leite

fortificado com soro de queijo Cheddar concentrado por ultrafiltração, ao passo que JULIANO *et al.* (1986) obteve um aumento de 15 a 18% da quantidade de queijos do tipo Minas Frescal, Prato e Mozarela obtidos com leite fortificado com CPSU, em relação ao método tradicional.

Em linhas gerais, o maior problema na ultrafiltração de soro consiste no entupimento da membrana por proteínas e sais que se concentram na sua superfície, diminuindo o fluxo de permeado, o que pode ser expressivo ou praticamente inexistente, dependendo do tratamento a que o soro é submetido (clarificação, temperatura, pH) antes e durante a ultrafiltração (MAUBOIS *et al.*, 1981; RICHTER, 1983).

Um segmento não muito explorado, que já apresenta algum sucesso comercial e que, no entanto, poderá se tornar bastante significativo no futuro, consiste no uso de ultrafiltração de leite para obtenção de produtos novos, com características próprias relacionadas a esta técnica de concentração (BABELLA, 1989; JENSEN *et al.*, 1988; MAUBOIS, 1991). É o caso, por exemplo, do queijo desenvolvido na França (Pavé d'Affinois) e descrito detalhadamente por KOSIKOWSKI (1985). O referido queijo é fabricado a partir de retentado obtido pela ultrafiltração de leite integral a 40°C até fator de concentração igual a 4,5, maturado por *Penicillium album* aplicado na superfície e que apresenta textura macia e cremosa além de "flavour" suave de amêndoas. Outra alternativa de aplicação da ultrafiltração em processos não convencionais consiste na fabricação de queijos com baixos teores de sódio, que consiste em uma categoria de produtos para atender a necessidades dietéticas específicas. KOSIKOWSKI (1988) reporta a fabricação de queijo Cheddar com teor reduzido de sódio (40% a menos do que no tradicional), no qual os teores de cálcio e fósforo são mantidos em níveis normais e na proporção ótima.

No entanto, por razões mercadológicas, o campo mais importante de aplicação da ultrafiltração em laticínios continua sendo o da fabricação de tipos tradicionais de queijos. Além dos inúmeros trabalhos de pesquisa e de relatos de produção industrial referentes ao assunto encontrados na literatura internacional (BORGSTRÖM, 1990; DANISH...,s.d.; DELBEKE, 1987; EL-GAZZAR & MARTH, 1991; GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1988; GREEN, 1990a, 1990b; KEALEY & KOSIKOWSKI, 1985; SPANGLER *et al.*, 1990, 1991), destaca-se também a instituição, pela Federação Internacional de Laticínios (FIL), de grupos de trabalho compostos de cientistas de renome internacional com o objetivo principal de estudar profundamente o estado de arte desta área de atuação. Tais grupos são responsáveis pela publicação de relatórios periódicos e promoção de encontros científicos que permitem organizar-e padronizar as pesquisas sobre o assunto em questão (BABELLA, 1989; BARBANO, 1985; FIL-IDF, 1981; LAWRENCE, 1989; MAUBOIS, 1989; PEDERSEN & OTTOSEN, 1991). Outro aspecto que vem merecendo atenção dos pesquisadores e profissionais envolvidos com a fabricação de queijos por ultrafiltração se refere à criação de normas e padrões específicos para tais produtos, especialmente nos Estados Unidos (JENSEN *et al.*, 1988; KOSIKOWSKI, 1986; LAWRENCE, 1989; UF IN..., 1986).

2.2. Fabricação de queijos por ultrafiltração

2.2.1. Introdução

O processo de fabricação de queijo utilizando a técnica de ultrafiltração foi proposto por MAUBOIS, MOCQUOT & VASSAL, com o nome de processo MMV, expresso em duas patentes, uma francesa, número 2052 121 (1969) e outra americana, número 4.205.090 (1980).

O referido processo permite uma retenção maior, no queijo, das proteínas solúveis do soro de alto valor nutritivo e em seu estado nativo e da gordura do leite. Tal procedimento consiste na concentração seletiva, em membranas especiais de ultrafiltração, dos componentes macromoleculares do leite (proteínas e gordura, principalmente), levando à obtenção de um retentado que contém todas as proteínas solúveis do leite inicial. Desta maneira, o dessoramento do coágulo, que é uma etapa difícil de ser controlada no processo tradicional, passa a ser feita no próprio leite antes da coagulação, diminuindo, assim, as perdas e reduzindo a quantidade dos ingredientes a serem adicionados, melhorando, portanto, os custos de fabricação (MAUBOIS & MOCQUOT, 1975). Diversos estudos comprovaram a possibilidade de utilizar 1/5 da quantidade de renina necessária no processo tradicional (HANSEN, 1977; JEPSEN, 1974, 1977b; KOSIKOWSKI, 1986). O produto obtido, denominado pré-queijo líquido, pode ser então transformado, pela adição de fermentos lácticos, coalho, sal, e, quando necessário, de corantes e bolores, em um queijo com características definitivas idênticas ao queijo obtido pelo processo tradicional.

A Figura 2.2.1. mostra diversas variedades de queijo fabricadas por ultrafiltração, relacionando quais os fatores de concentração necessários para atingir o teor de extrato seco de cada tipo de queijo individual, pelo processo MMV. Esse método de fabricação foi desenvolvido em decorrência dos trabalhos de MAUBOIS & MOCQUOT (1967, 1971a) sobre rendimento da transformação do leite em queijo, com o objetivo de diminuir a desuniformidade dos produtos obtidos (Figura 2.2.2.) quanto ao peso, composição, formato, etc. (JEPSEN, 1974; MAHAUT & MAUBOIS, 1985; MAUBOIS, 1978; MAUBOIS & MOCQUOT, 1971b, 1975). No processo tradicional, o soro de queijo contém 25% das proteínas do leite e 10% da gordura, ou seja, apenas 75% das proteínas e 90% da gordura são retidos no produto final (LE PROCÉDÉ..., 1983). Mais precisamente, MAUBOIS *et al.* (1970) concluíram que, no processo tradicional, queijos moles maturados retêm 77g de 100g de material nitrogenado do leite e os queijos moles do tipo frescal, 83g em 100g. A diferença representa a mistura de substâncias nitrogenadas não protéicas e proteína, que se perde no soro. Como durante a ultrafiltração somente o nitrogênio não protéico atravessa a membrana, o processo MMV permite uma retenção de 95% do material nitrogenado e 100% da gordura do leite, possibilitando, assim, um aumento da ordem de 12 a 20% no rendimento da transformação de leite em queijo (JEPSEN, 1975, 1977a; KOSIKOWSKI, 1986; MAHAUT & MAUBOIS, 1985; MAUBOIS & MAHAUT, 1974; MAUBOIS & MOCQUOT, 1971b, 1975), que se traduz, de acordo com SAUDAN *et al.* (citados por MAHAUT &

MAUBOIS, 1985) em um ganho líquido entre 10 e 20% do valor da matéria-prima. Em última análise, o processo MMV pode permitir a fabricação de queijo por processo contínuo, utilizando equipamentos apropriados para ultrafiltração, coagulação, enformagem e salga, além de possibilitar o controle automático de todo o processo, racionalizando e diminuindo a mão-de-obra empregada (GUINEE *et al.*, 1992; JAKOBSEN, 1984; JEPSEN, 1974, 1975; KOSIKOWSKI, 1986; MAUBOIS & MOCQUOT, 1971b, 1975). Além disso, permite também uma redução nos custos de construção, por necessitar de menor espaço físico para a instalação de uma queijaria (MAUBOIS & MOCQUOT, 1971b, 1975; MAUBOIS, 1978) ou transformar mais leite em queijo em um espaço já existente.

Um aspecto importante do processo de fabricação de queijo por ultrafiltração consiste no menor poder poluente do permeado obtido em comparação ao soro de queijo tradicional. A demanda biológica de oxigênio do permeado é somente 80% daquela do soro, por não conter as proteínas e a gordura do leite (MAUBOIS & MAHAUT, 1974; MOTTAR *et al.*, 1979).

Além do mais, o permeado tem pH na faixa de 6,5 a 6,7, ou seja, idêntico ao do leite. Pode ser coletado sob condições assépticas, contendo, inicialmente, contagem de microrganismos baixa ou nula. Embora o campo de aplicação do permeado possa ser limitado, o seu processamento deveria ser mais fácil do que o do soro tradicional, podendo ser usado em alimentação animal e humana ou na obtenção de metano por fermentação anaeróbica, para ser usado como combustível industrial. Na alimentação animal, o permeado pode ser empregado diretamente, em seu estado natural, ou após sofrer algum processamento, destacando-se a evaporação seguida de cristalização ("pedra de lamber"), a secagem (permeado em pó), a reação com uréia (lactosiluréia) ou fermentação (lactato de amônia; biomassa). Por outro lado, para ser utilizado em alimentação humana, o permeado pode ser fermentado para a produção de álcool, ácido láctico e antibióticos (bacteriocinas), hidrolisado e deionizado para obtenção de xarope de glicose/galactose ou cristalizado para produção de lactose (COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1979; EL-GAZZAR & MARTH, 1991; MAUBOIS & MAHAUT, 1974; MAHAUT & MAUBOIS, 1985; OLSON, 1983; UF IN..., 1986).

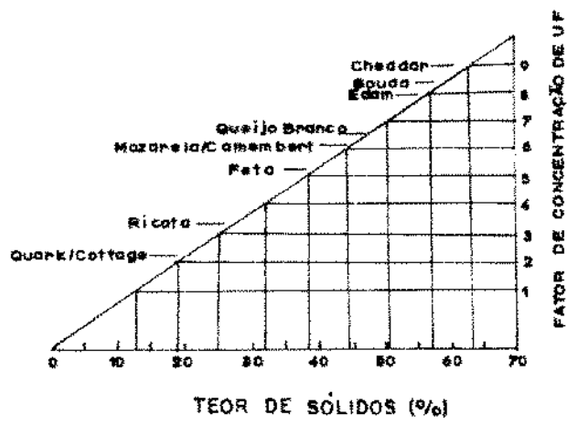


FIGURA 2.2.1. Relação entre os teores de sólidos totais de variedades selecionadas de queijos e o fator de concentração necessário, assumindo que não haja dessora da massa (COTON, 1986).

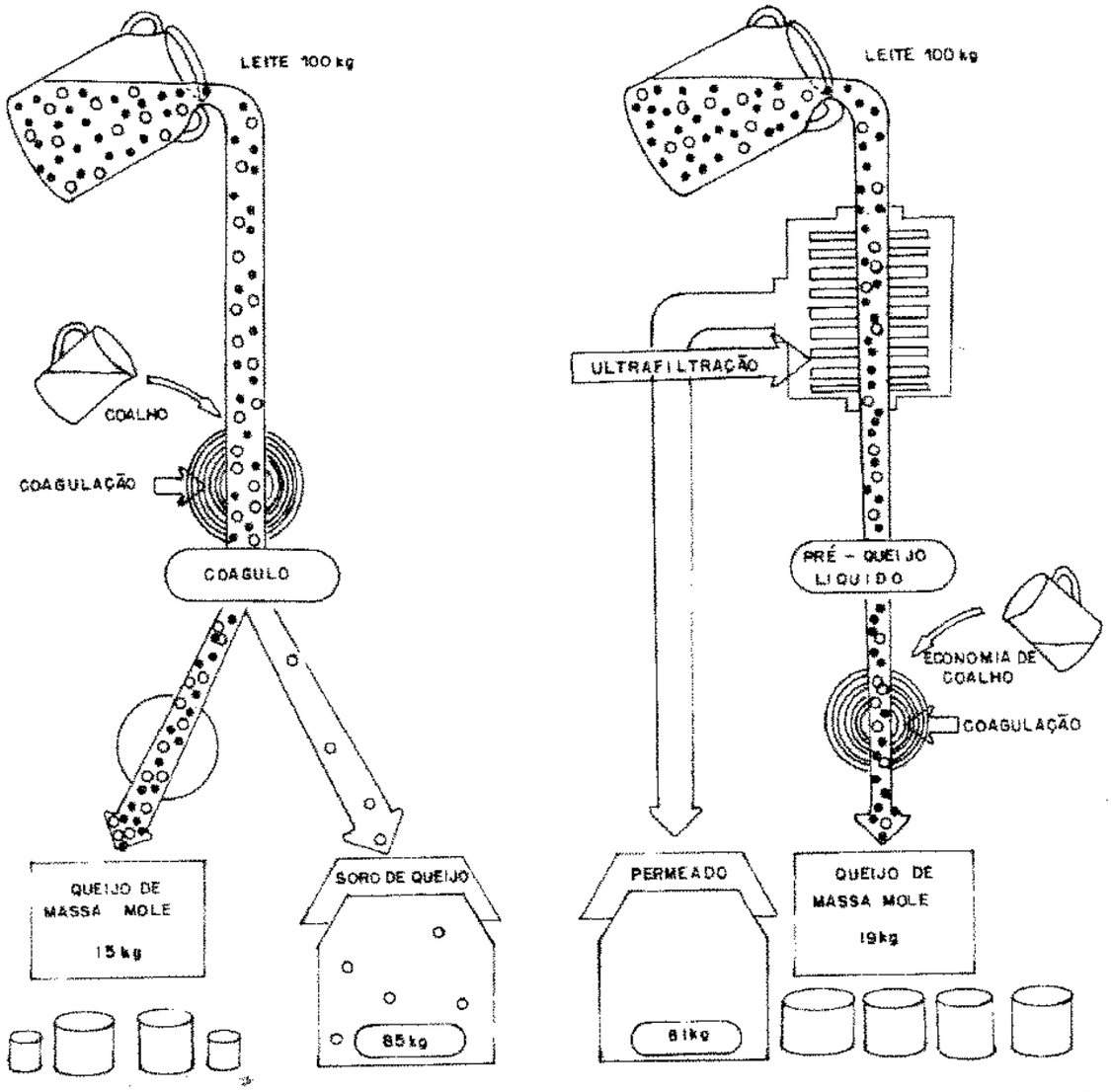
Um método alternativo ao MMV para a fabricação de queijo por ultrafiltração começou a ser desenvolvido no início dos anos 70, na Inglaterra e nos Estados Unidos (CHAPMAN *et al.*, 1974; MATTEWS *et al.*, 1976), utilizando retentados de baixo fator de concentração (2:1) para a produção de queijo Cheddar e Cottage. Ao contrário do método MMV, o processo LCR (Low Concentrated Retentate), como passou a ser chamado a partir de 1984 por sugestão de KOSIKOWSKI, utiliza o método convencional de fabricação (mesmos equipamentos, dessora, etc) para transformar o retentado de baixa concentração em queijos. As principais vantagens alegadas para o processo LCR consistem em aumento na eficiência de fabricação, melhora na qualidade do queijo marginal, diminuição na quantidade de coalho a ser utilizada e aumento potencial do rendimento. Em estudos realizados posteriormente com os queijos Cottage e Cheddar, provou-se que o melhor fator de concentração é inferior a 2:1, encontrando-se na faixa de 1,7 a 1,8 (KOSIKOWSKI, 1979b, 1980; KOSIKOWSKI *et al.*, 1985a, 1985b). No final da década de 70, MAUBOIS realizou, com sucesso, experimentos envolvendo a preparação de retentados 2:1 de leite integral nas próprias fazendas, os quais foram posteriormente levados para os laticínios e utilizados na fabricação de queijos pelo método LCR (MAUBOIS, 1980a, 1980b). Ainda nessa linha de trabalho, as pesquisas realizadas na França, já na década de 80, indicaram ser mais vantajoso, do ponto de vista econômico, proceder à ultrafiltração do leite em postos de coleta do que individualmente nas fazendas (KOSIKOWSKI, 1986).

A fabricação comercial bem sucedida, durante vários anos, de queijos Cottage e Cheddar na Inglaterra e de queijo de cabra na França pelo método LCR, acabou atraindo a atenção dos Estados Unidos, que passaram a aplicar o método na fabricação industrial de queijos Colby, Brick e Cheddar de "stirred curd" (queijo obtido sem a etapa de "cheddarização", porém com acidificação da massa no soro) (BUSH *et al.*, 1983; HAHM & KOSIKOWSKI, 1984).

Mais recentemente foi desenvolvida uma terceira modalidade de fabricação de queijo usando leite ultrafiltrado, utilizando retentados com alto fator de concentração, denominada HCF (high concentration factor). Neste caso, o fator de concentração máximo empregado tem sido igual a 7, o que não permite a fabricação de queijos Gouda e Cheddar diretamente, pois o retentado não atinge o extrato seco necessário. Sendo assim, há necessidade de se proceder à dessora após coagulação e corte da coalhada e o processo deve ser feito em equipamentos especiais, adequados para trabalhar tais concentrados, o que vem sendo utilizado comercialmente na fabricação de queijo Cheddar na Austrália desde 1980, com a denominação de processo APV-SiroCurd. Este processo permite um aumento de cerca de 6% no rendimento e produz queijos Cheddar similares ao tradicional (GUINEE *et al.*, 1992; JAMESON, 1987).

A primeira década do desenvolvimento da ultrafiltração caracterizou-se como uma fase de exploração das possibilidades de utilização do processo. Por outro lado, o período de 1980-85 foi de expansão da fabricação industrial de queijos por ultrafiltração. Pelo menos 21 fábricas situadas na Dinamarca, Alemanha, Escócia, Itália, França, Finlândia e América do Norte utilizavam o processo de ultrafiltração na fabricação de queijo Feta. Na mesma época, havia quatro grandes

fábricas de queijo Brie e Camembert operando com ultrafiltração na França e na Alemanha e aproximadamente 20% de todo o queijo produzido na Dinamarca e na França usavam como matéria-prima o leite ultrafiltrado. Por outro lado, a primeira fábrica de queijos dos Estados Unidos a utilizar o processo de ultrafiltração foi inaugurada em 1984, em Withehall, Wisconsin, tendo se especializado na fabricação de queijos italianos moles. Já em Tempe, Arizona, a fábrica instalada foi projetada especialmente para produção de retentado evaporado usado como "queijo-base" na fabricação de queijo fundido (KOSIKOWSKI, 1986). O "queijo-base", desenvolvido por pesquisadores americanos e australianos (ERNSTROM *et al.*, 1980), é um substituto parcial do queijo natural usado na formulação de queijo fundido, sendo produzido principalmente na Dinamarca. O governo australiano reconheceu logo o potencial do uso de ultrafiltração na fabricação de queijos, dando substancial apoio financeiro que permitiu grande progresso, naquele país, principalmente na fabricação de queijo Cheddar (JAMESON, 1987; KOSIKOWSKI, 1986).



parte das proteínas eliminadas com o soro de queijo não é utilizada na alimentação humana

perdas de proteínas e de matéria graxa

aumento de rendimento; padronização do peso dos queijos comercializados por unidade; todas as proteínas são transformadas em queijo tendo-se, portanto, maior valorização do leite

FIGURA 2.2.2. Fabricação de queijo de massa mole pelo método tradicional e pelo sistema MMV (MAHAUT & MAUBOIS, 1985).

De modo geral, o uso de ultrafiltração na fabricação de queijos tem se desenvolvido bastante desde o seu início, na década de 70. Segundo dados apresentados por JENSEN *et al.*, (1988), pode-se estimar a quantidade de queijo produzida por ultrafiltração em cerca de 3% da produção mundial (o que corresponde a aproximadamente 400.000t de queijos por ano), tomando por base a área (m^2) de membrana instalada (Figura 2.2.3). Estes dados não incluem a técnica da padronização de proteína de leite por ultrafiltração, seguida de fabricação tradicional (Método LCR), o que significa que o uso de ultrafiltração na produção de queijos, na realidade, é ainda maior do que estes números dão a entender.

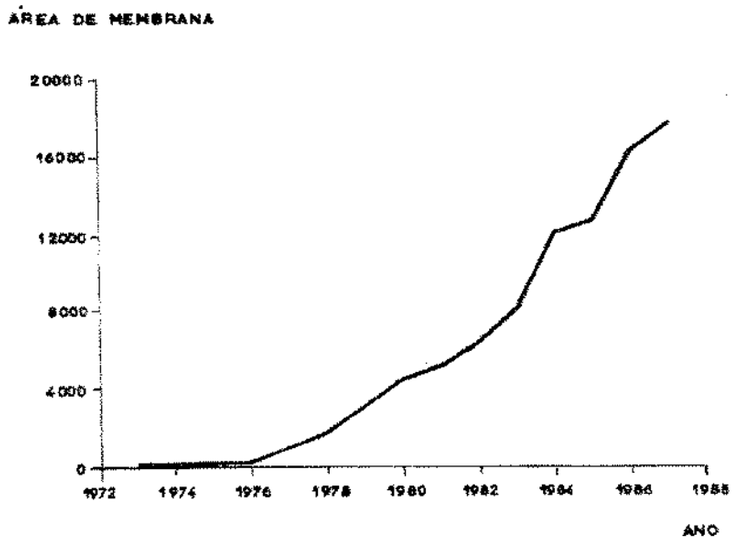


FIGURA 2.2.3. Área de membrana utilizada na fabricação de queijos em metros quadrados, no período de 1973-1987 (JENSEN *et al.*, 1988).

As aplicações comerciais mais bem sucedidas até o momento são a produção de Cast Feta na Dinamarca, produtos à base de coágulo ácido do tipo frescal (Quark, Ricota, queijo Creme) na Alemanha e em outros países da Europa, além da padronização de proteína de leite para a fabricação de queijo Camembert na França (GUINEE *et al.*, 1992; JENSEN *et al.*, 1988). A Figura 2.2.4 mostra a produção mundial dos diferentes tipos de queijos fabricados por ultrafiltração, expressos em percentagem (JENSEN *et al.*, 1988).

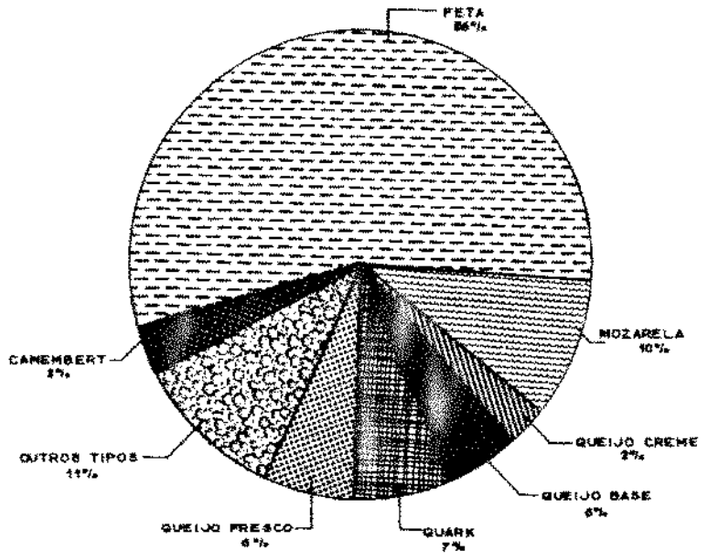


FIGURA 2.2.4. Produção mundial de diversos tipos de queijos fabricados por ultrafiltração, em percentagem (JENSEN *et al.*, 1988).

2.2.2. Características do retentado de ultrafiltração importantes na fabricação de queijos

A maior dificuldade do emprego da ultrafiltração para a fabricação de queijos tradicionais consiste em se desenvolver tecnologias adequadas para transformar o retentado em um produto final com características semelhantes às dos produtos feitos pelos processos convencionais. Isto significa, em primeira instância, que o equipamento de ultrafiltração deverá permitir a obtenção de retentados com teor apropriado de sólidos totais, com proporções corretas dos componentes do leite e com alta qualidade bacteriana sem, no entanto, afetar negativamente o estado físico de cada um dos componentes (JAMESON, 1987; SUTHERLAND & JAMESON, 1981).

Durante a ultrafiltração, os minerais ligados às caseínas do leite são concentrados na mesma proporção que as proteínas, resultando em um aumento no poder tamponante dos retentados e em maior mineralização dos queijos obtidos (BRULÉ *et al.*, 1974), o que é ilustrado na Figura 2.2.5.

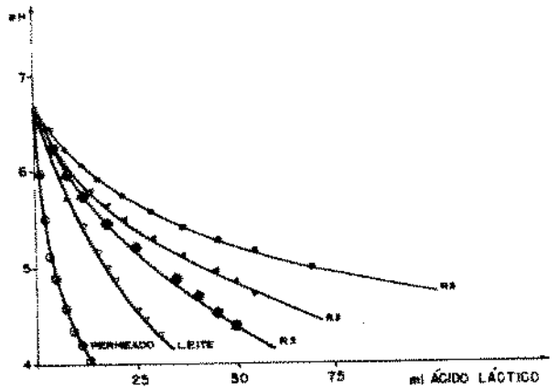


FIGURA 2.2.5. Variação do pH de 50ml de permeado, leite e retentados R2, R3 e R5 (Fator de concentração=2,3,5) em função do volume de ácido láctico 0,13M (BRULÉ *et al.*, 1974).

Essas alterações acarretam problemas no produto final, principalmente no que se refere a algumas de suas características organolépticas, destacando-se a acidez excessiva dos primeiros queijos de massa do tipo frescal (BRULÉ *et al.*, 1975), a textura arenosa das primeiras fabricações de queijo Camembert (MAUBOIS, 1979; VOSS, 1975) ou dos problemas de filagem das primeiras Mozarelas (KOSIKOWSKI, 1975). Este problema pode ser contornado, na prática, pelo ajuste da mineralização do retentado mediante a ultrafiltração de leite maturado com fermento láctico, antes ou durante o processo, pela adição de ácido ou sal (cloreto de sódio) ao leite, bem como pela diafiltração do retentado (COVACEVICH, 1981). Isto pode ser necessário para se obter relação adequada de cálcio/proteína ou de cálcio/sólidos desengordurados no queijo (SUTHERLAND & JAMESON, 1982). Alguns pesquisadores consideram que, em alguns casos, o controle de cálcio no retentado é um processo complexo, devendo-se esperar algum tempo após acidificar o leite para realizar a ultrafiltração, para que o cálcio micelar se difunda no soro (MAUBOIS & KOSIKOWSKI, 1978b). Por outro lado, a concentração de lactose no retentado pode ser reduzida por diafiltração. Isto pode ser necessário para se obter o nível residual correto de lactose na massa do queijo (COVACEVICH, 1981).

De modo geral, pode-se afirmar que o conhecimento prévio das propriedades dos produtos obtidos por ultrafiltração e dos fatores que influenciam estas propriedades é necessário para a otimização do processo. A maior parte das informações práticas sobre o assunto é mantida como segredo industrial, o que dificulta a avaliação do processo como um todo. No entanto, tais limitações vêm sendo aos poucos reconhecidas para alguns tipos de queijos, possibilitando uma avaliação mais objetiva do processo.

2.2.2.1. Viscosidade do retentado

A viscosidade do retentado obtido por ultrafiltração de leite desnatado varia com o teor de proteínas mas também com a temperatura, como ilustra a Figura 2.2.6. (MAUBOIS & MOCQUOT, 1975).

A viscosidade do retentado começa a acarretar problemas ao processo de ultrafiltração quando o teor de proteínas ultrapassa 14%. A partir deste valor, a viscosidade do retentado aumenta, de forma acentuada, provocando um decréscimo correspondente no fluxo (GLOVER, 1985; MAUBOIS & MOCQUOT, 1975). Como a caseína é o fator que mais interfere na viscosidade, pode-se solucionar o problema reduzindo-se a viscosidade do retentado por meio de tratamentos que reduzem a solubilidade da caseína (adição de cloreto de sódio ou citrato) ou diminuem o pH do leite antes da ultrafiltração (EL-GAZZAR & MARTH, 1991). A viscosidade elevada do retentado dificulta a mistura uniforme do coalho e do fermento láctico no leite ultrafiltrado, acarretando desuniformidade na coagulação e no crescimento das bactérias do fermento. Por isso, o pH nos diversos pontos do retentado pode variar, podendo causar problemas

de textura no queijo. Além disso, a alta viscosidade dificulta o resfriamento rápido dos retentados, favorecendo o crescimento rápido de bactérias contaminantes (KOSIKOWSKI, 1986). A acidificação do retentado a pH 6,0 promove um decréscimo significativo na sua viscosidade (EL-GAZZAR & MARTH, 1991), ao passo que em valores de pH menores do que 5,7 ocorre um aumento na viscosidade devido a um aumento na agregação da caseína (KOSIKOWSKI, 1986). Segundo GOUDÉDRANCHE *et al.*, (1980), a viscosidade diminui em função do abaixamento de pH até o valor de 5,5, o que pode ser útil na obtenção de retentados altamente concentrados (superiores a 21% de proteínas), que neste pH apresentam viscosidade compatível com as perdas de carga dos aparelhos de ultrafiltração (MAHAUT & MAUBOIS, 1985).

BOER & NOOY (1980), por outro lado, discutem um outro problema associado à alta viscosidade do retentado, que consiste no fato das bolhas de ar presentes no retentado não serem liberadas rapidamente, incorporando-se ao queijo e lhe conferindo textura esponjosa.

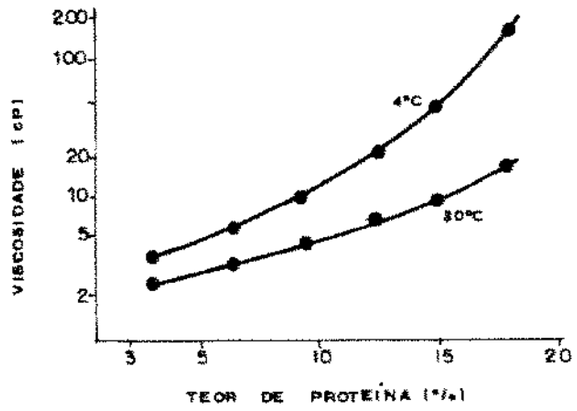


FIGURA 2.2.6. Relação entre o teor de proteína e a viscosidade do retentado a 4 e 30°C (MAUBOIS & MOCQUOT, 1975)

2.2.2.2. Atividade do fermento

Devido ao maior poder tamponante por unidade de volume do retentado em relação ao leite, as bactérias do fermento láctico devem produzir uma quantidade maior de ácido durante a fabricação de queijo por ultrafiltração, para se obter uma certa variação de pH, aumentando, assim, o tempo de maturação do retentado comparado ao do leite no processo tradicional (BRULÉ *et al.*, 1974; COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1979; GLOVER, 1985; PATEL *et al.*, 1986). Sendo assim e considerando-se, também, que a capacidade de produção de ácido pelas culturas lácticas em retentados varia bastante, os autores geralmente recomendam a utilização de fermento de alta atividade acidificante para otimizar o processo e garantir a redução do pH a valores capazes de diminuir o risco de crescimento de bactérias indesejáveis, que poderia ocorrer no caso de haver falhas na redução do pH do retentado (MISTRY & KOSIKOWSKI, 1985a; RASH & KOSIKOWSKI, 1982). Por outro lado, os resultados obtidos com o uso de bactérias

lácticas selecionadas na fermentação de retentados sugerem que o retentado é um meio de cultura melhor do que o leite desnatado, uma vez que o crescimento e a produção de ácido, com ou sem controle de pH, aumentam diretamente com a concentração do retentado. O emprego de fermentos preparados com retentados elimina a necessidade de se maturar o leite, o que reduz o tempo total de fabricação do queijo. Este fato é interessante, principalmente quando se usa tal fermento para fabricar queijo por ultrafiltração, uma vez que o retentado requer mais tempo do que o leite para atingir o pH ótimo (EL-GAZZAR & MARTH, 1991).

2.2.2.3. Relação proteínas-minerais

MAHAUT & MAUBOIS (1981) enfatizaram a importância da composição mineral dos retentados (pré-queijos) no que se refere às qualidades organolépticas dos queijos obtidos a partir dos mesmos. Diversos trabalhos de pesquisa sobre fabricação dos primeiros queijos por ultrafiltração também relacionaram os defeitos de sabor, textura e de filagem com o alto teor de minerais dos retentados usados nos processos (BRULÉ *et al.*, 1975; KOSIKOWSKI, 1975; MAUBOIS, 1979). Do ponto de vista prático, o trabalho realizado por BRULÉ *et al.* (1974) foi muito importante, pois esclareceu diversos aspectos referentes ao comportamento dos minerais durante a ultrafiltração de leite. As principais observações feitas pelos referidos autores podem ser resumidas em três pontos principais. Em primeiro lugar, constataram que os minerais (Ca, P, Mg) ligados às caseínas do leite são concentrados nas mesmas proporções que estas proteínas o que, por sua vez, depende do pH do leite utilizado na ultrafiltração (Figura 2.2.7.). Além disso, observaram que uma parte do cálcio e do magnésio coloidal pode ser solubilizada pela adição de cloreto de sódio (Figura 2.2.8.) e finalmente que não há retenção de sais minerais solúveis durante a ultrafiltração (Figura 2.2.9.). Tais observações serviram de base para o desenvolvimento de algumas técnicas para controlar, com precisão, o teor de minerais dos retentados, com o intuito de eliminar os problemas encontrados nas primeiras fabricações de queijos por ultrafiltração. As principais modificações citadas por MAHAUT & MAUBOIS (1981) são a ultrafiltração de leite pré-acidificado, a diminuição do pH em que se adiciona o coalho, a adição de sal (NaCl) no final da ultrafiltração e a diluição da fase aquosa do retentado destinado à fabricação de queijos de massa do tipo frescal e de queijo do tipo Saint-Paulin. Outro recurso utilizado por alguns pesquisadores consiste em realizar a etapa de diafiltração, utilizando-se água ou salmoura associada ou não à pré-maturação do leite (BABELLA, 1989; BIRKKJAER & FORSINGDAL, 1982; FRIIS, 1981a).

Apesar da grande importância conferida à relação cálcio/proteína de queijos, poucas são as informações práticas referentes aos valores requeridos em queijos obtidos por ultrafiltração (LELIEVRE & LAWRENCE, 1988). Em linhas gerais, as pesquisas indicam que o teor de minerais do retentado deve ser controlado com técnicas que permitam diminuir a sua retenção durante o processo de ultrafiltração, para se obter queijo com as características organolépticas semelhantes às do produto tradicional como, por exemplo, para o queijo de massa mole obtido por

ultrafiltração citado por KOROLCZUK *et al.* (1987). Em alguns casos, no entanto, o aumento do teor de minerais pode ser uma vantagem como reportado por QVIST *et al.* (1986) (citados por LELIEVRE & LAWRENCE, 1988) para o queijo Havarti obtido por ultrafiltração, em que o teor relativamente alto de minerais parece impedir que o produto se torne muito macio devido à maior proporção de proteína solúvel presente no mesmo. Por outro lado, LAWRENCE *et al.* (1987) enfatizaram a importância da taxa correta de cálcio/proteína em queijos de massa filada, ao passo que GREEN (1985) e SUTHERLAND & JAMESON (1981) citam que falhas no ajuste do teor de minerais do retentado podem resultar no aparecimento de depósitos de lactato de cálcio em queijos de ultrafiltração maturados.

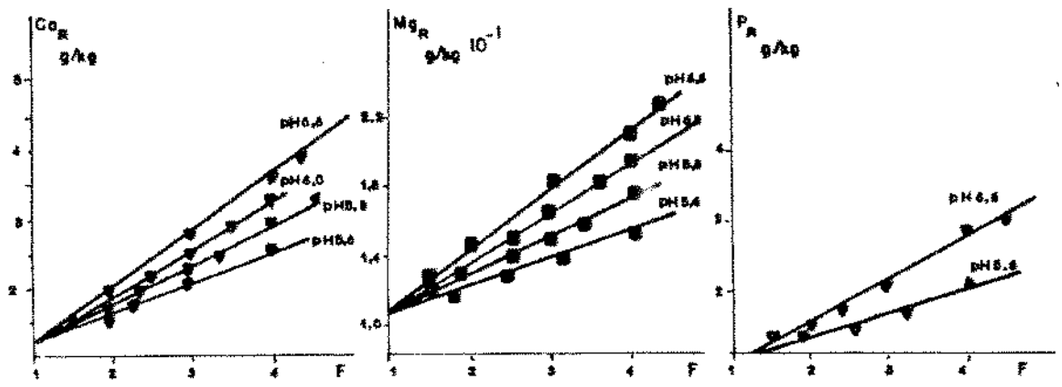


FIGURA 2.2.7. Variação, em função do fator de concentração (F), do teor de cálcio, magnésio e fósforo do retentado obtido por ultrafiltração de leite a diferentes valores de pH (BRULÉ *et al.*, 1974).

Tendo em vista a complexidade do assunto em questão, a literatura especializada recomenda que se realizem mais pesquisas para definir a influência da taxa cálcio/proteína em queijos de ultrafiltração (LELIEVRE & LAWRENCE, 1988).

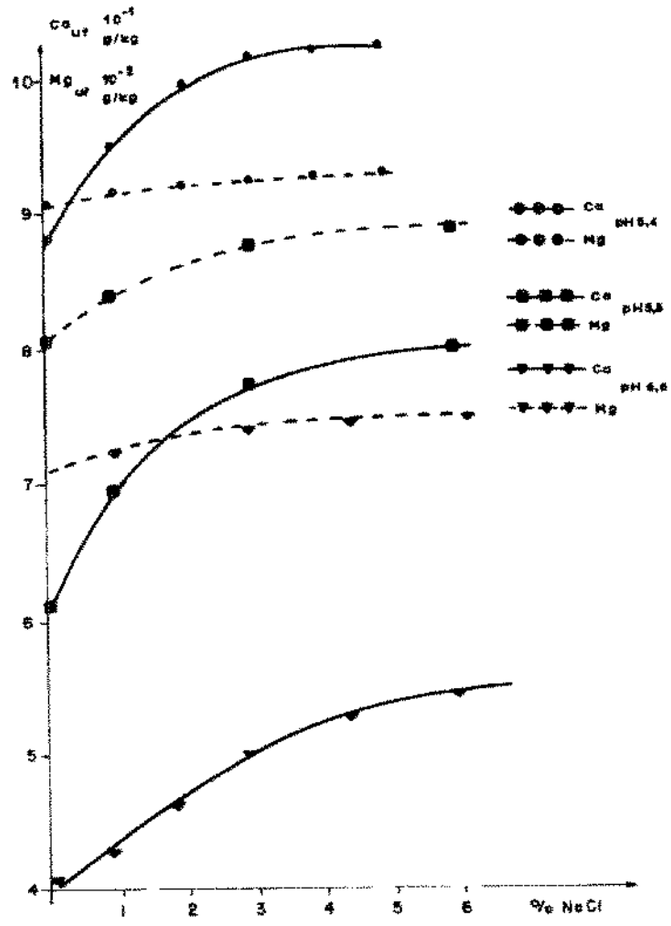


FIGURA 2.2.8. Variação do teor de cálcio e de magnésio de permeados de leite obtidos a diferentes pH, em função da concentração de cloreto de sódio do leite (BRULÉ *et al.*, 1974).

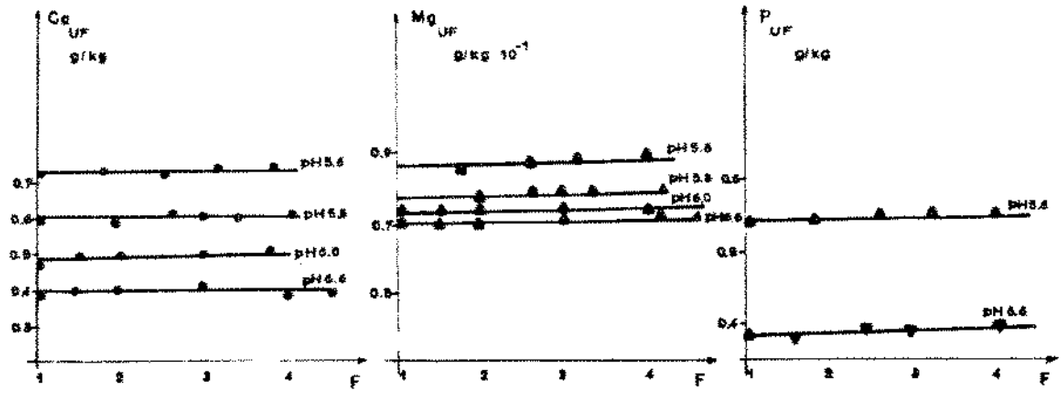


FIGURA 2.2.9. Variação, em função do fator de concentração (F), do teor de cálcio, magnésio e fósforo do permeado obtido por ultrafiltração de leite a diferentes valores de pH (BRULÉ *et al.*, 1974).

2.2.2.4. Gordura

Na ultrafiltração de leite integral ou padronizado em matéria graxa, a gordura é retida totalmente pela membrana de ultrafiltração, sendo concentrada no retentado. O uso deste retentado para fabricação de queijo resulta em um aumento de rendimento em relação ao processo tradicional devido, em parte, à maior retenção de gordura no coágulo. Esta afirmação é válida principalmente quando se trata de queijo feito a partir de leite homogeneizado, como o queijo azul, por exemplo, em que é mais difícil a recuperação da gordura na massa do queijo tradicional (LAWRENCE, 1989).

2.2.2.5. Proteína

No processo de ultrafiltração de leite, quase toda a proteína é retida, sendo que o seu teor no retentado aumenta com o aumento do fator de concentração (EL-GAZZAR & MARTH, 1991). Segundo LAWRENCE (1989), quando se fabrica queijo a partir de retentado com fator de concentração acima de dois, 60% do material nitrogenado adicional retido no queijo são compostos pelas principais proteínas do soro (β-lactoglobulina e α-lactoalbumina) e os 40% restantes consistem em albumina sérica do sangue, imunoglobulinas e proteose-peptona, além do glicomacropeptídeo proveniente da κ-caseína e de alguma κ-caseína não modificada. A presença de proteínas do soro aumenta a capacidade de retenção de água do queijo.

Com respeito à proteólise que ocorre em queijo de ultrafiltração, há principalmente a questão da influência exercida pelas proteínas do soro que integram os queijos fabricados a partir de retentados de ultrafiltração. Tendo em vista que a percentagem de proteínas do soro, baseada no teor de nitrogênio total, permanece constante durante a maturação do queijo de ultrafiltração, deduz-se que as proteínas não desnaturadas do soro são resistentes à ação do coalho e do fermento (BOER & NOOY, 1980). Sendo assim, as proteínas do soro podem estar atuando como material de enchimento que dilui o substrato de caseína e, portanto, acaba de fato por reduzir a ação do coalho (CREAMER *et al.*, 1987). Com o objetivo de caracterizar o processo de maturação de queijo de ultrafiltração, FURTADO & PARTRIDGE (1988) determinaram um índice de extensão de maturação relacionado à atividade do coalho, tomando por base a proporção de N solúvel em relação ao N total, além de um índice de profundidade de maturação relacionado com a atividade de peptidase do fermento, baseando-se na proporção de N não-protéico/N total. O N da proteína do soro representa aproximadamente 17,0% do N total em queijo de ultrafiltração e 0,5% no queijo tradicional. Não foi detectada nenhuma hidrólise significativa da fração N da proteína do soro em queijo de ultrafiltração. Já o fato do teor de NNP poder ser maior em queijo de ultrafiltração se deve à presença, nestes queijos, de componentes NNP resultantes da ação do coalho, o que não ocorre no processo tradicional pois estes compostos normalmente passam para o soro (GROSSERHODE, 1982).

Por outro lado, segundo JACOBSEN (1985), é possível que as proteínas do soro tomem parte na maturação, dependendo do seu grau de desnaturação. A hidrólise de proteínas desnaturadas do soro dá origem à textura e "flavour" típicos; mais especificamente, a produção de H_2S e de outros compostos de enxofre, como resultado da hidrólise dos aminoácidos sulfurados das proteínas do soro pode dar origem a defeitos de "flavour" em queijos de ultrafiltração (HARPER *et al.*, 1989; LAWRENCE, 1989).

As proteínas do soro, particularmente β-lactoglobulina, podem inibir a plasmina. Sendo assim, a hidrólise da β-caseína pela plasmina pode ser afetada pela presença das proteínas do soro em queijos de ultrafiltração. O principal fator responsável por este efeito é a forma desnaturada de β-lactoglobulina. Experimentos conduzidos por CREAMER *et al.* (1987), comparando queijos padrão (controle) e de ultrafiltração com níveis iguais de coalho residual mostraram que o queijo fabricado pelo processo convencional sofreu maturação mais rápida. Por outro lado, a mesma taxa de maturação só foi obtida em queijos de ultrafiltração contendo aproximadamente 3 vezes mais coalho residual do que os queijos de controle. Tendo em vista que a composição de todos os queijos era muito parecida, a menor degradação de queijo de ultrafiltração pode ter sido causada pela inibição de atividade do coalho pela proteína do soro.

De modo geral, pode-se dizer que a presença de proteínas do soro no queijo tende a mudar suas propriedades de textura e também seu padrão de maturação. A extensão em que isto ocorre depende da quantidade de proteína do soro que é incorporada e do estado de desnaturação das proteínas do soro, o que varia bastante nos diferentes queijos de ultrafiltração. Mesmo em queijos como Cheddar e Mozarela, feitos por ultrafiltração, não se pode assumir que a proteína do soro ainda se encontre em seu estado nativo, pois normalmente ocorre alguma desnaturação durante a operação de uma planta de ultrafiltração. Na fabricação de Cast Feta e de Quark por ultrafiltração, tanto o leite como o retentado são tratados termicamente e homogeneizados, o que causa a desnaturação das proteínas solúveis e torna mais fácil a produção rotineira de queijos de ultrafiltração com a textura suave requerida (LAWRENCE, 1989).

2.2.2.6. Lactose

Alguns autores citam coeficientes de retenção de 1 a 3% (BASTIAN *et al.*, 1991) e de 10% para a lactose, embora seja certo que quase toda a lactose atravessa a membrana de ultrafiltração, na mesma proporção que a água (GLOVER, 1985).

Durante a ultrafiltração de leite para a fabricação de queijos é importante que a remoção da lactose seja efetuada de modo a se obter o teor residual correto no queijo, caso contrário, podem ocorrer defeitos de textura e produção excessiva de ácido no produto durante a maturação (COVACEVICH, 1981). O ajuste do teor de lactose no retentado pode ser efetivado por diafiltração e ajuste de pH. No entanto, as informações encontradas na literatura sobre a relação

entre o pH e o teor de lactose são contraditórias. Neste sentido, podem ser mencionadas as observações de SUTHERLAND & JAMESON (1981) que encontraram relação entre a rejeição de lactose e o pH para concentrações de lactose acima de 2,2% no retentado, ao contrário de QVIST *et al.* (1987b) que não observaram efeito significativo do pH do leite no teor de lactose do retentado.

MOTTAR & DELBEKE (1978) encontraram teor de lactose relativamente alto em queijos de ultrafiltração sem maturação, o que se deveu, provavelmente, ao alto teor de lactose do retentado de ultrafiltração. No entanto, a lactose é convertida rapidamente, desaparecendo por completo após 6 semanas de maturação. Por outro lado, ANTONIOU (citado por RENNER & ABD-EL-SALAM, 1991) observou que, para queijos semi-duros de ultrafiltração, embora a concentração de lactose houvesse diminuido, ainda foram encontrados valores acima de 1%, mesmo em queijos com 3 meses de maturação.

2.2.3. Aplicação de ultrafiltração na fabricação de diversos tipos de queijos

2.2.3.1. Queijo Cottage (e correlatos)

COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1978a), quando da produção de queijo Cottage pelo processo MMV, não obtiveram bons resultados quanto à textura dos grãos e absorção de creme.

GEILMAN (1989) reportou que queijo Cottage de qualidade comercial pode ser feito a partir de retentado de leite desnatado ultrafiltrado com 14,5% de sólidos. Para isso, no entanto, havia necessidade de adicionar 0,3% de citrato trissódico em relação ao peso total do retentado, para obter um coágulo suave. Concluiu, também, ser satisfatório um valor de pH próximo ao ponto isoelétrico normal da caseína e que o tempo necessário para produção adequada de ácido pelo fermento láctico dependia de sua quantidade inicial no retentado.

Por outro lado, o uso de retentados obtidos da ultrafiltração de leite excedente, enviados para fábricas de queijo para suplementar o leite desnatado empregado na fabricação de Cottage, passou a ser viável a partir dos resultados obtidos por KEALEY & KOSIKOWSKI (1986) na produção de retentados de leite desnatado concentrado dez vezes em uma série de etapas de ultrafiltração direta e diafiltração. O queijo Cottage comercial obtido com o leite suplementado com o referido retentado apresentou qualidade comparável ao controle feito a partir de leite desnatado.

Um método alternativo foi estudado por MATTEWS *et al.* (1976), que demonstraram a viabilidade da ultrafiltração ser usada como uma etapa de pré-concentração para a produção contínua de queijo Cottage.

2.2.3.2. Queijo Feta (e correlatos)

O uso comercial do processo MMV na fabricação de queijos ganhou bastante impulso na Dinamarca, com a fabricação de queijo Feta (FETA..., 1980; ULTRAFILTRATION:..., 1980). Atualmente, este tipo de queijo se tornou parte integrante do catálogo de queijos dinamarqueses (DANISH...,s.d.), consistindo em importante fonte de divisas para aquele país, que exporta sua produção principalmente para o Oriente Médio (LELIEVRE & LAWRENCE, 1988).

O pré-queijo concentrado cinco vezes é coagulado diretamente na embalagem de comercialização, evitando as perdas e podendo aumentar o rendimento em até 32% em relação ao método tradicional, segundo HANSEN (1977, 1984).

OLSON & QVIST (1989) reportaram a fabricação de queijo Feta a partir de retentado pasteurizado (72-78°C/15seg) obtido por ultrafiltração de leite integral, usando para a fermentação culturas ativas, principalmente várias cepas de *S. lactis*. Na fabricação de queijo Feta é importante que o pH não seja superior a 4,8, para evitar amolecimento durante a estocagem. Às vezes, utilizam-se simultaneamente culturas de *L. helveticus* ou cultura de iogurte para auxiliar no abaixamento do pH do retentado.

O queijo Feta tradicional produzido na Grécia e no Oriente Médio é obtido, quase sempre, integral ou parcialmente, a partir de leite de ovelha ou de cabra. Como o queijo feito a partir de leite de vaca é mais amarelo e mais rançoso do que o tradicional, costuma-se empregar agentes branqueadores e enzimas lipolíticas para minimizar estas diferenças. (EL-GAZZAR & MARTH, 1991; FETA..., 1980).

LELIEVRE & LAWRENCE (1988) discutem o fato do queijo Cast Feta ter apresentado dificuldades de comercialização na Grécia, devido às suas características diferentes do produto tradicionalmente consumido naquele país, ao passo que tal problema não ocorreu no Oriente Médio devido à falta de padrões de identidade bem definidos para o queijo Feta e à demanda reprimida para "queijos brancos" que, de acordo com KING (1986) consistem em um grupo de produtos tradicionais produzidos e consumidos largamente na área dos Balcãs, feitos geralmente de leite de ovelha, o que lhe confere coloração branca, e com alto teor de sal e, portanto, passíveis de serem estocados sob condições adversas.

Já OLSON & QVIST (1989) comentam que, apesar de inúmeras diferenças entre o Cast Feta de ultrafiltração e o Feta tradicional (textura mais lisa, ausência de olhaduras mecânicas, umidade 3-4% mais elevada), o Cast Feta se tornou um grande sucesso comercial na Grécia. Por outro lado, no Oriente Médio, a característica mais importante de qualidade parece ser o sabor ácido, salgado e rançoso bem pronunciado, o que é plenamente satisfeito pelo Cast Feta.

O processo de moldagem ("casting") é tecnicamente interessante. A mistura de retentado, lipase, descolorante, fermento láctico e renina é colocada diretamente em recipientes de 16-20kg de capacidade. O enchimento é automático, sendo efetuado em três ou quatro etapas de modo que, de cada vez, é colocado 1/3 ou 1/4 da quantidade final de retentado na fôrma. Entre as etapas de enchimento, o recipiente e seu conteúdo são automaticamente transferidos para uma esteira transportadora, onde permanecem até à solidificação do retentado. Quando o coágulo atinge a firmeza desejada, o conjunto retorna à máquina enchedora, onde é colocada uma nova camada de retentado. As diversas camadas não se unem após a coagulação, o que é uma característica deste processo. Após a coagulação da última camada, o queijo é cortado automaticamente por uma ou duas facas verticais, adicionando-se, a seguir, cloreto de sódio seco ou em forma de salmoura. Os recipientes são então fechados e armazenados a cerca de 25°C, durante 1-3 dias, para garantir pH final abaixo de 4,8. Durante este período, bem como na estocagem refrigerada (4°C) subseqüente, ainda ocorre alguma dessoragem do queijo. Para garantir a uniformidade do processo de salga, os recipientes são virados diversas vezes durante as primeiras duas semanas da estocagem (OLSON & QVIST, 1989).

2.2.3.3. Queijo Domiati

A principal característica deste tipo de queijo consiste na adição de sal ao leite, antes da coagulação ou da redução de pH. A textura do coágulo resultante é bem diferente, por exemplo, daquela do Cast Feta de ultrafiltração. Se todo o sal for adicionado antes do coalho, o resultado será um coágulo mole semelhante a um flan. Devido à presença de cloreto de sódio, os fermentos lácticos normais não são ativos, tendo se tornado um procedimento corriqueiro utilizar a glucono-delta-lactona (GDL) para reduzir o pH. Após adição de lipase, descolorante, GDL e coalho ao retentado, a mistura é dosada em embalagens normalmente usadas para produtos lácticos líquidos, em um sistema de produção simples e confiável, bastante utilizado na Dinamarca em escala industrial (OLSON & QVIST, 1989).

ABD-EL-SALAM *et al.* (1981) fabricaram queijo Domiati usando leite de búfala desnatado e ultrafiltrado (fator de concentração 3,5) misturado com creme fresco (aproximadamente 35% de gordura), na proporção de 4:1. Concluíram que o processo era viável e que a estocagem do queijo sem salmoura acarretava perdas de peso menores do que quando se utilizava salmoura a 5% ou permeado salgado a 5%.

2.2.3.4. Queijo Mozarela

KOSIKOWSKI (1986) descreveu de que maneira queijo Mozarela de baixo teor de umidade, o tipo mais consumido, pode ser fabricado utilizando o método MMV. Leite desnatado é primeiro acidificado com ácido acético até pH 6,0 para remover o cálcio. Em seguida, o leite

acidificado é aquecido a 54°C e bombeado através de uma série de módulos de ultrafiltração e diafiltração. O retentado resultante constitui um fluxo contínuo ao qual vai sendo misturado creme plástico, formando-se, desta maneira, um pré-queijo com aproximadamente 20% de gordura e 28% de proteína. O pré-queijo é inoculado automaticamente com um fermento láctico termofílico. Um agente coagulante é adicionado pouco antes da mistura inoculada ser transferida para uma unidade de coagulação onde é dosada em grandes fôrmas de metal. A coagulação ocorre dentro das referidas fôrmas, enquanto circulam lentamente no interior de uma câmara onde a temperatura é mantida permanentemente entre 37 a 43°C. A lenta movimentação das fôrmas durante aproximadamente 5 horas permite a fermentação láctica do retentado, que atinge pH final de 5,2. O coágulo ácido é retirado das fôrmas e, após sua redução em porções, transferido para misturadores e moldadeiras convencionais usados no processo de fabricação tradicional. Nos referidos equipamentos, o coágulo é aquecido, filado, moldado e, finalmente, colocado dentro de uma solução de salmoura.

Nos queijos tipo Mozarela fabricados pelo método tradicional, a maior parte, ou até mesmo a totalidade do coalho, é destruída no decorrer do processo de fabricação, sendo a plasmina residual fator responsável pelo grau limitado em que a proteólise ocorre na massa após o final do processo de fabricação (LAWRENCE *et al.*, 1987). À primeira vista esta característica de proteólise restrita leva a crer que o queijo tipo Mozarela deveria ser adequado para ser fabricado a partir de leite concentrado. No entanto, as opiniões divergem quanto à avaliação qualitativa do queijo Mozarela produzido pelo método MMV. FERNANDEZ & KOSIKOWSKI (1986a, 1986b) reportaram a possibilidade de se obter queijo Mozarela com propriedade de derretimento satisfatória feito a partir de leite concentrado de duas a cinco vezes. Ainda foram publicados trabalhos (COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1978b; MAUBOIS & KOSIKOWSKI, 1978b) relatando experiências bem sucedidas com a fabricação de Mozarela de ultrafiltração, a partir de retentado de leite ultrafiltrado, nas quais o produto final apresentava todas as características típicas do queijo Mozarela fabricado pelo método convencional. KRISTIANSEN *et al.* (1984) obtiveram um produto de qualidade organoléptica igual ao tradicional, utilizando um processo ligeiramente modificado, no qual o retentado era acidificado diretamente com ácido cítrico ou láctico (Patente USA nº 4,460.609). Um outro processo alternativo foi estudado por FRIIS (1981a, 1988), dando ênfase ao controle do teor de cálcio do retentado final a ser usado na fabricação de Mozarela por ultrafiltração. Sendo assim, o leite foi acidificado diretamente ou por fermentação láctica e o retentado foi diafiltrado com salmoura, visando à remoção dos íons de cálcio durante o processo, o que permite melhor controle principalmente das características de sabor e de filagem do queijo final.

Por outro lado, vários outros estudos realizados em escala de planta-piloto indicam não ser fácil obter queijo Mozarela de ultrafiltração comercial com exatamente as mesmas características do produto tradicional. Por exemplo, apesar da otimização das condições de fabricação, COVACEVICH (1981) constatou que o queijo Mozarela de ultrafiltração apresentava menos da metade da capacidade de derretimento do produto tradicional. Outros problemas têm sido

descritos, principalmente no que se refere à dificuldade de ralar o produto. Além disso, depois de ralado, o queijo de ultrafiltração amolece e libera certa quantidade de soro durante a estocagem (HANSEN, 1987). As propriedades menos favoráveis de Mozarela de ultrafiltração podem ser relacionadas com a proporção cálcio-caseína no retentado (LELIEVRE & LAWRENCE, 1988), com a presença de proteínas do soro (SOOD & KOSIKOWSKI, 1979a, 1979b; COVACEVICH, 1981), com a estrutura mais porosa e grosseira (granulosa) do coágulo de ultrafiltração (RENNER & ABD-EL SALAM, 1991) ou ainda com o funcionamento de uma planta de ultrafiltração que promove um tipo de homogeneização da matéria-prima (KOSIKOWSKI, 1984; MADSEN citado por LELIEVRE & LAWRENCE, 1988).

2.2.3.5. Queijos do tipo Azul

JEPSEN (1977c) propôs a fabricação de queijos "azuis dinamarqueses" a partir de pré-queijo contendo 12% de proteína, o que também foi estudado por QVIST *et al.* (1987a) para o queijo "Danablu". MAHAUT & MAUBOIS (1978) desenvolveram o processo de fabricação do queijo "azul d'Auvergne", em colaboração com duas fábricas de laticínios, obtendo um produto final com propriedades organolépticas iguais ou melhores às do tradicional, a partir de retentados com teores de proteína variando entre 3,5 e 14%. Isto provavelmente se deve, segundo LELIEVRE & LAWRENCE (1988), ao fato dos compostos produzidos pelos mofos na maturação dos queijos azuis e responsáveis pelo "flavour" característico dos mesmos mascararem muitos dos possíveis defeitos inerentes ao processo de ultrafiltração. Por outro lado, PICHAICHARNARONG (citado por EL-GAZZAR & MARTH, 1991) investigou se queijo azul feito a partir de leite de ultrafiltração apresentava propriedades aceitáveis, utilizando diferentes cepas de *Penicillium roqueforti*. Os resultados obtidos indicaram que as proteínas do soro, presentes no queijo azul feito a partir de retentado, não inibem as atividades proteolíticas e lipolíticas do *P. roqueforti*, em comparação ao que ocorre no queijo convencional. No entanto, foram detectados defeitos de "flavour" em todos os queijos feitos por ultrafiltração, talvez devido à interação dos compostos de "flavour" com imunoglobulinas e proteose-peptona.

2.2.3.6. Queijos de massa prensada

Queijos Emmenthal e Gruyère de Comté (ROUSSEAUX citado por MAHAUT & MAUBOIS, 1985; L'ULTRAFILTRATION:..., 1978), fabricados a partir de leite com teor de proteína entre 4,5 e 5,0% e trabalhado, a seguir, pelo processo tradicional, apresentaram características organolépticas satisfatórias (olhaduras , sabor e textura da massa).

BUSH *et al.* (1983) reportaram um processo de fabricação de queijos Colby e Brick por ultrafiltração usando retentado de fator de concentração igual a 2 e padronizado com creme. Segundo os autores, houve uma redução na quantidade necessária de enzima coagulante, bem

como a eliminação da etapa de lavagem da massa. O queijo Brick experimental era mais firme e farinhento do que o controle, com sabor mais ácido e menos "flavour" tipico, tendo obtido menor pontuação na preferência geral em relação ao queijo tradicional. Já o queijo Colby feito por ultrafiltração apresentou caracteristicas relativamente próximas às dos queijos comerciais. As caracteristicas fisicas não desejáveis que foram observadas poderiam provavelmente ser melhoradas pela escolha apropriada de enzimas coagulantes e proteolíticas.

Em 1980, BOER & NOOY verificaram a necessidade de uma etapa de desaeração do retentado para evitar que a estrutura final dos queijos se apresentasse muito porosa e, mesmo assim, os queijos obtidos apresentaram "flavour" indesejável. Para solucionar estes problemas propuseram um processo conjugado de ultrafiltração e evaporação, ou seja, concentração do leite a um teor menor de sólidos que no processo anterior, por ultrafiltração e, em seguida, evaporação até o teor de sólidos desejado em um trocador de calor de superfície raspada. Com este processo foi possível eliminar a etapa de desaeração bem como obter queijos de maior palatabilidade e consistência similar à dos queijos tradicionais.

Com o aparecimento no mercado das membranas minerais ditas de terceira geração, tornou-se possível obter, de maneira repetitiva e sem dificuldades, retentados com baixo teor de umidade (50%) (MAHAUT & MAUBOIS, 1985), possibilitando, assim, o desenvolvimento e padronização de alguns processos de fabricação de queijos de massa semi-dura, como é o caso do St. Paulin (L'UTILISATION..., 1983; UN NOUVEAU..., 1979; GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1981) e dos queijos maturados por bactérias propiônicas (DUCRUET *et al.*, 1981) e do queijo tipo Prato (VAN DENDER *et al.*, 1987).

2.2.3.7. Ricota, Queijo Creme, Minas Frescal, Queijo fresco Venezuelano, Queijo Mascarpone

Na fabricação de ricota, a fase de flotação da coalhada é considerada essencial para a obtenção das qualidades organolépticas e reológicas finais do produto (MAUBOIS, 1978). MAUBOIS & KOSIKOWSKI (1978a) mostraram que esse conceito era questionável pois, com o emprego do processo MMV em um processamento contínuo e automático, foi possível obter um rendimento máximo, além dos produtos obtidos terem sido preferidos por 70% do painel sensorial com relação à ricota comercial fresca em termos de "flavour" e textura. NEVES & VIEIRA (1986) realizaram um estudo comparativo do consumo de energia na produção de ricota pelo processo tradicional e pela ultrafiltração, tendo concluído que o consumo de energia utilizando a ultrafiltração foi de 25% das necessidades para o processo tradicional, apresentando a economia de 1590,5kcal por kg de ricota produzida. Além disso, obtiveram um aumento de 57,2% no rendimento do processo, devido à melhor recuperação da gordura e das proteínas do soro e do leite desnatado utilizados como matéria-prima. Os autores ressaltaram, no entanto, a necessidade de maior investimento inicial no processo de ultrafiltração e o fato da membrana ainda não ser

fabricada no Brasil, recomendando a realização de estudos para definir alguns parâmetros tecnológicos do processo.

COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977a) reportaram a preparação de Queijo Creme a partir de retentado de leite desnatado com 27,6% de sólidos e padronizado com permeado ou água e creme até a composição final padrão para este tipo de queijo. Os queijos resultantes apresentaram excelente vida útil e palatabilidade, porém, a consistência mais firme do que a dos queijos comerciais. Além disso, os autores observaram a necessidade de se utilizar culturas lácticas ativas para que o produto atingisse o pH final adequado, devido ao alto poder tampão do retentado. Já MAUBOIS & KOSIKOWSKI (citados por MAHAUT & MAUBOIS, 1981) propuseram a fabricação de Queijo Creme por ultrafiltração de leite integral que havia sofrido uma pré-maturação com o objetivo de obter um pré-queijo com teor de minerais igual àquele do método tradicional.

Segundo LELIEVRE & LAWRENCE (1988), queijos não maturados, como é o caso da Ricota e do tipo Creme, podem potencialmente ser obtidos por ultrafiltração, sendo necessário o tratamento térmico do leite antes da ultrafiltração. MASSAGUER-ROIG (1983) estudou a possibilidade de se empregar o método MMV para a produção de queijos tipo "Branco latino-americano" e Minas Frescal, tendo obtido resultados satisfatórios. No entanto, neste trabalho foi observado que certas características do produto, desejáveis ou não, estão relacionadas com a troca de ions de cálcio pelo sódio, entre o queijo e a salmoura na fase de salga do produto.

VIEIRA *et al.* (1983, 1984) mostraram a possibilidade de preparar, utilizando ultrafiltração, queijos do tipo Minas Frescal com características organolépticas próprias e fabricado diretamente na embalagem. Além das vantagens econômicas de alto rendimento, a enformagem do queijo diretamente na embalagem de comercialização propicia uma garantia higiênica suplementar ao consumidor, já que elimina os riscos de contaminação associados à manipulação, aumentando, assim, provavelmente, a vida útil do produto em relação aos existentes atualmente. No Brasil, um tipo de queijo Minas Frescal vem sendo produzido comercialmente por ultrafiltração desde 1988 e tem sido bem aceito pelo mercado consumidor, apesar de ser bem diferente do produto tradicional, principalmente quanto ao sabor e à consistência (MORTENSEN, 1992).

Foi desenvolvido na Venezuela um processo para obtenção de Queijo fresco típico a partir de concentração do leite por ultrafiltração a 30-40% de sólidos totais, que permitiu um aumento no rendimento de 11,4 - 14,8% (LE PROCÉDÉ..., 1983).

Na Itália, a ultrafiltração também tem sido empregada na fabricação de queijo tipo Mascarpone (PLANT..., 1986), tradicionalmente obtido por coagulação ácida a quente (90°C) de creme com 25-30% de gordura, seguida de dessora em panos de poros bem finos, durante 12-18h, a 8-10°C. O processo por ultrafiltração consiste na mistura de 40-60% de creme de leite com

retentado, coagulando-se a mistura com ácido cítrico em tanques especiais providos de sistema de aquecimento. Com este processo mecanizado, que dispensa a etapa de dessoragem, são produzidos queijos com vida-de-prateleira mais longa, o rendimento é maior e os custos de produção são menores.

2.2.3.8. Queijo Cheddar

COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1978b) reportaram que os resultados obtidos na fabricação de queijo Cheddar com aplicação de diafiltração do retentado durante a ultrafiltração não foram satisfatórios, ao passo que SUTHERLAND & JAMESON (1981) mostraram que, para a obtenção de queijo tipo Cheddar similar ao tradicional, a ultrafiltração do leite integral deve ser feita a pH 6,2-6,4 e o nível de lactose deve ser ajustado por diafiltração a 3,3%.

Em seus estudos, JACOBSEN (1985) concluiu que o queijo Cheddar pode ser feito por ultrafiltração, desde que ocorra sinérese extensiva e que somente uma proporção limitada de proteínas do soro presentes no leite seja incorporada ao queijo. Este fato pode explicar a realização de um grande número de estudos de fabricação de Queijo Cheddar pelo método LCR (KOSIKOWSKI, 1986), ou seja, utilizando o leite parcialmente concentrado por ultrafiltração. No caso de haver bastante sinérese, a vantagem do uso de ultrafiltração é limitada, sendo que a exploração comercial será tanto mais rentável quanto maior o valor dos subprodutos do processo.

Nos Estados Unidos, por exemplo, grandes indústrias produtoras de queijo Cheddar hesitam em adotar a ultrafiltração, por terem efetuado grandes investimentos em equipamentos para o processamento convencional de soro de queijo na obtenção de soro em pó padrão A, o qual, provavelmente, não seria alcançado pelo soro do queijo feito por ultrafiltração. Além disso, as indústrias teriam que resolver o problema da utilização do permeado resultante da ultrafiltração do leite. Sob este prisma, a osmose reversa tem sido apontada como a solução para os fabricantes de queijo Cheddar, uma vez que permite aumentar a capacidade de produção das instalações existentes sem, no entanto, alterar, de modo significativo, os equipamentos de fabricação de queijo, processamento do soro e controle de poluentes (BARBANO, 1985).

Por outro lado, alguns estudos realizados não mostraram grandes diferenças entre os queijos Cheddar tradicional e os fabricados por ultrafiltração. Nesta linha de trabalho, RAO & RENNER (1989) compararam três tipos de queijo Cheddar (45% gordura no extrato seco), sendo o primeiro fabricado pelo método convencional, o segundo a partir de retentado não aquecido obtido pela ultrafiltração de leite integral e o terceiro de retentado aquecido a 76°C durante 5min. Os queijos foram avaliados após maturação de 4 meses a 13 ± 2°C , quanto à extensão da proteólise, determinada pelo teor de nitrogênio solúvel em água, nitrogênio não protéico e nitrogênio solúvel a pH 4,6 e por mudanças na concentração das frações de caseína e à extensão da lipólise, determinada pelo teor de ácidos graxos nos queijos. A extensão da proteólise foi maior

no queijo tradicional, seguido pelo queijo obtido com retentado não aquecido, sendo menor no queijo feito com retentado aquecido. Resultados similares foram obtidos para o índice de extensão da lipólise. Do ponto de vista organoléptico não houve diferença significativa na aparência e consistência entre os queijos maturados. No entanto, o queijo feito com retentado não aquecido apresentou um leve sabor ácido e amargo, ao passo que a amostra preparada de retentado aquecido recebeu a mesma pontuação do Cheddar tradicional.

O processo estudado por SHARMA *et al.* (1989) consistiu na fabricação de queijo Cheddar a partir de leite concentrado duas vezes por ultrafiltração. Segundo os autores, a diminuição da temperatura de cozimento e de "cheddarização" da massa, de 39°C para 35°C, acelerou a acidificação e o desaparecimento da lactose, promoveu proteólise mais extensa e resultou em um queijo com corpo e textura mais lisos. Além disso, conseguiram uma diminuição mais rápida do pH e uma economia de cerca de 45min no tempo de fabricação em relação ao tradicional, usando 2% de fermento láctico em relação ao peso do leite não concentrado, associado à diminuição na temperatura de cocção e de "cheddarização" da massa. Já a composição centesimal (gordura, proteína, sal e umidade) e o rendimento dos queijos feitos com retentados e usando tratamentos térmicos modificados não diferiram significativamente do controle. Por outro lado, JAMESON (1987) descreveu um processo, utilizado comercialmente na Austrália para a fabricação de queijo Cheddar por ultrafiltração, denominado "APV-SiroCurd", em que o leite é concentrado até o fator 5,0 (teor de sólidos totais=38-40%) em um equipamento contínuo de múltiplos estágios. O processo utiliza o princípio de ultrafiltração associada à sinérese para a obtenção de queijos com baixo teor de umidade, o que dá origem a um novo e valioso subproduto de laticínios, o soro de ultrafiltração. O volume produzido é relativamente pequeno (7-8% do volume do leite), porém este soro contém quantidades significativas de proteína (40-50% dos sólidos não gordurosos). O novo processo tem sido considerado uma importante inovação na tecnologia de fabricação de queijos. Dentre as vantagens citadas pelo autor destacam-se o aumento de 6-8% no rendimento de queijos, a automatização do processo, a melhor proteção ao ataque por bacteriófagos e a redução do tempo de fabricação e do consumo de renina e de sal.

Segundo ZALL (1985), os resultados de análises nutricionais realizadas em queijos Cheddar não indicaram diferença no conteúdo de nutrientes do queijo tradicional comparado àquele fabricado por ultrafiltração.

2.2.3.9. Queijos fundidos

Novos usos para os retentados de alto teor protéico vêm sendo estudados em diversos laboratórios de pesquisa, principalmente na França, Estados Unidos, Austrália, Holanda, Suécia e Dinamarca (MAHAUT & MAUBOIS, 1985). A partir de tal matéria-prima é possível preparar, por exemplo, produtos novos ou próximos dos tradicionais, conseguindo-se o "flavour" e a textura procurados por meio da ação de bactérias lácticas, enzimas de maturação, leveduras ou

outros microrganismos. Nesta linha de trabalho podem-se citar os estudos de JOLLY & KOSIKOWSKI (1975) e de ERNSTROM *et al.* (1980), propondo o emprego dos chamados "queijos-base" em substituição aos queijos maturados, normalmente do tipo Cheddar e azuis, usados na fabricação de queijos fundidos. O "queijo-base" utilizado por ERNSTROM *et al.* (1980) foi obtido pela combinação de ultrafiltração e evaporação em um trocador de calor de superfície raspada, conseguindo-se, assim, um retentado com 64% de sólidos totais.

NEVES & DUCRUET (1988) estudaram a fabricação de requeijão cremoso utilizando o retentado de ultrafiltração como "queijo-base", tendo obtido um produto com características semelhantes às do produto tradicional. Os melhores resultados foram obtidos com o retentado diafiltrado, formulado com creme e sais fundentes e aquecido em duas etapas: um pré-aquecimento com vapor indireto e o aquecimento final a 90°C com injeção direta de vapor. Segundo os autores, o processo apresenta uma vantagem adicional, pois o retentado empregado é obtido da mesma forma que aquele utilizado por VIEIRA *et al.* (1983) para a fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV, sendo possível, portanto, utilizar o retentado de uma mesma ultrafiltração para obter dois tipos distintos de produtos.

Por outro lado, DELESPAUL & REMARS (1981) propuseram a fabricação de um novo tipo de queijo a partir do retentado básico, que se caracterizava por apresentar diversas camadas e um aspecto marmorizado (Brevet français n° 2 475 361 A1).

2.2.3.10. Queijo Camembert

JEPSEN (1974) reportou a obtenção de um queijo Camembert de qualidade aceitável, a partir de leite desnatado pré-maturado com cultura láctica, concentrado por ultrafiltração, padronizado com creme e coagulado por renina. O processamento foi realizado em uma planta contínua e automática, obtendo-se um aumento de rendimento de 15% em relação ao método padrão. No ano seguinte, JEPSEN (1975) conseguiu um rendimento superior (20%) e um produto com sabor, aroma, textura e formato muito próximos ao queijo tradicional. Neste caso, também em um sistema contínuo e automático, o leite padronizado quanto ao teor de gordura e acidificado até pH 6,0-6,2 com cultura láctica foi concentrado por ultrafiltração a 35°C por 20-30min. O retentado assim obtido foi então acidificado a pH 5,5, antes de ser transformado em queijos diretamente em fôrmas, de onde foram removidos após 1 a 1,5h.

MAUBOIS *et al.* (1975) patentearam um processo para produção de queijo a partir de leite esterilizado concentrado por ultrafiltração até atingir a composição desejada no queijo final e coagulado por renina (PAT. USA n° 3,914,345). A principal vantagem deste processo é a obtenção de uma matéria-prima estéril e a possibilidade de coagular, com renina, um leite que sofreu tratamento térmico drástico. Segundo os autores, este processo seria adequado para produzir queijos de massa cozida do tipo Gruyère, por exemplo, uma vez que a temperatura de

tratamento do leite é suficiente para destruir *Clostridium* spp, responsáveis pela fermentação butírica causadora do estufamento tardio neste tipo de produto.

MAUBOIS *et al.* (1976) patentearam um processo para a preparação de queijo envolvendo ultrafiltração do leite para produção de retentado com composição idêntica à do queijo final, secagem do retentado e posterior reidratação ao teor original de água e conversão em queijo. A secagem pode ser efetuada em mais de uma etapa se houver adição de cultura láctica e renina. As vantagens atribuídas a esse processo são a possibilidade de obtenção de queijos com coágulo tão firmes quanto os preparados diretamente do retentado, apresentando características organolépticas similares a eles, além do fato do retentado poder ser conservado por longo período à temperatura ambiente, o que possibilita seu transporte para outros locais onde pode ser convertido diretamente em queijo (PAT. USA nº 3,963,837).

MAUBOIS (1980a) descreveu um método para fabricação de queijo Camembert por ultrafiltração, em que a escala e o tempo de operação eram menores em relação ao processo convencional, ao passo que, segundo HANSEN (1981), tal queijo pode ser produzido satisfatoriamente a partir de retentado, obtendo-se 10 toneladas de queijo em 8 horas. GLOVER (1985) reforça a economia de tempo em relação ao processo tradicional que se consegue com o uso de leite concentrado e a eliminação de praticamente toda a dessora da massa, na fabricação do queijo Camembert por ultrafiltração.

JEPSEN (1977b) descreveu a fabricação de Camembert por ultrafiltração ainda em outro trabalho de pesquisa em que também cita outros tipos de produtos.

De modo geral, entende-se que deveria ser comparativamente fácil desenvolver o queijo Camembert por ultrafiltração, uma vez que o amolecimento do interior do produto tradicional depende, principalmente, da migração de ácido láctico até a superfície e do conseqüente aumento no pH (NOOMEN, 1983). Este amolecimento provavelmente significa que a presença de proteínas do soro não tem um efeito significativo sobre a textura do queijo. Além disso, há uma migração dos minerais do interior para a superfície do Camembert durante a maturação (LE GRAËT *et al.* 1983). Isto pode explicar porque o controle do teor de minerais do retentado é considerado essencial na fabricação deste tipo de queijo (KOROLCZUK *et al.*, 1987). Alguns autores afirmam que a acidificação láctica do pré-queijo durante a ultrafiltração e a adição de 0,5% de cloreto de sódio permitem levar a mineralização aos valores tradicionais, suprimindo, assim, os defeitos de textura arenosa encontrados nos queijos jovens (MAUBOIS, 1979; PROKOPEK *et al.*, 1976).

Em resumo, a adoção desta tecnologia, além de reduzir os problemas representados pelos poluentes, permite um aumento de 11-15% do rendimento, bem como a redução do coagulante e do fermento na ordem de 80%. Além do mais, a ultrafiltração diminui a quantidade de leite a ser processada para obter uma determinada quantidade de queijo. Com isso, pode-se reduzir a

capacidade dos equipamentos ou obter mais queijos com o equipamento de uma dada capacidade (EL-GAZZAR & MARTH, 1991).

2.2.3.11. Queijos de leite de cabra

O uso do processo MMV para transformar o leite de cabra em queijo também apresenta um desenvolvimento acentuado, principalmente na França. As indústrias de queijo de leite de cabra se utilizam do processo principalmente para a obtenção de retentados com fator de concentração igual a cinco, a partir do leite excedente na época da safra. Tais retentados são congelados e estocados para serem utilizados na fabricação dos queijos de inverno, substituindo, assim, a coalhada congelada utilizada tradicionalmente, o que permite obter queijos de melhor qualidade (MAHAUT & MAUBOIS, 1985).

Por outro lado, para resolver eventuais problemas de sabor e textura que podem ocorrer em queijos do tipo frescal, MAHAUT *et al.* (1986) demonstraram a viabilidade de se produzir queijos através da ultrafiltração de leite já coagulado a pH 4,4, usando membranas minerais para efetuar a ultrafiltração.

2.2.3.12. Queijo Quark (e correlatos)

Em 1974 foi instalada, na França, a primeira planta industrial de ultrafiltração do mundo para a transformação de leite em queijo do tipo frescal, de massa lisa (MAHAUT & MAUBOIS, 1985). A partir daí tem sido cada vez maior o interesse em fabricar queijo Quark a partir de leite ultrafiltrado, visando principalmente obter índices mais elevados de rendimento, melhor valor nutritivo e economia de energia no processo em relação à fabricação tradicional (FRIIS, 1981b; GÜNGERICH, 1981; MANN, 1982).

Queijo Quark é um queijo natural, feito de leite desnatado, de massa mole e não maturada, o qual apresenta coloração branco-leitosa, textura lisa e "flavour" moderadamente ácido (WINWOOD, 1983). É possível reduzir consideravelmente a quantidade de leite desnatado necessária à produção de queijo Quark utilizando-se a ultrafiltração. Segundo GÜNGERICH (1981), a quantidade de leite pode ser diminuída de 4,62ℓ/kg no método tradicional para 3,93ℓ/kg no caso da ultrafiltração. Apesar destas vantagens, o principal empecilho ao uso de ultrafiltração para fabricação de queijo Quark em larga escala foi, no início, o problema do sabor amargo que se desenvolvia no produto após vários dias de estocagem, o que motivou diversos estudos e trabalhos de pesquisa para tentar resolver o problema. Vários autores (BRULÉ *et al.*, 1974; MANN, 1982; PUHAN & GALLMANN, 1981) sugeriram que as alterações nas características organolépticas do queijo Quark de ultrafiltração podem estar ligadas à sua composição química diferente, particularmente o elevado teor de cálcio, como se observa na Tabela 2.2.1. Segundo os

autores, o queijo Quark de ultrafiltração, fabricado a partir de retentado com o mesmo teor de proteína do queijo convencional e depois fermentado, apresenta diferenças em sabor e aparência (gorduroso, pegajoso, brilhante). Este queijo de ultrafiltração apresenta o mesmo teor de proteína, porém contém mais lactose, 70% mais cinzas e três vezes mais cálcio (Tabela 2.2.1.) do que o queijo tradicional, sendo que as diferenças observadas foram atribuídas ao conteúdo mais elevado de cinzas.

Além disso, foi reportado por BRULÉ *et al.* (1975) que os primeiros queijos do tipo frescal obtidos por ultrafiltração apresentavam acidez mais elevada do que os produtos tradicionais. Tal fato se explica principalmente pela diferença entre os dois métodos de fabricação. No processo convencional, a dessoragem da massa é feita após acidificação láctica do leite a pH 4,5-4,4, em que os sais minerais complexados à caseína (fosfatos e cálcio) se encontram totalmente solubilizados. Este procedimento resulta, então, na desmineralização da coalhada, que será proporcional à quantidade de soro retirada por centrifugação ou em panos. Ao contrário, com o uso do processo MMV, apesar dos sais minerais presentes no leite concentrado também serem solubilizados durante a fermentação do retentado, eles permanecem no queijo final, uma vez que não é feita mais a etapa de dessoragem do coágulo. Sendo assim, o teor destes minerais aumenta de 50 a 60%, elevando significativamente o poder tampão da fase aquosa da coalhada, exigindo maior produção de ácido para que o produto atinja o pH final característico do queijo tradicional. Com efeito, o resultado das análises dos queijos citado por BRULÉ *et al* (1975) e reproduzido na Tabela 2.2.2. mostra que o queijo do tipo frescal obtido por ultrafiltração do leite não acidificado apresenta teores elevados de lactatos e de cálcio, em comparação ao queijo tradicional, ambos com valores semelhantes de nitrogênio e de sólidos totais.

TABELA 2.2.1. Composição de retentados de ultrafiltração e de queijo Quark desnatado (ACCOLAS & AUBIN citados por PUHAN & GALLMANN, 1980).

	Retentado de UF	Quark Desnatado
Sólidos totais (%)	17,8	17,48
Gordura (%)	traços	traços
Proteína (%)	12,2	12,1
Lactose (%)	5,1	2,8
Cinzas (%)	1,59	0,94
Cálcio (%)	0,41	0,125

TABELA 2.2.2. Composição de queijos do tipo frescal (BRULÉ *et al.*, 1975).

Método	pH	lactatos g/kg	Ca g/kg	P g/kg	ES %	N %	Ca /ES	P/ES
Ultrafiltração	4,60	14	1,80	1,40	20,0	6,90	0,09	0,07
Tradicional	4,55	10	1,20	1,30	20,3	6,98	0,06	0,065

(ES = Extrato Seco)

Para melhorar a qualidade do queijo de ultrafiltração, com relação a este aspecto, foram realizadas várias pesquisas com ultrafiltração de leite ácido, com o objetivo de diminuir o teor de lactato de cálcio presente na fase aquosa do coágulo. Esta técnica se baseia no fato de 60% do cálcio no leite estar ligado à caseína, sendo que um aumento de acidez durante a fermentação provoca a remoção de cálcio da micela para a fase aquosa e, no ponto isoelétrico, quase nenhuma ligação micela-cálcio permanece (PUHAN & GALLMANN, 1980). Sendo assim, BRULÉ *et al.* (1975) propuseram a ultrafiltração de leite já maturado, ou uma concentração do retentado até um fator mais elevado do que o necessário, seguida de diluição do retentado até o teor desejado de proteína. Por outro lado, VANDEWEGHE (citado por MAHAUT *et al.*, 1982) estudou a utilização de uma concentração inferior àquela requerida para o queijo, seguida de uma etapa final de dessoragem na maneira tradicional. Se por um lado tais procedimentos permitiram minimizar os defeitos de acidez dos queijos, por outro não o eliminaram totalmente e tornaram o processo tecnológico mais complexo, afetando, também, o aumento de rendimento típico do processo de ultrafiltração. Tais problemas foram resolvidos por MAHAUT *et al.* (1982), quando estudaram a ultrafiltração em membranas minerais, de leite acidificado e coagulado (pH 4,4 e T=20-40°C) para a fabricação de queijo de massa frescal, tendo conseguido produtos bem próximos aos queijos comerciais. Segundo os autores, a boa performance apresentada pelas membranas de terceira geração na ultrafitração de leite coagulado abriu um campo muito promissor para o desenvolvimento de queijos por ultrafiltração.

SIGGELKOW (1984) descreveu um método de fabricação de queijo Quark a partir de leite desnatado acidificado a pH abaixo de 4,6, aquecido a 38-42°C e concentrado em um equipamento comercial de ultrafiltração até 17,5% de sólidos totais. Com este método, as características do produto final foram excelentes, especialmente a consistência bem lisa e a não ocorrência de sinérese e dessoragem durante a estocagem de até 21 dias.

PATEL *et al.* (1986) também obtiveram queijo Quark sem sabor amargo e próximo ao produto convencional, por ultrafiltração de leite acidificado a pH 4,6. Segundo os autores, apesar dos níveis de cinzas, cálcio e fósforo totais do concentrado terem aumentado com o aumento do

fator de concentração durante a ultrafiltração, tal efeito foi menor a pH 4,6. Ainda neste trabalho foram estudados os efeitos do tratamento térmico e da diafiltração no queijo final, bem como a influência do teor elevado de proteína na atividade das culturas lácticas empregadas (cultura mista e de iogurte). Os resultados revelaram que um tratamento térmico alto (85°C/5min) do leite antes da fermentação e da ultrafiltração deu origem a um queijo Quark de textura mais lisa, quando comparado ao produto obtido a partir de leite submetido a tratamento térmico menos severo (72°C/15seg). Por outro lado, a diafiltração do leite ultrafiltrado não resultou em diminuição significativa do excesso de cálcio do retentado e os queijos apresentaram problemas de sabor, corpo e textura, o que os levou a concluir que a diafiltração teria pouca utilidade na fabricação do produto. Finalmente, os resultados indicaram que o alto teor protéico do retentado dificultou o desenvolvimento das culturas lácticas utilizadas no experimento. Observou-se, por exemplo, que o efeito foi maior sobre a atividade da cultura mista, não sendo possível obter pH abaixo de 5,0 no produto com teor de proteína acima de 11,5%. Já a cultura de iogurte, apesar de também ter sua atividade bastante retardada no leite concentrado por ultrafiltração, conseguiu fermentar o retentado a um pH mais baixo do que a anterior. Segundo HØIER (citado por PATEL *et al.*, 1986), os fatores mais importantes que causam a inibição das bactérias em um meio contendo 14% de proteínas são a presença de ácido láctico não dissociado e o aumento do poder tampão. Sendo assim, a ultrafiltração de leite já acidificado consiste em uma alternativa bem interessante para a produção deste tipo de queijo, pois além de auxiliar na remoção do cálcio no permeado durante o processo de ultrafiltração, elimina também a etapa de fermentação do retentado. Por outro lado, PATEL *et al.* (1986) ressaltaram ainda o problema de formação de depósitos e de entupimento da membrana de ultrafiltração quando se trabalha com leite ácido, indicando, como soluções práticas, o aumento do diâmetro das fibras ou a diminuição do comprimento do cartucho.

HENSON & BRETT (citados por WINWOOD, 1983) descreveram um processo alternativo para obtenção de queijo Quark aerado, em que o retentado com 15% de sólidos totais obtido por ultrafiltração produziu um "overrun" de 200% no processo de batedura.

Mais recentemente, PEDERSEN & OTTOSEN (1991) resumiram a situação atual do uso de ultrafiltração na fabricação de queijos frescos, definidos por eles como produtos tradicionalmente obtidos de leite que foi submetido a tratamento térmico alto. De modo geral, pode-se dizer que a tecnologia industrial de fabricação de queijo fresco por ultrafiltração está bem desenvolvida e adequadamente descrita na literatura, existindo vários sistemas de ultrafiltração disponíveis para a produção deste tipo de queijo. Dentre eles, destacam-se como os mais utilizados os sistemas de placas (plate and frame) com módulos projetados especialmente para altas concentrações e com membranas de polissulfona. Os sistemas espiral com membranas de polissulfona e os sistemas tubulares de membrana cerâmica também têm sido utilizados. Embora se diga que os queijos de ultrafiltração são idênticos aos produtos tradicionais, encontram-se freqüentemente diferenças de qualidade entre os produtos comerciais. Os queijos frescos de ultrafiltração, especialmente o queijo Quark de leite desnatado, podem apresentar mais cremosidade, resultando em boa aceitação pelos consumidores. Por outro lado, para uso em

culinária, a preferência é dada ao produto tradicional, devido às diferenças nas propriedades reológicas apresentadas pelo queijo de ultrafiltração. O queijo Quark de ultrafiltração é considerado bom como base para a produção de sobremesas, principalmente os produtos aerados, devido à presença de proteínas do soro capazes de promover ligações com água. Em linhas gerais, a tecnologia de fabricação é competitiva com relação a custos, simplicidade de planta de processamento, padronização da qualidade e da composição do produto e flexibilidade da planta em relação ao processo tradicional.

2.3. Queijo Minas Frescal

2.3.1. Introdução

Queijo Minas Frescal é um tipo de queijo de origem brasileira, porém apresenta grau de semelhança com o "Queijo Branco" fabricado em alguns outros países da América Latina.

É um dos produtos lácticos mais difundidos no Brasil, tanto a nível de produção industrial quanto artesanal. Isto se deve, principalmente, à simplicidade da tecnologia empregada em sua fabricação e à versatilidade de utilização do produto (BEHMER, 1982; EEKHOF-STORK, 1976; FURTADO, 1983; 1984; KOSIKOWSKI, 1979a; LOURENÇO-NETO *et al.*, 1984; RIBEIRO, 1943).

No método tradicional, o queijo é obtido por coagulação enzímica do leite pasteurizado e adicionado de fermentos lácticos selecionados. É um produto de massa crua, com alto teor de umidade, não maturado e consumido no máximo até sete dias após a fabricação, devendo ser conservado sob refrigeração (SOUZA, 1960; WOLFSCHOON-POMBO *et al.*, 1984). O rendimento do processo, calculado logo após a salga do queijo, consiste em 6ℓ de leite/kg de queijo, porém, o rendimento no varejo diminui para aproximadamente 7ℓ de leite/kg de queijo (ALBUQUERQUE, 1986).

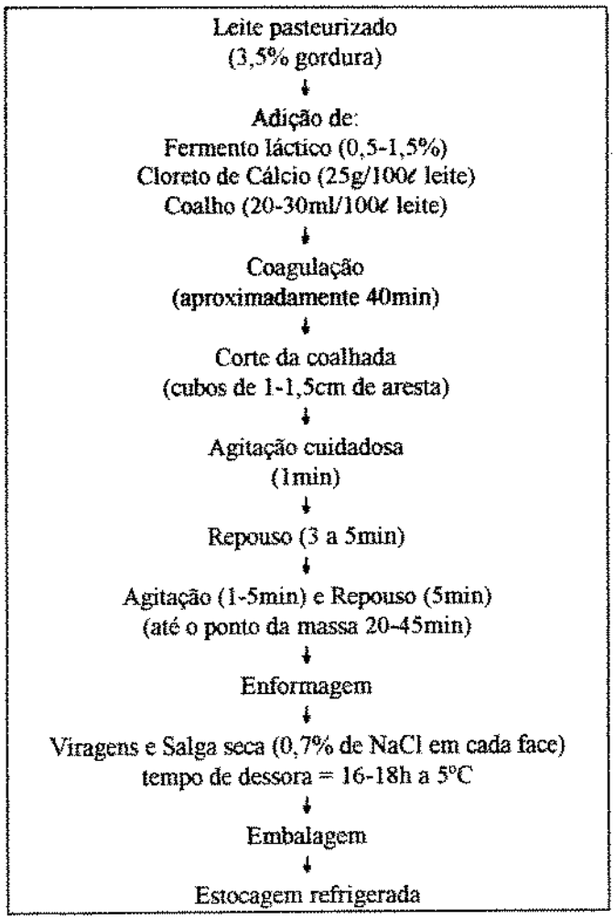
Sua produção, nos laticínios sob inspeção federal, só passou a ser computada separadamente daquela do Minas curado a partir de 1979, quando correspondia a 5.8% (8.297t) do total de queijos produzidos. Em 1980, já correspondia a 12% (18.136t) e em 1981 a 14,85% (23.367t) do total, ou seja, a produção em toneladas de queijo quase triplicou em apenas dois anos (LEITE..., 1980, 1981, 1982). Em 1987, sua produção foi de 26.609t, ocupando o terceiro lugar na produção nacional de queijos (FURTADO, 1991). Dados estimativos mais recentes (DATAMARK..., 1993), confirmam a importância deste tipo de queijo no mercado brasileiro, apontando a produção de 30.248t em 1993, o que o mantém em terceiro lugar e corresponde a um aumento de aproximadamente 11,8% em relação a 1992 (27.071t).

Essa tendência pode ser explicada principalmente por três fatores que tornam a produção do Minas Frescal uma atividade bastante compensadora. Em primeiro lugar, o alto rendimento do processo promove um incentivo à produção industrial em maior escala. Além disso, como o produto é do tipo frescal, deve ser comercializado dentro de um curto período de tempo, exigindo menos mão-de-obra e menor custo de processo. Isso permite o rápido retorno do capital empregado, aumentando, portanto, o valor comercial do produto. Esses dois fatores levam a um produto final de custo mais baixo, o que, aliado à perda do poder aquisitivo sofrida pela maior parte da população brasileira nos últimos tempos, faz do queijo Minas Frescal o produto láctico mais acessível do ponto de vista econômico, aumentando ainda mais suas possibilidades de comercialização segura e rápida. Estabelece-se, assim, um círculo que permite valorizar e incrementar rapidamente a produção deste tipo de queijo (FURTADO, 1983; KOSIKOWSKI, 1979a).

Assim, tendo em vista a importância deste produto, diversas tecnologias alternativas têm sido desenvolvidas por pesquisadores e técnicos de indústrias de laticínios, sempre visando melhorar o rendimento do processo, padronizar o queijo e principalmente aumentar sua durabilidade. Alguns dos resultados obtidos nesses estudos já se encontram publicados na literatura especializada. No entanto, muitas informações de interesse só podem ser obtidas por meio de comunicações pessoais por ocasião de visitas a indústrias de laticínios ou ainda por ocasião dos encontros técnicos específicos da área.

2.3.2. Processos de fabricação

Por ser um dos produtos lácticos brasileiros mais importantes, o queijo Minas Frescal pode ser encontrado praticamente em todo o país. Sua tecnologia de fabricação é uma das mais simples (Fluxograma 1), o que também torna esse produto muito adequado para a exploração na pequena e média empresa e por processo artesanal (VAN DENDER, 1989). De modo geral, a composição química citada na literatura para o queijo tipo Minas Frescal após 1 dia de fabricação é variável, apresentando os seguintes valores médios: 55-60% de umidade, 1,4-1,6% de sal (NaCl), 17-19% de gordura e pH de 5,0-5,3 para queijos obtidos com fermento. No caso de queijos fabricados com ácido láctico em substituição ao fermento, o pH se situa na faixa de 6,1-6,3 e a umidade pode variar de 60-63% (FREITAS *et al.* 1993; FURTADO & LOURENÇO NETO, 1994; FURTADO *et al.* 1980b; WOLFSCHOON-POMBO *et al.* 1978, 1984).



FLUXOGRAMA 1. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método tradicional (adaptado de ALBUQUERQUE, 1986 e de OLIVEIRA, 1986).

Com a evolução das técnicas industriais, o processo de obtenção deste tipo de queijo foi sendo alterado em algumas indústrias e posteriormente por alguns pesquisadores. Essas alterações foram realizadas visando, de modo geral, a obtenção de um produto de melhor qualidade, um aumento no rendimento da fabricação ou ainda a maior padronização do produto final. Inicialmente foram realizadas modificações no processo artesanal, tais como o uso de leite pasteurizado, de cloreto de cálcio e de fermento láctico, visando adaptá-lo às condições industriais. Depois de algum tempo, foram estudadas outras modificações, tais como a suspensão do uso de fermento láctico ou mesmo o uso de ácido láctico em substituição ao fermento, além do uso de técnicas de ultrafiltração para concentrar o leite destinado à produção de queijo Minas Frescal.

Sendo assim, CAMPOS *et al.* (s.d.) estudaram a viabilidade de fabricar o queijo Minas Frescal substituindo o fermento láctico por ácido láctico, obtendo produtos com as mesmas características físicas e organolépticas do padrão, mesmo sem exigir instalações especiais ou adicionais. Também afirmaram que essas características podem ser facilmente alteradas e reproduzidas, o que assegura maior padronização no processo de produção. Ademais, o uso de ácido láctico permitiu reduzir o tempo de fabricação e o consumo de coalho e elevar o rendimento

(global e em sólidos). Do ponto de vista microbiológico, não foi constatada diferença qualitativa entre a flora microbiana dos queijos não curados produzidos por acidificação direta e pelo método padrão. Observaram que o uso de ácido láctico permite exercer um controle quantitativo dessa flora, o que leva, em última análise, a um aumento da vida útil do queijo que normalmente tem duração limitada. WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1978) também estudaram o uso de ácido láctico como sucedâneo do fermento láctico e constataram que o maior rendimento obtido no processo se deveu, principalmente, ao aumento da capacidade de retenção de água do queijo, ocorrido em virtude de sua menor acidez final. Além disso, confirmando resultados anteriores (CAMPOS *et al.*, s.d.), detectou-se um aumento na vida útil do queijo produzido com ácido em relação ao padrão (com fermento), que se apresentou sempre mais ácido e com textura mais frágil. Salientaram, ainda, as vantagens operacionais, higiênicas e econômicas da acidificação direta. Ao concluir, consideraram ser a simples eliminação do fermento uma boa opção para o processamento de Minas Frescal, procedimento este que foi estudado por FURTADO *et al.* (1980a) que observaram aumento sensível no rendimento da fabricação e no período de vida útil do produto. Além disso, os autores confirmaram que a adoção dessa técnica não trouxe modificações importantes nas características tradicionais do queijo, além de apresentar vantagens do ponto de vista econômico, devido à sua simplicidade. Em um estudo comparativo, FURTADO *et al.* (1980b) consideraram vantajosa, do ponto de vista técnico e econômico, a fabricação de queijo Minas Frescal por acidificação direta com ácido láctico industrial.

Além dessas possibilidades de modificações ainda existem algumas outras não mencionadas na literatura, porém usadas em pesquisas, bem como na prática em laticínios de pequeno e médio porte. Dentre elas, destacam-se o uso de aquecimento do leite para aumentar o rendimento, o uso de salga na massa (em forma de salmoura), a substituição parcial do fermento por ácido láctico, o uso de fermentos lácticos termofílicos, etc (LOURENÇO NETO & SOBRAL, 1986; VAN DENDER & MORENO, 1991, 1992, entre outros).

Alguns estudos sobre queijo Minas Frescal têm sido realizados na tentativa de caracterizar o produto existente no mercado. Dentre eles, destacam-se o trabalho de SAITO & SCHIFTAN (1978) sobre a grande variação existente na composição de queijo Minas Frescal fabricado no Estado de São Paulo, bem como os de ABRANTES FILHO (1964), EIROA *et al.* (1976); FREITAS *et al.* (1993); MORO & NUNES (1992) e RIBEIRO & CARVALHO (1983) sobre alguns aspectos microbiológicos do referido queijo. Além disso, WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1984), WOLFSCHOON-POMBO & FURTADO (1980) e CASAGRANDE & WOLFSCHOON-POMBO (1988) estudaram as alterações que ocorrem no queijo Minas Frescal durante o período de armazenamento e a determinação de proteínas do queijo frescal pelo método do amido negro.

VAN DENDER & MORENO (1991,1992) avaliaram o rendimento, qualidade, vida útil e padronização do produto de três processos alternativos de fabricação de queijo Minas Frescal em relação aos parâmetros obtidos com o método tradicional (0,5% fermento mesofílico, salga seca, 33°C). Os métodos alternativos envolveram proporções diferentes de culturas lácticas mesofílicas

(0,1% + ácido láctico) ou termofílicas (0,5%; 0,1% + ácido láctico) e temperatura modificada de coagulação (43°C cultura termofílica). A proporção de ácido láctico adicionado em dois métodos alternativos foi de 20ml/100l de leite. Em todos os três casos, o sal era adicionado diretamente à coalhada. Os resultados mostraram que o uso de fermento termofílico e de temperatura de coagulação mais alta aumenta a vida útil do produto refrigerado quando comparado ao tradicional. Além disso, a temperatura mais alta aumentou a força do coalho (isto é, menor tempo de coagulação) e a adição de sal diretamente à massa permitiu distribuição mais uniforme do sal no produto final. O uso de ácido láctico associado a 0,1% de cultura mesofílica ou termofílica produziu pH inicial mais favorável para a ação do coalho, o que, por sua vez, resultou em menor tempo de coagulação e melhor consistência da coalhada. Em todos os casos, o uso de quantidades menores de fermento (mesofílico ou termofílico) causou aumento da vida útil do produto final durante a estocagem refrigerada (5°C), embora o rendimento obtido fosse ligeiramente menor comparado ao produto tradicional.

VIEIRA *et al.* (1983, 1984) estudaram a fabricação de queijo Minas Frescal por meio de ultrafiltração, tendo obtido 17 a 19kg de queijo por 100kg de leite, dependendo da composição do leite inicial.

No Brasil são fabricadas atualmente duas variedades comerciais de queijos Minas Frescal pelo método MMV, uma integral e a outra "light", em relação ao teor de gordura.

Na Tabela 2.3.1 encontram-se relacionados alguns dados sobre queijo Minas Frescal tradicional (com e sem fermento) e fabricados pelo método MMV, encontrados na literatura ou obtidos pela análise de dois produtos comerciais (média de 3 amostras de cada um), que ilustram a composição variável apresentada por este tipo de queijo (ver Tabela 3.6 para abreviações).

TABELA 2.3.1. Composição média de queijos Minas Frescal experimentais (Qe_1; Qe_2) obtidos por VIEIRA *et al.* (1983, 1984) e de um produto brasileiro comercial (Qc_1), todos fabricados pelo método MMV, e dos queijos tradicionais (Qe_3 com ácido; Qe_4 com fermento) obtidos por WOLFSCHOON-POMBO *et al* (1978) e Qc_2 (amostra comercial).

Amostras	MMV			Tradicional		
Determinações	Qe_1	Qe_2	Qc_1	Qe_3	Qe_4	Qc_2
pH	5,10	5,17	6,42	6,39	5,20	5,80
Acidez (%AL)	1,46	1,38	0,102	0,16	0,90	-
EST (%)	37,40	39,20	35,37	38,90	40,90	49,59
Gordura (%)	18,20	20,10	19,16	17,55	18,55	24,59
NaCl (%)	1,64	1,60	1,34	-	-	0,96
Lactose (%)	0,0	0,07	2,84	-	-	-
Pt (%)	14,60	15,80	12,84	-	-	19,00
Pv (%)	-	-	12,59	-	-	18,62
Ns[1] (%)	-	-	1,75	-	-	1,39
NNP[1] (%)	-	-	0,25	-	-	0,38
IEP (%)	-	-	13,60	6,22	6,95	7,31
IPP (%)	-	-	1,92	-	-	2,01
Cinzas (%)	3,03	3,14	2,64	-	-	2,76
Cálcio (%)	0,52	0,52	0,38	-	-	0,67
GES (%)	49,00	51,00	54,17	45,12[2]	45,35[2]	48,78
Textura (lbf)	-	-	4,50	-	-	28,00

[1] (x 6,38) [2] (calculados a partir dos dados publicados nos trabalhos)

De modo geral, os pesquisadores recomendam enfaticamente a realização de estudos para estabelecer padrões tecnológicos e de composição do produto final (FURTADO, 1983; SAITO & SCHIFTAN, 1978), visando, principalmente, à obtenção de dados que permitam regulamentar e fiscalizar mais eficientemente este tipo de queijo.

2.3.3. Principais alterações do queijo Minas Frescal durante a estocagem refrigerada

O processo de maturação de queijos consiste num conjunto de modificações físicas, químicas e microbiológicas que se caracterizam por transformar uma massa incolor, insípida e sem forma definida, em um produto rico em aroma e sabor, possuindo formato e coloração próprias. Além das modificações facilmente visíveis, como aquelas responsáveis pela textura e plasticidade, existem outras reações que levam à degradação dos diversos componentes do leite, até a obtenção de compostos mais simples. Essas reações são catalisadas por enzimas de origem microbiana provenientes do próprio leite ou adicionadas ao meio (LAW, 1987). Para os queijos do tipo fresco, no entanto, tais modificações devem ser controladas de maneira adequada durante a estocagem, pois representam perda de qualidade dos mesmos. O queijo Minas Frescal é um produto bastante perecível e deve ser armazenado sob refrigeração para retardar a ocorrência de acidificação e de proteólise, que são as principais modificações que afetam sua durabilidade (LOURENÇO NETO & SOBRAL, 1986).

2.3.3.1. Acidificação

A acidificação do queijo é decorrente do metabolismo da lactose, durante o processo de fabricação e a estocagem do produto, pelas enzimas provenientes da flora natural do leite e dos microrganismos do fermento láctico. Em geral, o fermento utilizado nos queijos do tipo frescal é composto de microrganismos que fermentam a lactose em anaerobiose, reduzindo-a totalmente a ácido láctico. Nesta via "homoláctica" são formadas quatro moléculas de ácido láctico por molécula de lactose metabolizada. A acidez adquirida pela fermentação da lactose durante a coagulação é bem baixa (0,1 - 0,2%), e durante a dessora pode atingir 0,9 - 1,3%. A formação de ácido láctico é essencial para o "flavour" do queijo Minas Frescal, bem como para sua qualidade e vida-de-prateleira (CASAGRANDE & WOLFSCHOON-POMBO, 1988; CHOISY *et al.*,1987).

FURTADO *et al.* (1980a) compararam queijos Minas Frescal fabricados com e sem adição de fermento e estocados a 5°C, tendo encontrado acidez de 0,77 vs. 0,14 e 1,11 vs. 0,48% de ácido láctico e pH de 5,23 vs. 6,45 e 4,88 vs. 5,52 para os queijos de 1 dia e de 6 dias, respectivamente. Segundo os autores, o queijo obtido com fermento láctico sofreu mais alterações de sabor, de cor e de consistência durante a estocagem refrigerada, apresentando-se mais ácido, mais amarelado e mais mole (corpo mais frágil) do que o queijo feito sem fermento. Este último sofreu alteração somente no sabor, tornando-se ácido, porém com corpo e textura inalterados após 6 dias de estocagem, em relação ao produto inicial. De acordo com os resultados assim

obtidos, os autores concluíram que a modificação proposta na tecnologia de fabricação do queijo (sem fermento) apresentava vantagens do ponto de vista econômico, por resultar em maior rendimento do processo e em um produto com maior durabilidade, em comparação com o método tradicional.

WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1978) determinaram a variação de acidez para queijos de 1 dia obtidos com fermento e ácido láctico, tendo encontrado valores de 5,20 vs. 6,39 (pH) e 0,90 vs. 0,16% (acidez). Após 6 dias de estocagem a 2-5°C, os referidos queijos apresentaram pH de 4,87 vs. 5,45 e acidez de 1,16% vs. 0,50%. Apesar do aumento acentuado do teor de ácido láctico no queijo com ácido após 6 dias (de 0,16 para 0,50%), a acidez não chegou a igualar o teor observado no queijo com fermento (1,16%), justificando, assim, o sabor acentuadamente ácido apresentado por este queijo.

A mesma tendência foi encontrada por CASAGRANDE & WOLFSCHOON-POMBO (1988), cujos resultados de pH, acidez e lactose para os queijos de 1 dia obtidos com fermento e com ácido láctico foram de 4,96 vs. 6,28 (pH), 0,97 vs. 0,19% (acidez) e 1,62 vs. 3,20% (lactose). Após 6 dias de fabricação, 20% da quantidade de lactose presente no queijo de 1 dia foram hidrolisados no queijo-fermento e aproximadamente 33% no queijo-ácido. A acidez aumentou 15% no queijo-fermento e 200% no queijo-ácido. Entre o 6° e o 9° dia, a degradação da lactose foi detida no queijo-fermento, possivelmente devido ao efeito inibitório do pH baixo e da acidez elevada sobre o metabolismo dos microrganismos. A acidez diminuiu após 14 dias, provavelmente devido à neutralização do ácido dando origem a lactato de cálcio. Por outro lado, no queijo com ácido láctico, a fermentação da lactose foi contínua durante os 14 dias de estocagem. Após duas semanas de fabricação, os dois queijos (fermento e ácido) apresentavam algumas diferenças, principalmente quanto ao valor de pH (4,58 vs. 4,91) e acidez (0,99 vs. 0,85%). Os autores concluíram que o queijo fabricado com ácido láctico apresentava um sabor mais suave quando comparado ao queijo com fermento, devido ao maior teor de lactose e valor de pH, bem como ao menor acúmulo de ácido láctico.

WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1984) acompanharam as modificações de diversos parâmetros de queijo Minas Frescal obtido com ácido láctico, durante a estocagem refrigerada (6 °C) por 1, 6, 9 e 14 dias, destacando-se o pH e os teores de lactose e de ácido láctico. Os resultados, assim obtidos, indicaram que durante o período de armazenamento houve uma diminuição no teor de lactose paralelamente à redução do pH e ao aumento da acidez dos queijos, como resultado da ação hidrolítica dos microrganismos presentes e da perda do teor de água do produto. Concluindo a avaliação dos resultados, os autores enfatizaram a influência decisiva do teor de lactose residual na vida-de-prateleira dos referidos queijos.

2.3.3.2. Proteólise

A proteólise é provavelmente o fenômeno mais importante na maturação da maioria dos tipos de queijos e influencia fortemente suas características de textura e "flavour" (GRAPPIN *et al.*,1985; RANK *et al.*,1985).

Em termos gerais, a contribuição da proteólise para a maturação dos queijos pode ser observada em várias etapas (Figura 2.3.1). Uma combinação de endopeptidases, proveniente da atividade coagulante secundária (coalho), das bactérias do fermento láctico, do inóculo secundário (*Brevibacterium linens, Penicillium, Propionibacterium*), das proteinases nativas do leite (plasmina) e de bactérias resultantes de contaminação eventual (microrganismos que resistem à pasteurização do leite ou atingem o leite ou coalhada durante a fabricação do queijo) atua nas proteínas do queijo, quebrando sua estrutura e originando mudanças no corpo e textura. As enzimas também fornecem peptídeos que atuam como substratos, principalmente para as enzimas intracelulares da microbiota do queijo, responsáveis pela liberação de aminoácidos. Acredita-se que os aminoácidos contribuem para o desenvolvimento do "flavour" característico no queijo e que são precursores de seus componentes voláteis (LAW, 1987; 1991).

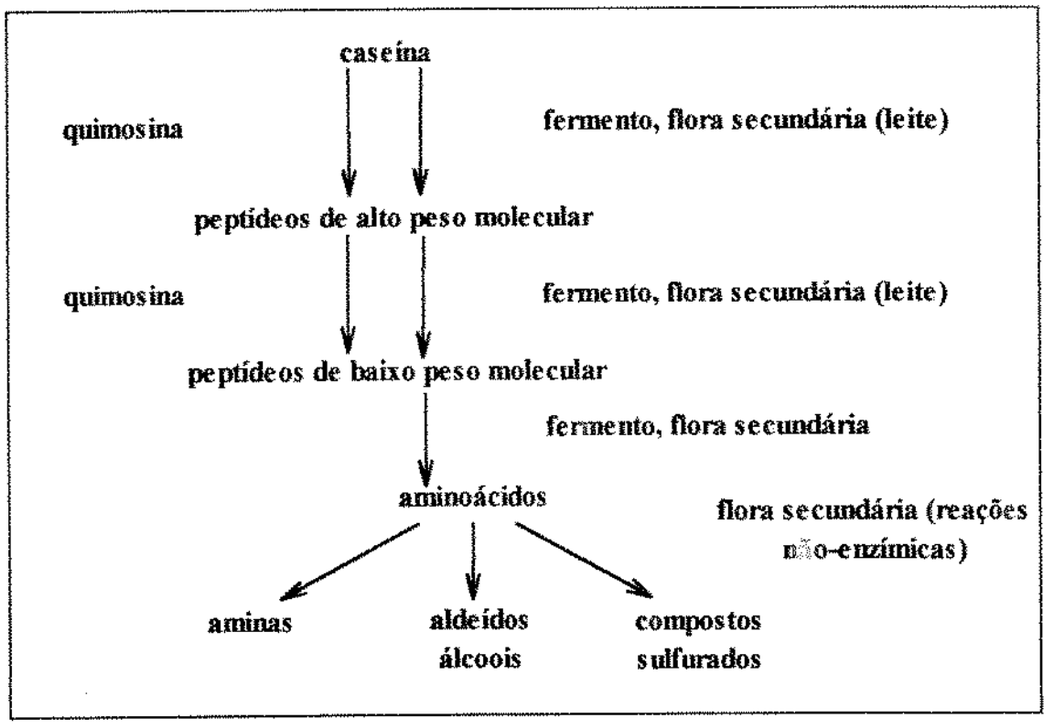


FIGURA 2.3.1. Hidrólise da caseína durante a maturação de queijos: envolvimento de proteases de várias fontes (LAW, 1987).

Os agentes proteolíticos descritos acima agem em conjunto, promovendo uma hidrólise parcial da paracaseína a peptídeos e aminoácidos. A principal via de degradação proteolítica parece envolver uma hidrólise primária limitada da paracaseína pelo coalho residual e/ou plasmina a polipeptídeos, que são degradados, a seguir, pelo sistema proteinase/peptidase das bactérias do fermento e de contaminação eventual, a peptídeos e aminoácidos (FOX, 1989, 1993; VISSER, 1977). Em queijos de massa cozida (Emmenthal), a plasmina assume um papel importante na degradação primária da caseína (principalmente β-caseína) a peptídeos, em virtude das altas temperaturas de cozimento provavelmente ativarem o plasmogênio ou inativarem os inibidores de plasmina (FOX, 1993). Durante o processo de maturação as mudanças que ocorrem no corpo e textura de queijos são atribuídas, principalmente, à quebra da α_{s1}-caseína, uma vez que esta proteína apresenta fortes interações com outras caseínas, formando uma rede estrutural que é enfraquecida quando as ligações de α_{s1}-caseína são rompidas (CREAMER & OLSON, 1982).

A detecção e medida dos produtos de hidrólise das proteínas dos queijos são usadas como índices de proteólise (maturação), uma vez que a mesma está ligada ao desenvolvimento de textura e sabor característicos na maioria dos tipos de queijos. Os principais métodos para separação de proteínas intactas, dos peptídeos e aminoácidos provenientes da hidrólise se baseiam na precipitação fracionada (com ácidos ou solventes), eletroforese e cromatografia (ARDO & GRIPPON, 1991; ARDO & MELSEL, 1991; CHRISTENSEN *et al.*,1991; CREAMER, 1991; FARKYE & FOX, 1990; MARSILI, 1985; SHALABI & FOX, 1987; VISSER, 1977).

A precipitação fracionada (ou solubilização) oferece a base para os métodos mais simples e rápidos para a medida da quantidade de proteínas do queijo que se tornaram solúveis pela ação de enzimas proteolíticas (LAW, 1987; REVILLE & FOX, 1978; VISSER, 1977). Estas técnicas estão resumidas na Tabela 2.3.2. A solubilidade em água ou a pH 4,6 é, provavelmente, o método mais usado para o fracionamento inicial dos compostos nitrogenados do queijo, ou como um índice bruto de proteólise (FARKYE & FOX, 1990).

Enquanto os métodos de fracionamento das proteínas medem apenas a proteólise geral dos queijos, as técnicas de eletroforese e de cromatografia, que se baseiam na separação de proteínas, de acordo com seu peso molecular, permitem o acompanhamento detalhado da hidrólise da caseína em componentes menores, contribuindo, desta forma, para o melhor entendimento dos processos proteolíticos envolvidos na maturação (ARDO & GRIPPON, 1991; CREAMER, 1991; MARSILI, 1985; SHALABI & FOX, 1987; WOLFSCHOON-POMBO & LIMA, 1989).

TABELA 2.3.2. Composição de frações nitrogenadas solúveis usadas como índice da maturação de queijos (LAW, 1987).

Índice	Composição
N solúvel em água (água, soluções salinas, pH 4,6)	Proteínas, peptídeos, aminoácidos
N não-protéico (solúvel TCA, solúvel em água)	Peptídeos, aminoácidos
N solúvel SSA N solúvel PTA N solúvel ácido pícrico	Peptídeos muito pequenos, aminoácidos

TCA = Ácido tricloroacético
SSA = Ácido sulfosalicílico
PTA = Ácido fosfotúngstico

Do ponto de vista prático, os teores de nitrogênio total (Nt), solúvel (Ns) e não protéico (NNP) são normalmente determinados a partir de uma solução de queijo especialmente preparada para a extração seletiva das diversas frações de nitrogênio. A determinação do Ns se baseia na precipitação isoelétrica da caseína a pH < 4,6, quantificando-se as substâncias solúveis pelo método de Kjeldahl, ao passo que a fração de NNP é determinada no filtrado obtido após precipitação de uma alíquota da solução de queijo com ácido tricloroacético 12%, utilizando-se também a metodologia clássica de Kjeldahl (VAKALERIS & PRICE, 1959; WOLFSCHOON-POMBO & LIMA, 1989).

Durante a proteólise, a formação de nitrogênio solúvel se deve principalmente à ação do coalho residual especialmente sobre a caseína alfa (α_{S1}) e, em menor escala, sobre a beta (β) dando origem a peptídeos de alto peso molecular. Por outro lado, o nitrogênio não-protéico é proveniente da ação de exopeptidases dos microrganismos presentes sobre os peptídeos formados pela hidrólise da caseína pelo coalho (CHOISY *et al.*,1987). Sendo assim, quanto maiores forem tais valores maior terá sido o grau de proteólise (maturação) dos queijos e menor sua vida útil. Isto porque a proteólise tem influência direta no sabor e na consistência dos queijos, sendo que quanto menores forem os índices, mais firme será a consistência dos mesmos (LAW, 1987; LOURENÇO NETO & SOBRAL, 1986; FARKYE & FOX, 1990; WOLFSCHOON-POMBO & LIMA, 1989).

No caso do queijo Minas Frescal, a evolução de proteólise durante a estocagem refrigerada é geralmente avaliada pelos índices de extensão (IEP) e de profundidade (IPP) de proteólise, obtidos a partir dos dados analíticos das frações nitrogenadas dos queijos (Nt, Ns, NNP), determinados por métodos de fracionamento seletivo (FURTADO *et al.*,1980a, 1980b; LOURENÇO NETO & SOBRAL, 1986; WOLFSCHOON-POMBO, 1983; WOLFSCHOON-POMBO *et al.*,1984; 1978; WOLFSCHOON-POMBO & LIMA, 1989).

FURTADO *et al.* (1980a) avaliaram as características do queijo Minas Frescal fabricado sem adição de culturas lácticas, após 6 dias de estocagem refrigerada (5°C), tendo observado que o produto apresentava IEP de 14,36%, permanecendo praticamente inalterado quanto à consistência e à cor, no referido período.

WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1978) acompanharam a evolução do IEP dos queijos Minas Frescal fabricados com fermento e com ácido láctico, durante o armazenamento a 2-5°C. O índice de extensão de proteólise variou de 6,95 (1 dia) para 13,63% (6 dias) no queijo com fermento e de 6,22 (1 dia) para 12,43% (6 dias) no queijo com ácido láctico. Os autores relacionaram o fato dos queijos com fermento se apresentarem mais moles e ligeiramente amarelados ao maior IEP dos mesmos.

WOLFSCHOON-POMBO & LIMA (1989) acompanharam a proteólise dos queijos Minas Frescal fabricados com adição de ácido láctico ou fermento durante a estocagem refrigerada, com o objetivo de esclarecer as prováveis causas das diferenças de consistência, sabor e durabilidade entre os referidos queijos. Os índices de extensão dos queijos com 1 dia, 5-6 e 13-15 dias de estocagem foram, respectivamente, de 5,8; 9,7 e 10,9 (ácido láctico) e 7,8; 10,4 e 11,1 (fermento), e os de profundidade foram de 3,6 (5-6 dias) e 5,8 (13-15 dias) para ácido láctico e 6,5 (5-6 dias) e 7,7 (13-15 dias) para queijos feitos com fermento. Já o teor relativo de caseína dos queijos foi de 94,2; 90,9 e 89,0% (ácido láctico) e 92,1; 89,6 e 88,1% (fermento), nos mesmos intervalos de estocagem. Segundo os autores, as diferenças observadas na extensão e profundidade da proteólise e na degradação da caseína demonstraram que a menor firmeza do queijo fabricado com fermento se deveu parcialmente à maior proteólise que ocorre no mesmo, em relação ao queijo em que se utilizou ácido láctico.

WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1984) determinaram os índices de extensão e profundidade de proteólise de queijo Minas Frescal fabricado com ácido láctico durante o armazenamento a 6°C por 1, 6, 9 e 14 dias. O índice de extensão aumentou 96,78% durante os 14 dias, variando de 6,22% (1 dia) para 10,36, 10,43 e 12,24% após 6, 9 e 14 dias, respectivamente. Já o índice de profundidade aumentou 79,52% no mesmo período, passando de 3,32% (1 dia) para 3,59 (6 dias), 4,68 (9 dias) e 7,68% (14 dias). Complementando os estudos, os autores determinaram uma correlação positiva ($r = 0,82$) entre o valor de pH e o acúmulo de substâncias nitrogenadas solúveis no queijo durante a estocagem. Este fato se deveu possivelmente à influência do pH no desenvolvimento microbiano e na atividade enzimática, levando-se em conta que a atividade da maioria das proteases microbianas é máxima no intervalo de pH 5,0 a 7,5 (CHOISY *et al.*, 1984), e que a ação proteolítica do coalho residual também é favorecida pelo baixo pH. De modo geral, os resultados deste estudo confirmaram aqueles obtidos em pesquisas realizadas anteriormente sobre o assunto, ou seja, que a proteólise é um dos fatores de grande importância para a durabilidade do produto em questão.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Equipamentos, aparelhos e utensílios

- Unidade piloto de ultrafiltração Alfa-Laval UFS-1, contendo 1 cartucho de ultrafiltração de fibras capilares tipo HF 26.5-43-PM50 (experimentos preliminares) e 1 cartucho HF-15-43-PM50 (experimentos finais).

- Tanque pasteurizador Inadal, modelo Mix-Complet 100, com capacidade para 100 litros e dotado de agitador, torneira e sistemas de aquecimento e resfriamento programáveis (experimentos preliminares).

- Tanque de aço inoxidável, dotado de parede dupla e agitador mecânico, da marca Inoxil, com capacidade de 250ℓ (experimentos finais).

- Balança Filizola, com capacidade para 500 ± 0,05kg (experimentos preliminares)

- Balança Hobart, com capacidade para 15,000 ± 0,005kg (experimentos preliminares).

- Balança Toledo SC, com capacidade para 100 ±0,25kg (experimentos finais).

- Balança Filizola, com capacidade para 30 ± 0,01kg (experimentos finais).

- Balança analítica Mettler H 34 (max. 160g; d=0,1mg).

- Balança semi-analítica Mettler P1200N (max 1200g; d=10mg).

- Potenciômetro pH-Meter E-512, Metrohm-Herisau.

- Centrífuga de Gerber para 24 provas e rotação de 1000 a 1200rpm.

- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Perkin-Elmer, modelo 5000.

- Texturômetro "Texture Testing System".

3.1.2. Outros materiais

- Leite tipo B cru resfriado, procedente da Fazenda São Francisco em Amparo-SP (Leite Shefa).

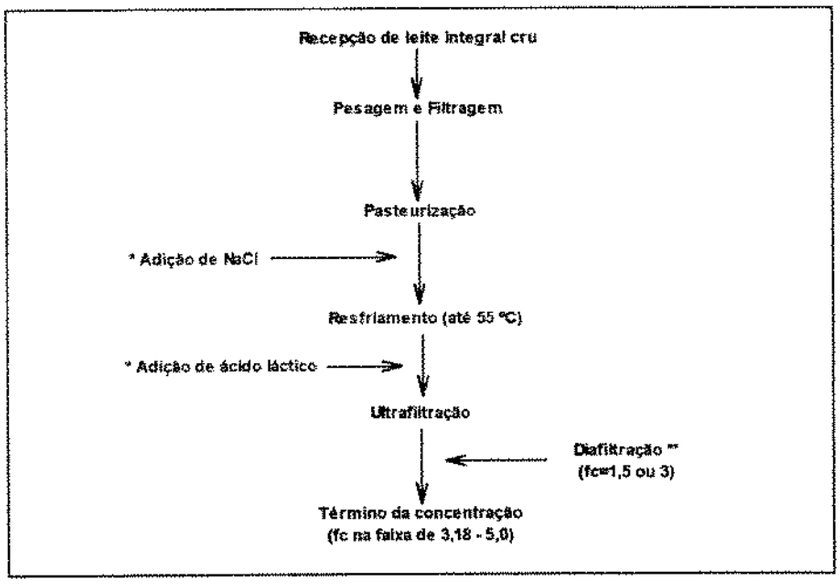
- Cultura láctica da coleção de bactérias lácticas do ITAL, composta de *Lactococcus lactis subsp. lactis* e *Lactococcus lactis subsp. cremoris*.

3.2. Métodos

3.2.1. Trabalhos práticos

Os trabalhos práticos realizados em usina-piloto foram divididos em duas etapas, uma constando de experimentos preliminares e a outra dos experimentos finais.

Em todos os processamentos utilizou-se leite tipo B cru, recebido resfriado da Fazenda São Francisco de Amparo-SP, em latões de 50ℓ. A seguir, o leite foi pesado, filtrado, pasteurizado, resfriado a 55°C e ultrafiltrado em um sistema de fibras capilares da marca Romicon, utilizando-se pressões de entrada e de saída de 1,75 e 0,65kgf/cm^2, respectivamente. A ultrafiltração foi efetuada até obter-se uma relação ponderal de concentração da ordem de 4,0-5,0:1,0, determinada pela pesagem do permeado retirado no processo em função do peso inicial de leite, de acordo com o procedimento geral descrito no Fluxograma 2. A adição de ácido e/ou de cloreto de sódio foi feita após a pasteurização, e o procedimento utilizado será detalhado mais adiante. A retirada das amostras de permeado e de retentado foi feita com o sistema em circuito fechado, ou seja, com a mangueira do permeado no tanque de retentado, para que fosse mantido o fator de concentração calculado. Este esquema também foi empregado no momento de se adicionar água filtrada e aquecida a 55°C ao retentado, para realizar a diafiltração. Após a adição da água, manteve-se o sistema em circulação fechada por 5min., retirando-se, a seguir, a mangueira do permeado do tanque do retentado para retornar ao processo de ultrafiltração. A diafiltração também foi controlada pela pesagem do permeado, sendo que o final desta etapa ocorreu quando a quantidade de permeado retirado foi igual à quantidade de água adicionada.

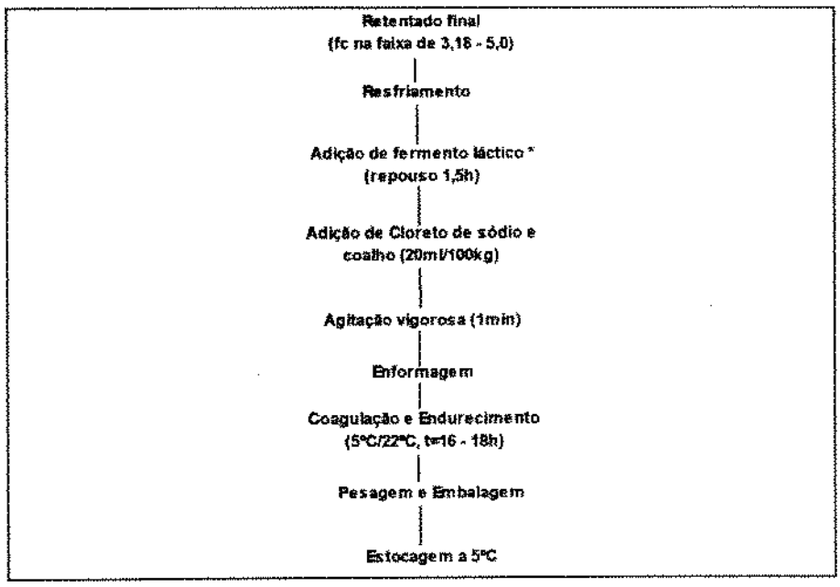


FLUXOGRAMA 2. Ultrafiltração de leite integral, para fabricação de queijo Minas Frescal.

* Opcional

** Com exceção do processamento Gp (descrito posteriormente)

Os queijos foram preparados a partir do concentrado assim obtido, que também é conhecido como pré-queijo, utilizando-se a metodologia básica desenvolvida por VIEIRA *et al.* (1983), com algumas modificações (Fluxograma 3).



FLUXOGRAMA 3. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo processo de ultrafiltração MMV (adaptado de VIEIRA *et al.*, 1983).

* Opcional

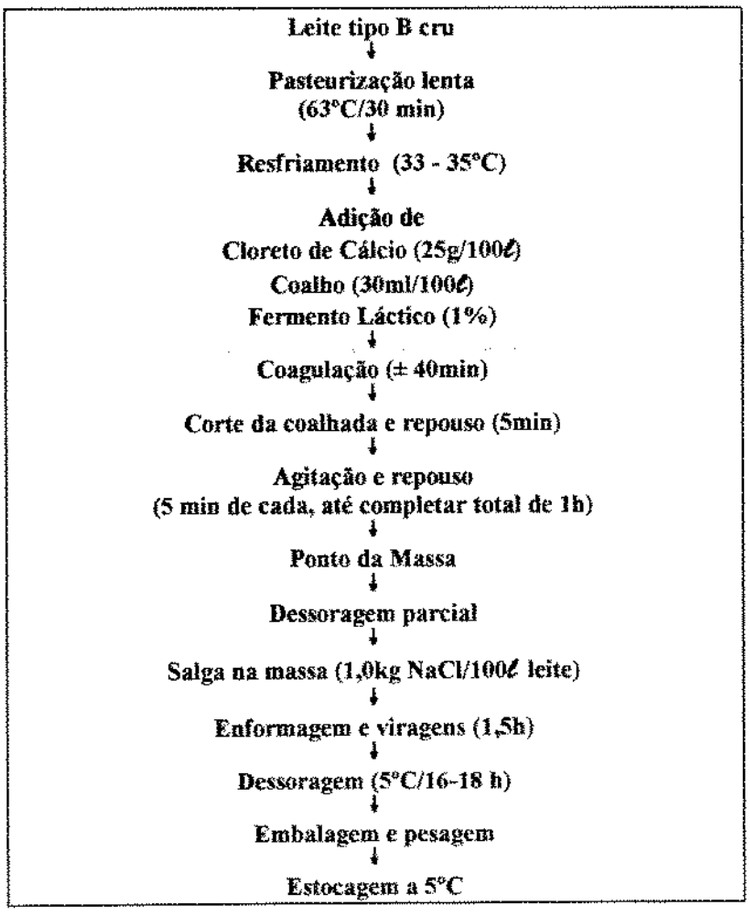
Os queijos foram produzidos com o uso de fermento láctico composto de *Lactococcus lactis subsp. lactis* e *Lactococcus lactis subsp. cremoris*, para o desenvolvimento de acidez, com pré-maturação de 1,5-2,0h antes da adição de sal e de coalho, com exceção do processamento Gp, que será descrito posteriormente.

A maioria dos processamentos de ultrafiltração foi acompanhada da fabricação de queijo-padrão pelo método tradicional adaptado por VAN DENDER & MORENO (1991) e descrito no Fluxograma 4.

A caracterização da fabricação de queijo Minas Frescal por ultrafiltração foi feita por meio de análises físicas e químicas da matéria-prima (leite e concentrado final de ultrafiltração), dos diversos produtos obtidos durante o processo de concentração (permeados e retentados) e do produto final com um dia de fabricação e após 7 e 14 dias de estocagem refrigerada (5°C).

Já a fabricação do queijo Minas Frescal tradicional foi caracterizada pela análise do soro no ponto e dos queijos com 1 dia de fabricação e após estocagem refrigerada.

O fermento láctico utilizado na fabricação de todos os queijos também foi controlado por meio de análises de pH e acidez.



FLUXOGRAMA 4. Fabricação tradicional de queijo Minas Frescal pelo processo modificado (VAN DENDER & MORENO, 1991).

3.2.1.1. Controle do fator de concentração do retentado durante a ultrafiltração

O leite foi ultrafiltrado até obter-se o fator de concentração desejado no retentado, controlando-se o processo por meio do peso de permeado retirado do sistema. Além do controle do final do processamento, o peso do permeado também foi utilizado para definir o momento de retiradas de diversas amostras com diferentes fatores de concentrações, que permitiram monitorar a ultrafiltração do leite, bem como definir o início e o final da diafiltração. Foram retiradas amostras correpondentes aos fatores de concentração 2,0; 3,0; 3,0 após diafiltração e final. No processamento Dp_1, a diafiltração foi feita com fator de concentração 1,5, e as amostras correspondentes à etapa da diafiltração foram retiradas nos fatores 1,5 e 1,5 após diafiltração. Além disso, também foram retiradas amostras correspondentes aos fatores de concentração 1,33 e final.

O controle do fator de concentração foi realizado com os seguintes cálculos:

$$Pr = \frac{Po}{fc} \qquad e \qquad Pp = Po - Pr$$

onde:

Pr = peso de retentado

Pp = peso de permeado

Po = peso inicial do leite

fc = fator de concentração

3.2.1.2. Curvas de permeação

Durante todo o processo de ultrafiltração, cronometrou-se o tempo gasto para retirar quantidades controladas de permeado, como forma de avaliar o processo. O peso do permeado foi controlado em balança Filizola, com capacidade para 500kg e precisão de 0,05kg (experimentos preliminares; Tabela 3.1) e em balança Toledo SC para 100± 0,25kg (experimentos Dp_1, Dp_2; Tabela 3.1 e finais; Tabela 3.2), anotando-se o tempo de ultrafiltração a cada 10kg de permeado retirado, até atingir-se a concentração desejada do retentado. Além do controle a cada 10kg, também foi medido o tempo referente à retirada de permeados nos fatores de concentração 1,5 e 1,5 após diafiltração (processamento Dp_1) e 3,0 e 3,0 após diafiltração (nos demais processamentos com exceção do Gp, sem diafiltração), correspondentes ao início e ao final da diafiltração do retentado.

A vazão do permeado foi calculada em $kg/h.m^2$, construindo-se curvas de permeação referentes à evolução do fluxo do permeado durante todo o processo.

3.2.1.3. Cálculos do fator de concentração e do coeficiente de retenção dos componentes (i) do leite e da percentagem de recuperação de lactose:

- **Fator de concentração dos componentes (fci):** foi calculado por meio da seguinte relação:

$$fci = \frac{\text{concentração de i no retentado}}{\text{concentração de i no leite inicial}} = \frac{Cir}{Cil}$$

- **Coeficiente de retenção dos componentes (cri):** foi calculado segundo metodologia preconizada pela FIL-IDF (1981):

$$cri = 1 - \frac{\text{concentração de i no permeado}}{\text{concentração de i no retentado}} = 1 - \frac{Cip}{Cir}$$

- **Recuperação de lactose (R_L):** foi calculada pela seguinte equação (BASTIAN *et al.*,1991):

$$RL\ (\%) = \frac{\text{kg lactose no retentado}}{\text{kg lactose no leite}} \times 100$$

3.2.1.4. Limpeza e sanitização da unidade de ultrafiltração

As etapas de higienização do equipamento foram realizadas antes e após o processamento de leite, de acordo com o recomendado pela literatura internacional, observando-se também as características próprias da membrana estabelecidas pelo fabricante. Sendo assim, antes do processo de ultrafiltração de leite, a limpeza foi iniciada com o enxágüe da membrana com água corrente e filtrada em filtro de fibra de celulose, com permeabilidade de 5 microns. Já após o final da concentração, o retentado foi esgotado do sistema até o volume máximo e a primeira etapa da limpeza consistiu em enxaguar imediatamente o equipamento com água a 55°C, para retirar o retentado remanescente na linha. A partir deste ponto, a limpeza química e a sanitização do equipamento foram efetuadas da mesma forma nos dois casos. Após o enxágüe com água, foi feita a recirculação de solução de hidróxido de sódio 1% a 50°C, por 30 minutos, seguida de enxágüe com água filtrada à temperatura ambiente até obtenção de pH neutro (limpeza alcalina). A limpeza ácida foi efetuada recirculando-se solução de ácido fosfórico 0,5% a 50°C, por 30 minutos e enxágüe com água filtrada à temperatura ambiente até obtenção de pH neutro. A etapa de sanitização constou de recirculação de solução de hipoclorito de sódio 200ppm (mg/ℓ) à temperatura ambiente por 30 minutos, enxaguando-se com água filtrada à temperatura ambiente. A seguir, efetuou-se a medida da vazão de permeado, comparando-se os valores obtidos com a vazão inicial. Nos casos em que o fluxo inicial não foi restabelecido, a limpeza do sistema de ultrafiltração foi repetida com detergente enzimático tipo P3-Ultrasil-50, produzido pela Henkel do Brasil, recirculando-se uma solução 0,8% a 40°C pela membrana, por um período de 40 minutos, enxaguando-se a seguir com água corrente. Dependendo da regeneração do fluxo inicial da membrana, era realizada a limpeza ácida novamente, ou deixava-se o cartucho imerso na solução de enzima por até uma semana, repetindo-se então o ciclo completo de limpeza.

No final do processo, efetuou-se recirculação de solução de hipoclorito de sódio 20ppm (mg/ℓ) à temperatura ambiente, desmontando-se o cartucho de ultrafiltração e imergindo-o em solução de cloro a 20ppm (mg/ℓ), onde era mantido quando não estava em uso.

3.2.1.5. Experimentos preliminares

Nos cinco primeiros processamentos dos experimentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp; Tabela 3.1) utilizou-se a planta-piloto de ultrafiltração da marca Alfa-Laval, UFS-1, contendo um

cartucho HF 26.5-43-PM50, com área da membrana de 2,5m^2 e comprimento do cartucho de 1090mm. O valor "cut-off" desta membrana é de 50.000, e o cartucho contém aproximadamente 650 fibras paralelas de polissulfona com diâmetro interno de 1,1mm. A temperatura máxima e a faixa de pH recomendadas pelo fabricante para operação da membrana consistem, respectivamente, em 75°C e 1,5 a 13,0. Nos processamentos Dp_1 e Dp_2 utilizou-se um cartucho HF-15-43-PM50 para a ultrafiltração do leite, que difere do anterior quanto à área da membrana (1,4m^2) e o comprimento do cartucho (635mm).

O leite tipo B utilizado nos processamentos foi pesado, filtrado e pasteurizado a 68°C em um tanque pasteurizador de misturas para sorvete, com capacidade máxima de 100 litros, efetuando-se recirculação do leite pela torneira do tanque. O sistema de aquecimento foi desligado sempre que o leite atingiu 68°C, ligando-se imediatamente o sistema de resfriamento. O leite foi resfriado a 55°C, retirando-se, então, uma quantidade predeterminada para fabricação do queijo tradicional e para análises físicas e químicas.

O restante do leite foi colocado no tanque de alimentação do sistema de ultrafiltração (Fluxogramas 2 e 3) e o leite retirado para o processamento tradicional de queijo Minas Frescal foi resfriado até a temperatura de 33-35°C, fabricando-se o queijo a seguir como descrito no Fluxograma 4.

Foram realizados 7 processamentos preliminares de queijo Minas Frescal, sendo 1 com leite integral puro (Ap), 5 com adição de cloreto de sódio ao leite na proporção de 0,25% (Bp), 0,375% (Cp) e o 0,5% (Dp, Dp1 e Dp2), todos (com exceção do Dp1) com diafiltração do retentado no fator de concentração igual a 3,0, utilizando-se uma quantidade de água a 55°C correspondente a 1,1 vezes o peso do retentado R_3 (fator de concentração igual a 3,0). No processamento Dp1 a diafiltração foi realizada no fator de concentração igual a 1,5 (P_{H_2O} = 0,54 x $PR_{1,5}$). Além disso, foi efetuado um experimento sem diafiltração (Gp), em que se adicionou ácido láctico até o leite atingir pH 6,0. Neste último caso, o queijo de ultrafiltração foi elaborado sem adição de fermento láctico e estocado por 7 dias sob refrigeração (6°C ± 2°C).

Nos experimentos preliminares em que se adicionaram 0,25% (Bp) e 0,5% (Dp) de cloreto de sódio ao leite, a coagulação do retentado final adicionado de sal, fermento e coalho e o endurecimento dos queijos foram realizados por 16-18h em duas condições de temperatura, ou seja, à temperatura ambiente (22-25°C) e sob refrigeração (6°C ± 2°C). Nos dois casos, o soro proveniente dos queijos que permaneceram à temperatura ambiente foi pesado e submetido a algumas análises físico-químicas. Nos experimentos com leite puro (Ap) e com adição de 0,375% de NaCl (Cp), a coagulação e o endurecimento dos queijos foram realizados à temperatura ambiente (aproximadamente 22 - 25°C). Os soros obtidos nestes dois casos foram pesados e submetidos a algumas análises químicas.

A Tabela 3.1 resume as principais caracteristicas dos experimentos preliminares de ultrafiltração de leite para a fabricação de queijo Minas Frescal.

TABELA 3.1. Características dos processamentos preliminares de ultrafiltração de leite, para a fabricação de queijo Minas Frescal.

Características	Processamentos						
	Ap	Bp	Cp	Dp	Gp	Dp_1	Dp_2
Teor de NaCl adicionado ao leite integral (%)	0,0	0,25	0,375	0,5	-	0,5	0,5
pH do leite adicionado de ácido láctico	-	-	-	-	6,0	-	-
Pré-concentração para início da diafiltração	3,0	3,0	3,0	3,0	-	1,5	3,0
Quantidade de água usada na diafiltração	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	(c)	(a)
Fator de concentração final	4,87	4,0	3,6	4,0	4,0	3,18	3,50

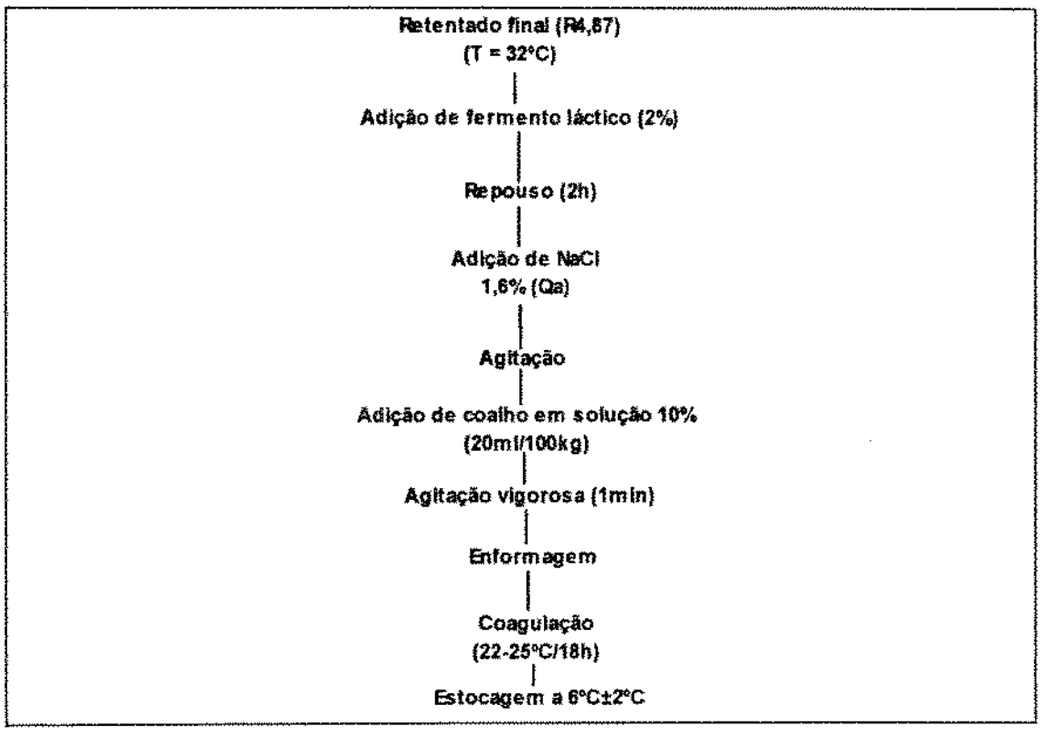
(a) 1,1 x PR_3 (PR_3 = peso do retentado no fator de concentração fc = 3,0)
(b) não realizada
(c) 0,54 x $PR_{1,5}$ ($PR_{1,5}$ = peso do retentado no fator de concentração fc = 1,5)

3.2.1.5.1. Descrição detalhada dos experimentos preliminares.

- **Processamento Ap**

A ultrafiltração do leite integral pasteurizado (sem sal) foi realizada segundo o Fluxograma 2, até atingir fator de concentração final igual a 4,87 , diafiltrando-se o retentado R_3 com água filtrada e aquecida a 55°C, calculada com base no peso do R_3 (P_{H_2O} = 1,1xPR_3). A seguir, o retentado final foi resfriado a 32°C e utilizado na fabricação de queijo Minas Frescal de acordo com o Fluxograma 3, com algumas modificações detalhadas no Fluxograma 3.1. O retentado final ($R_{4,87}$) resfriado a 32°C foi inoculado com 2% de fermento láctico e pré-maturado por 2h, adicionando-se, a seguir, 1,6% de NaCl. Após a salga, adicionou-se o coalho (20ml/100kg) diluído 1:10 (solução 10%) sob agitação vigorosa por 1min., colocou-se a massa diretamente nas embalagens plásticas apropriadas que foram mantidas à temperatura ambiente (22-25°C) por 18h para coagulação, coletando-se, após este período, o soro proveniente dos queijos. A seguir, os queijos e os soros foram pesados, retirando-se amostras de queijo de 1 dia de fabricação (Q_{1d}) e do soro (S_{uf}) para a realização das análises físicas e químicas pertinentes.

Este experimento não foi acompanhado da fabricação do queijo Minas Frescal tradicional.



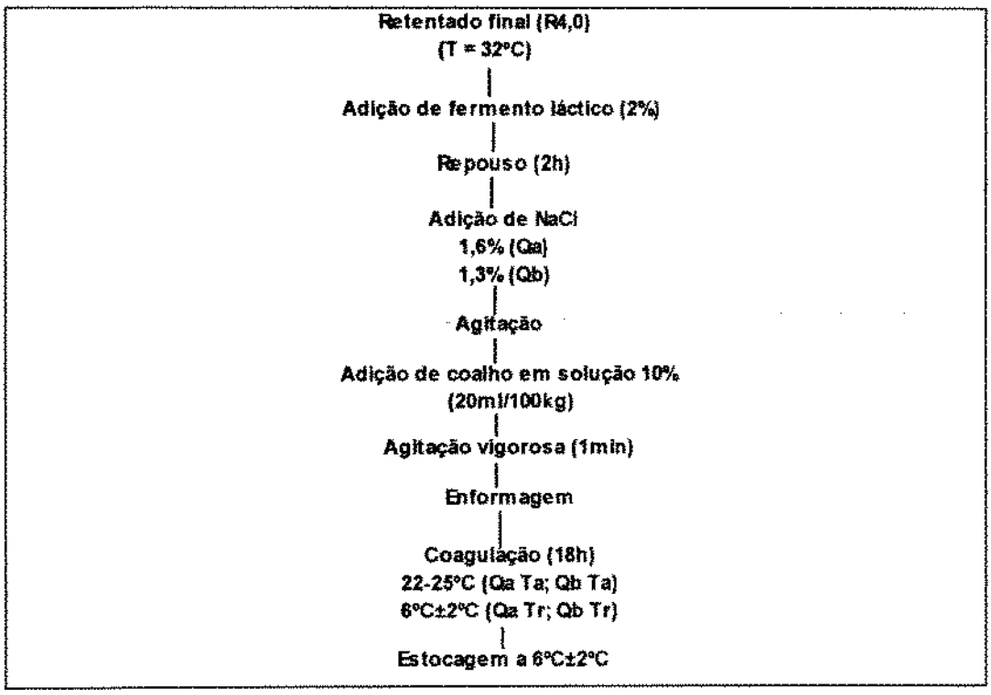
FLUXOGRAMA 3.1. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Ap.

- **Processamento Bp**

A etapa de ultrafiltração do leite no processamento Bp foi realizada de acordo com o procedimento descrito no Fluxograma 2. Utilizou-se leite integral pasteurizado e resfriado a 55°C, ao qual se adicionou 0,25% de NaCl, concentrando-se até o fator final de 4,0 ($R_{4,0}$). A diafiltração foi realizada da mesma forma que no processamento A_p. Os queijos Minas Frescal foram fabricados pelo método MMV, de acordo com o Fluxograma 3, com algumas modificações que são descritas na Fluxograma 3.2. Adicionou-se fermento láctico (2%) ao retentado $R_{4,0}$ resfriado a 32°C, deixando-se, a seguir, em repouso por 2h a esta temperatura. Após a pré-maturação, o retentado inoculado foi utilizado em duas fabricações de queijos, uma em que se adicionou 1,6% de NaCl (Q_a) e outra com 1,3% de NaCl (Q_b). Após a salga, procedeu-se a adição de coalho (20ml / 100kg) em solução 10% sob intensa agitação (1min.) e a colocação da massa diretamente nas embalagens apropriadas, que foram então divididas em 2 lotes, um deles mantido à temperatura ambiente (22-25°C) e o outro sob refrigeração (6°C $\pm$ 2°C) por 18h. Após este período, coletou-se o soro proveniente dos queijos coagulados à temperatura ambiente, pesando-se os queijos e o soro. Foram retiradas amostras de queijo com 1 dia de fabricação (Q_{1d}) e dos soros (S_{uf}) para realização de análises físicas e químicas.

Os queijos-padrão foram fabricados de acordo com o Fluxograma 4, usando-se 0,9% de fermento láctico. Foram coletadas amostras do fermento láctico, do soro no ponto (S_p) e dos

queijos com 1 dia de fabricação ($Q_{tr}Tr$ 1d) para realização das análises físicas e químicas pertinentes.



FLUXOGRAMA 3.2. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Bp.

- **Processamento Cp**

Realizou-se a ultrafiltração de leite integral pasteurizado e resfriado a 55°C, ao qual se adicionou 0,375% de NaCl, até o fator de concentração final de 3,6, de acordo com o Fluxograma 2. A ultrafiltração foi igual àquela realizada no processamento Ap. Após a ultrafiltração, o queijo Minas Frescal foi fabricado pelo método MMV segundo o procedimento básico citado para o processamento Ap (Fluxograma 3.1).

Neste experimento não foi realizada a fabricação de queijo-padrão.

- **Processamento Dp**

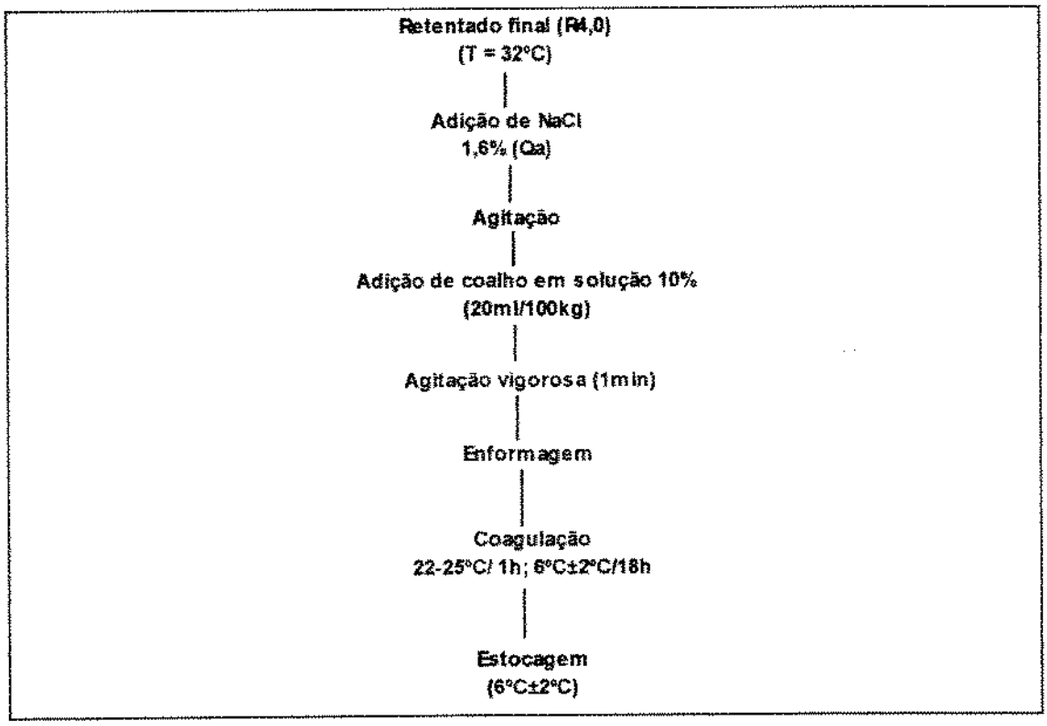
O processo de ultrafiltração foi realizado com leite integral pasteurizado e resfriado a 55°C, ao qual se adicionou 0,5% de NaCl, de acordo com o Fluxograma 2, prosseguindo até alcançar o fator de concentração final de 4,0. A diafiltração foi realizada como no experimento Ap. Os queijos foram processados pelo método MMV, de acordo com o procedimento citado no processamento Bp (Fluxograma 3.2), diferindo somente na quantidade de sal (NaCl) utilizada nos queijos codificados por Q_b, que foi de 1,1%.

Os queijos-padrão foram fabricados de acordo com a metodologia citada no Fluxograma 4. O sistema de amostragem foi igual àquele empregado no processamento Bp.

- **Processamento Gp**

Neste experimento realizou-se a ultrafiltração de leite integral pasteurizado e resfriado a 55°C, adicionado de ácido láctico 3M até atingir o pH de 6,00 (Fluxograma 2). Não foi realizada a diafiltração do retentado e o fator final de concentração foi de 4,0 ($R4_{,0}$). O queijo Minas Frescal fabricado pelo método MMV seguiu o procedimento descrito no Fluxograma 3, com algumas alterações (Fluxograma 3.3). O retentado final foi resfriado a 32°C, adicionando-se NaCl (1,6%) e coalho (20ml/100kg) diluído 1:10 em água potável, este último sob agitação vigorosa (1min.). A seguir, a massa assim obtida foi colocada nas embalagens e mantidas por 1h à temperatura ambiente (22-25°C) e por 18h sob refrigeração (6°C $\pm$ 2°C). Após este período retirou-se amostra do queijo com 1 dia e 7 dias de fabricação ($Qa1d$) para realização de análises físicas e químicas. Em linhas gerais, este processo foi bem semelhante àquele utilizado industrialmente no Brasil (Qc1 da Tabela 2.3.1)

Neste experimento não foi realizada a fabricação do queijo Minas Frescal pelo processo tradicional.



FLUXOGRAMA 3.3. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Gp.

- **Processamentos Dp_1 e Dp_2**

A ultrafiltração do leite nos experimentos Dp_1 e Dp_2 foi realizada segundo o procedimento básico descrito no Fluxograma 2, adicionando-se 0,5% de NaCl ao leite após a pasteurização. A concentração do leite seguiu até o fator 3,18 (Dp_1) e 3,5 (Dp_2), e a diafiltração foi realizada com água a 55°C no retentado $R_{1,5}$ (Dp_1; P_{H_2O} = 0,54 x $PR_{1,5}$) e no R3 (Dp_2; P_{H_2O} = 1,1 x R3). A seguir, procedeu-se à fabricação do queijo Minas Frescal pelo método MMV, de acordo com o esquema básico do Fluxograma 3 descrito anteriormente, com algumas modificações, Desta forma, o retentado final foi resfriado a 32°C, inoculado com 2% de fermento láctico, pré-maturado por 1h (Dp_1) e 2h (Dp_2), sendo utilizado em 2 fabricações de queijo, uma com adição de 1,6% NaCl (Q_a) e a outra com 1,1% (Q_b). Após a salga, o procedimento empregado foi o mesmo descrito no processo Gp.

3.2.1.6. Experimentos finais

As determinações analíticas e análises microbiológicas dos processamentos finais seguiram o esquema geral descrito no item 3.2.1, referente a Trabalhos práticos.

Utilizou-se leite tipo B da mesma procedência da fase anterior, pasteurizado a 63°C por 30 min em tanque de aço inoxidável dotado de parede dupla e resfriado, a seguir, até a temperatura de 55°C. Neste caso o leite foi ultrafiltrado em um equipamento do mesmo modelo daquele utilizado na fase preliminar, porém montado com um cartucho HF-15-43-PM50, que difere do anterior quanto à área da membrana (1,4m^2) e o comprimento do cartucho (635mm).

Na segunda etapa dos trabalhos práticos foram realizados 6 processamentos de queijo Minas Frescal por ultrafiltração, sendo um com leite integral puro (Af), dois com adição de cloreto de sódio ao leite na proporção de 0,5% (Df) e 0,75% (Ef) e tres com adição de 0,1% de NaCl e ácido láctico até atingir pH 6,25 (Ff_1), 6,50 (Ff_2) ou 6,55 (Ff_3), todos com diafiltração do retentado no fator de concentração igual a 3,0.

A Tabela 3.2 resume as principais características dos processamentos da etapa final, com relação ao teor de NaCl e/ou ácido, fator de concentração, quantidade de água usada na diafiltração e fator de concentração final do processo.

TABELA 3.2. Características dos processamentos finais de ultrafiltração de leite, para a fabricação de queijo Minas Frescal.

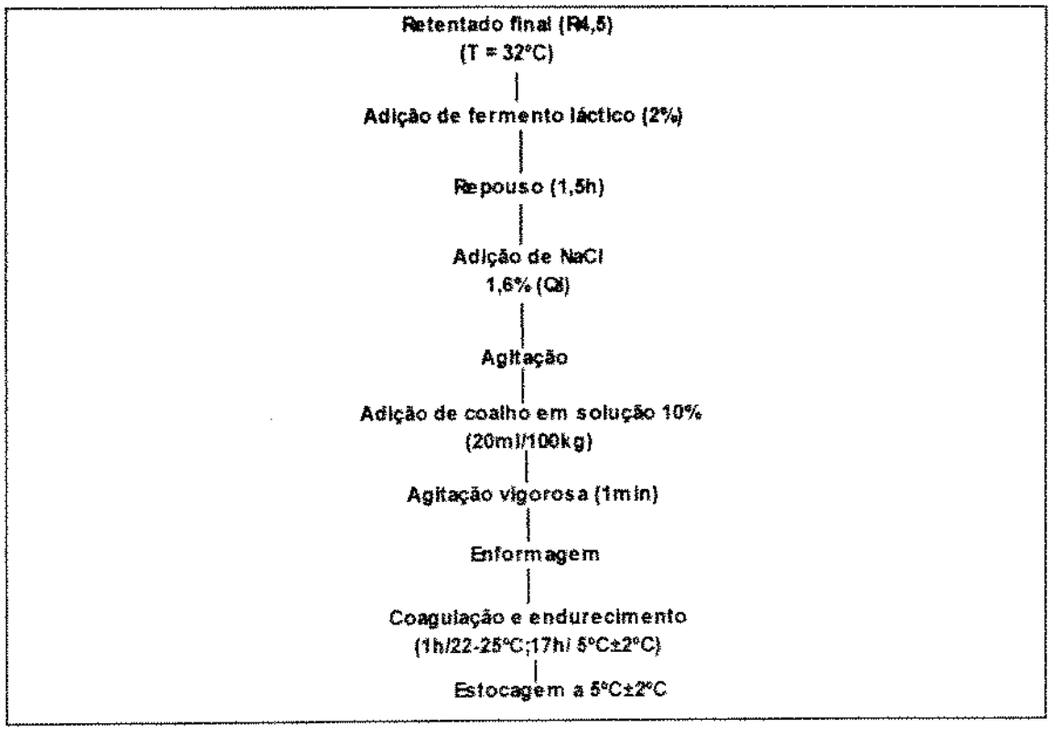
Características	Processamentos					
	Af	Df	Ef	Ff_1	Ff_2	Ff_3
Teor de NaCl adicionado ao leite integral (%)	0,0	0,5	0,75	0,1	0,1	0,1
pH do leite adicionado de ácido láctico	-	-	-	6,25	6,50	6,55
Pré-concentração para início da diafiltração	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Quantidade de água usada na diafiltração (kg)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
Fator de concentração final	4,5	4,5	4,5	3,83	4,5	4,5

(a) $1,1xPR_3$ (PR_3 = Peso do retentado no fator de concentração fc=3)

3.2.1.6.1. Descrição detalhada dos experimentos finais

- **Processamento Af**

A etapa de ultrafiltração do leite no experimento Af foi realizada de acordo com o Fluxograma básico descrito anteriormente (Fluxograma 2), utilizando-se leite integral pasteurizado e resfriado a 55°C, sem adição de NaCl ou de ácido láctico. A ultrafiltração seguiu até o fator de concentração igual a 4,5, sendo que a diafiltração foi realizada no retentado R_3 (fc = 3,0) utilizando água filtrada e aquecida a 55°C correspondente a 1,1 vezes o peso do retentado R_3 (1,1 x PR_3). A seguir, procedeu-se a fabricação do queijo Minas Frescal pelo método MMV, de acordo com o Fluxograma 3. Sendo assim, o retentado final ($R_{4,5}$) foi resfriado a 32°C, inoculado com 2% de fermento láctico e mantido em repouso por 1,5h , adicionando-se, a seguir, 1,6% de sal e coalho (em solução 10%) na proporção de 20ml/100kg de retentado, sob intensa agitação (1min.). Após a adição dos coadjuvantes, a massa foi colocada diretamente nas embalagens plásticas, que permaneceram por 1h à temperatura ambiente, sendo então transferidas cuidadosamente para uma câmara frigorífica (5°C ±2°C). Após um período de aproximadamente 17h, foram retiradas as amostras referentes a 1 dia de fabricação (QI 1d) para a realização de análises físicas, químicas e microbiológicas. Os queijos restantes permaneceram armazenados a 5°C por mais 14 dias, sendo avaliados após 7 e 14 dias de estocagem (QI 7d e QI 14d). O Fluxograma 3.4 ilustra as principais etapas de fabricação do queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Af.



FLUXOGRAMA 3.4. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV no processamento Af.

O queijo Minas Frescal, utilizado como padrão no processo Af, foi fabricado com o mesmo leite integral pasteurizado usado na ultrafiltração, resfriado a 32°C, ao qual se adicionaram cloreto de cálcio em solução 50% (25g / 100kg leite), 1% de fermento láctico tipo O e coalho em solução 10% (30ml coalho / 100kg leite), de acordo com o procedimento básico descrito anteriormente no Fluxograma 4.

Após a coagulação do leite, a massa foi cortada com liras horizontal e vertical, adequadas para a obtenção de cubos de 1cm de aresta. Os grãos assim obtidos foram deixados em repouso no soro por 5min., iniciando-se então a mexedura de acordo com o seguinte esquema: 15min. de agitação intermitente (5min. de agitação e 5min. de repouso), seguida de 20min. de agitação ininterrupta. Ao atingir o ponto final, a massa foi dessorada parcialmente, salgada diretamente no tanque (1kg NaCl / 100kg leite), enformada em fôrmas plásticas de 500g apropriadas para a dessora deste tipo de queijo, que ocorre sem prensagem. Os queijos foram mantidos por 1,5h à temperatura ambiente, sendo submetidos durante este período a três viragens na forma, com intervalos de trinta minutos entre as mesmas. A seguir, os queijos foram transferidos para uma câmara frigorífica (5°C ±2°C) onde permaneceram por cerca de 17h, sendo então desenformados, pesados, embalados em sacos plásticos e estocados a 5°C, sendo submetidos a análises físicas, químicas e microbiológicas com 1 dia de fabricação ($Q_{tr}1d$) e após 7 e 14 dias de estocagem refrigerada ($Q_{tr}7d$; $Q_{tr}14d$). Foram retiradas também amostras do fermento e do soro no ponto

para realização de análises físicas e químicas. O Fluxograma 4.1 ilustra o procedimento utilizado na fabricação do queijo Minas Frescal utilizado como padrão no processo Af.

- **Processamento Df**

A ultrafiltração do leite no experimento Df foi realizada segundo o procedimento básico descrito no Fluxograma 2, adicionando-se 0,5% de NaCl ao leite após a pasteurização e resfriamento a 55°C. A concentração do leite seguiu o mesmo esquema do processamento Af, sendo que a fabricação do queijo Minas Frescal pelo método MMV e a retirada de amostras também seguiu a metodologia descrita para o Af. A fabricação do queijo-padrão e a amostragem do soro no ponto e dos queijos a serem submetidos às análises físicas, químicas e microbiológicas foram iguais à utilizada no processamento Af.

Leite integral pasteurizado
(T=32 °C)
↓
Adição de
$CaCl_2$ (25g/100kg)
Fermento Láctico (1%)
Coalho (30ml/100kg)
↓
Coagulação
↓
Corte da massa
↓
Repouso (5 min)
↓
Mexedura
(15min intermitente;
20min ininterrupta)
↓
Ponto da Massa
↓
Dessoragem parcial
↓
Salga direta
(1,0kg NaCl/100kg leite)
↓
Enformagem e viragens (1,5h)
↓
Dessoragem (5°C/16h)
↓
Embalagem e pesagem
↓
Estocagem refrigerada (5°C±2°C)

FLUXOGRAMA 4.1. Fabricação de queijo Minas Frescal padrão no processamento Af.

- **Processamento Ef**

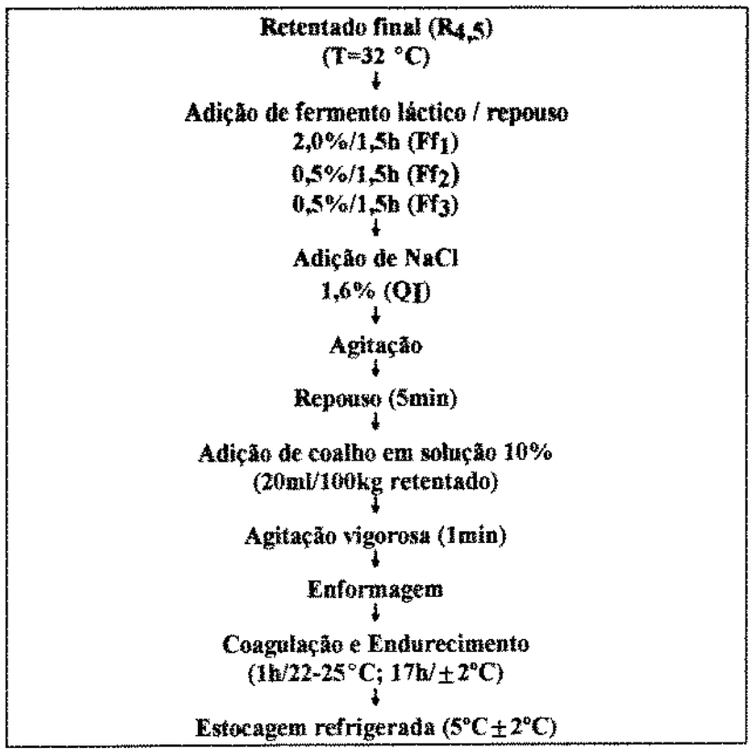
A etapa de ultrafiltração do leite no experimento Ef foi realizada de acordo com o Fluxograma 2, adicionando-se 0,75% de NaCl ao leite pasteurizado e resfriado a 55°C. A ultrafiltração foi igual à realizada no processamento Af, e o procedimento do queijo Minas Frescal pelo método MMV (Q_I) foi realizado de acordo com o método descrito para o processamento Af (Fluxograma 3.4). A amostra correspondente a 1 dia de fabricação (Q_{I1d}) foi submetida a análises físicas, químicas e microbiológicas, ao passo que os queijos permaneceram armazenados a 5°C por mais 14 dias, analisando-se amostras com 7 e 14 dias de estocagem (Q_{I7d} e Q_{I14D}).

O queijo Minas Frescal utilizado como padrão no processo Ef foi fabricado com leite integral pasteurizado (sem sal), de acordo com o procedimento descrito anteriormente no Fluxograma 4a. O esquema de amostragem do soro no ponto e dos queijos para realização das análises físicas, químicas e microbiológicas também foi igual àquele utilizado no processamento Af.

- **Processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3**

A etapa de ultrafiltração nos experimentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3 foi realizada de acordo com o Fluxograma 2, adicionando-se ao leite pasteurizado e resfriado a 55°C, 0,1% de NaCl e ácido láctico em solução 1M até atingir valores de pH de 6,25 (Ff_1), 6,50 (Ff_2) e 6,55 (Ff_3). Nos três casos, o leite foi ultrafiltrado da mesma forma que no processamento Af, sendo que no processamento Ff_1 o fator de concentração final foi de 3,83. A fabricação do queijo Minas Frescal pelo método MMV foi realizada de acordo com as etapas básicas do Fluxograma 3, com algumas modificações descritas no Fluxograma 3.5. Sendo assim, o retentado final ($R_{4,5}$) resfriado a 32°C foi inoculado com 2,0% de fermento láctico e mantido em repouso por 1,5h (Ff_1) e com 0,5% de fermento e 1,5h de repouso (Ff_2 e Ff_3). Após a pré-maturação, a metodologia foi a mesma que a descrita para o processamento Af.

Os queijos Minas Frescal utilizados como padrão nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3 foram fabricados com leite integral pasteurizado (sem sal e sem ácido), de acordo com o procedimento já descrito no Fluxograma 4a. Além disso, a amostragem do soro no ponto e dos queijos para realização das análises físicas, químicas e microbiológicas seguiu o mesmo esquema do processamento Af. Nos processamentos Ff_1 e Ff_2 os queijos MMV e tradicional foram avaliados só até 7 dias de estocagem.



FLUXOGRAMA 3.5. Fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3.

3.2.2. Determinações analíticas

As análises físicas e químicas da matéria-prima, do fermento láctico e do soro no momento do ponto final na fabricação tradicional, dos permeados e retentados do processo de ultrafiltração, bem como dos queijos com 1 dia de fabricação e durante a estocagem refrigerada foram realizadas de acordo com os métodos oficiais definidos a seguir.

- **Amostragem:** As amostras do leite, permeado, retentado, soro e coágulo foram retiradas diretamente dos recipientes, após uma pequena agitação visando homogeneizar o produto.

- **pH:** O pH do leite, permeado, retentado, soro, fermento láctico e queijo foi determinado por meio de um potenciômetro pH-Meter E-512 (Metrohm Herisau).

- **Extrato seco total (EST):** O teor de extrato seco total do leite, do permeado, do retentado,do soro e do queijo foi determinado pelo método de secagem das amostras mais areia tratada até peso constante (7 horas), em estufa a 102ºC (INTERNATIONAL..., 1982).

- **Gordura:** Para as determinações do teor de gordura presente no leite, soro, permeado e retentado, foi utilizado o método de Gerber e no queijo foi empregado o método de Gerber-van Gulik (INSTITUTO..., 1985).

- **Acidez:** A acidez dos queijos foi determinada por titulação com NaOH 0,1N, sendo expressa em percentagem de ácido láctico. A acidez do leite, soro, permeado, retentado e fermento láctico foi determinada pelo método de Dornic (NaOH 0,11N), sendo expresso em graus Dornic (°D) (INSTITUTO..., 1985).

- **Lactose:** A determinação de lactose foi realizada de acordo com o método de ACTON (1977), sendo utilizados 0,25g para o leite, permeados, retentados e soros e 0,5g e 2,0g para os queijos.

- **Cloreto de sódio:** O teor de sal do queijo foi determinado pela titulação com tiocianato de amônia, do excesso de nitrato de prata adicionado (SERRES *et al.*, 1973).

- **Nitrogênio total (Nt):** O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método oficial de Kjeldahl (INTERNATIONAL..., 1962; 1964). O teor de proteína bruta (Pt) foi calculado multiplicando-se Nt pelo fator de conversão 6,38. O teor de proteína verdadeira (Pv) foi calculado subtraindo-se o valor de (NNP x 6,38) do teor de proteína bruta (Pt).

- **Nitrogênio não protéico (NNP):** O teor de nitrogênio não-protéico foi determinado pela dosagem do nitrogênio no sobrenadante obtido após precipitação da totalidade das proteínas em presença do ácido tricloroacético a 12%, segundo o método de ASCHAFFENBURG & DREWRY (1959).

- **Nitrogênio solúvel dos queijos (Ns):** O teor de nitrogênio solúvel dos queijos foi determinado pela dosagem do nitrogênio no sobrenadante obtido após precipitação isoelétrica das caseínas (VAKALERIS & PRICE, 1959).

- **Índices de proteólise dos queijos** (WOLFSCHOON-POMBO *et al.*,1983):

  - Índice de extensão de proteólise (IEP):

$$IEP\ (\%) = \frac{(Ns \times 6{,}38)}{Pt} \times 100$$

  - Índice de profundidade de proteólise:

$$IPP\ (\%) = \frac{(NNP \times 6{,}38)}{Pt} \times 100$$

- **Gordura no extrato seco (GES):** O teor de gordura no extrato seco (GES) para o queijo foi calculado pela fórmula:

$$GES = \left(\frac{\%\ \text{de gordura}}{\%\ \text{E.S.T.}} \right) \times 100$$

- **Cinzas:** As cinzas do queijo foram determinadas em mufla regulada para a temperatura de 550 ± 5°C (HORWITZ, 1975).

- **Teor de cálcio total:** O teor de cálcio das amostras foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, como indicado por BRULÉ *et al.* (1974), sendo expresso em ppm (mg/kg).

- **Textura dos queijos:** A textura dos queijos foi determinada pela medida da resistência oferecida por uma amostra cúbica de 3cm de aresta, ao corte em um aparelho texturômetro "Texture testing System " (SZCZESNIAK, 1973).

3.2.3. Análises microbiológicas

- **Contagem total de mesófilos:** Foi realizada pelo método de semeadura em profundidade, com incubação a 35°C/48 horas em Plate Count Agar (DELAZARI *et al.*, 1980).

- **Coliformes (NMP):** A determinação de coliformes totais e fecais foi realizada pela técnica do Número Mais Provável, com incubação a 35°C e 45,5°C, em caldo Verde Brilhante e em meio de cultura EC, respectivamente (DELAZARI *et al.*, 1980).

- **Contagem de bolores e leveduras:** Foi realizada pelo método de semeadura em profundidade, com incubação a 23°C/5 dias, em Potato Dextrose Agar (DELAZARI *et al.*, 1980).

- **Contagem de termófilos:** Foi realizada pelo método de semeadura em profundidade, com incubação a 55°C/48 horas, em Plate Count Agar (DELAZARI *et al.*, 1980).

3.2.4. Identificação das amostras

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os códigos utilizados para identificar as amostras nos experimentos preliminares e finais, respectivamente.

3.2.5. Quantidade de permeado retirado durante a ultrafiltração

A Tabela 3.5 apresenta as quantidades de permeado retiradas em percentagem do leite original, nos diversos processamentos de ultrafiltração , referentes aos fatores de concentração 2, 3, 3 após diafiltração e final (Processo Dp_1: 1,33, 1,5, 1,5 após diafiltração e final).

3.2.6. Principais abreviações utilizadas no texto

A Tabela 3.6 apresenta o significado das abreviações utilizadas no texto para algumas determinações analíticas.

TABELA 3.3. Códigos utilizados para identificar as amostras nos experimentos preliminares.

Processamentos / Amostras	Ap	Bp	Cp	Dp	Gp	Dp_1	Dp_2
Leite antes	LaAp	LaBp	-	LaDp	-	-	-
Leite depois	-	LdBp	LdCp	LdDp	LdGp	$LdDp_1$	$LdDp_2$
Retentado no fc*=2	R_2Ap	R_2Bp	R_2Cp	R_2Dp	R_2Gp	$R_{1,33}Dp_1$	R_2Dp_2
Retentado no fc*=3	-	R_3Bp	R_3Cp	R_3Dp	-	$R_{1,5}Dp_1$	R_3Dp_2
Retentado no fc*=3 após diafiltração	$R_{3ad}Ap$	$R_{3ad}Bp$	$R_{3ad}Cp$	$R_{3ad}Dp$	$R_{3ad}Gp$	$R_{1,5ad}Dp_1$	$R_{3ad}Dp_2$
Retentado final	$R_{4,87}Ap$	$R_{4,0}Bp$	$R_{3,6}Cp$	$R_{4,0}Dp$	$R_{4,0}Gp$	$R_{3,18}Dp_1$	$R_{3,5}Dp_2$
Permeado no fc*=2	P_2Ap	P_2Bp	P_2Cp	P_2Dp	P_2Gp	$P_{1,33}Dp_1$	P_2Dp_2
Permeado no fc*=3	-	P_3Bp	P_3Cp	P_3Dp	-	$P_{1,5}Dp_1$	P_3Dp_2
Permeado no fc*=3 após diafiltração	$P_{3ad}Ap$	$P_{3ad}Bp$	$P_{3ad}Cp$	$P_{3ad}Dp$	-	$P_{1,5ad}Dp_1$	$P_{3ad}Dp_2$
Permeado final	$P_{4,87}Ap$	-	$P_{3,6}Cp$	$P_{4,0}Dp$	$P_{4,0}Gp$	$P_{3,18}Dp_1$	$P_{3,5}Dp_2$
Soro tradicional no ponto	-	SpBp	-	SpDp	-	-	-
Soro de ultrafiltração	SufaAp	SufaBp SufbBp	SufaCp	SufaDp SufbDp	-	-	-
Queijo de ultrafiltração (temperatura ambiente, com 1 dia)	QaTaAp	QaTaBp QbTaBp	QaTaCp	QaTaDp QbTaDp	-	-	-
Queijo de ultrafiltração (temperatura de refrigeração, com 1 dia)	-	QaTrBp QbTrBp	-	QaTrDp QbTrDp	-	-	-
Queijo de ultrafiltração (temperatura ambiente e refrigeração, com 1 dia e 7 dias)	-	-	-	-	QaGp1d QaGp7d	$QaDp_1$ $QbDp_1$	$QaDp_2$ $QbDp_2$
Queijo tradicional (temperatura de refrigeração, com 1 dia)	-	QtrTrBp -	-	QtrTrDp	-	-	-

* fc = fator de concentração ponderal (no processamento Dp1 os fatores de concentração foram 1,33; 1,5 e 1,5ad).

TABELA 3.4. Códigos utilizados para identificar as amostras nos experimentos finais.

Processamentos / Amostras	Af	Df	Ef	Ff_1	Ff_2	Ff_3
Leite antes	LaAf	LaDf	LaEf	$LaFf_1$	$LaFf_2$	$LaFf_3$
Leite depois	-	LdDf	LdEf	$LdFf_1$	$LdFf_2$	$LdFf_3$
Retentado no fc*=2	R_2Af	R_2Df	R_2Ef	R_2Ff_1	R_2Ff_2	R_2Ff_3
Retentado no fc*=3	R_3Af	R_3Df	R_3Ef	R_3Ff_1	R_3Ff_2	R_3Ff_3
Retentado no fc*=3 após diafiltração	$R_{3ad}Af$	$R_{3ad}Df$	$R_{3ad}Ef$	$R_{3ad}Ff_1$	$R_{3ad}Ff_2$	$R_{3ad}Ff_3$
Retentado final	$R_{4,5}Af$	$R_{4,5}Df$	$R_{4,5}Ef$	$R_{3,83}Ff_1$	$R_{4,5}Ff_2$	$R_{4,5}Ff_3$
Permeado no fc*=2	P_2Af	P_2Df	P_2Ef	P_2Ff_1	P_2Ff_2	P_2Ff_3
Permeado no fc*=3	P_3Af	P_3Df	P_3Ef	P_3Ff_1	P_3Ff_2	P_3Ff_3
Permeado no fc*=3 após diafiltração	$P_{3ad}Af$	$P_{3ad}Df$	$P_{3ad}Ef$	$P_{3ad}Ff_1$	$P_{3ad}Ff_2$	$P_{3ad}Ff_3$
Permeado final	$P_{4,5}Af$	$P_{4,5}Df$	$P_{4,5}Ef$	$P_{3,83}Ff_1$	$P_{4,5}Ff_2$	$P_{4,5}Ff_3$
Soro tradicional no ponto	SpAf	SpDf	SpEf	$SpFf_1$	$SpFf_2$	$SpFf_3$
Queijo de ultrafiltração com 1, 7 e 14 dias	Q_lAf1d Q_lAf7d Q_lAf14d	Q_lDf1d Q_lDf7d Q_lDf14d	Q_lEf1d Q_lEf7d Q_lEf14d	Q_lFf_11d Q_lFf_17d	Q_lFf_21d Q_lFf_27d	Q_lFf_31d Q_lFf_37d Q_lFf_314d
Queijo tradicional com 1, 7 e 14 dias	$Q_{tr}Af1d$ $Q_{tr}Af7d$ $Q_{tr}Af14d$	$Q_{tr}Df1d$ $Q_{tr}Df7d$ $Q_{tr}Df14d$	$Q_{tr}Ef1d$ $Q_{tr}Ef7d$ $Q_{tr}Ef14d$	$Q_{tr}Ff_11d$ $Q_{tr}Ff_17d$	$Q_{tr}Ff_21d$ $Q_{tr}Ff_27d$	$Q_{tr}Ff_31d$ $Q_{tr}Ff_37d$ $Q_{tr}Ff_314d$

* fc = fator de concentração ponderal.

TABELA 3.5 Permeado retirado (% leite original) nos processamentos de ultrafiltração, referentes aos fatores de concentração ponderais 2, 3, 3 após diafiltração e final.

Processamentos / Amostras	R_2*	R_3*	R_{3ad}*	R_{final}
Ap	50,49	66,46	100,88	112,92
Bp	50,00	66,67	103,45	110,92
Cp	50,00	66,67	103,22	108,93
Dp	53,10	66,37	101,59	112,21
Gp	50,00	-	-	76,00
Dp_1	25,00	32,14	67,86	104,26
Dp_2	50,00	66,67	103,35	107,83
Af	48,05	66,67	103,30	113,21
Df	50,00	66,67	103,33	114,39
Ef	50,00	66,67	103,03	113,62
Ff_1	50,14	66,86	103,57	110,57
Ff_2	50,00	66,64	103,36	114,48
Ff_3	49,36	66,67	103,33	114,44

* $R_{1,33}$; $R_{1,5}$; $R_{1,5ad}$ no processamento Dp

TABELA 3.6. Resumo das abreviações utilizadas no texto para algumas determinações analíticas.

% AL	=	percentagem de ácido láctico
ESD	=	extrato seco desengordurado
EST	=	extrato seco total
fc	=	fator de concentração
GES	=	gordura no extrato seco
IEP	=	índice de extensão de proteólise
IPP	=	índice de profundidade de proteólise
NNP	=	nitrogênio não-protéico
Ns	=	nitrogênio solúvel
Nt	=	nitrogênio total
Pt	=	proteína bruta
Pv	=	proteína verdadeira

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. 1. Experimentos preliminares

Nesta etapa dos trabalhos foram realizados sete processamentos com o objetivo principal de padronizar a metodologia de trabalho, tanto a nível de usina-piloto, quanto no que se referia às análises físicas, químicas e físico-químicas para caracterização da matéria-prima e para o monitoramento dos processos tecnológicos de ultrafiltração e de fabricação de queijo pelo método MMV. Além disso, foram realizados estudos exploratórios de alguns parâmetros de processo que faziam parte do planejamento original dos trabalhos na usina-piloto, porém condicionados a uma avaliação prática preliminar. Como exemplo, podem-se citar a ultrafiltração do leite acidificado a pH 6,0 sem o emprego de diafiltração (Gp), a diafiltração no fator de concentração igual a 1,5 (Dp1) e a coagulação e o endurecimento dos queijos produzidos pelo método MMV à temperatura ambiente (22-25°C) durante 18 h (Bp, Cp e Dp). Além disso, foram avaliados diversos teores de cloreto de sódio adicionados ao leite, bem como vários fatores de concentração ponderal a serem atingidos no final do processo de ultrafiltração.

A ultrafiltração nos processamentos Dp1 e Dp2 foi realizada utilizando-se um cartucho com menor área de membrana (1,4m^2) e mais curto (635 mm) do que o cartucho usado nos outros cinco experimentos (2,5 m^2 e 1090 mm), conforme descrito no item 3.2.1.5 de Materiais e Métodos.

4. 1. 1. Ultrafiltração de leite integral

4. 1. 1. 1. Fluxo do permeado

Os fluxos de permeação durante a ultrafiltração e diafiltração, ou só de ultrafiltração dos processamentos preliminares Ap, Bp, Dp e Gp aparecem nas Figuras 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4.

Nestes processamentos, foram utilizados leite normal (Ap), leite com adição de NaCl para ultrafiltração e diafiltração em fator de concentração igual a 3 (Bp e Dp) e leite acidificado a pH 6,0 para ultrafiltração sem diafiltração (Gp).

De modo geral, o fluxo do permeado decresceu durante os estágios iniciais e finais de ultrafiltração, porém foi maior com os leites não acidificados do que com o leite acidificado. Isto também foi observado por ERNSTROM *et al.*(1980), quando realizaram ultrafiltração e diafiltração de leite não acidificado e acidificado.

Nos casos em que houve diafiltração, observou-se um aumento no fluxo de permeado logo no início, seguido de uma diminuição a partir de 75-80% de permeado retirado. O aumento do fluxo na fase inicial da diafiltração coincidiu com a diminuição no teor de lactose, o que está de

acordo com as observações de PERI *et al.* (1974) de que as taxas de permeação foram inibidas pelo aumento das concentrações de lactose bem como de proteínas.

A Figura 4.1.1 ilustra a variação dos fluxos (kg/h.m^2) global, por etapa e global durante a diafiltração, do permeado obtido durante o processamento Ap em relação à quantidade de permeado retirado em percentagem de leite original. O fluxo inicial (etapa e global), medido após a retirada de 10kg (7,54%) de permeado foi de 34,08kg/h.m^2. A curva do fluxo em etapa permite visualizar a diminuição do fluxo de permeação ocorrida principalmente entre os fatores de concentração iguais a 2 e 3 (50,49 e 66,46% de permeado retirado), correspondentes aos fluxos de P_2 (37,20kg/h.m^2) e P_3 (27,79kg/h.m^2). A seguir, ocorreu um aumento brusco do fluxo por etapa correspondente ao início do processo de diafiltração (40,51kg/h.m^2), para em seguida diminuir novamente até o final do processo, atingindo fluxos por etapa de 29,74 e 11,21kg/h.m^2, para os permeados P_{3ad} (100,88% permeado retirado) e $P_{4,87}$ (112,92% permeado retirado). Considerando-se o início e o final do processo, observou-se uma diminuição de 11,12% no fluxo global e de 67,11% no fluxo por etapa. O fluxo global calculado durante a diafiltração aumentou 30,62% de P3 a P3ad.

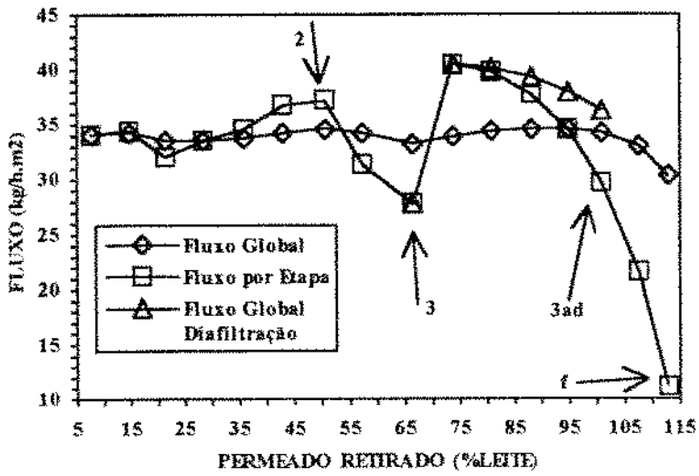


FIGURA 4.1.1. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial), no processamento Ap.

A Figura 4.1.2 apresenta a variação do fluxo do permeado (global, por etapa e global na diafiltração) em função da quantidade de permeado retirado (em percentagem de leite inicial) durante a ultrafiltração de leite no processamento Bp. O fluxo calculado por etapa diminuiu de 49,80kg/h.m^2 (12,64% de permeado retirado) para 41,23kg/h.m^2 (P_2) e 20,16kg/h.m^2 (P_3). Com a diafiltração, aumentou até 51,26kg/h.m^2 (91,38% permeado retirado), caindo, a seguir, até 40,20kg/h.m^2 (P_{3ad}) no final da diafiltração, atingindo 21,14kg/h.m^2 ($P_{4,0}$) no final do processo. Da mesma forma que foi observado no processamento Ap, a variação do fluxo não foi tão acentuada quando se calculou o fluxo global ou mesmo o fluxo global de diafiltração. O fluxo global diminuiu 22,07% e o por etapa 57,55% entre o início e o final do processo e o fluxo global de diafiltração aumentou 120%, passando de 20,16 no P_2 para 44,38kg/h.m^2 no P_{3ad}.

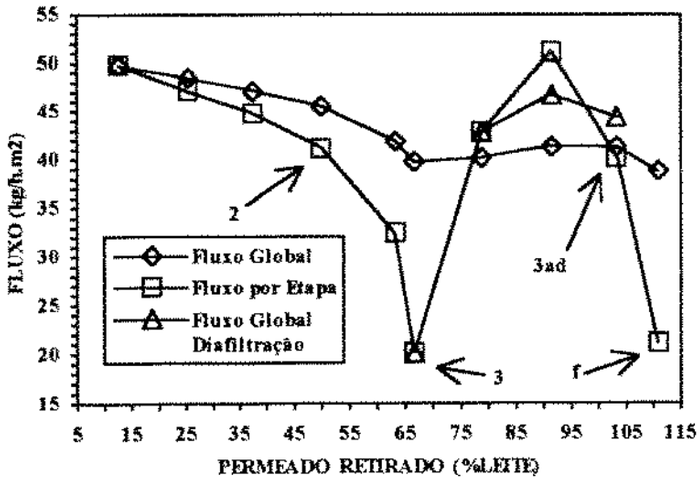


FIGURA 4.1.2. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial), no processamento Bp.

A Figura 4.1.3 mostra a variação do fluxo do permeado (global, por etapa e global de diafiltração) em função da quantidade de permeado retirado (percentagem do leite inicial) ao longo do processo de ultrafiltração no experimento Dp. O comportamento típico é ilustrado claramente na curva de fluxo por etapa, em que ocorre uma diminuição acentuada do fluxo até a obtenção do P_3 (24,58kg/h.m^2), aumentando, a seguir, com o início da diafiltração até atingir 42,50kg/h.m^2 (83,89% permeado retirado). A partir daí, o fluxo diminuiu novamente até atingir o valor de 18,84kg/h.m^2 no final do processo ($P_{4,0}$ que corresponde a 112,21% de permeado retirado em relação ao leite inicial). Os fluxos global e por etapa diminuíram, respectivamente, 14,02 e 52,13% do início até o final do processo, e o fluxo global de diafiltração aumentou 48,63% (24,58 a 36,53kg/h.m^2 de P_3 a P3ad).

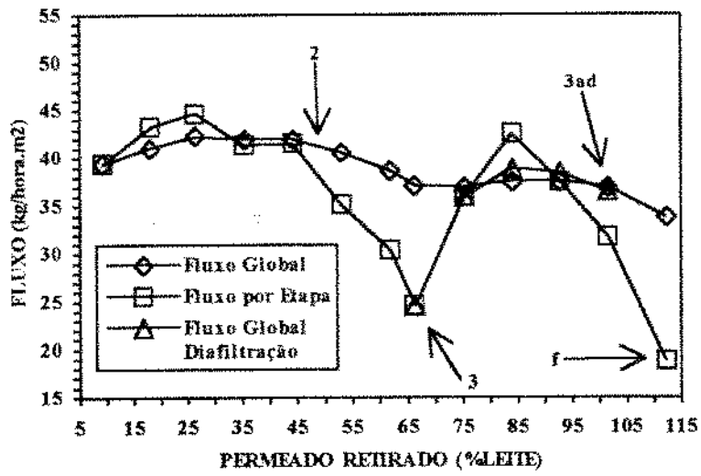


FIGURA 4.1.3. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial), no processamento Dp.

Na Figura 4.1.4 são apresentados os fluxos global e por etapa do permeado durante o processo de ultrafiltração no experimento Gp. Comparando-se com outros processos, observa-se que tanto o fluxo global quanto o calculado a cada etapa permaneceram praticamente inalterados desde o início (37,92kg/h.m^2 com 10% de permeado retirado em relação ao leite) até atingir o

fator de concentração 2,0 (fluxo global = 38,88kg/h.m^2 e por etapa = 39,84kg/h.m^2 com a retirada de 50% de permeado). A partir daí houve uma diminuição brusca do fluxo até o final do processo, quando os fluxos global e por etapa do $P_{4,0}$ (76% de permeado retirado) atingiram 15,79 e 2,06kg/h.m^2, respectivamente. A diminuição dos fluxos global e por etapa do início ao final do processo correspondeu a 58,41 a 94,57%, respectivamente.

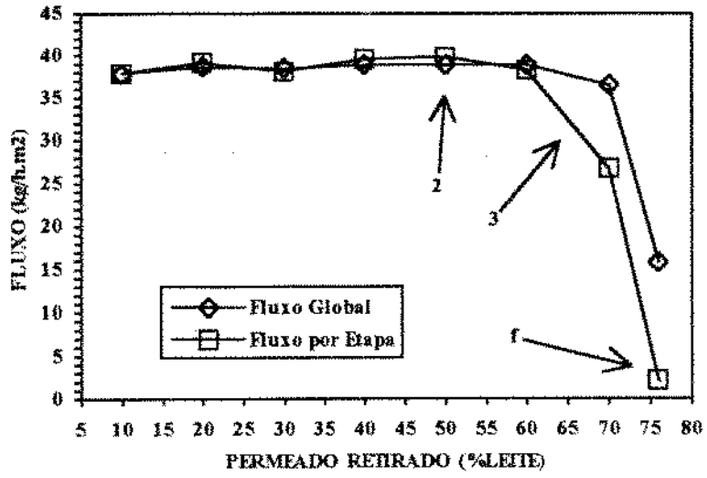


FIGURA 4.1.4. Fluxos de permeação global e por etapa, em relação ao permeado retirado (percentagem de leite inicial), no processamento Gp.

Tal comportamento é típico do processo de ultrafiltração em que não é efetuada a diafiltração, também tendo sido observado por THOMPSON & deMANN (1975). Os referidos autores realizaram um estudo detalhado para facilitar o entendimento da formação da camada de polarização e do seu efeito no fluxo do permeado durante a ultrafiltração de leite desnatado (até fc = 3,3), tendo observado que a relação linear obtida em estudos preliminares entre o fluxo e o volume de permeado coletado era, na verdade, uma relação curvilínea. O gráfico obtido pelos autores com os resultados do estudo é bem semelhante àquele apresentado na Figura 4.1.4 referente à variação do fluxo global do permeado no processo Gp. Segundo os autores, o alto fluxo inicial observado era o da água que inundava a membrana logo no início do processo. A seguir, com a expulsão da água pelo leite a ser ultrafiltrado, ocorreu uma queda curvilínea rápida do fluxo do permeado, que não se deveu à formação da camada de polarização e sim porque o permeado de leite desnatado começar a passar através da membrana. Estas conclusões foram tiradas, pois as concentrações de proteína e de sólidos totais e a viscosidade do leite desnatado (alimentação) quase não variaram neste período da ultrafiltração. Após a rápida queda inicial, o fluxo do permeado continuou a cair linearmente, o que coincidiu com a fase da ultrafiltração em que o fluxo do permeado diminui devido à formação da camada protéica de polarização. A relação linear persistiu até o fator de concentração 2,0, no qual o teor de proteína do retentado era 7%. A partir daí, o fluxo do permeado diminuiu rapidamente, o que, segundo os autores, coincidiu com o ponto em que a concentração de proteína na camada polarizada excedeu os limites de solubilidade, deixando de se comportar como um líquido newtoniano e passou a exibir propriedades de gel, correspondendo a cerca de 10-20% (em peso) de proteína na superfície da membrana. Concluindo,

os autores afirmam que a rápida diminuição que ocorreu no fluxo do permeado a partir do fator de concentração 2,0, era explicada pela grande resistência hidráulica exercida pela camada de proteína gelificada à passagem de água.

Com relação ao processo Gp observa-se que, na Figura 4.1.4, não apareceu a fase inicial de relação curvilínea descrita por THOMPSON & deMANN (1975). Isto porque provavelmente a medida do fluxo no referido processo foi iniciada após ter ocorrido a expulsão da água presente no sistema, pelo leite a ser ultrafiltrado.

Por outro lado, o decréscimo linear do fluxo do permeado foi menos acentuado na ultrafiltração do processo Gp até o fator de concentração 2,0 (Figura 4.1.4) do que aquele observado por THOMPSON & deMANN (1975). Este comportamento se deve provavelmente a diferenças operacionais entre os dois estudos, com destaque para a temperatura de alimentação (25 °C x 55°C no processo Gp), que afetam sobremaneira o fluxo médio do permeado durante a ultrafiltração (COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1977b; GLOVER, 1985; KAPSIMALIS & ZALL, 1980; PATEL & REUTER, 1985; RENNER & ABD-EL-SALAM, 1991; SOOD & KOSIKOWSKI, 1979b; TAMIME *et al.*, 1989). Já a partir do fator de concentração 2,0, observou-se o mesmo decréscimo acentuado reportado por THOMPSON & deMANN (1975) para o fluxo global do permeado (fluxo global $P_{4,0}Gp = 15,79 kg/h.m^2$). Além disso, no caso do processo Gp, o decréscimo foi melhor quantificado no fluxo por etapa que, no final, atingiu valores próximos a zero (fluxo por etapa do $P_{4,0}Gp = 2,06 kg/h.m^2$). Neste ponto, o processo de ultrafiltração foi interrompido devido à perda de carga excessiva observada na membrana (tempo total de aproximadamente 2h para tratar 100ℓ de leite). O fator de concentração final atingido foi aproximadamente igual a 4,0, correspondendo a 76% de permeado retirado em relação ao peso inicial de leite. Este comportamento é característico de ultrafiltração de leite acidificado como o que foi utilizado no processo Gp (pH do LdGp = 6,0), acentuando-se progressivamente com a diminuição do pH do leite, também tendo sido observado por PATEL & REUTER (1985). Segundo os referidos autores, o efeito é mais pronunciado em valores de pH $\leq$ 5,6, sendo que a pH 4,6 o efeito da acidificação já se manifesta desde o estágio de declínio lento, quando o fluxo inicial encontrado foi 25% mais baixo do que aquele obtido com leite a pH 6,6. A partir daí, o declínio foi tão rápido que o processo de ultrafiltração só pôde prosseguir até uma redução de 40% do volume inicial, valor este bem abaixo do máximo de 82% alcançado para leite normal (pH 6,6). A queda brusca do fluxo do permeado observada na ultrafiltração do leite acidificado foi atribuída ao aumento da resistência à transferência de massa na superfície da membrana, que chega mesmo a bloquear o fluxo de água através dela. Isto pode ser atribuído principalmente à maior espessura da camada gel polarizada, resultante do aumento dos agregados de caseína e o conseqüente aumento na viscosidade do leite, que ocorre devido ao decréscimo de pH.

A Figura 4.1.5 (a,b) mostra a variação do fluxo de permeação global e por etapa, em relação à percentagem de permeado retirado nos processamentos Dp1 e Dp2. Nestes dois experimentos foram utilizados membrana HF-15-43-PM50, leite com 0,5% de NaCl e diafiltração

em momentos diferentes (Dp1:fc = 1,5 e Dp2:fc = 3,0). A quantidade de água foi similar nos dois casos (0,54 x $PR_{1,5}$ e 1,1 x PR_3), o que resultou em menor diluição do retentado no processamento Dp1, porque o peso de $R_{1,5}$ foi maior do que a de R_3. As condições aplicadas na diafiltração corresponderam a diluições de 1,54 vezes (95kg $R_{1,5}$ + 51kg de água) no Dp1 e de 2,10 vezes no Dp2 (47,7kg R_3 + 52,5kg de água). O fluxo global no processo Dp2 foi sempre maior do que no processo Dp1, como pode ser observado na Figura 4.1.5a. Além disso, analisando-se a Figura 4.1.5b percebe-se que, devido à diluição menor, o aumento do fluxo com o início da diafiltração não foi tão pronunciado no processo Dp1 quanto aquele observado no Dp2 em que a diluição foi maior e, por sua vez, apresentou comportamento semelhante ao dos processos anteriores em que se realizou diafiltração. Considerando-se o início e o final do processo, os fluxos global e por etapa diminuíram de 13,22 e 40,50% no processo Dp1 e de 18,21 e 51,52% no Dp2, respectivamente.

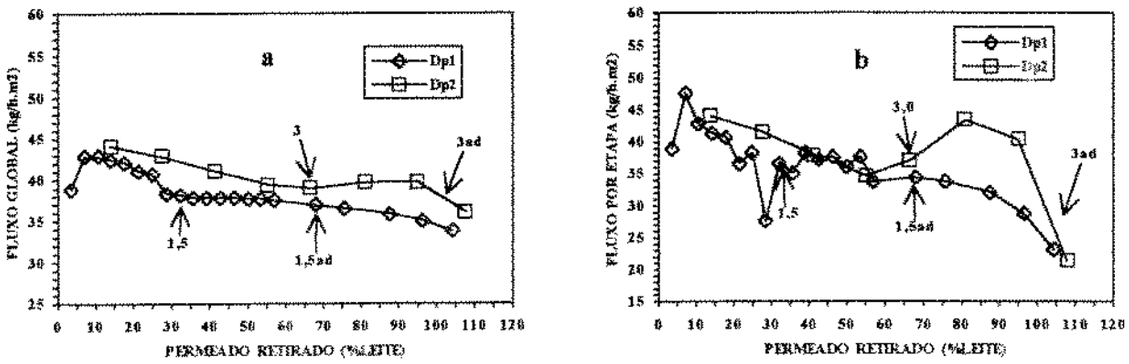


FIGURA 4.1.5. Fluxos de permeação global (a) e por etapa (b) em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos Dp1 e Dp2.

A Figura 4.1.6 ilustra o comportamento dos fluxos global e global de diafiltração no processo Dp1. O fluxo global de diafiltração diminuiu 2,23% do início ao final, no processo Dp1. De modo geral, pode-se afirmar que a diafiltração realizada nas condições do processamento Dp1 não promove o aumento esperado no fluxo do permeado como aquele que se observou no processo Dp2. Do ponto de vista operacional, portanto, a diafiltração do retentado de fator de concentração igual a 3,0 mostrou-se uma opção mais interessante de que o fator 1,5, corroborando os resultados obtidos por GOUDÉDRANCHE *et al.* (1981).

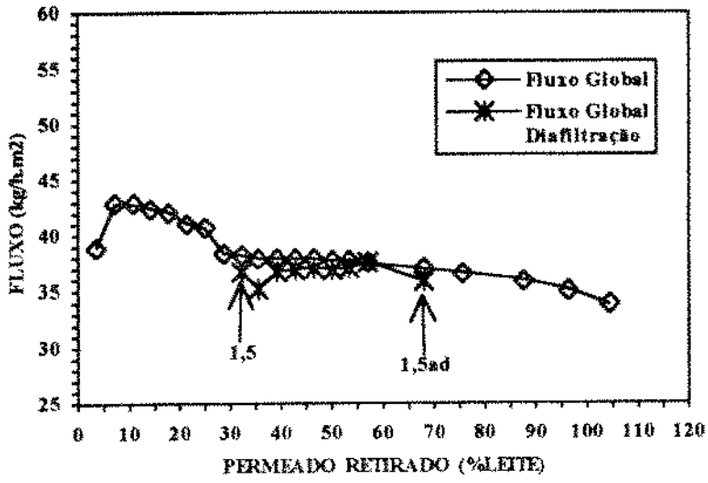


FIGURA 4.1.6. Fluxo de permeação global e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Dp1.

4. 1. 1. 2. Efeito da ultrafiltração nos diversos componentes do leite no decorrer do processo de concentração

4. 1. 1. 2. 1. Processamentos Ap, Bp, Cp, Dp e Gp

Os resultados médios das determinações físico-químicas dos leites utilizados nos processamentos Ap, Bp, Cp, Dp e Gp e dos retentados e permeados obtidos na ultrafiltração aparecem nas Tabelas 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.5.

TABELA 4.1.1. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (La Ap) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,87) obtidos no processamento Ap.

Amostras / Determinações	La Ap	R_2 Ap	R_{3ad} Ap	$R_{4,87}$ Ap	P_2 Ap	P_{3ad} Ap	$P_{4,87}$ Ap
pH	6,61	6,58	6,68	6,65	6,23	6,41	6,48
Acidez (°D)	16,0	25,72	24,87	36,81	10,94	5,97	7,71
E.S.T. (%)	12,08	19,93	23,19	32,36	5,68	2,92	2,94
Gordura (%)	3,35	8,18	12,61	16,63	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,59	3,87	1,74	1,63	4,91	2,54	2,23
Pt(%)	2,86	6,35	8,50	12,11	0,27	0,20	0,47
Pv(%)	2,69	6,17	8,40	12,00	0,08	0,19	0,39
NNP (%)	0,17	0,18	0,10	0,11	0,19	0,01	0,08
Pt/lactose	0,62	1,64	4,88	7,43	-	-	-
Pv/lactose	0,59	1,59	4,83	7,36	-	-	-
Cinzas (%)	0,86	1,18	-	1,50	-	0,13	0,16
Cálcio (ppm)	1348,01	2865,85	3903,68	5571,95	357,71	219,03	252,33
ESD (%)	8,73	11,75	10,58	15,00	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.2. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdBp) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,0) obtidos no processamento Bp.

Amostras / Determinações	Ld Bp	R_2 Bp	R_3 Bp	R_{3ad} Bp	$R_{4,0}$ Bp	P_2 Bp	P_3 Bp	P_{3ad} Bp
pH	6,60	6,30	6,40	-	-	-	-	-
Acidez (°D)	16,00	22,75	31,00	22,00	30,00	-	-	-
E.S.T. (%)	11,60	17,37	24,77	22,34	29,92	5,54	5,65	1,82
Gordura (%)	3,20	6,32	10,92	10,23	15,23	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,46	4,10	3,82	1,67	1,13	5,04	5,00	1,42
Pt (%)	2,99	5,93	8,36	9,14	11,89	0,13	0,26	0,15
Pv (%)	2,83	-	8,23	9,08	11,82	-	0,15	-
NNP[1] (%)	-	-	0,13	0,06	0,07	-	0,11	-
Pt/lactose	0,67	1,45	2,19	5,47	10,52	-	-	-
Pv/lactose	0,63	-	2,15	5,44	10,46	-	-	-
Cinzas (%)	0,63	0,69	0,97	0,78	1,16	0,25	0,30	0,13
Cálcio (ppm)	1200,63	2204,58	3175,73	3023,69	4155,56	426,45	317,92	109,30
ESD (%)	8,40	11,05	13,85	12,11	14,69	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.3. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdCp) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,0) obtidos no processamento Cp.

Amostras / Determinações	Ld Cp	R_2 Cp	R_3 Cp	R_{3ad} Cp	$R_{3,6}$ Cp	P_2 Cp	P_3 Cp	P_{3ad} Cp	$P_{3,6}$ Cp
pH	6,68	6,60	6,62	6,78	6,75	6,40	6,45	6,60	6,60
Acidez (°D)	17,33	24,75	31,19	22,77	29,21	-	-	-	-
E.S.T. (%)	11,52	17,22	23,25	22,21	30,96	5,60	6,10	2,63	2,88
Gordura (%)	2,98	6,27	9,28	9,29	14,12	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,48	4,28	3,92	1,81	1,52	4,86	5,06	2,28	2,13
Pt (%)	3,04	5,62	8,48	9,82	13,50	0,24	0,30	0,22	0,27
Pv (%)	2,87	-	-	-	-	0,11	0,15	0,13	0,22
NNP[1] (%)	0,17	-	-	-	-	0,13	0,15	0,09	0,05
Pt/lactose	0,68	1,31	2,16	5,42	8,88	-	-	-	-
Cinzas (%)	1,00	-	1,23	1,05	1,48	-	-	-	-
Cálcio (ppm)	1148,93	-	2716,47	2367,85	3548,92	278,82	239,44	109,80	162,05
ESD (%)	8,54	10,95	13,97	12,92	16,84	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.4. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (Ld Dp) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,0) obtidos no processamento Dp.

Amostras / Determinações	Ld Dp	R_2 Dp	R_3 Dp	R_{3ad} Dp	$R_{4,0}$ Dp	P_2 Dp	P_3 Dp	P_{3ad} Dp	$P_{4,0}$ Dp
pH	6,60	6,60	6,60	6,80	6,80	6,45	6,45	6,60	6,65
Acidez (°D)	18,00	26,75	38,00	25,00	34,50	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,11	20,64	27,19	23,90	36,89	5,99	6,35	2,48	2,55
Gordura (%)	3,60	8,07	11,72	11,96	19,50	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,68	4,33	3,87	1,29	1,16	4,78	4,64	1,94	1,68
Pt(%)	2,72	6,70	9,58	9,53	-	0,19	0,24	0,13	0,25
Pv (%)	2,59	6,56	9,44	9,46	-	0,09	0,12	0,11	0,21
NNP[1] (%)	0,13	0,14	0,14	0,07	-	0,10	0,12	0,02	0,04
Pt/lactose	0,58	1,55	2,47	7,39	-	-	-	-	-
Pv/lactose	0,55	1,51	2,44	7,33	-	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,91	1,16	1,38	0,76	1,29	0,70	0,50	0,34	0,48
Cálcio (ppm)	1207,83	2458,15	3353,09	3204,35	4872,50	325,71	340,61	140,56	146,10
ESD (%)	8,51	12,57	15,47	11,94	17,39	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.5 Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdGp) e dos retentados e permeados (fc = 2 e 4,0) obtidos no processamento Gp .

Amostras / Determinações	Ld Gp	R_2 Gp	$R_{4,0}$ Gp	P_2 Gp	$P_{4,0}$ Gp
pH	6,00	6,30	6,30	6,10	6,00
Acidez (°D)	23,09	36,19	54,76	12,86	13,80
E.S.T. (%)	11,92	20,12	36,01	6,04	6,22
Gordura (%)	3,52	8,50	17,03	0,0	0,0
Lactose (%)	4,96	4,49	3,50	5,33	5,27
Pt (%)	2,74	6,35	13,61	0,24	0,43
Pv (%)	2,50	-	-	0,07	0,32
NNP[1] (%)	0,24	-	-	0,17	0,11
Pt/lactose	0,55	1,41	3,80	-	-
Cinzas (%)	0,56	0,71	0,97	0,33	0,35
Cálcio (ppm)	1236,82	2074,88	3746,64	303,12	402,03
ESD (%)	8,40	11,62	18,98	-	-

[1] (x 6,38)

Analisando-se os dados de pH e acidez apresentados nas Tabelas 4.1.1 a 4.1.5, percebe-se que o pH do retentado aumentou com a ultrafiltração até o fator de concentração correspondente a 3 após diafiltração (3ad). A seguir, diminuiu ligeiramente ou permaneceu praticamente constante ao atingir o ponto final do processo (retentado final). Este comportamento se deve, provavelmente, ao aumento do poder tamponante dos retentados no decorrer do processo, pelo aumento da concentração de proteína e de fosfato de cálcio coloidal, magnésio e citrato (BRULÉ *et al.*,1974; MELLO, 1989; SIRLAORKUL *et al.*,1989), principalmente nos retentados finais que apresentaram acidez bem mais elevada do que os outros retentados. O processo de diafiltração promoveu uma diminuição da acidez, como pode ser verificado nos retentados 3 e 3ad nos processamentos Bp, Cp e Dp. No processamento Gp, em que o leite foi acidificado a pH 6,0 e não foi feita diafiltração, o retentado final atingiu pH 6,3 e acidez de 54,76°D. Este retentado foi

utilizado na fabricação de queijo pelo método MMV, sem o emprego de fermento láctico, conforme discussão apresentada no item 4.1.2.1.

A concentração de lactose dos retentados aumentou com a elevação do fator de concentração ($R_3 > R_2$), diminuiu com a diafiltração ($R_{3ad} < R_3$) e aumentou novamente até atingir o fator de concentração final ($R_f > R_{3ad}$). A discussão do efeito da diafiltração no teor de lactose dos retentados (delactosagem) aparece em detalhes no item 4.1.1.4.

A Figura 4.1.7 (a, b, c, d) apresenta a variação dos teores de gordura, extrato seco desengordurado, lactose e proteína bruta, no leite e nos retentados obtidos nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp, Gp).

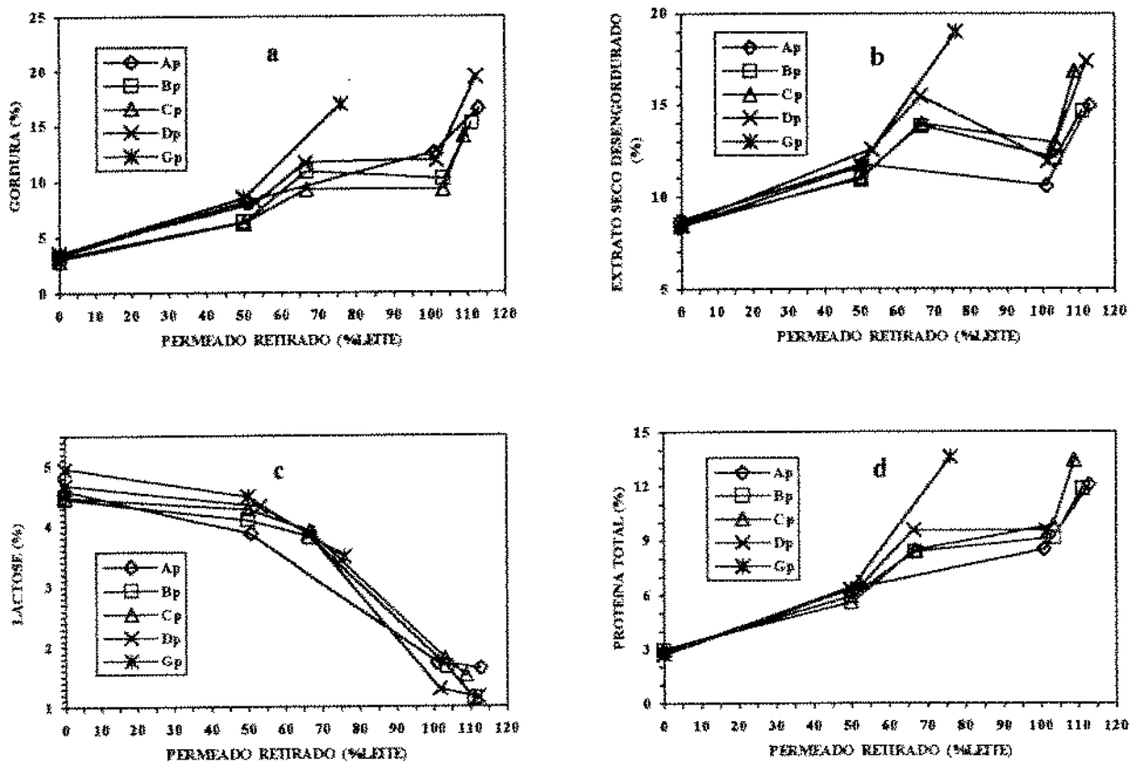


FIGURA 4.1.7. Teores de gordura (a), extrato seco desengordurado (b), lactose (c) e proteína bruta (d) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp, Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

O teor de gordura presente nos retentados obtidos durante a ultrafiltração de leite integral aumentou com o aumento da quantidade de permeado retirado, tendo em vista a membrana reter totalmente este componente. Na Figura 4.1.7a observa-se que o teor de gordura foi praticamente o mesmo nos retentados imediatamente antes e após a diafiltração, o que é mais evidente nos processamentos Cp e Dp.

A pequena variação ocorrida no processamento Bp se deve provavelmente às dificuldades encontradas para o monitoramento do processo pela pesagem do permeado retirado, no que se

refere ao fator de concentração dos retentados, como foi discutido no item 4.1.1.3. No processamento Gp o teor de gordura aumentou com o aumento do fator de concentração durante todo o processo, uma vez que não foi feita diafiltração do retentado.

As variações observadas no extrato seco desengordurado (ESD) dos retentados (Figura 4.1.7b) decorreram, principalmente, das variações nos teores de lactose e de proteína bruta dos retentados, que podem ser observados nas Figuras 4.1.7c e 4.1.7d. Deve-se enfatizar que a delactosagem, que ocorreu no retentado durante a diafiltração (Figura 4.1.7c), foi a principal responsável pela diminuição do ESD dos retentados durante esta etapa do processo (Figura 4.1.7b), uma vez que a proteína bruta permaneceu praticamente constante (Dp) ou aumentou ligeiramente (Bp e Cp) de R_3 a R_{3ad}, como se observa na Figura 4.1.7d. A remoção de acidez e de cinzas dos retentados durante a diafiltração (Tabelas 4.1.2, 4.1.3. e 4.1.4) também contribuiu para diminuir o ESD.

A variação da composição dos permeados coletados durante a ultrafiltração nos processamentos Ap, Bp, Cp, Dp e Gp aparece na Figura 4.1.8 (a, b, c, d), referente aos teores de extrato seco total, lactose, proteína bruta e proteína verdadeira, em relação à quantidade de permeado retirado no processo.

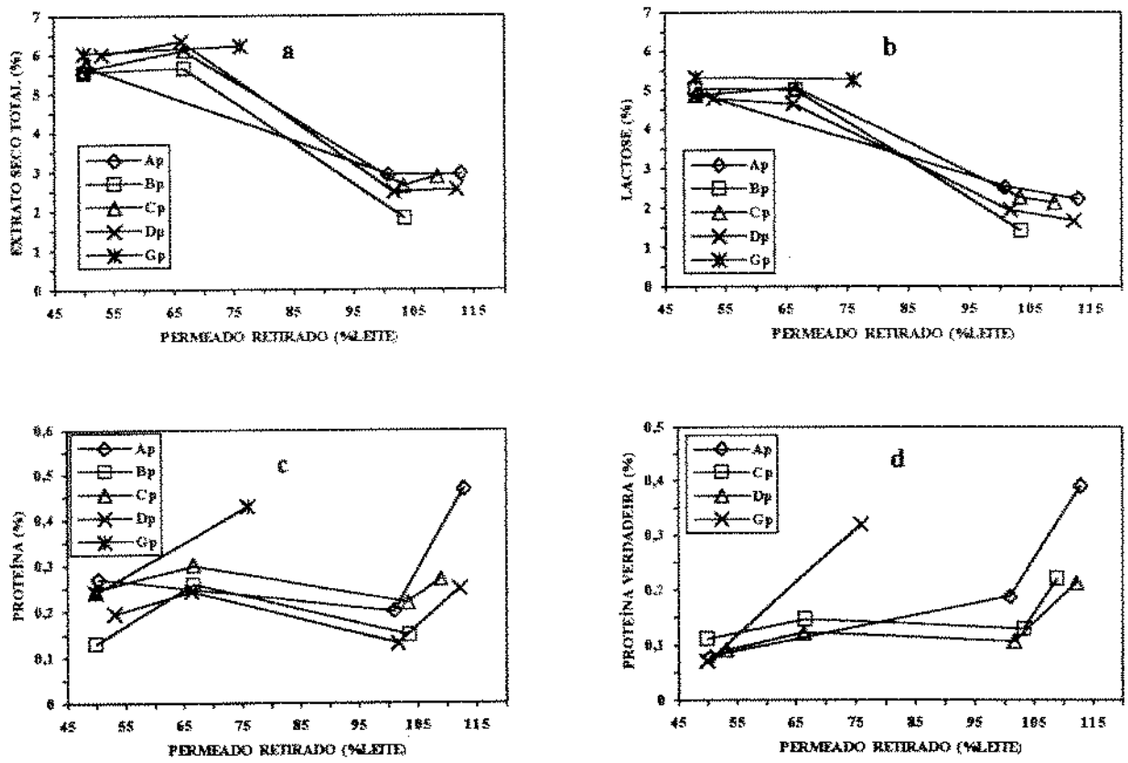


FIGURA 4.1.8. Teores de extrato seco total (a), lactose (b), proteína bruta (c) e proteína verdadeira (d) dos permeados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Cp, Dp e Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

O teor de extrato seco total dos permeados dos processamentos preliminares Bp, Cp e Dp em que foi realizada a diafiltração aumentou com a ultrafiltração de fc=2 a 3 (Figura 4.1.8a)

devido, principalmente, ao aumento do teor de proteína bruta (Figura 4.1.8c) e a um ligeiro aumento no teor de lactose (Figura 4.1.8b). A diminuição que ocorreu a seguir no EST (de 3 a 3ad) se deveu principalmente à diluição do permeado na diafiltração. O processamento Ap não pode ser avaliado no intervalo de fc=2 a 3ad por falta de dados de P_3Ap. Na última etapa, ou seja, de fc=3ad até o final, houve um ligeiro aumento no EST nos processamentos Ap, Cp e Dp, principalmente devido ao aumento observado no teor de proteína bruta (Figura 4.1.8c) e de cinzas no permeado final (Tabelas 4.1.1 e 4.1.4). Nesta última etapa (fc=3ad até o final), o processamento Bp não foi avaliado por falta de dados de $P_{4,0}$Bp.

No processamento Gp, em que não foi efetuada a diafiltração, o EST do permeado aumentou ligeiramente de fc 2 a 4 (6,04 a 6,22%), principalmente como resultado do aumento do teor de proteína bruta (Figura 4.1.8c). O teor de lactose permaneceu praticamente constante no permeado (Figura 4.1.8b), durante a ultrafiltração (5,33% no P2 e 5,27% no P4)

Por outro lado, a pequena perda de proteína (total e verdadeira) encontrada nos permeados (Figuras 4.1.8c e 4.1.8d) também foi observada em outros estudos (BARBANO *et al.*,1988; BASTIAN *et al.*,1991; ERNSTROM *et al.*,1980; FISCHBACH-GREENE & POTTER, 1986; POMPEI *et al.*,1973), tendo sido associada à passagem de α-lactoalbumina (α-la) e β-lactoglobulina (β-lg) através da membrana.

TONG *et al.* (1988) sugeriram que a α-la adsorve preferencialmente à membrana e esta adsorção deve aumentar o movimento de α-la através dela. BASTIAN *et al.* (1991) aplicaram eletroforese (SDS-PAGE) aos permeados obtidos com teor de nitrogênio mais alto do que o esperado e encontraram bandas correspondentes a α-la e β-lg, sendo que, em um permeado coletado após fator de concentração 5,0, foi encontrada uma banda de peso molecular ligeiramente maior, correspondente à soroalbumina bovina. Por outro lado, a ausência de caseína no gel de eletroforese mostrou que a membrana não estava vazando retentado no permeado (BARBANO *et al.*,1988), indicando, portanto, a presença de poros na membrana suficientemente largos para permitir a passagem de proteínas do soro. Isto pode ser explicado pela técnica utilizada para determinar o peso molecular "cut off" de membranas de ultrafiltração. A referida determinação é feita ultrafiltrando-se soluções de dextrana com valores conhecidos de faixa de peso molecular, sendo que o peso molecular em que 80% das moléculas são retidas pela membrana é designado como valor "cut off". Isto significa que 20% das moléculas de dextrana com aquele peso molecular irão passar pela membrana, ou seja, estarão presentes no permeado (BASTIAN *et al.*,1991).

Os fatores de concentração e os coeficientes de retenção dos diversos componentes do leite durante a ultrafiltração de leite integral nos processamentos Ap, Bp, Cp, Dp e Gp aparecem nas Tabelas 4.1.6, 4.1.7, 4.1.8, 4.1.9 e 4.1.10.

TABELA 4.1.6. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Ap.

Amostras	fci			cri		
Componente(i)	R_2Ap	$R_{3ad}Ap$	$R_{4,87}Ap$	R_2Ap	$R_{3ad}Ap$	$R_{4,87}Ap$
Gordura	2,44	3,76	4,96	1,00	1,00	1,00
Pt	2,22	2,97	4,23	0,96	0,98	0,96
Pv	2,29	3,12	4,46	0,99	0,98	0,97
Cinzas	1,37	-	1,74	-	-	0,89
EST	1,65	1,92	2,68	0,71	0,87	0,91
Lactose	0,84	0,38	0,35	-	-	-
Cálcio	2,13	2,90	4,13	0,87	0,94	0,95

TABELA 4.1.7. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Bp.

Amostras	fci				cri		
Componente(i)	R_2 Bp	R_3 Bp	R_{3ad} Bp	$R_{4,0}$ Bp	R_2 Bp	R_3 Bp	R_{3ad} Bp
Gordura	1,97	3,41	3,20	4,76	1,00	1,00	1,00
Pt	1,98	2,79	3,06	3,98	0,98	0,97	0,98
Pv	-	2,91	3,21	4,18	-	0,98	-
Cinzas	1,09	1,54	1,24	1,84	0,64	0,69	0,83
EST	1,50	2,13	1,93	2,58	0,68	0,77	0,92
Lactose	0,92	0,86	0,37	0,25	-	-	-
Cálcio	1,84	2,64	2,52	3,46	0,81	0,90	0,96

TABELA 4.1.8. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Cp.

Amostras	fci				cri			
Componente(i)	R_2 Cp	R_3 Cp	R_{3ad} Cp	$R_{3,6}$ Cp	R_2 Cp	R_3 Cp	R_{3ad} Cp	$R_{3,6}$ Cp
Gordura	2,10	3,11	3,12	4,74	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	1,85	2,79	3,23	4,44	0,96	0,96	0,98	0,98
Cinzas	-	1,22	1,04	1,48	-	-	-	-
EST	1,49	2,02	1,93	2,69	0,67	0,74	0,88	0,91
Lactose	0,95	0,87	0,40	0,34	-	-	-	-
Cálcio	-	2,37	2,07	3,10	-	0,91	0,95	0,95

TABELA 4.1.9. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Dp.

Amostras	fci				cri			
Componente(i)	R_2 Dp	R_3 Dp	R_{3ad} Dp	$R_{4,0}$ Dp	R_2 Dp	R_3 Dp	R_{3ad} Dp	$R_{4,0}$ Dp
Gordura	2,24	3,25	3,32	5,42	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	2,46	3,52	3,50	-	0,97	0,97	0,99	-
Pv	2,53	3,64	3,65	-	0,99	0,99	0,99	-
Cinzas	1,27	1,52	0,83	1,42	0,39	0,64	0,55	0,62
EST	1,70	2,24	1,97	3,05	0,71	0,77	0,90	0,93
Lactose	0,92	0,83	0,28	0,25	-	-	-	-
Cálcio	2,03	2,78	2,65	4,03	0,87	0,90	0,96	0,97

TABELA 4.1.10. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas de concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Gp.

Amostras	fci		cri	
Componente(i)	R_2 Gp	$R_{4,0}$ Gp	R_2 Gp	$R_{4,0}$ Gp
Gordura	2,41	4,84	1,00	1,00
Pt	2,32	4,97	0,96	0,97
Cinzas	1,27	1,73	0,53	0,64
EST	1,69	3,02	0,70	0,83
Lactose	0,90	0,71	-	-
Cálcio	1,68	3,03	0,85	0,89

De modo geral, os teores de cinzas e de cálcio dos retentados aumentaram com o aumento do fator de concentração, diminuindo durante a diafiltração, como pode ser visto na Figura 4.1.9 (a,b), que mostra a concentração de cinzas e de cálcio no leite e nos retentados nos processos Ap, Bp, Cp, Dp e Gp, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial). No processamento Ap, o comportamento durante a diafiltração não pôde ser avaliado por falta de dados para cinzas e cálcio do R_3.

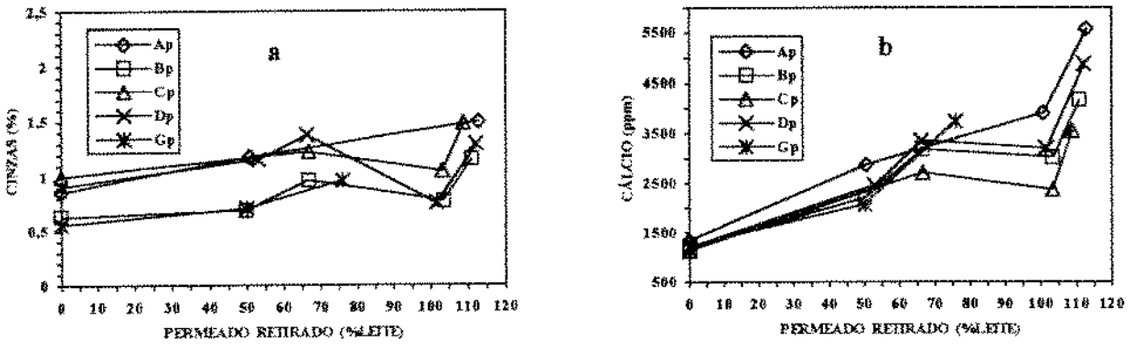


FIGURA 4.1.9. Teores de cinzas (a) e de cálcio (b) no leite e nos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

A Figura 4.1.10 mostra a variação do coeficiente de retenção de cálcio durante a ultrafiltração nos mesmos processamentos preliminares, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

O coeficiente de retenção de cálcio (crca) variou na faixa de 0,89 a 0,97 para o retentado final nos processamentos preliminares Ap, Bp, Cp, Dp e Gp. No processamento Bp não foi possível calcular o crca do retentado final por falta de dados referentes à amostra de permeado final. Pode-se perceber que o coeficiente de retenção de cálcio foi maior no processo Ap (sem adição de sal ou ácido) do que no processo Gp, em que se adicionou ácido ao leite antes da ultrafiltração (0,95 x 0,89). Para os outros processamentos não foi possível estabelecer uma tendência da variação do crca com a adição de sal, provavelmente devido à variação existente entre os fatores de concentração final do processo de ultrafiltração. Sendo assim, nos processos

em que se adicionou sal ao leite antes da ultrafiltração (Cp: 0,375%; Dp: 0,5%), os crca foram de 0,95 ($R_{3,6}$ Cp) e 0,97 ($R_{4,0}$ Dp).

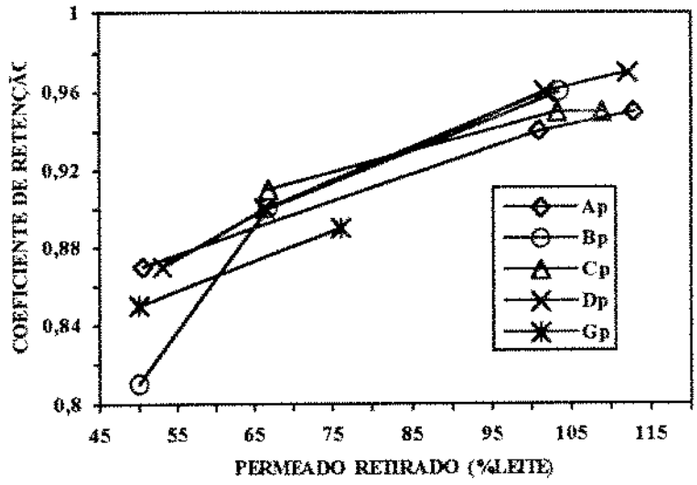


FIGURA 4.1.10. Coeficientes de retenção de cálcio obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

No caso do processamento Gp, a ação do ácido na remoção do cálcio do retentado final foi bem pronunciada, o que se pode verificar mais detalhadamente nas Figuras 4.1.11 (a, b) e 4.1.12 e nas Tabelas 4.1.6 (Ap) e 4.1.10 (Gp), que comparam a concentração de cinzas e de cálcio no leite e nos retentados e os coeficientes de retenção dos referidos componentes, nos processamentos Ap e Gp. Assim, observa-se que os teores de cinzas (Figura 4.1.11a) e de cálcio (Figura 4.1.11b) e os respectivos coeficientes de retenção (Figura 4.1.12) foram mais elevados nos retentados obtidos no processamento Ap do que no Gp. Além disso, os fatores de concentração (fci) de cinzas e de cálcio mostrados nas Tabelas 4.1.6 (Ap) e 4.1.10 (Gp) para os retentados de fator de concentração 2 e final foram menores no processamento Gp (fcci=1,27 e 1,73 e fcca=1,68 e 3,03) em relação ao Ap (fcci=1,37 e 1,74 e fcca=2,13 e 4,13), confirmando os resultados discutidos acima.

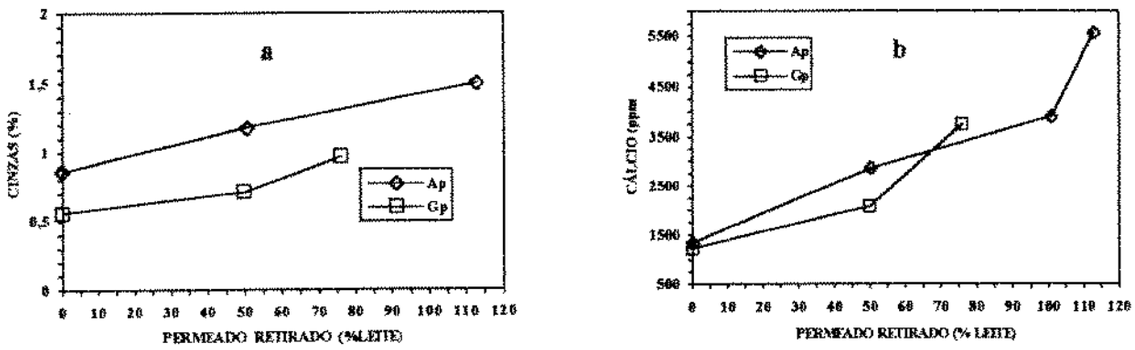


FIGURA 4.1.11. Teores de cinzas (a) e de cálcio (b) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração de leite não acidificado (Ap; com diafiltração) e de leite acidificado (Gp; sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

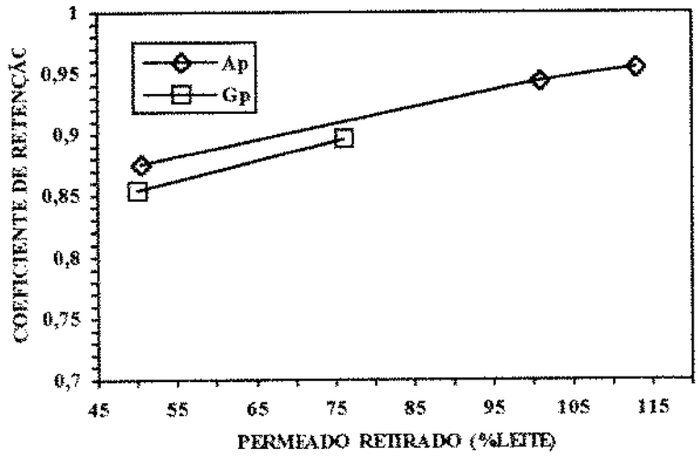


FIGURA 4.1.12. Coeficientes de retenção de cálcio obtidos na ultrafiltração de leite não acidificado (Ap; com diafiltração) e de leite acidificado (Gp; sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

Complementando a avaliação dos dois processamentos, observa-se que as quantidades de cinzas (Figura 4.1.13a) e de cálcio (Figura 4.1.13b), retiradas nos permeados durante a ultrafiltração, foram mais elevadas no processamento Gp do que no Ap. Tais resultados, juntamente com os anteriores, indicam que a acidificação do leite no processamento Gp promoveu uma desmineralização das micelas de caseína, liberando cálcio solúvel que, desta forma, pode permear a membrana durante a ultrafiltração. Estas observações estão de acordo com aquelas encontradas na literatura (BRULÉ *et al.*,1974; MAHAUT & MAUBOIS, 1981; MAHAUT *et al.*,1982; 1986, dentre outros). Deve-se ressaltar que, na avaliação comparativa dos dois processos, não foi possível levar em consideração a influência da diafiltração na remoção de cinzas e de cálcio no processamento Ap. Isto significa que, sem a diafiltração, os coeficientes de retenção de cinzas e de cálcio no processamento Ap seriam mais altos do que quando é feita a diafiltração, aumentando provavelmente a diferença entre os processamentos Ap e Gp quanto à remoção de cinzas e de cálcio dos retentados.

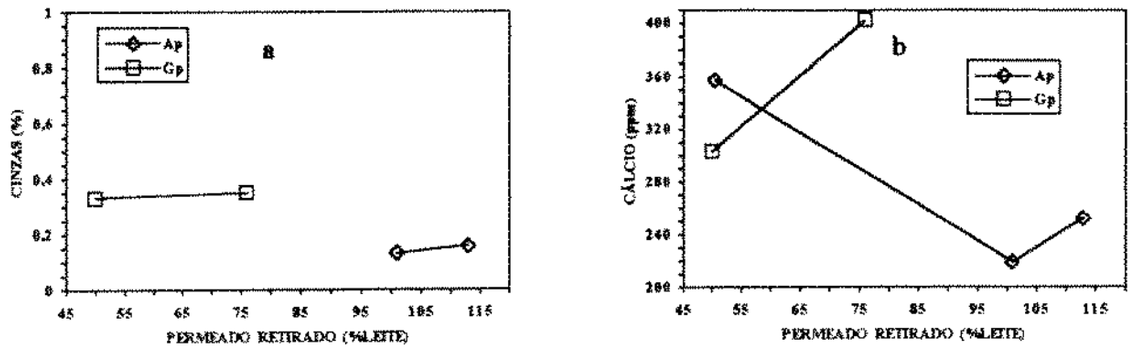


FIGURA 4.1.13. Teores de cinzas (a) e de cálcio (b) nos permeados obtidos na ultrafiltração de leite integral nos processamentos Ap (leite não acidificado; com diafiltração) e Gp leite acidificado; sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

4. 1. 1. 2. 2. Processamentos Dp1 e Dp2

Os resultados médios das determinações fisico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração e dos retentados e permeados obtidos nos processamentos Dp1 e Dp2 são mostrados nas Tabelas 4.1.11 e 4.1.12.

TABELA 4.1.11. Resultados médios das determinações fisico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (Ld Dp1) e dos retentados e permeados (fc = 1,33; 1,5; 1,5ad e 3,18) obtidos no processamento Dp1.

Amostras / Determinações	LdDp1	$R_{1,33}$Dp1	$R_{1,5}$Dp1	$R_{1,5ad}$Dp1	$R_{3,18}$Dp1	$P_{1,33}$Dp1	$P_{1,5}$Dp1	$P_{1,5ad}$Dp1	$P_{3,18}$Dp1
pH	6,65	6,70	6,70	6,85	6,85	6,65	6,55	6,65	6,60
Acidez (°D)	16,19	18,57	19,05	15,24	29,04	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,57	14,57	15,55	13,58	36,97	5,74	5,95	3,51	4,10
Gordura (%)	3,55	4,90	5,65	5,65	18,23	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,91	4,29	4,03	2,51	1,91	4,92	4,93	2,77	3,25
Pt (%)	3,03	3,95	4,17	4,38	14,43	0,17	0,16	0,15	0,29
Pv (%)	2,89	3,79	-	4,24	14,34	0,03	0,03	0,08	0,18
NNP[1] (%)	0,14	0,16	-	0,14	0,09	0,14	0,13	0,07	0,11
Pt/lactose	0,62	0,92	1,03	1,74	7,55	-	-	-	-
Pv/lactose	0,59	0,88	-	1,69	7,51	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,91	0,83	1,04	0,73	1,54	0,63	0,88	0,40	0,54
Cálcio (ppm)	1109,66	1312,42	1545,73	1415,21	4223,77	341,75	301,75	205,27	186,56
ESD (%)	9,02	9,67	9,90	7,93	18,74	-	-	-	-

1 (x 6,38)

TABELA 4.1.12. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (Ld Dp2) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 3,5) obtidos no processamento Dp2.

Amostras / Determinações	LdDp2	R_2Dp2	R_3Dp2	R_{3ad}Dp2	$R_{3,5}$Dp2	P_2Dp2	P_3Dp2	P_{3ad}Dp2	$P_{3,5}$Dp2
pH	6,70	6,70	6,75	7,00	6,90	6,45	6,45	6,65	6,75
Acidez (°D)	15,24	24,76	33,33	22,38	29,52	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,23	18,68	28,73	23,38	34,79	5,80	6,18	2,01	2,64
Gordura (%)	3,45	5,45	13,17	11,60	17,83	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,69	4,42	3,25	1,27	1,13	4,55	4,88	1,55	1,87
Pt (%)	2,97	6,54	9,85	9,10	13,81	0,18	0,20	0,09	0,43
Pv (%)	2,85	6,43	9,71	9,02	13,69	0,11	0,13	0,06	0,40
NNP[1] (%)	0,12	0,11	0,14	0,08	0,12	0,07	0,07	0,03	0,03
Pt/lactose	0,63	1,48	3,03	7,16	12,22	-	-	-	-
Pv/lactose	0,61	1,45	2,99	7,10	12,11	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,92	1,29	1,52	0,97	1,32	0,98	1,00	0,28	0,25
Cálcio (ppm)	1229,49	1873,82	2815,02	2505,40	4394,97	230,50	232,73	101,71	119,18
ESD (%)	8,78	13,23	15,56	11,78	16,96	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

Avaliando-se os resultados de pH e acidez apresentados nas Tabelas 4.1.11 e 4.1.12, observa-se que o seu comportamento foi semelhante àquele obtido nos processamentos preliminares já descritos anteriormente. Assim, o pH dos retentados aumentou até o final da diafiltração (fc = 1,5ad e 3,0ad) e, a seguir, permaneceu constante (Dp1) ou diminuiu ligeiramente (Dp2). De modo geral, a acidez dos retentados aumentou com a concentração, tendo diminuído durante a diafiltração. O pH dos permeados foi menor do que o dos retentados, mantendo-se próximo ao pH do leite.

A Figura 4.1.14 (a, b, c, d) ilustra graficamente a variação do teor de alguns componentes do leite e dos retentados obtidos durante a ultrafiltração, em relação ao permeado retirado percentagem de leite inicial) nos processamentos Dp1 e D2.

De modo geral o comportamento dos componentes maiores do leite (gordura, proteína) nos processamentos Dp1 e Dp2 foi semelhante ao obtido nos outros processamentos preliminares em que se realizou a diafiltração (Ap, Bp, Cp e Dp).

Sendo assim, observa-se, na Figura 4.1.14a, que a gordura foi totalmente retida pela membrana durante a ultrafiltração ; tendo aumentado com o permeado retirado. O retentado obtido após a diafiltração no processamento Dp1 ($R_{1,5ad}$) continha o mesmo teor de gordura (5,65%) do retentado ao qual se adicionou água ($R_{1,5}$). No entanto, o mesmo não ocorreu no processamento Dp2, em que o teor de gordura do R_{3ad} foi ligeiramente menor do que aquele

obtido para R3, o que pode ter ocorrido devido a alguma imprecisão quanto ao momento da retirada da amostra de $R3_{ad}$, e que também ocorreu no processamento Bp e foi discutido no item 4.1.1.3. Além disso, os teores de gordura dos retentados finais diferiram nos dois processos (Dp1 = 18,23% e Dp2 = 17,83%), o que provavelmente foi devido, em parte, à diferença na quantidade de gordura presente nas matérias-primas usadas nos dois processamentos (3,55% para LdDp1 e 3,45% para LdDp2).

As variações observadas no teor de extrato seco desengordurado dos retentados (Figura 4.1.14b) se deveram principalmente às variações nos teores de lactose e de proteína bruta dos retentados (Figuras 4.1.14c e 4.1.14d) e, em menor escala, às variações nas percentagens de cinzas e de ácido láctico (Tabelas 4.1.11 e 4.1.12) A diminuição ocorrida no ESD durante a diafiltração no processamento Dp1 foi principalmente devida à remoção da lactose, que variou de 4,03% no $R_{1,5}$ para 2,51% no $R_{1,5ad}$ (Figura 4.1.14c). Outros componentes solúveis como ácido láctico e cinzas também foram retirados do retentado durante a diafiltração (Tabela 4.1.11) e contribuiram para a referida diminuição no teor de ESD. No processamento Dp2 a diminuição no ESD de $R3_{ad}$ em relação ao R_3 foi devida à diminuição do teor de proteína bruta (Figura 4.1.14d), bem como dos elementos solúveis (ácido láctico, lactose e cinzas) presentes no retentado (Tabela 4.1.12). O aumento ocorrido no ESD dos retentados na etapa final da ultrafiltração ($R_{1,5ad}$ ou $R3_{ad}$ até Rf) se deveu à elevação dos teores de proteína bruta (Figura 4.1.14d), cinzas e ácido láctico (Tabelas 4.1.11 e 4.1.12), nos retentados finais. Deve-se observar que o teor de lactose diminuiu nesta etapa do processo (Figura 4.1.14c).

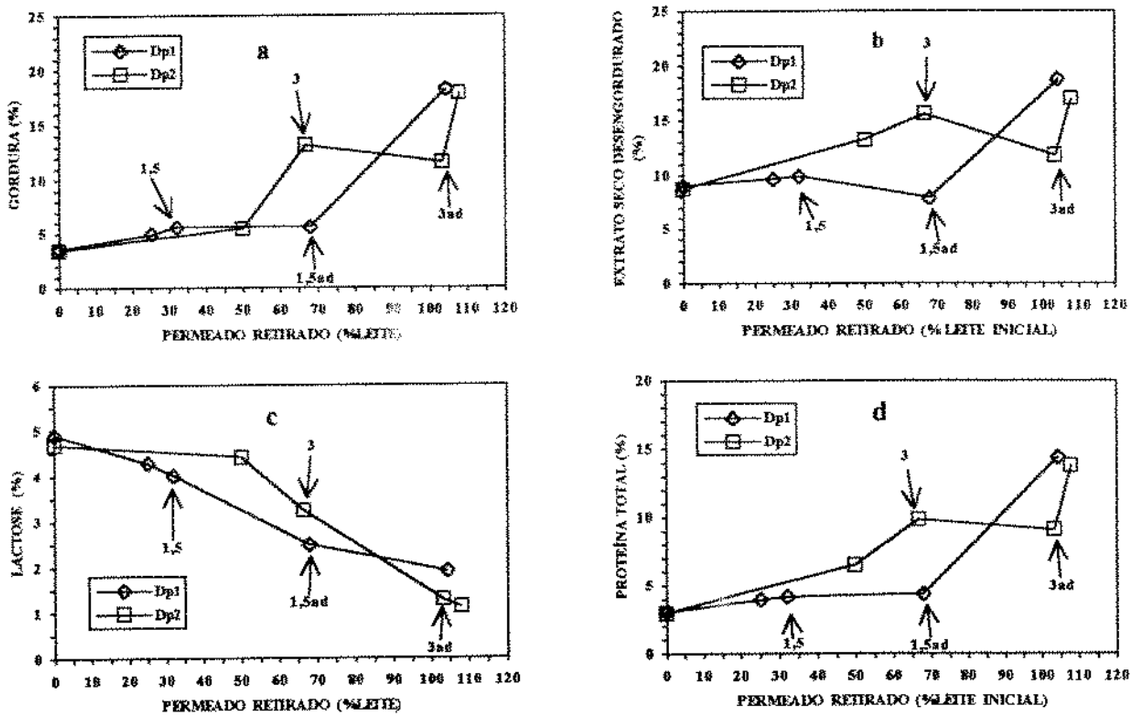


FIGURA 4.1.14. Teores de gordura (a), extrato seco desengordurado (b), lactose (c) e proteína bruta (d) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp1 e Dp2, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

Por outro lado, os processamentos Dp1 e Dp2 apresentaram algumas diferenças quanto ao comportamento dos elementos solúveis, em função do momento em que foi realizada a diafiltração, principalmente no que se referiu ao menor teor de lactose presente nos retentados após a diafiltração e final do processamento Dp2 (Figura 4.1.14c), discutido em detalhes no item 4.1.1.4.

A Figura 4.1.15 (Dp_1, Dp_2) mostra a composição dos permeados coletados durante a ultrafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) nos processamentos Dp1 e Dp2. Nos dois casos, o teor de extrato seco total (EST) dos permeados aumentou até o fator de concentração em que foi realizada a diafiltração (1,5 e 3,0), diminuiu com a diafiltração até fc = 1,5ad e 3,0ad, aumentando a seguir até o fator de concentração final (3,18 e 3,54). No processamento Dp1, o aumento observado até o fc = 1,5 foi devido, em sua maior parte, ao aumento no teor de cinzas (0,63 a 0,88%), já que os teores de lactose e de Pt praticamente não variaram (P2 = 4,92 e 0,17% e P3 = 4,93 e 0,16%, respectivamente). No processamento Dp2, o aumento do EST observado até o fc = 3 se deveu principalmente à elevação do teor de lactose (P2 = 4,55% e P3 = 4,88%) e, em menor escala, às variações nas quantidades de proteína bruta (0,18 para 0,20%) e de cinzas (0,98 para 1,00%) presentes nos permeados P2 e P3, respectivamente. A seguir, observou-se que, nos dois processamentos, o EST dos permeados obtidos após a diafiltração ($P_{1,5ad}$ e P_{3ad}) diminuiu, devido à diluição que é efetuada nesta etapa do processo. A diluição causada pela diafiltração no processamento Dp1 foi menor do que aquela que ocorreu no Dp2, o que alterou principalmente, a remoção de lactose, que consistia no principal objetivo desta etapa do processo. O aumento da retirada de lactose com o aumento da diluição do retentado também foi observado por COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977b). Por outro lado, além de auxiliar na remoção de componentes solúveis, a diafiltração também é utilizada para aumentar o fluxo de permeação pela membrana durante a ultrafiltração (ERNSTROM *et al.*,1980). Assim, a diafiltração realizada no fc = 3 foi considerada mais adequada, uma vez que permitiu a obtenção de retentado final com menor teor de lactose (1,13%), além de influir mais eficazmente no fluxo do permeado (Figuras 4.1.5a,b e 4.1.6) como foi discutido no item 4.1.1.1. Após a diafiltração, o extrato seco total do permeado final aumentou principalmente em função do aumento nos teores de lactose e de proteína bruta (Figuras 4.1.15 Dp_1; Dp_2).

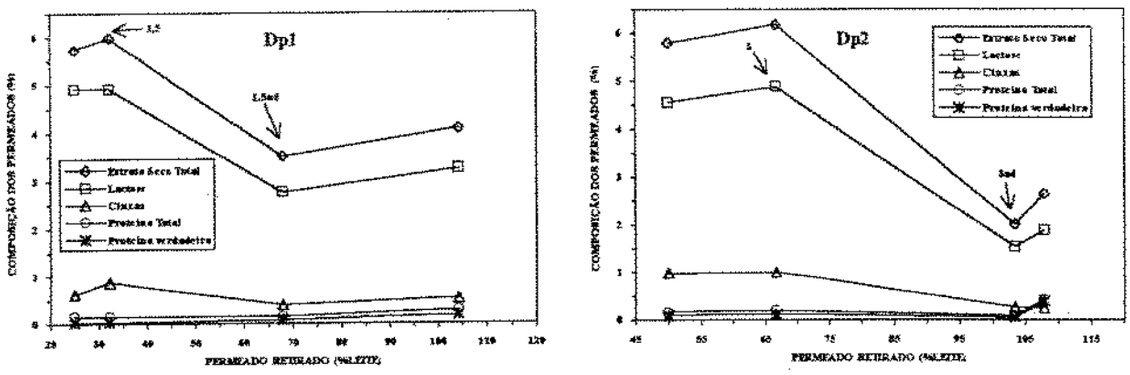


FIGURA 4.1.15. Composição dos permeados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp_1 e Dp_2, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

Os fatores de concentração (fci) e os coeficientes de retenção (cri) dos diversos componentes do leite durante a ultrafiltração nos processamentos Dp1 e Dp2 são mostrados nas Tabelas 4.1.13 e 4.1.14.

TABELA 4.1.13. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Dp1.

Amostras	fci				cri			
Componente(i)	$R_{1.33}Dp_1$	$R_{1.5}Dp_1$	$R_{1.5ad}Dp_1$	$R_{3.18}Dp_1$	$R_{1.33}Dp_1$	$R_{1.5}Dp_1$	$R_{1.5ad}Dp_1$	$R_{3.18}Dp_1$
Gordura	1,38	1,59	1,59	5,13	1	1	1	1
Pt	1,30	1,38	1,44	4,76	0,96	0,96	0,97	0,98
Pv	1,31	-	1,47	4,96	0,99	-	0,98	0,99
Cinzas	0,91	1,14	0,80	1,69	0,24	0,15	0,45	0,65
EST	1,16	1,24	1,08	2,94	0,61	0,61	0,74	0,89
Lactose	0,87	0,82	0,51	0,39	-	-	-	-
Cálcio	1,18	1,39	1,27	3,81	0,74	0,80	0,85	0,95

TABELA 4.1.14. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral no processamento Dp2.

Amostras	fci				cri			
Componente(i)	R_2 Dp2	R_3 Dp2	R_{3ad} Dp2	$R_{3.5}$ Dp2	R_2 Dp2	R_3 Dp2	R_{3ad} Dp2	$R_{3.5}$ Dp2
Gordura	1,58	3,82	3,36	5,17	1	1	1	1
Pt	2,20	3,20	3,06	4,65	0,97	0,98	0,99	0,97
Pv	2,26	3,41	3,16	4,80	0,98	0,99	0,99	0,97
Cinzas	1,40	1,65	1,05	1,43	0,24	0,34	0,71	0,81
EST	1,53	2,35	1,91	2,84	0,69	0,78	0,91	0,92
Lactose	0,94	0,69	0,27	0,24	-	-	-	-
Cálcio	1,52	2,29	2,04	3,57	0,88	0,92	0,96	0,97

Comparando-se os dados de fator de concentração nas Tabelas 4.1.13 e 4.1.14 observa-se que a diafiltração realizada no fc = 3 (Dp2) causou uma redução nos fatores de concentração do extrato seco total e dos elementos solúveis (cinzas, lactose e cálcio) no retentado final do processamento Dp2 ($R_{3,5}Dp_2$) em relação ao retentado final do processamento Dp1 ($R_{3,18}Dp_1$), em que a diafiltração foi efetuada no fc = 1,5. A Figura 4.1.16 (a, b) ilustra graficamente a variação dos teores de cálcio e de cinzas no leite e nos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos Dp1 e Dp2, em relação ao permeado retirado (percentagem de leite inicial).

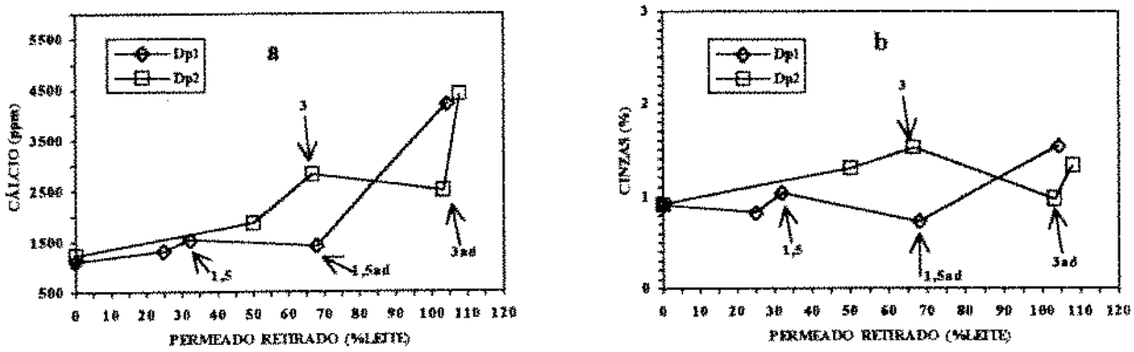


FIGURA 4.1.16. Teores de cálcio (a) e de cinzas (b) do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp_1 e Dp_2, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

Na Figura 4.1.16a observa-se que o teor de cálcio do retentado final do processamento Dp_2 foi ligeiramente mais elevado do que o do Dp_1, ao passo que o fator de concentração de $R_{3,5}Dp_2$ (3,57) apresentado na Tabela 4.1.14 foi menor do que o do $R_{3,18}Dp_1$ (3,81), que aparece na Tabela 4.1.13. Isto porque o leite utilizado na ultrafiltração no processamento Dp_2 apresenta teor de cálcio mais elevado (1229,49ppm) do que o Dp_1 (1109,66ppm). Por outro lado, o teor de cinzas (Figura 4.1.16b) e o fator de concentração de cinzas (Tabelas 4.1.13 e 4.1.14) foram maiores no $R_{3,18}Dp_1$ do que no $R_{3,5}Dp_2$, a partir de leites com teores de cinzas praticamente iguais (0,91% no $LdDp_1$ versus 0,92% no $LdDp_2$).

Quanto aos coeficientes de retenção apresentados nas Tabelas 4.1.13 e 4.1.14, observou-se que a gordura foi totalmente retida nos dois processamentos (crg=1), ao passo que as proteínas (total e verdadeira) apresentaram estes valores mais altos no processamento Dp_1. Apesar dos fatores de concentração terem sido menores, os coeficientes de retenção de extrato seco total (Tabelas 4.1.13 e 4.1.14), de cálcio (Figura 4.1.17a) e de cinzas (Figura 4.1.17b) aumentaram com a diluição, ou seja, foram maiores no processamento Dp_2. Isto porque a concentração destes elementos diminuiu mais no permeado final Dp_2 do que no Dp_1, devido à maior diluição ($P_{3,5}Dp_2 << P_{3,18}Dp_1$), tendo superado a diferença entre os teores destes mesmos componentes nos retentados correspondentes ($R_{3,5}Dp_2 < R_{3,18}Dp_1$), o que se refletiu no cálculo dos coeficientes de retenção (cri = 1 - Cip/Cir). Estes resultados se assemelham àqueles obtidos por BASTIAN *et al.* (1991) e RIBEIRO (1989).

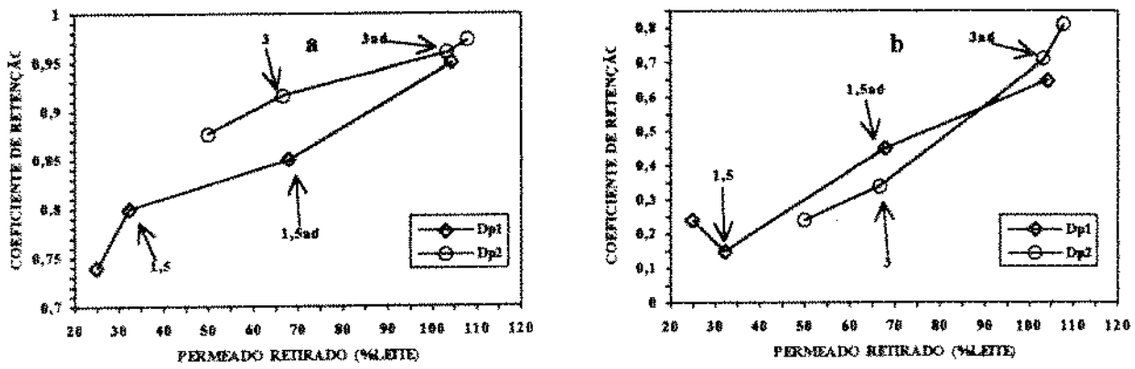


FIGURA 4.1.17. Coeficientes de retenção de cálcio (a) e de cinzas (b) obtidos na ultrafiltração nos processamentos preliminares Dp1 e Dp2, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial).

4. 1. 1. 3. Controle do fator de concentração

Em todos os processos, o controle do fator de concentração do retentado foi feito indiretamente, pela pesagem do permeado retirado na ultrafiltração (fator de concentração ponderal). Apesar de ser relativamente prático do ponto de vista operacional, o método não se revelou muito preciso, o que pode ser observado principalmente pela razão de proporção entre o fator de concentração ponderal (FPeR) e os fatores de concentração dos componentes (fci) calculados para proteína e gordura, a partir dos resultados das determinações analíticas realizadas em laboratório. (Tabela 4.1.15). Observando-se os fatores de proporção FPeR/fp e FPeR/fg apresentados na Tabela 4.1.15 nota-se que as variações ocorridas foram maiores entre os diferentes processos, quando comparadas àquelas que ocorreram dentro de um mesmo processo. Isto se deveu provavelmente à associação de diversos fatores difíceis de serem medidos na prática em usina-piloto, como é o caso, dentre outros, da quantidade de água que permanece inicialmente no sistema, da diminuição gradativa da quantidade de alimentação (retentado) em virtude das amostras retiradas durante o processamento e da quantidade de permeado que fica no sistema (principalmente no cartucho). Além disso, outra limitação consistiu na balança utilizada para pesagem do permeado retirado. Isto também foi constatado por MELLO (1989), que observou a dificuldade de se obter um retentado de composição pré-definida, a partir do fator de concentração calculado por peso de permeado retirado, o que tem levado diversos pesquisadores a utilizar modelos matemáticos para avaliar a composição final do retentado.

Por outro lado, COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977b) avaliaram o uso de um refratômetro portátil para controlar a concentração final do retentado pela medida indireta do teor de sólidos totais, tendo obtido correlação estatisticamente significativa (r^2 = 0,99**) entre as variáveis. Esta parece ser, portanto, uma alternativa interessante e eficaz para contornar o problema, tendo sido usada por McGREGOR & WHITE (1990) para determinar a obtenção de um retentado com 31% de extrato seco (5x) a ser utilizado na fabricação de queijo Cheddar com baixo teor de gordura.

TABELA 4.1.15 . Fator de concentração por peso de permeado retirado (fator de concentração ponderal) e razão de proporção entre o fator ponderal e os fatores de concentração calculados para proteína e gordura, na ultrafiltração de leite integral nos processamentos preliminares.

Amostra	FPeR	FPeR/fcp	FPeR/fcg
R_{2AD}	2,0	0,90	0,82
R_{3adAD}	3,0	1,01	0,80
$R_{4,87AD}$	4,87	1,15	0,98
R_{2BD}	2,0	1,01	1,01
R_{3BD}	3,0	1,07	0,88
R_{3adBD}	3,0	0,98	0,94
$R_{4,0BD}$	4,0	1,00	0,84
R_{2CD}	2,0	1,08	0,95
R_{3CD}	3,0	1,07	0,96
R_{3adCD}	3,0	0,93	0,96
$R_{3,6CD}$	3,6	0,81	0,76
R_{2DD}	2,0	0,81	0,89
R_{3DD}	3,0	0,85	0,92
R_{3adDD}	3,0	0,86	0,90
$R_{4,0DD}$	4,0	-	0,74
$R_{2,0GD}$	2,0	0,86	0,83
$R_{4,0GD}$	4,0	0,80	0,83
$R_{1,33DD1}$	1,33	1,02	0,96
$R_{1,5DD1}$	1,5	1,09	0,94
$R_{1,5adDD1}$	1,5	1,04	0,94
$R_{3,18DD1}$	3,18	0,67	0,62
R_{2DD2}	2,0	0,91	1,26
R_{3DD2}	3,0	0,94	0,78
R_{3adDD2}	3,0	0,98	0,89
$R_{3,5DD2}$	3,5	0,75	0,68

FPeR = fator de concentração obtido por peso de permeado retirado

fcp = fator de concentração protéica

fcg = fator de concentração de gordura

FPeR/fcp e FPeR/fcg = Razão de proporção entre (FPeR e fcp) e (FPeR e fcg)

4. 1. 1. 4. Efeito da diafiltração na percentagem de recuperação de lactose (R_L)

Ultrafiltração de leite para fabricação de queijo geralmente dá origem a retentados com alto teor de lactose. Este problema é facilmente resolvido pela introdução de água no retentado, em um ponto apropriado durante a ultrafiltração. Este processo é chamado diafiltração e tem como função retirar lactose residual, que não é desejada na maioria dos tipos de queijos e outras moléculas pequenas. A acidez final de qualquer queijo pode ser controlada pela quantidade de lactose removida do retentado por diafiltração (ERNSTROM & ANIS, 1985; JAKOBSEN, 1984). Segundo JAKOBSEN (1984), a quantidade de lactose retida depende do tipo de membrana e dos parâmetros operacionais. Por exemplo, membranas PM10 e PM50 retêm aproximadamente 8 e 0% de lactose, respectivamente. Nos estudos realizados com leite desnatado concentrado até o fator de concentração igual a 2,0, THOMPSON & deMANN (1975) concluíram que a camada gel polarizada age como uma membrana secundária que resiste à passagem de moléculas de lactose, aumentando, portanto, a retenção deste elemento pela membrana.

A diafiltração também é importante para regular o teor de lactose em queijos de massa lavada, de fermentação propiônica, etc., que apresentam teor mais elevado de sólidos totais, como é o caso dos queijos tipo Prato, Gruyère, Saint-Paulin, Brick, Colby e outros (BUSH *et al.*, 1983; DELBEKE, 1987; DUCRUET *et al.*, 1981; GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1981; VAN DENDER *et al.*, 1987). Por outro lado, para o queijo Quark, PATEL *et al.* (1986) concluíram que o uso de diafiltração seria de pouca utilidade, uma vez que o maior objetivo do processo, que consistia em eliminar o excesso de cálcio da massa, não foi conseguido com a diafiltração nos experimentos realizados. Trabalhando com queijo Camembert, PROKOPEK *et al.* (1974) encontraram resultados semelhantes, ou seja, o uso de diafiltração não foi necessário para acertar o teor de lactose do pré-queijo obtido de leite desnatado.

Os experimentos realizados com queijo Minas Frescal mostraram que a diafiltração é imprescindível na fabricação deste tipo de queijo pelo processo MMV usando fermento, pois permite regular o teor de lactose remanescente no retentado final. A quantidade de lactose disponível é importante, pois influi diretamente no grau de acidificação do queijo pelas bactérias lácticas.

O fato da ultrafiltração ser um processo de concentração seletiva pode ser observado pelo aumento que ocorre na taxa proteína bruta:lactose (Pt/lactose) e proteína verdadeira/lactose (Pv/lactose) até o fator de concentração igual a 3, nos processamentos preliminares (Tabelas 4.1.1 a 4.1.5; 4.1.11 e 4.1.12). Por outro lado, estas mesmas taxas obtidas para os fatores 3ad e final ilustram o efeito da diafiltração na redução do teor de lactose do retentado final. Observa-se, por exemplo, que no processamento Bp, as taxas Pt/lactose (Pv/lactose) aumentaram de 0,67 (0,63) a 2,19 (2,15):1 até o fc = 3, tendo alcançado valores de 5,47 (5,44) e 10,52 (10,46):1, respectivamente nos fatores de concentração 3ad e final. O mesmo comportamento foi verificado para os outros processos, com exceção do Gp (sem diafiltração), em que a taxa Pt/lactose variou de 0,55 para o leite a 1,41 para o retentado de fc = 2, atingindo o máximo de 3,8 no fator de concentração igual a 4,0. Nos processamentos Dp1 e Dp2, que diferiram no momento da diafiltração, observou-se que o efeito do referido tratamento no teor de lactose foi menor quando realizado no fc = 1,5 (Dp1), que apresentou valores mais baixos de Pt/lactose, antes (1,03) e após (1,74) a diafiltração, em comparação àqueles obtidos no processo Dp2 (3,03 e 7,16:1). O comportamento de Pv/lactose apresentou a mesma tendência, com valores de 7,51 e 12,11:1 para os retentados finais de Dp1 e Dp2, respectivamente.

Variação semelhante foi observada por THOMPSON & deMANN (1975), que obtiveram um aumento de 0,61 a 1,22:1 na ultrafiltração de leite desnatado até fc = 2, seguida de um aumento para 9,17:1 após diafiltração, em 3 etapas, do retentado de fc = 3,3.

O efeito da diafiltração no teor de lactose dos retentados obtidos durante a ultrafiltração nos processamentos preliminares também pode ser verificado no Tabela 4.1.16, que apresenta a percentagem de recuperação de lactose nos processamentos Ap, Bp, Cp, Dp e Dp2, em que a

diafiltração foi realizada no fator de concentração igual a 3,0, Dp1 (fc diafiltração = 1,5) e Gp (sem diafiltração).

TABELA 4.1.16 . Percentagem de recuperação de lactose (kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nas diversas etapas da ultrafiltração (R_2, R_3, R_{3ad} e R_{final}; Dp1. $R_{1,33}$; $R_{1,5}$; $R_{1,5ad}$ e R_f), nos processamentos preliminares.

Amostras / Processamentos	R_2	R_3	R_{3ad}	R_f
Ap	42,16	-	12,63	7,29
Bp	45,96	28,55	12,58	6,33
Cp	47,77	32,62	15,06	9,37
Dp	46,26	27,81	9,27	6,20
Gp	45,26	-	-	17,64
Dp1*	65,53	55,69	34,69	12,24
Dp2	47,12	23,10	9,03	6,95

* $R_{1,33}$; $R_{1,5}$; $R_{1,5ad}$; R_f

A Figura 4.1.18 ilustra a variação da percentagem de recuperação de lactose em relação à quantidade de permeado retirado (em percentagem do leite original), nos cinco processamentos preliminares. As setas indicam o começo e o final da diafiltração nos processamentos Ap, Bp, Cp e Dp. De modo geral, pode-se verificar que a influência da diafiltração foi semelhante nos quatro primeiros processos, diferindo ligeiramente em função de pequenas variações no momento da amostragem nos diversos processamentos. No entanto, no processo Gp, em que não houve diafiltração, a recuperação de lactose foi de 17,64% no retentado final ($R_{4,0}$), o que correspondeu a um teor remanescente de lactose de 3,50% no referido retentado, considerado alto para a fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV usando fermento láctico para fermentação do pré-queijo.

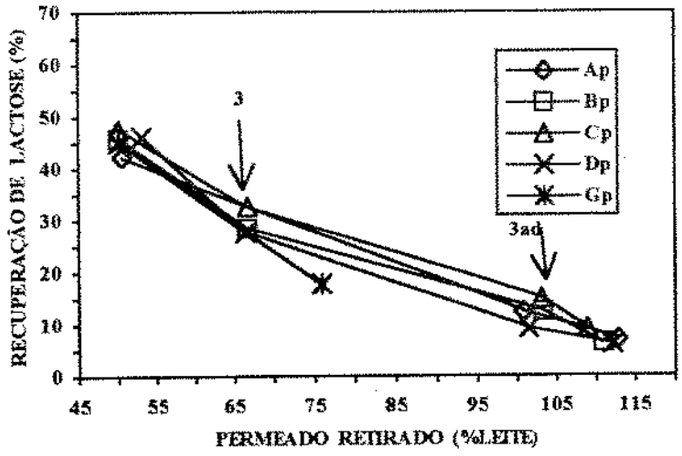


FIGURA 4.1.18. Percentagem de recuperação de lactose (R_L = kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nos retentados, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) nos experimentos preliminares (Ap, Bp, Cp, Dp e Gp) de ultrafiltração.

A Figura 4.1.19 ilustra a influência da diafiltração na percentagem de recuperação de lactose nos processamentos Dp1 e Dp2, que diferem entre si com relação ao momento da diafiltração.

No processo Dp1, a diafiltração foi realizada no fator de concentração igual a 1,5 e a quantidade de água adicionada foi de (0,54 x $PR_{1,5}$). Neste caso, o teor de lactose do $R_{3,18}$ foi de 1,91%, correspondente a 12,24% de recuperação de lactose, calculado em [kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite]. Este tratamento não foi adequado para obter o teor de lactose residual no retentado necessário para a obtenção do pH correto para o queijo Minas Frescal.

Por outro lado, no processamento Dp2 em que a diafiltração foi realizada com água a 55°C (PH_20 = 1,1 x PR_3) no fator de concentração igual a 3,0, a percentagem de recuperação foi de 6,95% (1,13% de lactose no $R_{3,5}$Dp2) Os resultados deste estudo comprovaram a influência do momento da diafiltração na quantidade de lactose recuperada no processo de ultrafiltração.

McGREGOR & WHITE (1990) estudaram o efeito da diafiltração e da acidificação na redução de lactose e de cálcio do retentado, adicionando água a 50°C ao leite concentrado até 65% de seu volume original (fc de aproximadamente 1,53). A água foi adicionada até restaurar o volume inicial de leite, o que correspondeu a 0,53 x $R_{1,53}$. A ultrafiltração foi realizada até fc = 5 (aproximadamente 31% ES) e os resultados médios obtidos nas determinações físico-químicas do retentado final em comparação aos obtidos no processo controle mostraram, segundo os autores, reduções significativas nos teores de lactose (2,05 x 3,51%) e de cálcio do retentado (5400 x 6480 ppm). No presente estudo, encontrou-se teor semelhante de lactose no retentado final do processo Dp_1 (1,91%), em que a diafiltração foi realizada em condições bem próximas àquelas usadas por McGREGOR & WHITE (1990), porém sem acidificação do leite. No processo Gp, sem diafiltração, o valor de 3,50% encontrado para lactose no retentado final pode ser comparado àquele obtido pelos autores no processo padrão (3,51%).

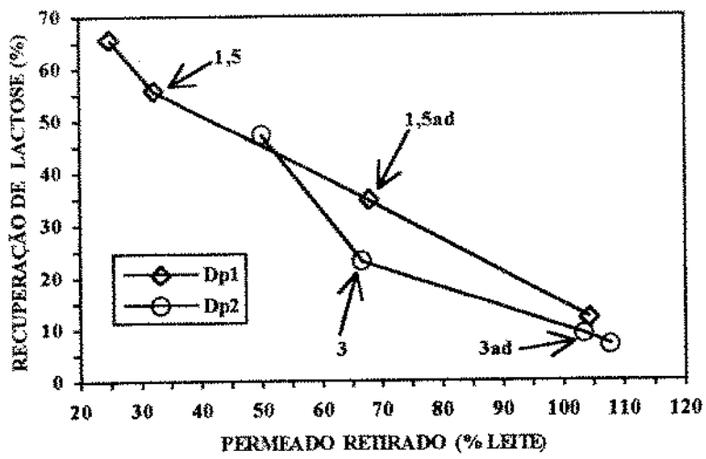


FIGURA 4.1.19 . Percentagem de recuperação da lactose (kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nos retentados obtidos por ultrafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) nos processamentos Dp1 e Dp2.

Com base nos resultados obtidos na etapa preliminar, foram estabelecidas as condições da etapa de diafiltração a serem utilizadas nos experimentos finais. De modo geral, o momento mais adequado para a realização da diafiltração foi quando a ultrafiltração atingiu o fator de concentração igual a três, utilizando-se uma quantidade de água igual a 1,1 vezes o peso do retentado de fator de concentração igual a três. Este processo fez baixar o teor de lactose do retentado a um nível que se mostrou adequado para o produto em questão, confirmando os resultados obtidos anteriormente por GOUDÉDRANCHE *et al.* (1981) e VIEIRA *et al.* (1983, 1984).

4. 1. 2. Fabricação de queijo Minas Frescal

4. 1. 2. 1. Método MMV

4. 1. 2. 1. 1. Pré-acidificação do retentado final (pré-queijo)

Na fabricação do queijo Minas Frescal pelo método MMV nos processamentos preliminares Ap, Bp, Cp, Dp, Dp1 e Dp2, o retentado final inoculado com fermento láctico foi submetido a 1-2h de pré-acidificação antes da adição de sal e de coalho. Este procedimento teve como objetivo evitar que a produção de ácido láctico pelo fermento pudesse ser inibida, dando origem a problemas de sabor, textura e consistência no produto final, como foi observado por diversos autores (PROKOPEK *et al.*,1976; VIEIRA *et al.*,1983, 1984; TAMIME *et al.*,1989).

VIEIRA *et al.*(1983, 1984) recomendam a pré-acidificação do retentado após adição de fermento para obter o pH correto do queijo Minas Frescal fabricado por ultrafiltração. Segundo os autores, a adição de sal diminuiu bastante a atividade acidificante do fermento láctico, havendo necessidade de uma primeira fase de acidificação sem a presença de sal (2h/30°C) para obter a velocidade adequada de abaixamento de pH. Após esta etapa, foram adicionados o sal e o coalho, procedendo-se à coagulação e endurecimento subsequentes dos queijos

Por outro lado, PROKOPEK *et al.* (1976), trabalhando com queijo Camembert, observaram a necessidade da pré-acidificação quando o retentado era salgado diretamente, ao invés de colocado em salmoura, para evitar que a acidificação fosse inibida, o que poderia causar deformações dos queijos. Os referidos autores observaram ainda que o pH do retentado atingia 6,1 se a pré-acidificação fosse feita antes da adição de sal e 6,3 no retentado com sal, em 3-4h. Sendo assim, concluíram que, devido à coagulação que provoca, a renina pode retardar a acidificação, inibindo bactérias lácticas na fase inicial de crescimento.

Estudando a produção de Labneh por ultrafiltração, TAMIME *et al.* (1989) observaram que a taxa de produção de ácido pelas bactérias do fermento láctico de inoculação direta era ligeiramente maior em leite do que no retentado de ultrafiltração, o que foi atribuído ao fato do leite ter sido concentrado. Recomendaram um aumento no inóculo da cultura láctica para diminuir

o tempo de incubação, que foi originalmente de 5h para atingir pH 4,65, ao passo que, no leite, o período de incubação variou de 3½ a 4h para atingir o mesmo valor de pH, ambos inoculados com fermento láctico concentrado liofilizado, adicionado diretamente ao tanque (16 unidades/100ℓ). Comportamento similar também foi observado por MISTRY & KOSIKOWSKI (1985b) e SIRLAORKUL *et al.* (1989), dentre outros.

A pré-acidificação também tem sido usada na fabricação de queijos de massa semi-dura, como é o caso do queijo Saint-Paulin, Prato, etc (GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1981; VAN DENDER *et al.*, 1986). Para tais queijos, o período de pré-maturação costuma ser bem mais longo do que aquele utilizado para queijos frescais, pois o pH final a ser atingido deve estar na faixa de 5,2 - 5,0. Nestes casos, a pré-maturação tem como principal objetivo facilitar a incorporação posterior do coalho, tendo em vista que a viscosidade do retentado diminui sensivelmente com a diminuição do pH. Além disso, em alguns casos, a pré-maturação longa (16h/20°C) é feita com adição de 0,5% de NaCl ao retentado, para evitar a geleificação que ocorre a pH de aproximadamente 5,6, para retentados diafiltrados de alta concentração protéica. Este efeito do NaCl, de evitar a geleificação espontânea do retentado, ocorre porque parte do cálcio ligado à proteína é trocada pelo sódio, sendo que 20% de cálcio micelar (no máximo) são redissolvidos desta forma (DELBEKE, 1987; GOUDÉDRANCHE *et al.*, 1981; VAN DENDER *et al.*, 1986).

No processamento Gp não se utilizou fermento láctico, uma vez que o leite empregado na ultrafiltração foi acidificado a pH 6,0 e não foi feita diafiltração. Isto resultou em um retentado final com pH mais baixo (pH 6,3) e teor de lactose mais alto (3,50%) do que aqueles obtidos nos outros seis processamentos, conforme pode ser observado nas Tabelas 4.1.1, 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4, 4.1.11 e 4.1.12.

4. 1. 2. 1. 2. Influência das condições utilizadas nas etapas de coagulação e endurecimento do método MMV na sinérese da coalhada e nas características do produto final.

Este estudo preliminar foi efetuado inicialmente nos processamentos Ap, Bp, Cp e Dp, em que os queijos obtidos pelo método MMV foram endurecidos à temperatura ambiente por 17h, após a coagulação também à temperatura ambiente por 1h. Além disso, nos experimentos Bp e Dp, após serem colocados nas embalagens, uma parte dos queijos foi coagulada e endurecida sob refrigeração por cerca de 18-19h.

No processamento Gp, a coagulação foi efetuada por 1h à temperatura ambiente e o endurecimento foi realizado à temperatura de refrigeração por 18h. Nos processamentos Dp1 e Dp2, a coagulação foi feita por 1h à temperatura ambiente seguida de 17h de endurecimento sob refrigeração. Os resultados das determinações físico-químicas dos queijos com um dia de

fabricação obtidos pelo método MMV nos processamentos Ap, Bp, Cp e Dp aparecem nas Tabelas 4.1.17, 4.1.18, 4.1.19 e 4.1.20.

TABELA 4.1.17. Resultados médios das determinações físico-químicas do queijo com um dia de fabricação (1,6% NaCl) obtido pelo método MMV (coagulação e endurecimento: 22-25°C), no processamento Ap.

Amostra Determinações	Q_aT_aAp
Lactose (%)	0,51
Pt (%)	12,87
Ns[1] (%)	2,07
IEP (%)	16,08

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.18. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação (Qa=1,6% NaCl; Qb=1,3% NaCl), obtidos pelo método MMV (coagulação e endurecimento: Ta=22-25°C; Tr= 6°C ± 2°C), no processamento Bp.

Amostras Determinações	Q_aT_a Bp	Q_bT_a Bp	Q_aT_r Bp	Q_bT_r Bp
pH	5,10	4,90	5,60	5,60
Acidez (% AL)	0,82	0,80	0,51	0,41
Lactose (%)	0,21	0,14	0,56	0,44
Pt (%)	12,16	12,15	11,90	11,89
Ns[1] (%)	2,28	2,19	2,01	2,12
IEP (%)	18,75	18,02	16,89	17,83

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.19. Resultados médios das determinações físico-químicas do queijo com um dia de fabricação (1,6% NaCl) obtido pelo método MMV (coagulação e endurecimento: Ta = 22-25°C), no processamento Cp.

Amostra Determinações	QaTa Cp
pH	4,95
Acidez (%AL)	0,90
Lactose(%)	0,36
Pt (%)	13,36
Ns[1] (%)	2,42
IEP (%)	18,11

[1] (x 6,38)

TABELA 4.1.20. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação (Qa=1,6% NaCl; Qb=1,1% NaCl) obtidos pelo método MMV (coagulação e endurecimento: Ta=22-25°C; Tr= 6°C ± 2°C), no processamento Dp.

Amostras / Determinações	QaTa Dp	QbTa Dp	QaTr Dp	QbTr Dp
pH	5,30	5,20	6,15	5,95
Acidez (% AL)	0,84	0,85	0,21	0,30
Lactose (%)	0,21	0,14	1,03	1,00
Pt (%)	14,76	14,37	14,47	14,52
Ns[1] (%)	2,32	2,39	1,85	1,82
IEP (%)	15,72	16,63	12,78	12,53

[1] (x 6,38)

Os queijos que permaneceram 16-18h à temperatura ambiente apresentaram valor de pH e teor de lactose mais baixos e acidez e nitrogênio solúvel (Ns x 6,38) mais altos, em comparação aos que foram coagulados e endurecidos sob refrigeração. Este efeito pode ser melhor visualizado quando se confrontam os resultados obtidos para os queijos QaTa x QaTr e QbTa x QbTr, nos processamentos Bp e Dp (Tabelas 4.1.18 e 4.1.20). Sendo assim, no processamento Bp, o Qa coagulado e endurecido à temperatura ambiente (Ta) apresentou, após um dia de fabricação, pH 5,1, 0,82% AL de acidez, 0,21% de lactose e 2,28% de Ns (x 6,38), ao passo que para o mesmo queijo mantido à temperatura de refrigeração (Tr), os resultados foram pH 5,6, 0,51% AL, 0,56% de lactose e 1,92% de Ns(x 6,38).

Observou-se uma perda de soro nos queijos endurecidos à temperatura ambiente, o que não ocorreu com os queijos mantidos sob refrigeração durante a etapa de endurecimento.

Os soros provenientes dos queijos foram pesados e submetidos a algumas determinações físico-químicas, cujos resultados aparecem no Tabela 4.1.21.

No processamento Ap, a perda de soro durante a etapa de coagulação e endurecimento (18h) foi de 9,23% em relação ao peso total do produto, representado pela soma dos pesos de retentado final (R4,87), sal (1,6%), fermento e coalho.

No processamento Bp foram estudados soros provenientes de queijos obtidos com 1,6 e 1,3% de sal, sendo que os queijos com 1,6% de NaCl (Qa) perderam cerca de 8% de soro, ao passo que aqueles com 1,3% de NaCl (Qb) perderam 10,71%.

No processamento Cp, a perda de soro durante a etapa de coagulação e endurecimento correspondeu a 4,04%, enquanto no processo Dp os queijos com 1,6% de NaCl (Qa) perderam 2% e os com 1,1% de NaCl (Qb) perderam 3,23% de soro.

Observou-se que a composição dos soros provenientes dos queijos de ultrafiltração variou bastante entre os diferentes processos estudados, porém todos apresentaram alto teor de extrato seco total, refletindo especialmente a perda de proteína bruta, lactose e gordura, além de cinzas e

nitrogênio não-protéico. Na prática esta perda deve ser levada em consideração, mesmo que a quantidade de soro não seja muita elevada. Isto se deve principalmente ao fato reportado por PROKOPEK *et al.* (1976) e VOSS (1976) de que o aumento do rendimento dos queijos de massa mole fabricados pelo método de ultrafiltração em relação ao método tradicional depende, desde que se comparem queijos com o mesmo teor de água, da quantidade de componentes solúveis presentes no queijo de ultrafiltração. Por este motivo, qualquer perda de soro no queijo de ultrafiltração promove redução considerável no aumento de rendimento, devido à alta concentração de proteínas séricas e de outros componentes presentes no referido soro.

Em resumo, pode-se dizer que, de modo geral, a quantidade de soro proveniente dos queijos nos experimentos preliminares, variou de 2 a 10,7 % em relação ao peso total de matéria-prima utilizada na fabricação (retentado final + fermento + sal + coalho). Além disso, observou-se também que para um mesmo retentado final, a perda de soro foi maior nos queijos em que se utilizou menos sal.

TABELA 4.1.21. Resultados médios das determinações físico-químicas do soro (S_{uf}) proveniente dos queijos obtidos pelo método MMV, coagulados e endurecidos à temperatura ambiente nos processamentos preliminares.

Amostras / Determinações	$S_{ufa}Ap$	$S_{ufa}Bp$	$S_{ufb}Bp$	$S_{ufa}Cp$	$S_{ufa}Dp$	$S_{ufb}Dp$
EST (%)	8,70	8,13	7,02	9,48	11,42	9,14
Gordura (%)	0,50	-	-	-	0,60	0,60
Lactose (%)	1,23	0,50	0,46	1,37	0,51	0,41
Pt (%)	3,67	2,60	3,64	4,95	-	-
NNP[1] (%)	0,95	0,86	0,85	-	-	-
Perda de soro(% do Peso total)	9,23	8,0	10,71	4,04	2,0	3,23

[1] (x 6,38)

Os resultados médios de algumas determinações físico-químicas dos queijos com um e 7 dias de fabricação obtidos pelo método MMV no processamento Gp estão reunidos no Tabela 4.1.22.

Neste caso não se utilizou fermento láctico, tendo-se adicionado somente coalho e sal ao retentado final para a fabricação do queijo MMV. A coagulação foi efetuada à temperatura ambiente por 1h e o endurecimento dos queijos à temperatura de refrigeração por 18h. Observa-se que os valores de pH e a acidez dos queijos estão bem próximos aos obtidos para o Q_aT_rDp (Tabela 4.1.20), porém são menores do que para os outros queijos obtidos à temperatura de refrigeração. Isto porque o leite inicial foi acidificado, obtendo-se um retentado final mais ácido do que nos outros processamentos. O teor de lactose do Q_aGp1d foi mais elevado do que o dos outros queijos obtidos à temperatura de refrigeração, em virtude de não ter sido realizada diafiltração no processamento Gp, o que resultou em um retentado final com teor de lactose mais elevado. Além disso, este queijo apresentou características bem similares às do produto comercial (Qc1), produzido com tecnologia de fabricação semelhante (acidificação do leite antes da ultrafiltração; queijo sem fermento). Isto pode ser verificado comparando-se os dados de

composição química apresentados nas Tabelas 2.3.1 (Qc1) e 4.1.22 (QaGp1d). De modo geral, observou-se que o QaGp1d apresentou EST, Pt, lactose, acidez e NaCl um pouco mais altos e gordura, cinzas e pH ligeiramente mais baixos em relação ao Qc1, ao passo que o teor de cálcio foi igual nas duas amostras em questão (0,38% no Qc1 vs. 3752,56ppm no Q_aGp1d). Por outro lado, a avaliação do queijo após 7 dias de estocagem refrigerada mostrou que o produto não sofreu alterações quanto ao pH e aos teores de lactose e de ácido láctico bem como do IEP durante este período, provavelmente por ter sido fabricado sem o uso de fermento láctico. Este comportamento também foi relatado por FURTADO *et al.* (1980a) e por WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1984), dentre outros, para o queijo Minas Frescal tradicional fabricado somente com ácido láctico, com o objetivo principal de aumentar sua vida-de-prateleira. Observou-se, portanto, que o teor elevado de lactose do QaGp1d não prejudicou suas características de conservação por um período de pelo menos 7 dias sob estocagem refrigerada, em virtude de não ter sido utilizado fermento na fabricação.

TABELA 4.1.22. Resultados médios das determinações físico-químicas do queijo com um dia e 7 dias de fabricação (1,6% NaCl) obtido pelo método MMV (coagulação: Ta = 22-25°C e endurecimento: Tr = 6°C ± 2°C), no processamento Gp.

Amostras / Determinações	Q_a Gp1d	Q_aGp7d
pH	6,20	6,15
Acidez (% AL)	0,19	0,20
Lactose (%)	3,45	3,17
EST (%)	37,98	
Gordura (%)	18,34	
NaCl (%)	1,62	
Pt (%)	13,36	13,52
Ns[1] (%)	2,26	2,29
IEP (%)	16,92	16,94
Cinzas (%)	2,59	
Cálcio (ppm)	3752,56	
GES (%)	48,29	

[1] (x 6,38)

Os resultados das determinações de pH, acidez (%AL) e teor de lactose (%) dos queijos com um dia de fabricação (Qa = 1,6% NaCl e Qb = 1,1% NaCl) obtidos pelo método MMV nos processamentos Dp_1 e Dp_2, são mostrados na Tabela 4.1.23.

TABELA 4.1.23. Características físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação (Q_a = 1,6% NaCl; Q_b = 1,1% NaCl) obtidos pelo método MMV, nos processamentos Dp_1 e Dp_2.

Amostras / Determinações	QaDp1	QbDp1	QaDp2	QbDp2
pH	6,25	6,15	6,30	6,45
Acidez (% AL)	0,40	0,49	0,25	0,24
Lactose (%)	1,81	1,69	0,91	0,95

Nestes dois processamentos em que se utilizou uma condição intermediária, ou seja, coagulação à Ta por 1h e endurecimento à Tr por 17h, os queijos com um dia de fabricação não apresentaram dessora. As diferenças de pH, acidez e teor de lactose observadas entre os queijos

deveram-se, provavelmente, às diferenças nos procedimentos de diafiltração entre os dois processos. No processamento Dp1, em que a percentagem de recuperação de lactose no retentado final foi maior, os queijos apresentaram um teor residual de lactose mais elevado do que no Dp2. Nos experimentos finais, como discutido no item 4.1.1.4, a diafiltração foi realizada no fator de concentração igual a 3.

Em estudos realizados com queijo Minas Frescal obtido pelo método MMV, VIEIRA *et al.* (1983) utilizaram aproximadamente 3 a 5 h a 30 °C para a coagulação do retentado, seguido de 14 h de endurecimento que consistiu em submeter os queijos a um resfriamento lento até 22°C, mantendo-os, a seguir, a esta temperatura até completar o tempo estipulado. Após esta etapa, os queijos foram estocados em câmara frigorífica mantida a 6 - 10 °C. Os autores observaram que os queijos obtidos antes do resfriamento se apresentavam como um gel homogêneo, contendo uma pequena quantidade de soro em sua superfície (4-6g/queijo de 250g; 1,6-2,4%), que era reabsorvido pelo gel após o resfriamento. Concluíram, portanto, que o rendimento da transformação de leite em queijo no processo em estudo poderia ser considerado o rendimento da ultrafiltração acrescido das quantidades de coadjuvantes utilizados: fermento láctico e sal.

MASSAGUER-ROIG (1983) também realizou estudos sobre o processo de coagulação e endurecimento de queijo Minas Frescal obtido pelo método MMV, com salga em salmoura e pela adição de 1,5% (em peso) de sal seco diretamente ao pré-queijo. Concluiu que o pH dos queijos, no final do período de coagulação e endurecimento (< 5,15), era mais importante do que a duração do processo para controlar a formação do anel observado nos queijos salgados em salmoura. Quando o processo foi realizado em 5h ao invés de 8,5h, ocorreu perda de soro dos queijos, que, no entanto, foi reduzida em 75% pela diminuição da temperatura, sem afetar o desenvolvimento do pH. Por outro lado, os queijos obtidos com salga direta necessitaram de pelo menos 11h de coagulação e endurecimento, para alcançarem estabilidade de forma. Com este produto, também foi observada a perda de soro crescente com o aumento do tempo de coagulação com renina, sendo que com 1h as perdas foram pouco significativas. Quando o período de coagulação e endurecimento aumentou de 5 para 8h ou mais, a perda de soro aumentou bastante até atingir um valor constante. A quantidade de soro liberado também diminuiu, neste caso, com a incubação a temperaturas bem reduzidas. A diminuição do pH dos queijos para valores abaixo de 5,2 aumentou significativamente a sua liberação de água. A perda de soro durante a coagulação e o endurecimento variou de 2,1-9,1% e o soro apresentou, em média, 12,2% de extrato seco, sendo 3,9% de proteína bruta, 1% NNP, 0,04% de gordura e 3,5% de cinzas. Quanto à manutenção da forma, os queijos salgados em salmoura necessitaram de pelo menos 5h de coagulação e endurecimento para alcançarem estabilidade aceitável, ao passo que para os de salga direta, o tempo ótimo foi de 23h, com mínimo de 11h. Segundo o autor, os queijos submetidos a 11,5h de coagulação e endurecimento apresentaram estrutura cremosa, o que foi mais evidente no caso de retentados pré-acidificados.

Por outro lado, trabalhando com retentados mais concentrados para fabricar queijo Saint-Paulin, GOUDÉDRANCHE *et al.* (1980; 1981) observaram pequena perda de soro durante as etapas de coagulação (30min/32°C) e de endurecimento (16-20h/temperatura decrescente variando de 28 a 22°C), na forma de gotas de soro na superfície dos queijos. Tendo em vista o pequeno volume de soro recolhido e do risco de erro devido à evaporação na sala de fabricação, não foi possível determinar a composição do soro, que então foi realizada de maneira indireta no sobrenadante proveniente da ultracentrifugação do pré-queijo (78.500g; 30min; 30°C). A amostra utilizada para medida indireta continha, em média, 10,8% de extrato seco total, 6,7% de proteína bruta (N x 6,38) e 2,4% de lactose, mais concentrado quando comparado com os soros provenientes dos queijos Minas Frescal, que são obtidos de retentados menos concentrados do que o Saint-Paulin (Tabela 4.1.21). Segundo os autores, a perda de peso do queijo, no dia seguinte à sua fabricação, variou entre 7 e 9%, em função de parâmetros de fabricação, sendo que a substância seca perdida no lactosoro exsudado representou cerca de 2% do total de extrato seco do pré-queijo.

PROKOPEK *et al.* (1976) também estudaram diferentes condições de temperatura durante a coagulação do retentado e o endurecimento do coágulo, visando obter um endurecimento ótimo do gel e ao mesmo tempo diminuir ou eliminar totalmente a sinérese e a contração do referido gel. Para o queijo Camembert, feito com retentado sem pré-fermentação, os melhores resultados foram obtidos mantendo-se os queijos em câmara climatizada para coagulação (30-50min a 32°C) e endurecimento (diminuição gradativa da temperatura de modo que o centro do queijo atingisse 20°C em 3h). No caso de retentado pré-fermentado, os autores sugerem que os queijos sejam colocados diretamente a 20°C, sem manutenção a 32°C, uma vez que a acidificação do retentado favorece a coagulação enzímica que passa a ocorrer em menos de 15 min.

Tomando por base as observações feitas nos processamentos preliminares, na etapa final dos experimentos o endurecimento dos queijos foi realizado à temperatura de refrigeração. Sendo assim, todos os queijos de ultrafiltração foram mantidos inicialmente por 1h à temperatura ambiente (22 - 25°C) para coagularem sendo, a seguir, armazenados por 17h à temperatura de refrigeração (6°C ± 2°C) para promover o endurecimento.

4. 1. 2. 2. Método-padrão

Nos processamentos Bp e Dp foram fabricados queijos Minas Frescal pelo método padrão descrito no Fluxograma 4, utilizando-se 0,9% de fermento láctico com valores médios de pH e acidez de 4,5 e 82°D (graus Dornic), respectivamente.

Os resultados médios das determinações físico-químicas das amostras de leite (LaBp; LaDp) e de soro no ponto (SpBp; SpDp), da fabricação de queijo Minas Frescal tradicional nos processamentos Bp e Dp, aparecem na Tabela 4.1.24. Comparando-se estes dados com os apresentados na literatura especializada (FURTADO *et al.*,1980a), verificou-se que são

semelhantes aos obtidos para o queijo fabricado com fermento láctico, sendo que a perda de gordura do soro no ponto dos processamentos Bp e Dp foi ligeiramente menor (0,45 e 0,60%) do que a gordura média citada pelos autores para o soro no momento do corte (0,64%).

TABELA 4.1.24. Resultados médios das determinações físico-químicas dos leites (LaBp e LaDp) e dos soros no ponto (SpBp e SpDp) da fabricação tradicional de queijo Minas Frescal, nos processamentos Bp e Dp.

Amostras / Determinações	La Bp	Sp Bp	La Dp	Sp Dp
pH	6,65	6,00	6,60	-
Acidez (°D)	15,80	12,00	17,00	13,00
E.S.T. (%)	11,52	6,32	11,98	6,77
Gordura (%)	3,20	0,45	3,58	0,60
Lactose (%)	4,71	4,75	4,78	-
Pt (%)	2,99	0,76	2,80	0,77
Pv (%)	-	0,53	-	0,59
NNP[1] (%)	-	0,23	-	0,18
ESD (%)	8,32	5,87	8,40	6,17

[1] (x 6,38)

Na Tabela 4.1.25 encontram-se os resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos obtidos pelo método padrão com um dia de fabricação, dessorados por 1,5h à temperatura ambiente e depois sob refrigeração por mais 16-18h, nos processamentos Bp e Dp. Avaliando-se estes dados em relação aos citados por FURTADO *et al.*,(1980a), observa-se que os queijos dos processamentos Bp e Dp apresentaram pH e acidez semelhantes e teores mais baixos de EST, gordura, Pt e Ns(x 6,38) em relação ao queijo Minas Frescal obtido com fermento láctico.

Na etapa final, o fluxograma de fabricação de queijo Minas Frescal padrão foi alterado ligeiramente com o objetivo de obter um produto com acidez e EST mais elevado. Para isso aumentou-se a quantidade de fermento láctico para 1% e a mexedura foi realizada em duas etapas: 15min intermitente (intercalando-se 5min de repouso a cada 5min de mexedura) e 20min ininterrupta (ponto da massa), cujos detalhes aparecem no Fluxograma 4a do item Material e Métodos.

TABELA 4.1.25. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com um dia de fabricação, obtido pelo método tradicional (Qtr; dessoragem: Tr = 6°C ± 2°C), nos processamentos Bp e Dp.

Amostras / Determinações	$Q_{tr}Tr$ Bp	$Q_{tr}Tr$ Dp
pH	4,60	5,40
Acidez (% AL)	0,71	0,75
EST (%)	37,43	38,66
Gordura (%)	16,99	16,87
NaCl (%)	1,28	1,42
Lactose (%)	1,89	-
Pt (%)	14,20	13,82
Ns[1] (%)	1,19	1,05
IEP (%)	8,38	7,60
Cinzas (%)	1,71	1,99
GES (%)	45,39	43,64

[1] (x 6,38)

4. 1. 2. 3. Comparação dos métodos MMV e padrão

4. 1. 2. 3. 1. Rendimento

Com relação à fabricação de queijos pelo método MMV pode-se constatar, na etapa preliminar, que houve um aumento do rendimento em peso de queijo obtido em relação a uma quantidade fixa de leite, em comparação ao processo tradicional.

Segundo VIEIRA *et al.*(1983; 1984), o rendimento do processo de ultrafiltração em kg retentado/100kg leite (R) pode ser calculado pela fórmula $R = (100L - 136,66p/(r-p)$, onde L, r e p consistem no teor de EST (%) do leite, retentado final e permeado médio, respectivamente. O rendimento em kg queijo/100kg de leite pode ser obtido multiplicando-se o valor de R pelo fator 1,036, no caso do queijo ter sido fabricado adicionando-se 1,6% (p/p) de sal e 2% (p/p) de fermento láctico ao retentado final. Efetuando-se os cálculos para os processamentos Bp e Dp, foram obtidos aproximadamente 24,20kg queijo/100kg leite para o queijo QaTrBp (EST=31,56%) e 18,15 para o queijo QaTrDp (EST=37,26%). Comparando-se os valores assim obtidos com aqueles citados por VIEIRA *et al.*(1983; 1984) para queijo Minas Frescal (17,3 - 18,9kg queijo/100kg leite), observou-se que, no processamento Dp, o rendimento calculado se situou dentro da referida faixa, ao passo que no caso do Bp, o rendimento foi mais elevado. Isto porque o EST do retentado final obtido no processamento Bp foi menor do que o esperado, devido provavelmente à dificuldade encontrada para monitorar o fator de concentração por pesagem do permeado, já discutida anteriormente. Corrigindo-se estes dados para o mesmo extrato seco total do QaTrDp (37,26%), o rendimento do processamento Bp diminuiu para 20,50kg queijo/100kg de leite, mas ainda se situou acima do valor máximo da faixa citada na literatura especializada. Assim, o resultado obtido no processamento Dp foi considerado como o mais adequado para avaliar a fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV, na fase preliminar. Na fabricação do queijo tradicional no processamento Dp (QtrTrDp; EST=38,66%), o rendimento obtido foi de aproximadamente 15,88kg queijo/100kg leite. O rendimento da fabricação do queijo MMV

(QaTrDp), corrigido para o mesmo EST do queijo tradicional, foi de 17,49kg de queijo/100kg de leite. Comparando-se estes dois últimos valores dos rendimentos dos queijos tradicional e MMV no processamento Dp, observou-se que foram obtidos aproximadamente 10,16% mais queijo MMV do que tradicional, a partir da mesma quantidade de leite inicial.

Este aumento de rendimento se deveu, principalmente, ao aproveitamento integral da gordura do leite, que foi totalmente retida pela membrana (crg=1 para todos) e à retenção da proteína bruta, que variou de 0,96 a 0,98 para os retentados finais dos processamentos preliminares.

Quanto à retenção das proteínas, deve-se mencionar o fato da membrana reter praticamente todas as proteínas solúveis, que no processo tradicional são, em parte, perdidas no soro. Pode-se verificar, pelas análises do soro obtido no ponto final da fabricação do queijo padrão na etapa preliminar (Bp e Dp), que houve uma perda média de 0,525% de gordura e de 0,765% de proteína bruta, sendo 0,56% de proteína verdadeira (Tabela 4.1.24), ao passo que a perda média dos permeados obtidos em Bp e Dp foi de 0% de gordura, 0,17% de proteína bruta e 0,11% de proteína verdadeira, calculados para um permeado composto de P_2, P_3, P_{3ad} e P_4 (Tabelas 4.1.2 e 4.1.4), levando-se em conta a quantidade (em kg) de cada um dos permeados e a sua composição individual. Deve-se ressaltar que, no processo tradicional de fabricação do queijo Minas Frescal, a produção média de soro é de 84,6kg/100kg de leite, ao passo que na ultrafiltração até fc = 4,0, o permeado produzido chega a 111,66kg/136,66kg (100kg de leite + 36,66kg de água) se a diafiltração for efetuada no fator de concentração 3,0, utilizando-se (1,1 x PR_3) kg de água. Calculando-se a perda média de proteína verdadeira para 100kg de leite transformado em queijo, os valores obtidos foram 0,47kg para o soro tradicional e 0,12kg para o permeado, ou seja, a perda de Pv no soro tradicional (em kg) foi aproximadamente 3,91 vezes maior do que no permeado. Além disso, a perda média de gordura no soro tradicional foi de 0,44kg, ao passo que o permeado não apresentou perda de gordura.

Devido à maior retenção de proteína solúvel no queijo obtido pelo método MMV, o índice de extensão da proteólise (IEP = Ns/Pt) do referido queijo com um dia foi maior do que o do queijo tradicional, o que pode ser verificado na Tabela 4.1.26 para os processamentos Bp e Dp. Estes resultados são semelhantes àqueles obtidos por EL-ZAYAT & OMAR (1987) com relação ao queijo Kareish preparado a partir de leite ultrafiltrado.

Observa-se também que os queijos coagulados e endurecidos à temperatura ambiente (Ta) apresentaram índices de extensão da proteólise (IEP) mais altos do que os similares obtidos à temperatura de refrigeração (Tr).

TABELA 4.1.26. Índices de extensão da proteólise (IEP) dos queijos com um dia de fabricação obtidos pelo método MMV e pelo método tradicional, nos processamentos preliminares Bp e Dp.

Amostras	IEP (%)	Amostras	IEP (%)
$Q_{a}TaB_{D}$	18,75	$Q_{a}TaD_{D}$	15,72
$Q_{b}TaB_{D}$	18,02	$Q_{b}TaD_{D}$	16,63
$Q_{a}TrB_{D}$	16,89	$Q_{a}TrD_{D}$	12,78
$Q_{b}TrB_{D}$	17,83	$Q_{b}TrD_{D}$	12,53
$Q_{tr}TrB_{D}$	8,38	$Q_{tr}TrD_{D}$	7,60

4. 1. 2. 3. 2. Estocagem refrigerada dos queijos

Constatou-se também que a estocagem dos queijos MMV e tradicional a 5°C podia acarretar mudanças na sua consistência, tornando-os menos firmes com o passar do tempo. Esta variação foi estudada com mais detalhes na etapa final, com o objetivo de correlacionar a perda de consistência com a textura determinada instrumentalmente e com os índices de extensão e profundidade de proteólise, que são normalmente utilizados para o acompanhamento da proteólise em diversos tipos de queijo, durante a sua maturação ou estocagem (FURTADO *et al.*, 1980a; FURTADO & PARTRIDGE, 1988; LOURENÇO NETO & CABRAL, 1986; WOLFSCHOON-POMBO & LIMA, 1989; WOLFSCHOON-POMBO, 1983; WOLFSCHOON-POMBO *et al.*, 1984).

4. 2. Experimentos finais

Nesta fase dos trabalhos, os processamentos foram organizados com o objetivo de estudar a fabricação de queijo Minas Frescal com retentados obtidos da ultrafiltração de leite integral, de acordo com as diretrizes obtidas na etapa preliminar no que se referia à adição de NaCl e de ácido ao leite, fator de concentração final do retentado, momento da diafiltração, dentre outras. Além disso, foram realizados experimentos em que se associou o emprego de 0,1% de NaCl à acidificação do leite até os valores de pH de 6,25, 6,50 e 6,55, visando principalmente avaliar o efeito destes tratamentos no fluxo do permeado e no teor de cálcio do retentado final obtido por ultrafiltração.

Utilizou-se, em todos os experimentos finais, um cartucho HF-15-43-PM50 montado em um equipamento do mesmo modelo daquele utilizado na fase preliminar. Este cartucho difere daquele empregado nos cinco primeiros experimentos preliminares, por ter menor área de membrana ($1,4m^2$ x $2,5m^2$) e ser mais curto (635mm x 1090mm). Por estas características, este modelo acarreta menor perda de carga durante o processo de ultrafiltração do leite, permitindo, assim, a obtenção de concentrados com maior fator de concentração final, com menores possibilidades de parar a concentração devido a um aumento na pressão com o aumento da viscosidade do concentrado (PATEL *et al.*, 1986).

Por outro lado, os processos de fabricação de queijo Minas Frescal pelos métodos MMV e tradicional foram comparados quanto ao rendimento (kg queijo/100kg leite) e ao consumo de coalho e de fermento láctico, a partir de uma quantidade fixa de leite. Além disso, foram estudadas as principais alterações ocorridas nos queijos durante a estocagem refrigerada, que pudessem estar relacionadas à maior ou menor durabilidade dos mesmos. Paralelamente, foram realizadas algumas análises microbiológicas nas matérias-primas (leite e retentado final) e nos queijos com um dia de fabricação, com o objetivo geral de avaliar as condições higiênicas dos processos.

4. 2. 1. Ultrafiltração de leite integral

4.2.1.1. Fluxo do permeado

A Figura 4.2.1. ilustra as variações dos fluxos global, por etapa e global durante a diafiltração, do permeado obtido durante o processamento Af em relação à quantidade de permeado retirado em percentagem do leite inicial.

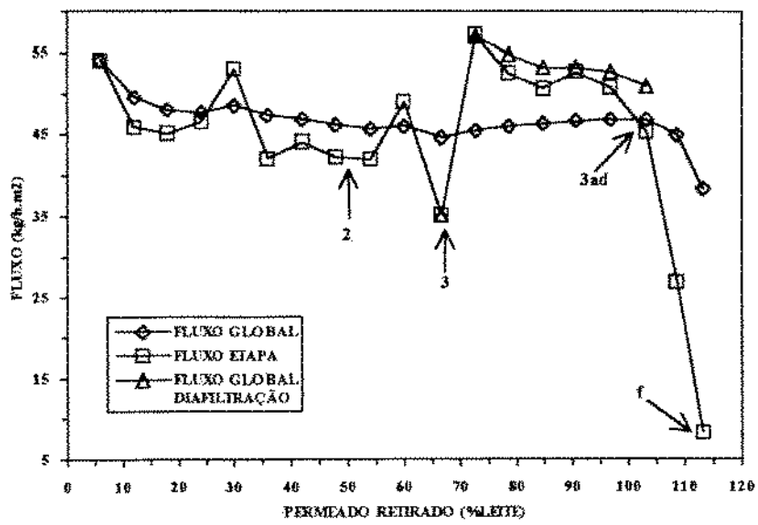


FIGURA 4.2.1. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Af.

O fluxo de permeação global medido no início da ultrafiltração no processo Af (6% permeado retirado) foi igual a 54,13kg/h.m^2, diminuindo para aproximadamente 45,73 no ponto referente ao fc=2 (P_2) e para 44,70 no fc=3 (P_3). A seguir, observou-se um aumento logo no início da diafiltração, alcançando 46,80 (P_{3ad}) e, a partir daí, uma diminuição até 38,36 kg/h.m^2 no fc=4,5 (P_{final}), o que representou uma queda no fluxo global de 29,15% entre o início e o fim do processo. A variação do fluxo por etapa foi mais acentuada, observando-se uma diminuição de 54,13 no início (6% permeado retirado) para 42,0 (P_2) e 35,18 (P_3). Durante a diafiltração, após um aumento inicial até atingir 57,13kg/h.m^2 , quando 72,67% do permeado haviam sido retirados, o fluxo foi diminuindo gradualmente até atingir 45,33 no final da diafiltração (P_{3ad}), caindo para 8,31 (P_f) no final do processo, o que correspondeu a uma queda de 84,65% do início ao final da ultrafiltração. O uso do fluxo de permeação médio pode ter sido responsável pelos resultados obtidos por St.-GELAIS *et al.* (1992) sobre a influência da diafiltração no fluxo do permeado. O fato da diafiltração não ter alterado o fluxo médio de permeação foi discutido, pelos autores, em função da freqüência de limpeza e de sanitização da membrana.

Já o fluxo global de diafiltração reflete, de maneira mais geral, o aumento e o declínio do fluxo durante esta etapa do processo, que foram menos acentuados do que aqueles observados no fluxo por etapa. O fluxo global de diafiltração aumentou, inicialmente, de 35,18 (P_3) para 57,00 no primeiro ponto medido após o início da diafiltração, diminuindo, a seguir, até 51,00 (P_{3ad}), correspondendo a um aumento de P_3 a P_{3ad} de 44,93%, ao passo que no fluxo por etapa observou-se um aumento de 28,85% (de 35,18 para 45,33).

O comportamento do fluxo global, por etapa e global durante a diafiltração, do permeado obtido no decorrer da ultrafiltração, em relação ao permeado retirado (% do leite inicial) no processamento Df é mostrado na Figura 4.2.2.

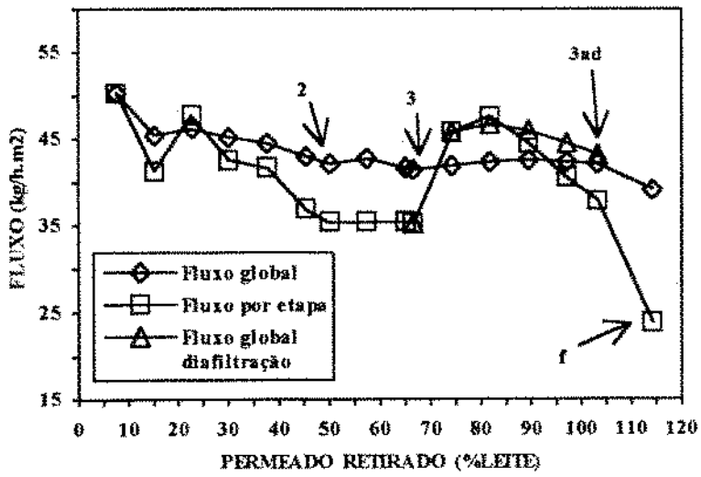


FIGURA 4.2.2. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Df .

No processamento Df, o fluxo global de ultrafiltração variou de 50,40 para 42,17 (P_2) e 41,49 (P_3). Durante a diafiltração, o fluxo aumentou até 42,56 (89,39% permeado retirado), diminuindo a seguir para 42,00 (P_{3ad}) e 39,17 (P_{final}), o que correspondeu a uma queda de aproximadamente 22,3% do início ao final do processo. No fluxo por etapa, a diminuição do fluxo entre o início (50,40) e o final (P_f=23,83) foi de 52,72%, observando-se um aumento de 7,4% entre o início (P_3=35,27) e o final da diafiltração (P_{3ad}=37,88). O fluxo por etapa máximo medido durante a diafiltração correspondeu a 47,61, com 81,82% de permeado retirado. O fluxo global durante a diafiltração variou de 35,27 (P_3) até o valor máximo de 46,67 (81,82% de permeado retirado), diminuindo, a seguir, para 43,20 (P_{3ad}), ou seja, aumentou 22,48% de P_3 a P_{3ad}.

A variação do fluxo global, por etapa e global durante a diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem leite inicial) no processamento Ef é mostrada na Figura 4.2.3.

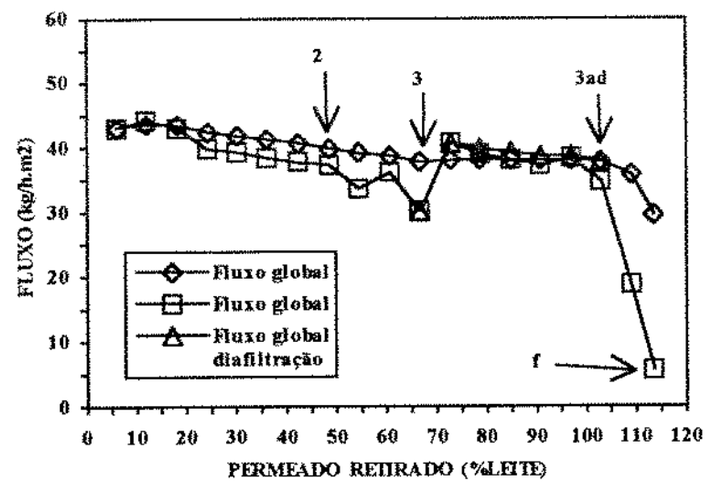


FIGURA 4.2.3. Fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), no processamento Ef .

O fluxo global de permeação no processamento Ef variou de 43,11 (6,06% de permeado retirado) a 39,94 (P_2) e 37,80 (P_3). Durante a diafiltração, atingiu o máximo de 38,10 (78,78 e 84,85% de permeado retirado) caindo até 37,84 no ponto referente a P_{3ad}, e até 29,57 no P_f, o que correspondeu a uma diminuição de 31,41% do início ao final da ultrafiltração. Observou-se uma queda de 86,89% no fluxo por etapa, que variou de 43,11 (6,06% permeado retirado) a 35,40 (P_2), 30,08 (P_3), 34,75 (P_{3ad}) e 5,65 (P_f). Durante a diafiltração, o valor máximo medido para o fluxo por etapa foi de 40,80kg/h.m^2 (78,78% de permeado retirado), e o aumento entre o início (P_3) e o final (P_{3ad}) correspondeu a 15,52%. O fluxo global de diafiltração variou de 30,08 (P_3) até o máximo de 40,80 (72,72% permeado retirado), diminuindo progressivamente até 37,97 (P_{3ad}), ou seja, um aumento de 26,23% entre P3 e P3ad.

A variação do fluxo global e por etapa e do fluxo global durante a diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial) nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3 é mostrada nas Figuras 4.2.4 (a; b) e, 4.2.5.

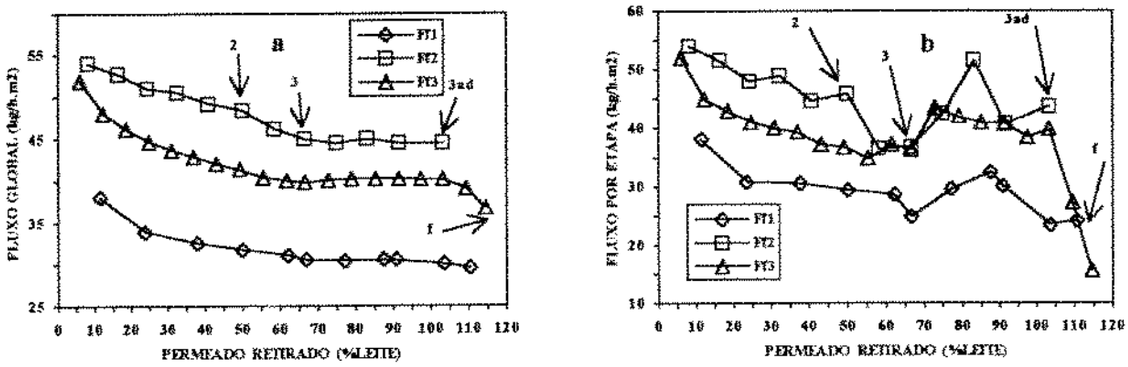


FIGURA 4.2.4. Fluxos de permeação global e por etapa em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3.

Analisando a Figura 4.2.4a observa-se que o fluxo global do processamento Ff_1 diminuiu de 38,09 kg/h.m^2 (11,43% permeado retirado) para 31,80 (P_2), 30,62 (P_3), 30,06 (P_{3ad}) e 29,60 (P_f), ou seja, uma queda de 22,29% do início ao fim do processo. No processamento Ff_2, o fluxo inicial foi de 54,0 (8,24% permeado retirado) e de 48,43 (P_2), 45,0 (P_3) e 44,57 (P_{3ad}), correspondendo a uma diminuição de 17,46% do início da ultrafiltração até o final da diafiltração (o tempo para obtenção do permeado final não foi medido devido à ocorrência de problemas com o cronômetro). No processamento Ff3, o fluxo global caiu 29,22% do início ao final da ultrafiltração, passando de 51,95 (6,17% permeado retirado) a 41,36 (P_2), 39,86 (P_3), 40,20 (P_{3ad}) e 36,77 (P_f). Nos três casos, o fluxo global se manteve praticamente constante durante a diafiltração (de P_3 a P_{3ad}). Como observado anteriormente, o fluxo por etapa refletiu melhor as variações que ocorreram a cada intervalo em que foram feitas as medidas de vazão do permeado, principalmente quanto à etapa da diafiltração (Figura 4.2.4b). No processamento Ff_1, o fluxo por etapa variou de 38,09 (11,43% permeado retirado) a 29,49 (P_2), 24,93 (P_3), 23,57 (P_{3ad}) e 24,14

(Pf), diminuindo 36,62% do início ao fim da ultrafiltração. Durante a diafiltração, o valor máximo atingido foi de 32,48kg/h.m^2 (87,57% de permeado retirado), correspondente a um aumento de 3,03% em relação ao P_3. No início do processamento Ff_2, o fluxo por etapa foi de 54,0 (8,24% de permeado retirado), caindo para 45,86 (P_2) e 36,86 (P_3). A seguir, ocorreu um aumento até atingir 51,43 (83,12% de permeado retirado) na metade da etapa de diafiltração, voltando a cair até 43,71 no P_{3ad}, correspondendo a uma diminuição de 19,05% de P_2 a P_{3ad} e a um aumento de 18,58% durante a diafiltração (de P_3 a P_{3ad}). Os valores de fluxo por etapa medidos no processamento Ff_3 foram: 51,95kg/h.m^2 no início (6,17% permeado retirado); 36,81 (P_2), 36,34 (P_3); 43,46 (72,84% permeado retirado); 39,77 (P_{3ad}) e 15,6 (Pf), observando-se uma queda de 69,97% do início ao final da ultrafiltração e um aumento de 19,59% logo no início da diafiltração. Neste caso, no entanto, o fluxo por etapa aumentou 9,44% durante a diafiltração (de P_3 a P_{3ad}).

Além disso, a análise dos dados da Figura 4.2.5 mostrou que o fluxo global de diafiltração aumentou no início e depois diminuiu um pouco nos três processamentos, porém, os valores para o P_{3ad} foram mais elevados do que para o P_3, correspondendo a aumentos de 16,69% (Ff_1), 19,86% (Ff_2) e 12,46% (Ff_3) entre o início e o final da diafiltração.

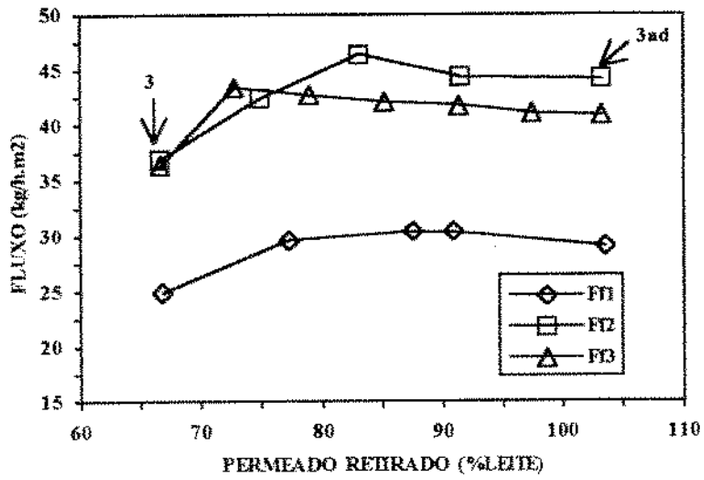


FIGURA 4.2.5. Fluxo de permeação global de diafiltração, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos Ff_1, Ff_2 e Ff_3.

Observando os dados do processamento Ff_1 apresentados nas Figuras 4.2.4 (a, b) e 4.2.5, percebe-se que os fluxos de permeação global, por etapa e global de diafiltração foram bem menores do que os dos processamentos Ff_2 e Ff_3. Isto provavelmente ocorreu em consequência de ter havido um aquecimento acidental (até 65°C) do leite já adicionado de ácido, logo no início da ultrafiltração no processamento Ff_1. Quando as proteínas do soro são desnaturadas pelo calor, sua solubilidade nos valores de pH correspondentes à região isoelétrica é grandemente diminuída (SOUTHWARD & GOLDMAN, 1975). Não se observa, no entanto, a sua floculação no leite aquecido, devido ao efeito estabilizador exercido por interações entre as proteínas solúveis e as caseínas (ALAIS, 1970). No entanto, quando o leite que foi aquecido até desnaturação das

proteínas do soro é acidificado até o ponto isoelétrico, ocorre uma precipitação conjunta destas proteínas e da caseína (SOUTHWARD & GOLDMAN, 1975). De acordo com ALAIS (1970), os efeitos da acidez e do calor sobre as proteínas do leite se somam, ocorrendo um aumento do ponto isoelétrico das caseínas do leite, resultando em um valor denominado ponto isoelétrico aparente. O referido autor considera que este aumento do ponto isoelétrico das caseínas é presumivelmente devido à associação das caseínas com as proteínas desnaturadas do soro. Sendo assim, apesar da temperatura correta de ultrafiltração ter sido restabelecida em seguida, as conseqüências da desnaturação térmica em meio ácido se refletiram em uma perda de carga maior do que a que geralmente ocorre durante o processo, diminuindo bastante o fluxo de permeação. Por isso, a ultrafiltração teve que ser interrompida no fator de concentração 3,83, uma vez que não foi possível manter o diferencial de pressão ($P_{entrada}$ = 1,75 e $P_{saída}$ = 0,70kg/h.m^2) necessário ao funcionamento normal do sistema. A formação da camada de polarização que normalmente ocorre durante a ultrafiltração provavelmente teve início antes da concentração atingir o fator 1,3, que é o valor citado por diversos autores (RIBEIRO, 1989; THOMPSON & deMANN, 1975) como o momento em que a referida camada começa a se formar e a influir no fluxo de permeação. Além disso, devido à desnaturação térmica, a espessura e a compactação da camada devem ter sido maiores do que as de um processo normal, causando um entupimento progressivo dos poros da membrana. Este fato foi provavelmente o que impediu que se atingisse o fator de concentração desejado (4,5) no final do processo (CUPERUS & NIJHUIS, 1993).

A perda de carga que ocorre durante a ultrafiltração foi estudada por MAHAUT *et al.*,(1982) durante a ultrafiltração, em um sistema de batelada, de leite coagulado (pH 4,40) e acidificado (pH 5,30), utilizando o mesmo equipamento S.F.E.C. munido de membrana mineral, descrito por GOUDÉDRANCHE *et al.* (1980). Durante o tratamento do coágulo (40°C), a perda de carga aumentou de 2 a 8kg/cm^2, nos fatores de concentração 2 e 3,5, respectivamente, ao passo que para o leite acidificado (5°C), a variação foi de 2 a 7,2kg/cm^2, correspondentes às concentrações de 2 e 2,8, sendo que a perda de carga máxima suportada pelas bombas do equipamento foi de 8kg/cm^2. Comportamento semelhante foi observado por ATTIA *et al.* (1988) na ultrafiltração de leite acidificado quimicamente (ácido láctico) até pH 5,94 e 5,62, em membrana mineral e a 50°C. Segundo os autores, os fluxos de permeação destes leites representaram 20% do fluxo de leite normal (pH 6,62), tendo diminuído ligeiramente durante os primeiros 10 minutos, antes de se estabilizar. As taxas de retenção de proteína bruta (96%) foram próximas e estáveis com o tempo de ultrafiltração nos dois valores de pH e ligeiramente superiores às do leite normal (aproximadamente 95%). A acidificação se traduziu por uma diminuição da hidratação das micelas com uma redução de seu tamanho e de sua carga, e com uma desintegração parcial de sua estrutura por solubilização mineral. Isto poderia ter levado, por um lado, à formação de uma camada externa densa das partículas caseínicas e, por outro, a uma deposição interna por precipitação do fosfato tricálcico a 50°C. Isto explicaria, segundo os autores, o fluxo baixo e sua rápida estabilização, bem como o aumento na retenção de proteína observados nos experimentos. A formação destas camadas e seus efeitos no processo foram discutidos por CUPERUS & NIJHUIS (1993) em um artigo sobre as aplicações de tecnologia de membranas no processamento

de alimentos. Por outro lado, estes resultados de fluxo obtidos no processamento Ff_1 discordam daqueles encontrados por MEUNIER-GODDIK *et al.* (1990) sobre a influência da acidificação e do aquecimento de leite desnatado sobre o fluxo de ultrafiltração . Segundo estes autores, o fluxo de permeação a 49°C aumentou de 41 para 49-57ℓ/h.m^2, quando o leite desnatado, pasteurizado e acidificado a pH 5,9, foi aquecido (60°C/30min) imediatamente antes da ultrafiltração. Após a realização do processamento Ff1 foi necessário efetuar, além da limpeza normal, um esquema especial com detergente enzimático (proteolítico), para recuperar o fluxo normal de permeação de água a 50°C pela membrana, que era de aproximadamente 320 - 409kg/h.m^2. Apesar dos problemas ocorridos no decorrer do processamento Ff_1, o retentado final foi utilizado para fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV.

É vantajoso, para melhorar a performance dos equipamentos de ultrafiltração, diminuir ao máximo a espessura da camada de polarização que se forma na superfície das membranas, para os retentados com teor elevado de proteína. A diminuição da viscosidade do retentado permite reduzir a espessura da referida camada de polarização e, desta forma, aumentar o fluxo do permeado (CULIOLI *et al.*, 1974). No início da diafiltração, a diluição do retentado no fc=3 com água a 55°C promoveu um abaixamento na sua viscosidade, aumentando, desta forma, o fluxo do permeado e pode ser observado, por exemplo, na Figura 4.2.1. O referido aumento pode ser visualizado de forma mais evidente para os fluxos por etapa e global durante a diafiltração. Ocorreu um aumento pronunciado logo no início da diafiltração, seguido de uma diminuição gradativa, com o aumento da concentração do retentado, até o final do processo de diafiltração. No entanto, os valores dos fluxos por etapa e global durante a diafiltração se mantiveram acima dos valores calculados para o fluxo global. A partir daí, no ponto referente ao permeado após diafiltração (P_{3ad}), houve uma queda brusca do fluxo por etapa até o final (P_f) do processo de ultrafiltração. Este comportamento se repetiu em todos os processos em que foi realizada a diafiltração. Além disso, a diminuição da concentração de lactose do permeado (diluição) que ocorre com a adição da água na diafiltração provavelmente também contribuiu para aumentar o fluxo do permeado, como foi constatado por BASTIAN *et al.* (1991). Os referidos autores usaram água com 5% de lactose para realizar a diafiltração, tendo como resultado fluxo constante, bem como concentrações de lactose e de proteína também constantes.

Nos experimentos finais, o fluxo global de permeação diminuiu, em média, 26,90% entre o início e o final do processo de ultrafiltração (22,29 - 31,41%), ao passo que a queda apresentada pelo fluxo por etapa foi bem mais acentuada (52,72 - 86,89%), com exceção do processamento Ff_1. Neste caso específico, em que o fluxo por etapa foi menor do que o dos outros processos, a diminuição foi de 36,62%. Além disso, o efeito da diafiltração no aumento do fluxo também foi menor no processo Ff_1 (3,03%), em comparação aos outros casos (de 7 a 29%, aproximadamente). Complementando estes dados, verificou-se que o aumento do fluxo global de diafiltração variou de 12 a 26%, com exceção do processamento Af em que o aumento foi maior (44,93%). Os resultados do fluxo global são comparáveis à diminuição global de 40%, observada

por MAHAUT *et al.*(1986) nos fluxos médios de permeação durante a ultrafiltração (fc = 2 a 6) de leite de cabra coagulado (pH 4,40), em membranas minerais.

Segundo JAKOBSEN (1984), parâmetros técnicos da fabricação de queijos, tais como pasteurização, homogeneização, pH, etc. alteram a capacidade da planta e, conseqüentemente, os custos operacionais. No entanto, o parâmetro mais importante é o fator de concentração, uma vez que o fluxo, que define realmente a capacidade da planta, irá diminuir com o aumento do fator de concentração, particularmente quando o teor de sólidos totais do retentado, obtido a partir de leite integral, atinge 35-40%. Como o fluxo está relacionado ao grau de concentração com uma escala logarítmica, os custos marginais de operação aumentarão mais do que linearmente (possivelmente exponencialmente) com o fator de concentração.

4.2.1.2. Efeito da ultrafiltração nos diversos componentes do leite no decorrer do processo de concentração

Os resultados médios das determinações físico-químicas dos leites utilizados nos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_1, Ff_2 e Ff_3) e dos retentados e permeados obtidos na ultrafiltração aparecem nas Tabelas 4.2.1. a 4.2.6.

TABELA 4.2.1. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LaAf) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Af.

Amostras / Determinações	LaAf	R_2Af	R_3Af	$R_{3ad}Af$	$R_{4,5}Af$	P_2Af	P_3Af	$P_{3ad}Af$	$P_{4,5}Af$
pH	6,70	6,70	6,70	6,80	6,85	6,50	6,50	6,65	6,75
Acidez (°D)	14,93	25,94	32,93	23,03	31,76	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,48	21,42	29,54	30,85	39,80	5,55	5,92	2,34	2,62
Gordura (%)	4,05	9,04	14,12	17,56	21,76	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,64	4,23	3,93	1,70	1,02	4,81	4,99	1,85	1,76
Pt (%)	3,00	6,68	9,79	9,87	14,72	0,26	0,37	0,25	0,63
Pv (%)	2,81	6,46	9,59	9,76	14,57	0,17	0,17	0,11	0,44
NNP[1] (%)	0,19	0,22	0,20	0,11	0,15	0,09	0,20	0,14	0,19
Pt/lactose	0,65	1,58	2,49	5,80	14,43	-	-	-	-
Pv/lactose	0,61	1,53	2,44	5,74	14,28	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,63	0,88	1,27	1,06	1,51	0,37	0,43	0,17	0,18
ESD (%)	8,43	12,38	15,42	13,29	18,04	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.2.2. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdDf) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Df.

Amostras / Determinações	LdDf	R_2Df	R_3Df	$R_{3ad}Df$	$R_{4,5}Df$	P_2Df	P_3Df	$P_{3ad}Df$	$P_{4,5}Df$
pH	6,60	6,60	6,65	6,70	6,70	6,10	6,20	6,55	6,70
Acidez (°D)	16,49	22,79	30,07	22,79	31,52	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,25	20,34	28,31	26,98	35,69	5,78	5,88	2,27	2,67
Gordura (%)	3,45	7,95	12,45	13,89	18,04	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,84	4,33	3,86	1,50	1,23	3,98	4,41	1,77	1,86
Pt (%)	2,75	6,33	10,06	9,94	14,53	0,28	0,30	0,21	0,46
Pv (%)	2,56	6,16	9,86	9,86	14,42	0,11	0,09	0,11	0,16
NNP[1] (%)	0,19	0,17	0,20	0,08	0,11	0,17	0,21	0,09	0,30
Pt/lactose	0,57	1,46	2,61	6,63	11,81	-	-	-	-
Pv/lactose	0,53	1,42	2,55	6,57	11,72	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,98	1,34	1,53	1,18	1,49	0,95	0,83	0,22	0,25
ESD (%)	8,80	12,39	15,86	13,09	17,65	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.2.3. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração (LdEf) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Ef.

Amostras / Determinações	LdEf	R_2Ef	R_3Ef	$R_{3ad}Ef$	$R_{4,5}Ef$	P_2Ef	P_3Ef	$P_{3ad}Ef$	$P_{4,5}Ef$
pH	6,60	6,60	6,70	6,90	6,80	6,40	6,40	6,70	6,70
Acidez (°D)	16,36	21,82	32,23	27,77	44,63	-	-	-	-
E.S.T. (%)	13,12	19,97	27,28	26,01	39,80	6,22	6,33	2,97	3,05
Gordura (%)	3,95	7,90	12,19	14,12	20,96	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,71	4,20	3,90	1,48	1,18	4,71	4,80	2,51	1,96
Pt (%)	2,97	5,66	9,04	8,90	15,10	0,32	0,31	0,23	0,60
Pv (%)	2,78	5,47	8,85	8,77	14,97	0,11	0,05	0,08	0,40
NNP[1] (%)	0,19	0,19	0,19	0,13	0,13	0,21	0,26	0,15	0,20
Pt/lactose	0,63	1,35	2,32	6,01	12,80	-	-	-	-
Pv/lactose	0,59	1,30	2,27	5,93	12,69	-	-	-	-
Cinzas (%)	1,31	1,63	1,81	1,22	1,69	1,18	1,20	0,22	0,48
ESD (%)	9,17	12,07	15,09	11,89	18,84	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.2.4. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração ($LdFf_1$) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 3,83) obtidos no processamento Ff_1.

Amostras / Determinações	LdFf1	R_2Ff1	R_3Ff1	R_{3ad}Ff1	$R_{3,83}$Ff1	P_2Ff1	P_3Ff1	P_{3ad}Ff1	$P_{3,83}$Ff1
pH	6,25	6,40	6,45	6,55	6,55	6,15	6,20	6,45	6,45
Acidez (°D)	18,54	30,24	39,02	31,22	36,10	-	-	-	-
E.S.T. (%)	11,84	19,39	25,92	26,49	32,85	5,70	5,87	2,87	2,92
Gordura (%)	3,30	7,19	10,95	12,54	15,91	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,54	4,35	3,84	1,58	1,47	4,86	4,81	2,33	2,05
Pt (%)	2,98	6,64	9,55	11,07	13,83	0,22	0,26	0,17	0,28
Pv (%)	2,81	6,48	9,38	10,98	13,74	0,06	0,09	0,10	0,21
NNP[1] (%)	0,17	0,16	0,17	0,09	0,09	0,16	0,17	0,07	0,07
Pt/lactose	0,66	1,53	2,49	7,01	9,41	-	-	-	-
Pv/lactose	0,62	1,49	2,44	6,95	9,35	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,63	0,88	1,18	0,97	1,26	0,33	0,39	0,17	0,19
ESD (%)	8,54	12,20	14,97	13,95	16,94	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.2.5. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração ($LdFf_2$) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Ff_2.

Amostras / Determinações	LdFf2	R_2Ff2	R_3Ff2	R_{3ad}Ff2	$R_{4,5}$Ff2	P_2Ff2	P_3Ff2	P_{3ad}Ff2	$P_{4,5}$Ff2
pH	6,50	6,49	6,49	6,71	6,66	6,33	6,32	6,59	6,63
Acidez (°D)	17,61	30,00	45,23	34,76	40,47	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,08	19,98	29,46	28,92	38,81	5,65	5,92	2,40	2,50
Gordura (%)	3,40	8,15	13,80	15,09	19,82	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,74	4,13	3,80	1,96	1,87	4,74	4,79	2,03	2,00
Pt (%)	3,03	6,46	-	-	15,23	0,16	0,30	0,20	0,33
Pv (%)	2,89	6,31	-	-	15,14	0,01	0,15	0,15	0,26
NNP[1] (%)	0,14	0,15	0,15	0,11	0,09	0,15	0,15	0,04	0,07
Pt/lactose	0,64	1,56	-	-	8,14	-	-	-	-
Pv/lactose	0,61	1,53	-	-	8,10	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,55	0,94	1,28	1,16	1,46	0,33	0,40	0,15	0,15
ESD (%)	8,68	11,83	15,66	13,83	18,99	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

TABELA 4.2.6. Resultados médios das determinações físico-químicas do leite utilizado na ultrafiltração ($LdFf_3$) e dos retentados e permeados (fc = 2; 3; 3ad e 4,5) obtidos no processamento Ff_3.

Amostras / Determinações	LdFf3	R_2Ff3	R_3Ff3	R_{3ad}Ff3	$R_{4,5}$Ff3	P_2Ff3	P_3Ff3	P_{3ad}Ff3	$P_{4,5}$Ff3
pH	6,55	6,55	6,80	6,70	6,70	6,40	6,90	6,65	6,60
Acidez (°D)	16,12	26,28	33,72	31,00	44,63	-	-	-	-
E.S.T. (%)	12,18	20,94	25,92	26,90	37,81	5,46	5,54	2,47	2,77
Gordura (%)	3,60	8,80	10,73	14,12	20,92	0,0	0,0	0,0	0,0
Lactose (%)	4,81	4,29	3,84	1,59	1,13	4,65	4,72	2,10	2,02
Pt (%)	2,98	6,53	9,70	9,72	14,15	0,24	0,29	0,17	0,46
Pv (%)	2,84	6,38	9,54	9,63	14,06	0,06	0,06	0,10	0,36
NNP[1] (%)	0,14	0,15	0,16	0,09	0,09	0,18	0,23	0,07	0,10
Pt/lactose	0,62	1,52	2,53	6,11	12,52	-	-	-	-
Pv/lactose	0,59	1,49	2,48	6,06	12,44	-	-	-	-
Cinzas (%)	0,62	1,03	1,27	1,11	1,37	0,57	0,49	0,19	0,24
ESD (%)	8,58	12,14	15,19	12,78	16,89	-	-	-	-

[1] (x 6,38)

Analisando os dados apresentados nas Tabelas 4.2.1 a 4.2.6 percebe-se que, da mesma forma que nos experimentos iniciais, os valores de pH dos retentados obtidos nos processamentos finais aumentaram progressivamente até o final da diafiltração e, a seguir, diminuiram ligeiramente ou permaneceram praticamente constantes até o final da ultrafiltração (retentado final). Isto ocorreu provavelmente devido ao aumento do poder tamponante dos retentados com o aumento do fator de concentração (MISTRY & KOSIKOWSKI, 1985b; SUTHERLAND & JAMESON, 1981). O pH dos permeados também aumentou, até atingir valor aproximadamente igual ao do leite, no final do processo (P_{final}), o que está de acordo com os dados apresentados na literatura especializada sobre as características dos permeados de ultrafiltração (EL-GAZZAR & MARTH, 1991). Além disso, a acidez dos retentados aumentou até o fator de concentração três (R_3), diminuiu durante a diafiltração até R_{3ad}, aumentando, a seguir, até o término da ultrafiltração (R_f). De acordo com as afirmações de BRULÉ *et al.* (1974) e CASIRAGHI *et al.* (1987), o aumento observado com a concentração deveu se, provavelmente, ao aumento do teor de proteínas e de sais minerais dos retentados, resultante da concentração por ultrafiltração. A diminuição da acidez durante a diafiltração decorreu da maior permeação de elementos solúveis (ácido láctico) que ocorreu com a diluição do retentado (alimentação). A gordura foi totalmente retida pela membrana, apresentando teores crescentes nos retentados com o aumento da concentração (Figura 4.2.6) e ausência de gordura em todos os permeados, o que está de acordo com os resultados obtidos por BASTIAN *et al.* (1991).

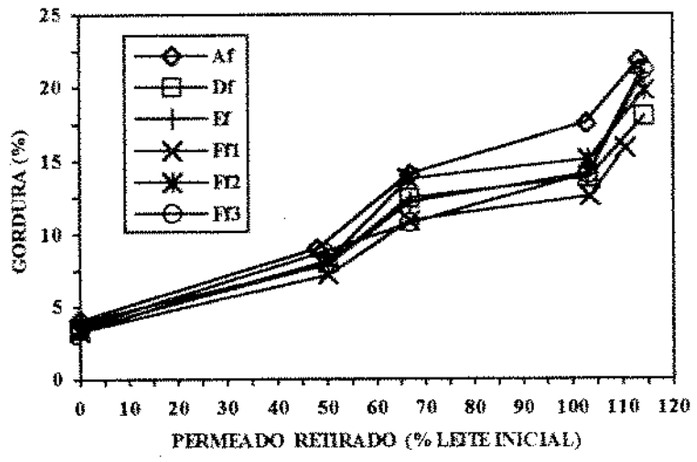


FIGURA 4.2.6. Teor de gordura (percentagem) no leite e nos retentados obtidos nos processamentos finais, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

A percentagem de lactose nos retentados diminuiu com a ultrafiltração, o que pode ser observado na Figura 4.2.7, sendo que, durante a diafiltração, a queda no teor de lactose foi mais acentuada do que nas outras etapas do processo, o que também foi constatado nos experimentos preliminares em que se realizou a diafiltração (Figura 4.1.7c) e nas informações da literatura especializada (BASTIAN *et al.*, 1991; COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1977b; SUTHERLAND & JAMESON, 1981).

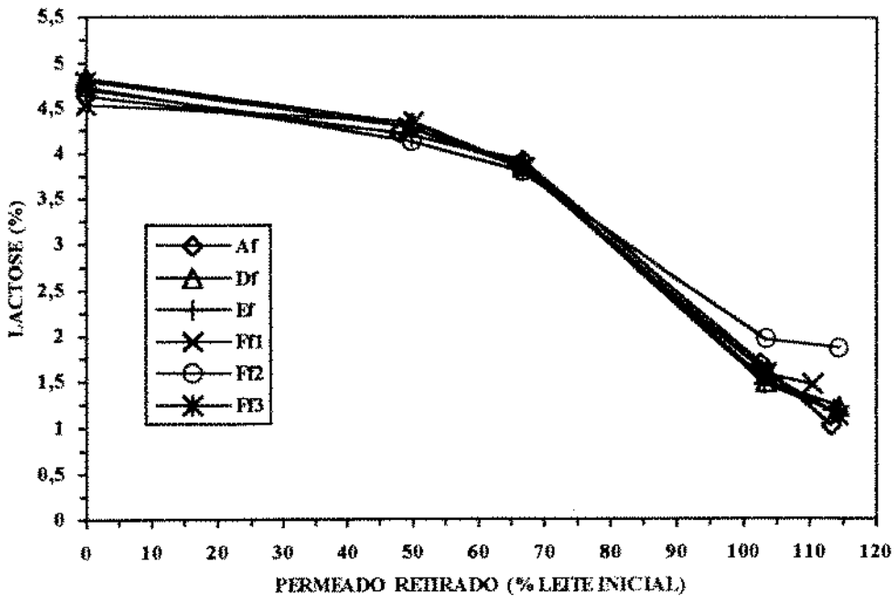


FIGURA 4.2.7. Teor de lactose (percentagem) no leite e nos retentados obtidos nos processamentos finais, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

O efeito da diafiltração na percentagem de recuperação da lactose (R_L %), nos retentados obtidos durante a ultrafiltração nos processamentos finais, também pode ser observado analisando-se os dados da Tabela 4.2.7 e da Figura 4.2.8, referentes à R_L (%) em pontos selecionados durante o decorrer dos processos. De modo geral, os resultados obtidos nesta etapa foram semelhantes àqueles da fase preliminar em que a diafiltração foi efetuada no fator de concentração três e com a mesma quantidade de água (1,1 x $P_{R3,0}$). A Figura 4.2.9 (a,b) foi elaborada para ilustrar graficamente o efeito da diafiltração no teor de lactose dos retentados, comparando-se a variação dos teores de lactose no extrato seco total (LEST) e desengordurado (LESD), nos processamentos finais (com diafiltração) e no processamento preliminar Gp (sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial). A delactosagem promovida pela diafiltração nos experimentos finais pode ser observada pelos teores de LEST e LESD do retentado final, que foram bem menores nos processamentos finais do que no Gp, o que também foi constatado por COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977b). Os referidos autores trabalharam com leite desnatado, tendo obtido 19,7% de LEST na ultrafiltração direta, 8,9% com diafiltração simples e 4,7% com diafiltração dupla.

TABELA 4.2.7. Percentagem de recuperação de lactose (R_L = kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) nas diversas etapas da ultrafiltração (R_2, R_3, R_{3ad} e R_{final}), nos processamentos finais.

Amostras Processamentos	R_2	R_3	R_{3ad}	R_f
Af	45,58	28,23	12,21	4,90
Df	44,73	26,58	10,33	5,65
Ef	44,58	27,60	10,47	5,69
Ff1	47,91	28,19	11,60	8,44
Ff2	43,56	26,72	13,78	8,78
Ff3	44,59	26,61	11,02	5,22

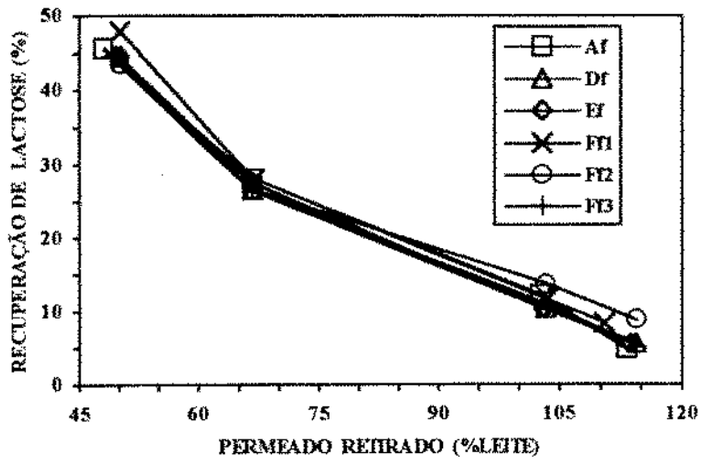


FIGURA 4.2.8. Percentagem de recuperação de lactose (R_L = kg lactose no retentado x 100/kg lactose no leite) em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial), nos processamentos finais de ultrafiltração.

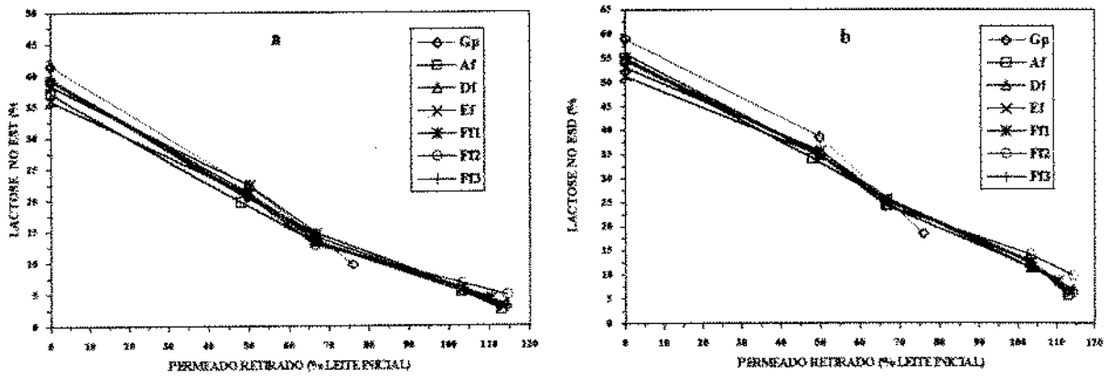


FIGURA 4.2.9. Variação das percentagens de lactose no EST e no ESD, do leite e dos retentados obtidos nos processamentos finais (com diafiltração) e no processamento Gp (sem diafiltração), em relação à quantidade de permeado retirado (percentagem do leite inicial).

A Figura 4.2.10 ilustra graficamente a variação das percentagens de proteína bruta (Pt) e verdadeira (Pv), extrato seco total (EST) e desengordurado (ESD) e proteína bruta e verdadeira no extrato seco total (Pt/EST; Pv/EST) e desengordurado (Pt/ESD; Pv/ESD) do leite e dos retentados dos processamentos finais (com diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial). Analisando-se os referidos gráficos pode-se observar que o teor de proteína bruta (Pt) dos retentados aumentou com a concentração durante a ultrafiltração . Nos processamentos Df e Ef observou-se uma ligeira diminuição no teor de Pt no retentado obtido após a diafiltração, devido presumivelmente a imprecisões no controle do fator de concentração por pesagem, conforme descrito nos ítens 4.1.1.3 e 4.2.1.3 dos experimentos preliminares e finais, respectivamente. O teor de nitrogênio não protéico (NNP^1 = NNP x 6,38) aumentou até o fc = 3, diminuiu com a diafiltração até R_{3ad}, permanecendo praticamente constante a partir deste ponto até o final do processo (R_f), o que também foi observado por PERI *et al.* (1973). A variação da proteína verdadeira (Pv = Pt-NNP^1) foi similar àquela apresentada pela proteína bruta, resultando

na sobreposição das duas curvas em todos os processamentos finais, como se verificou na Figura 4.2.10. A correlação existente entre as percentagens de Pt (Pv) e EST dos retentados pode ser vista nesta mesma Figura, observando-se que as curvas obtidas para as concentrações de Pt e Pv e para a relação destas variáveis com o EST foram praticamente paralelas à curva de concentração de sólidos totais, o que está de acordo com as informações encontradas na literatura (CHIANG & CHERYAN, 1986; COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1977b; ERNSTROM *et al.*, 1980; MELLO, 1989; PERI *et al.*, 1973; RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1991). Esta correlação ficou ainda mais evidente quando os teores de Pt e Pv foram expressos em percentagem do ESD [Pt (Pv)/ESD], cujos valores foram semelhantes aos citados na literatura para ultrafiltração de leite desnatado (CHIANG & CHERYAN, 1986; COVACEVICH & KOSIKOWSKI, 1977b; PERI *et al.* ,1973; RAJAGOPALAN & CHERYAN, 1991).

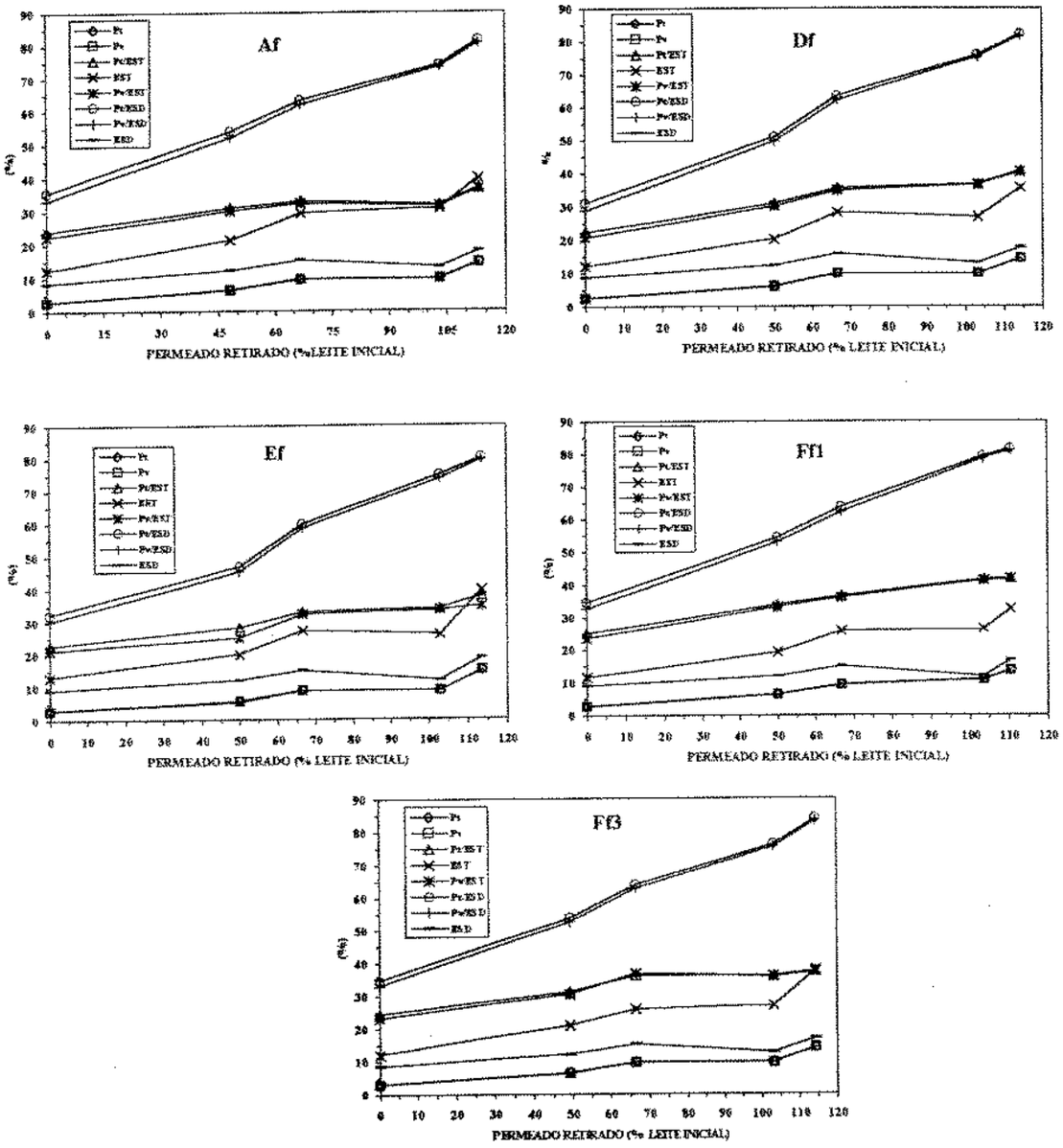


FIGURA 4.2.10 Teores (em percentagem) de proteína bruta (Pt) e verdadeira (Pv), extrato seco total (EST) e desengordurado (ESD), bem como de Pt/EST; Pv/EST; Pt/ESD e Pv/ESD do leite e dos retentados dos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_1, Ff_3; com diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

O valor médio de Pt/ESD (81,81%) dos retentados finais obtidos nos processamentos Af, Df, Ef, Ff_1 e Ff_3 (todos com diafiltração) foi similar àqueles citados por PERI *et al.* (1973) na ultrafiltração de leite desnatado com diafiltração (80%) e por COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977b) também com leite desnatado e diafiltração simples (83,5%) e dupla (88,0%). Por outro lado, COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977b) obtiveram retentados com menor teor de proteína bruta (72-74% de Pt/EST) na ultrafiltração direta (sem diafiltração) de leite desnatado. Resultados semelhantes foram obtidos para o R_f (Figura 4.2.11), no processamento preliminar Gp em que não foi realizada a diafiltração (Pt/ESD = 71,71%), evidenciando a sua influência na concentração seletiva de proteína, durante o processo de ultrafiltração.

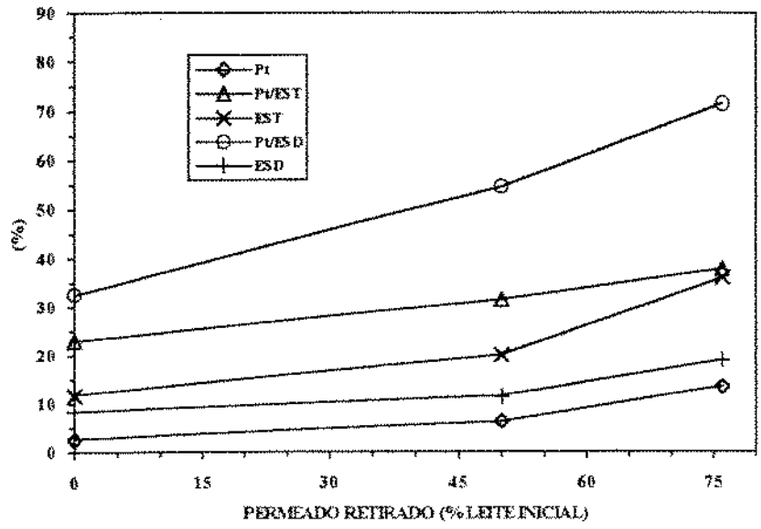


FIGURA 4.2.11. Teores (em percentagem) de proteína bruta (Pt), extrato seco total (EST) e desengordurado (ESD) bem como de Pt/EST e Pt/ESD do leite e dos retentados do processamento preliminar Gp (sem diafiltração), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

Complementando esta avaliação, verificou-se que, da mesma forma que nos processamentos preliminares, houve aumento nos índices de Pt/lactose e Pv/lactose dos retentados no decorrer da ultrafiltração (Tabelas 4.2.1 a 4.2.6.). Este aumento foi mais pronunciado durante a diafiltração, evidenciando que nesta etapa ocorreu a purificação da proteína, principalmente em função da remoção da lactose do retentado. Os índices de Pt/lactose variaram nas faixas de 0,57-0,66 (leite), 1,35-1,58 (R_2) e 2,32-2,61 (R_3), aumentando, a seguir, para 5,80-7,01 (R_{3ad}) e 8,14-14,43 (R_f). A variação correspondente da taxa Pv/lactose foi de 0,53-0,62 (leite); 1,30-1,53 (R_2); 2,27-2,55 (R_3); 5,74-6,95 (R_{3ad}) e 8,10-14,28 (R_f). Estes dados foram comparáveis àqueles obtidos por THOMPSON & deMANN (1975) e por PERI *et al.* (1973), durante a ultrafiltração e diafiltração de leite desnatado para a produção de concentrados protéicos.

A Figura 4.2.12 ilustra graficamente a variação do teor de cinzas do leite e dos retentados obtidos na ultrafiltração dos processamentos finais (com diafiltração). O teor de cinzas aumentou até o fc = 3, diminuiu durante a diafiltração e aumentou novamente até o final do processo de

ultrafiltração. De acordo com YAN *et al.* (1979), a retenção dos componentes iônicos do leite durante o processo de ultrafiltração direta, é afetada tanto pelas características da membrana como pela resistência à permeação, exercida por depósitos de proteína e de gordura na sua superfície. No entanto, durante a diafiltração, a diluição do retentado promove um aumento da permeação dos elementos solúveis pela membrana, resultando na diminuição do teor de cinzas do retentado nesta etapa (PERI *et al.*,1973). Além disso, segundo COVACEVICH & KOSIKOWSKI (1977b), a ultrafiltração de leite acidificado, com ou sem diafiltração, provoca uma diminuição no teor de cinzas do retentado, o que foi observado no processamento Gp (com acidificação do leite e sem diafiltração) da etapa preliminar, e discutido em detalhes no item 4.1.1.2.1. (Figura 4.1.11a).

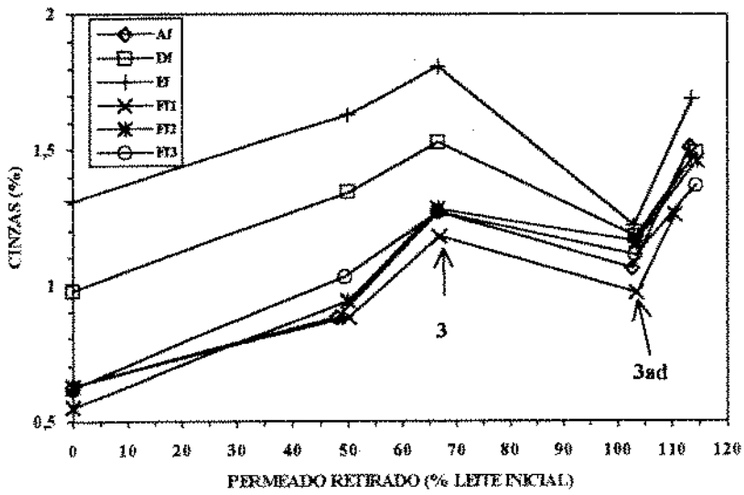


FIGURA 4.2.12. Teor de cinzas (em percentagem) do leite e dos retentados obtidos nos processamentos finais, em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

Da mesma forma como ocorreram na etapa preliminar, as variações no teor de ESD dos retentados da etapa final (Figura 4.2.10) deveram-se às variações nos teores de lactose (Figura 4.2.7), proteína bruta (Figura 4.2.10), cinzas (Figura 4.2.12) e ácido láctico (Tabelas 4.2.1 a 4.2.6). Durante a diafiltração, a diminuição no ESD se deveu principalmente à remoção de lactose e, em menor escala, à retirada de outros componentes solúveis (ácido láctico e cinzas). O aumento do ESD dos retentados na etapa final da ultrafiltração se deveu à elevação dos teores de Pt, cinzas e ácido láctico nos retentados finais. Deve-se ressaltar que o teor de lactose diminuiu nesta etapa.

Na Figura 4.2.13 são apresentados os teores de EST, lactose, cinzas, Pt e Pv dos permeados nos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_1, Ff_2 e Ff_3), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

De modo geral, o EST aumentou de fc = 2 a 3 devido principalmente ao aumento do teor de lactose e de cinzas e a um ligeiro aumento no teor de Pt. Durante a diafiltração o EST diminuiu devido à diluição do permeado. A seguir, de P_{3ad} até o P_f, o teor de EST aumentou principalmente em função dos aumentos observados nas percentagens de cinzas, lactose e Pt do permeado final (P_f). O teor de lactose dos permeados aumentou até fc = 3, diminuindo com a

diafiltração (R_{3ad}) devido à diluição do permeado durante esta etapa do processo. A seguir, aumentou ligeiramente no permeado final (P_f) dos processamentos Af e Df e diminuiu ligeiramente nos demais (Ef, Ff_1, Ff_2 e Ff_3). O teor de cinzas dos permeados aumentou até o fc = 3 nos processamentos Af, Ef, Ff_1 e Ff_2 e diminuiu nos outros (Df e Ff_3). A seguir, diminuiu com a diluição durante a diafiltração (P_{3ad}) e aumentou ligeiramente até atingir o ponto final da ultrafiltração (P_f) em todos os processamentos, exceto no Ef em que o teor de cinzas de Pf dobrou em relação ao P_{3ad} e no Ff_2, em que foram iguais.

A variação de Pt e Pv dos permeados foi semelhante àquela observada na etapa preliminar e discutida em detalhes no item 4.1.1.2.1. (Figuras 4.1.8c e 4.1.8d).

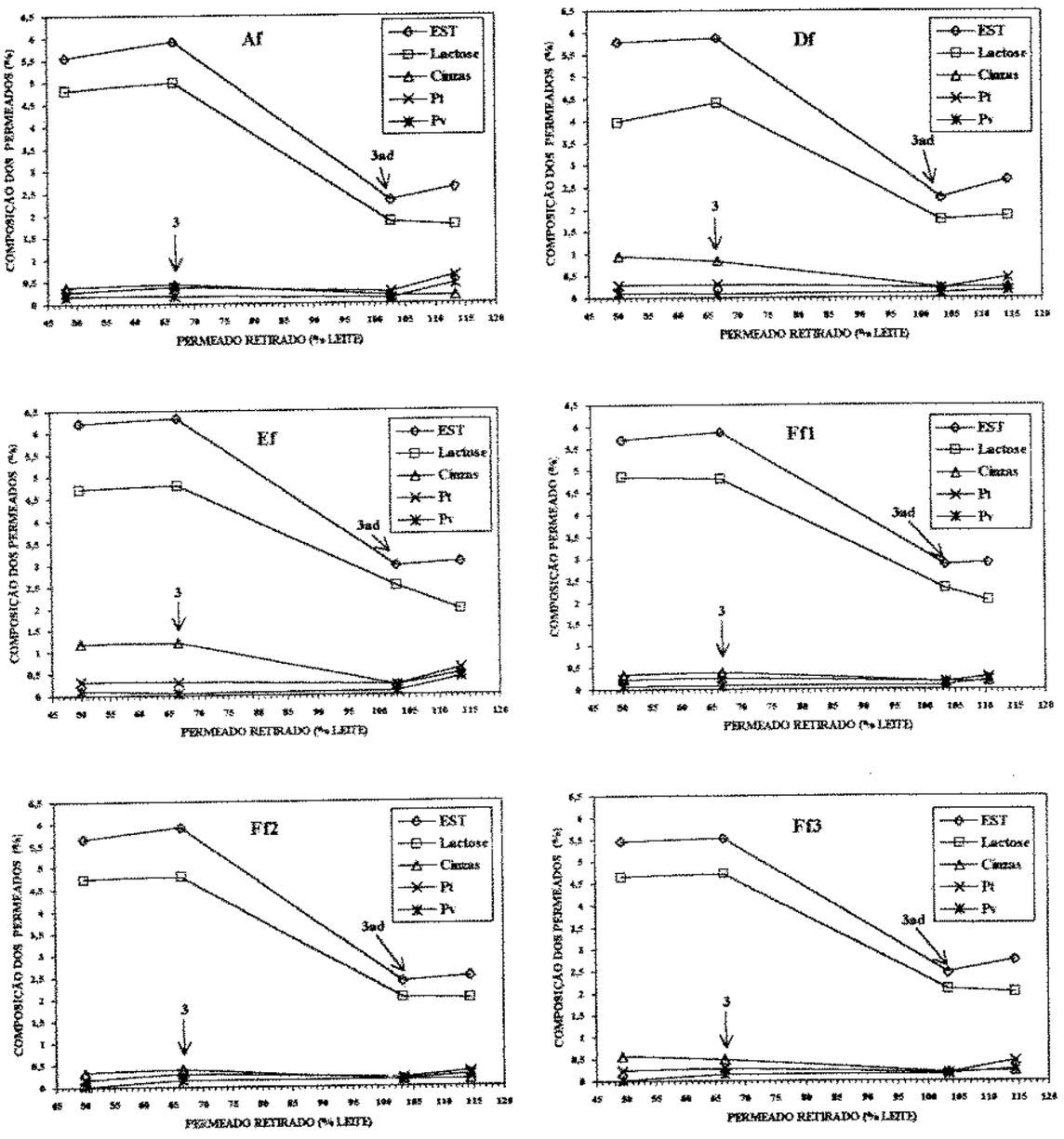


FIGURA 4.2.13. Composição dos permeados retirados durante a ultrafiltração dos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff1, Ff2, Ff3), em relação ao permeado retirado (percentagem do leite inicial).

As Tabelas 4.2.8 a 4.2.13 mostram os fatores de concentração (fci) e os coeficientes de retenção (cri) dos diversos componentes do leite, durante a ultrafiltração nos processamentos finais.

TABELA 4.2.8. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Af.

Amostras Componente(i)	fci				cri			
	R_2 Af	R_3 Af	R_{3ad} Af	$R_{4,5}$ Af	R_2 Af	R_3 Af	R_{3ad} Af	$R_{4,5}$ Af
Gordura	2,23	3,49	4,34	5,37	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	2,23	3,26	3,29	4,91	0,96	0,96	0,97	0,96
Pv	2,30	3,41	3,47	5,18	0,97	0,98	0,99	0,97
Cinzas	1,40	2,01	1,68	2,40	0,58	0,66	0,84	0,89
EST	1,72	2,37	2,47	3,19	0,74	0,80	0,92	0,93
Lactose	0,91	0,85	0,37	0,22	-	-	-	-

TABELA 4.2.9. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Df.

Amostras Componente(i)	fci				cri			
	R_2 Df	R_3 Df	R_{3ad} Df	$R_{4,5}$ Df	R_2 Df	R_3 Df	R_{3ad} Df	$R_{4,5}$ Df
Gordura	2,30	3,61	4,03	5,23	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	2,30	3,66	3,61	5,28	0,96	0,97	0,98	0,97
Pv	2,41	3,85	3,85	5,63	0,98	0,99	0,99	0,99
Cinzas	1,37	1,56	1,20	1,52	0,29	0,54	0,81	0,83
EST	1,66	2,31	2,20	2,91	0,72	0,79	0,91	0,92
Lactose	0,89	0,80	0,31	0,25	-	-	-	-

TABELA 4.2.10. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ef.

Amostras Componente(i)	fci				cri			
	R_2 Ef	R_3 Ef	R_{3ad} Ef	$R_{4,5}$ Ef	R_2 Ef	R_3 Ef	R_{3ad} Ef	$R_{4,5}$ Ef
Gordura	2,00	3,09	3,57	5,31	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	1,90	3,04	3,00	5,08	0,94	0,96	0,97	0,96
Pv	1,97	3,18	3,15	5,38	0,98	0,99	0,99	0,97
Cinzas	1,24	1,38	0,93	1,29	0,28	0,34	0,82	0,72
EST	1,52	2,08	1,98	3,03	0,69	0,77	0,88	0,92
Lactose	0,89	0,83	0,31	0,25	-	-	-	-

TABELA 4.2.11. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ff_1.

Amostras Componente(i)	fci				cri			
	R_2 Ff_1	R_3 Ff_1	R_{3ad} Ff_1	$R_{3.83}$ Ff_1	R_2 Ff_1	R_3 Ff_1	R_{3ad} Ff_1	$R_{3.83}$ Ff_1
Gordura	2,18	3,32	3,80	4,82	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	2,21	3,18	3,69	4,64	0,97	0,97	0,98	0,98
Pv	2,31	3,34	3,91	4,89	0,99	0,99	0,99	0,98
Cinzas	1,40	1,87	1,54	2,00	0,62	0,67	0,82	0,85
EST	1,64	2,19	2,24	2,77	0,71	0,77	0,89	0,91
Lactose	0,96	0,84	0,35	0,32	-	-	-	-

TABELA 4.2.12. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ff_2.

Amostras Componente(i)	fci				cri			
	R_2 Ff_2	R_3 Ff_2	R_{3ad} Ff_2	$R_{4.5}$ Ff_2	R_2 Ff_2	R_3 Ff_2	R_{3ad} Ff_2	$R_{4.5}$ Ff_2
Gordura	2,40	4,06	4,44	5,83	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	2,13	-	-	5,02	0,97	-	-	0,98
Pv	2,18	-	-	5,24	1,00	-	-	0,98
Cinzas	1,71	2,33	2,11	2,65	0,65	0,69	0,87	0,90
EST	1,65	2,44	2,39	3,21	0,72	0,80	0,92	0,93
Lactose	0,87	0,80	0,41	0,39	-	-	-	-

TABELA 4.2.13. Fatores de concentração (fci) e coeficientes de retenção (cri) dos componentes obtidos nas diversas etapas da concentração por ultrafiltração de leite integral, no processamento Ff_3.

Amostras Componente(i)	fci				cri			
	R_2 Ff_3	R_3 Ff_3	R_{3ad} Ff_3	$R_{4.5}$ Ff_3	R_2 Ff_3	R_3 Ff_3	R_{3ad} Ff_3	$R_{4.5}$ Ff_3
Gordura	2,44	2,98	3,92	5,81	1,00	1,00	1,00	1,00
Pt	2,19	3,25	3,26	4,75	0,96	0,97	0,98	0,97
Pv	2,25	3,36	3,39	4,95	0,99	0,99	0,99	0,97
Cinzas	1,66	2,05	1,79	2,21	0,45	0,61	0,83	0,82
EST	1,72	2,13	2,21	3,10	0,74	0,79	0,91	0,93
Lactose	0,89	0,80	0,33	0,23	-	-	-	-

De modo geral, os fatores de concentração de gordura e da proteína bruta e verdadeira aumentaram proporcionalmente com a ultrafiltração, uma vez que este processo promove a retenção e concentração destas macromoléculas (KOSIKOWSKI, 1986; PREMARATNE & COUSIN, 1991a). O coeficiente de retenção de gordura foi constante e igual a 1,0 em todas as etapas da ultrafiltração, confirmando o fato da gordura não atravessar a membrana de ultrafiltração, como foi observado na etapa preliminar e por diversos autores (BASTIAN *et al.*,

1991; GLOVER, 1985; GREEN *et al.*, 1986; PREMARATNE & COUSIN, 1991a, dentre outros). O coeficiente de retenção de proteína bruta do retentado final variou de 0,96 a 0,98, ao passo que os valores obtidos para a proteína verdadeira foram um pouco maiores (0,97 - 0,98). Além disso, a retenção da proteína verdadeira também foi maior nas diversas etapas da ultrafiltração, correspondentes aos retentados de fatores de concentração 2, 3 e 3ad. Estes resultados foram similares aos obtidos em outros estudos (GREEN *et al.*, 1984; MAHAUT *et al.*, 1986; PREMARATNE & COUSIN, 1991a, dentre outros) porque a membrana permitiu a passagem de nitrogênio não-protéico e, eventualmente, de pequena quantidade de proteína solúvel (BARBANO *et al.*, 1988; BASTIAN *et al.*, 1991; DONNELLY & DELANEY, 1974; POMPEI *et al.*, 1973; TONG *et al.*, 1988). O aumento do fator de concentração do EST dos retentados foi proporcional ao aumento da concentração ponderal, porém, em menor grau, indicando a perda, durante o processo e especialmente na diafiltração, de componentes de baixo peso molecular, como é o caso da lactose (BASTIAN *et al.*, 1991; GLOVER, 1971). Os fatores de concentração do EST dos retentados finais se situaram entre 2,91 e 3,21, com exceção do processamento Ff_1 em que a ultrafiltração foi interrompida antes do esperado (2,77). PREMARATNE & COUSIN (1991a) encontraram os seguintes fatores de concentração do EST durante a ultrafiltração (sem diafiltração) de leite desnatado: 1,38 (R_2), 1,94 (R_4) e 2,6 (R_5). Estes valores foram menores do que os obtidos neste trabalho em que se utilizou leite integral. Os coeficientes de retenção do EST dos retentados finais variaram de 0,91 a 0,93. Os fatores de concentração de lactose diminuíram com o aumento da concentração dos retentados, especialmente durante a diafiltração (R_3 até R_{3ad}). Isto porque este elemento permeia a membrana de ultrafiltração, conforme foi discutido em detalhes para os experimentos finais neste mesmo item e no item 4.1.1.4. dos experimentos preliminares. Os fatores de concentração de cinzas dos retentados aumentaram de R_2 a R_3 e de R_{3ad} até final, confirmando as informações de YAN *et al.* (1979), já discutidas anteriormente em relação à composição centesimal dos retentados. Durante a diafiltração, o fator de concentração de cinzas diminuiu devido ao aumento na retirada de elementos solúveis que ocorre nesta etapa (R_{3ad}). Por outro lado, verificou-se um aumento dos coeficientes de retenção de cinzas ($cri = 1 - Cp/Cr$) nesta mesma etapa (R_3 a R_{3ad}), em função do decréscimo maior ocorrido na concentração de cinzas do permeado (Cpci) em relação à do retentado (Crci), o que também foi reportado por BASTIAN *et al.* (1991)

4.2.1.3. Controle do fator de concentração

Na Tabela 4.2.14 são mostrados os fatores de concentração ponderal e a razão de proporção entre este fator e os fatores de concentração de proteína (fcp) e de gordura (fcg) dos retentados obtidos nos experimentos finais. Da mesma forma que nos experimentos preliminares, observou-se, pelos dados desta tabela, que as variações foram maiores entre os diferentes processos do que dentro de um mesmo processo. As prováveis causas desta falta de precisão, além de algumas sugestões encontradas na literatura para efetuar o controle instrumental do fator de concentração, foram discutidas no item 4.1.1.3 e também se aplicam aos experimentos finais.

Por outro lado, trabalhando com lotes relativamente pequenos de leite desnatado pasteurizado (35kg), St.-GELAIS *et al.* (1992) efetuaram pesagens das amostras retiradas durante a ultrafiltração para controlar a redução de peso do retentado.

TABELA 4.2.14. Fator de concentração por peso de permeado retirado (fator de concentração ponderal) e razão de proporção entre o fator ponderal e os fatores de concentração calculados para proteína e gordura, na ultrafiltração de leite integral nos processamentos finais.

Amostra	FPeR	FPeR/fcp	FPeR/fcg
R_{2Af}	2	0,90	0,90
R_{3Af}	3	0,92	0,86
R_{3adAf}	3	0,91	0,69
$R_{4,5Af}$	4,5	0,92	0,84
R_{2Df}	2	0,87	0,87
R_{3Df}	3	0,82	0,83
R_{3adDf}	3	0,83	0,74
$R_{4,5Df}$	4,5	0,85	0,86
R_{2Ef}	2	1,05	1,00
R_{3Ef}	3	0,99	0,97
R_{3adEf}	3	1,00	0,84
$R_{4,5Ef}$	4,5	0,89	0,85
R_{2Ff1}	2	0,90	0,92
R_{3Ff1}	3	094	0,90
R_{3adFf1}	3	0,81	0,79
$R_{3,83Ff1}$	3,83	0,82	0,79
R_{2Ff2}	2	0,94	0,83
R_{3Ff2}	3	-	0,74
R_{3adFf2}	3	-	0,68
$R_{4,5Ff2}$	4,5	0,90	0,77
R_{2Ff3}	2	0,91	0,82
R_{3Ff3}	3	0,92	1,01
R_{3adFf3}	3	0,92	0,76
$R_{4,5Ff3}$	4,5	0,95	0,77

FPeR = fator de concentração obtido por peso de permeado retirado
fcp = fator de concentração protéica
fcg = fator de concentração de gordura
FPeR/fcp e FPeR/fcg = Razão de proporção entre (FPeR e fcp) e (FPeR e fcg)

4.2.2. Fabricação de queijos Minas Frescal pelos métodos MMV e tradicional

Os resultados médios das determinações físico-químicas dos leites (La) e dos soros no ponto (Sp) da fabricação de queijo Minas Frescal tradicional nos processamentos finais são mostrados na Tabela 4.2.15. Os valores médios de pH e acidez dos fermentos lácticos usados nestes processos foram, respectivamente, 4,42 e 78,10°D.

De modo geral, a composição dos leites utilizados na fabricação dos queijos tradicionais se situou dentro dos valores normais para a matéria-prima em questão. Os soros no ponto apresentaram valores médios de 6,33 (pH), 6,35% (EST), 0,47% (gordura), 0,77% (Pt) e 0,54% (Pv). A acidez variou na faixa de 11,40 a 13,33°D e as cinzas de 0,34 a 0,60%. Estes valores foram próximos aos encontrados para o mesmo tipo de soro por LOURENÇO NETO & SOBRAL (1986) na fabricação de queijo Minas Frescal com fermento láctico mesofílico (pH:

6,55; acidez: 12,2°D; Pt: 0,86%; gordura: 0,37% e EST: 6,78%). Com fermento termofílico, estes valores foram 6,56 (pH); 12°D (acidez); 0,87% (Pt); 0,40% (gordura) e 6,76% (EST). O soro no ponto obtido por WOLFSCHOON-POMBO *et al.* (1978) na fabricação de queijo Minas Frescal com fermento apresentou valores médios de 6,42 e 7,10% para o pH e o EST, respectivamente.

TABELA 4.2.15. Resultados médios das determinações físico-químicas dos leites (La) e dos soros no ponto (Sp) da fabricação tradicional de queijo Minas Frescal, nos processamentos finais.

Amostras	Af		Df		Ef		Ff_1		Ff_2		Ff_3	
Determinações	La	Sp	La	Sp	La	Sp	La	Sp	La	Sp	La	Sp
pH	6,70	6,35	6,65	6,30	6,65	6,40	6,65	6,30	6,60	6,25	6,65	6,40
Acidez (°D)	14,93	11,40	15,52	-	16,36	12,40	15,61	12,31	16,19	13,33	14,88	12,64
E.S.T. (%)	12,48	6,93	11,83	6,45	12,36	6,36	11,76	6,83	11,93	6,27	12,12	7,06
Gordura (%)	4,05	0,60	3,40	0,40	3,90	0,40	3,30	0,50	3,40	0,40	3,45	0,50
Lactose (%)	4,64	4,81	4,87	4,63	5,03	4,72	4,69	5,02	4,78	4,51	4,87	5,28
Pt (%)	3,00	0,79	2,92	0,83	2,87	0,75	3,00	0,81	3,03	0,74	3,03	0,75
Pv (%)	2,81	0,62	2,74	0,54	2,69	0,47	2,85	0,62	2,89	0,52	2,90	0,49
NNP[1] (%)	0,19	0,17	0,18	0,29	0,18	0,28	0,15	0,19	0,14	0,22	0,13	0,26
Cinzas (%)	0,63	0,60	0,57	0,44	-	0,34	0,60	0,37	0,54	0,36	0,61	0,39

[1] (x 6,38)

Nas Tabelas 4.2.16 a 4.2.21 são encontrados os resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos de ultrafiltração e tradicional obtidos nos processamentos finais, com 1, 7 e 14 dias (Af, Df, Ef, Ff_3) e 1 e 7 dias (Ff_1; Ff_2) de fabricação.

TABELA 4.2.16. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento Af e estocados sob refrigeração (5°C±2°C).

Amostras	$Q_{UF}Af$			$Q_{tr}Af$		
Determinações	1d	7d	14d	1d	7d	14d
pH	6,45	5,55	5,25	5,10	4,80	4,70
Acidez (% AL)	0,69	0,74	1,27	0,65	1,42	1,40
EST (%)	40,69	-	-	41,95	-	-
Gordura (%)	21,51	-	-	23,74	-	-
NaCl (%)	1,40	-	-	1,24	-	-
Lactose (%)	0,90	0,42	-	1,64	1,28	1,08
Pt (%)	14,28	14,77	14,72	13,42	13,39	14,25
Ns[1] (%)	2,97	3,57	3,62	1,65	2,08	2,25
Ncas[1] (%)	11,31	11,20	11,10	11,77	11,31	12,00
NNP[1] (%)	0,68	0,95	1,06	0,94	1,17	1,19
IEP (%)	20,80	22,27	24,59	12,29	15,53	15,79
IPP (%)	4,76	6,43	7,20	7,00	8,74	8,35
Cinzas (%)	2,74	-	-	2,48	-	-
Cálcio (ppm)	5194,30	-	-	5118,10	-	-
Ca/EST (%)	1,28	-	-	1,22	-	-
GES (%)	52,68	-	-	56,59	-	-

[1] (x 6,38) $Ncas^1 = Pt - Ns^1$

Analisando os dados apresentados nas Tabelas 4.2.16 a 4.2.21 verificou-se que, de modo geral, os queijos-padrão (Q_{tr}) obtidos nos processamentos finais apresentaram composição química média próxima à dos queijos experimentais Qe_3 e Qe_4 (Tabela 2.3.1.) e dentro dos padrões citados na literatura (FURTADO & LOURENÇO NETO, 1994). No entanto, quando comparados ao produto comercial (Tabela 2.3.1.; Qc_2), os referidos queijos se apresentaram mais úmidos e com teores menores de gordura e proteína. Esta variação pode ser atribuída ao emprego de diferentes métodos de fabricação, a nível industrial, dando origem a produtos bem distintos. Dentre as práticas mais comuns destacam-se a adição de ácido láctico, variações na temperatura de coagulação ou até mesmo o uso de prensagem (FURTADO & LOURENÇO NETO, 1994).

TABELA 4.2.17. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento Df e estocados sob refrigeração (5°C±2°C).

Amostras / Deteminações	Q_1Df			$Q_{tr}Df$		
	1d	7d	14d	1d	7d	14d
pH	5,70	5,10	4,90	4,95	4,65	4,60
Acidez (% AL)	0,48	0,86	1,31	0,92	1,02	1,27
EST (%)	36,75	-	-	40,62	-	-
Gordura (%)	17,98	-	-	20,95	-	-
NaCl (%)	1,59	-	-	1,03	-	-
Lactose (%)	0,58	0,15	-	2,03	1,41	1,00
Pt (%)	14,45	13,43	13,87	14,25	14,37	14,88
Ns^1 (%)	2,67	3,35	3,51	1,35	1,95	2,87
$Ncas^1$ (%)	11,78	10,08	10,36	12,90	12,42	12,01
NNP^1 (%)	0,62	1,01	1,16	0,55	0,96	1,28
IEP (%)	18,48	24,94	25,31	9,47	13,57	19,29
IPP (%)	4,29	7,52	8,36	3,86	6,68	8,60
Cinzas (%)	2,89	-	-	2,84	-	-
Cálcio (ppm)	4443,64	-	-	4631,12	-	-
Ca/EST (%)	1,21	-	-	1,14	-	-
GES (%)	48,92	-	-	51,57	-	-

^{1} (x 6,38) $Ncas^1 = Pt - Ns^1$

TABELA 4.2.18. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento Ef e estocados sob refrigeração (5°C±2°C).

Amostras / Determinações	Q_1 Ef			Q_{tr} Ef		
	1d	7d	14d	1d	7d	14d
pH	5,60	5,30	5,25	4,90	4,85	4,80
Acidez (% AL)	0,48	1,24	1,31	0,86	0,96	1,23
EST (%)	40,75	-	-	38,47	-	-
Gordura (%)	21,25	-	-	19,15	-	-
NaCl (%)	1,74	-	-	1,66	-	-
Lactose (%)	0,54	0,14	-	1,82	1,53	1,35
Pt (%)	15,38	15,59	14,72	12,89	13,18	12,44
Ns^1 (%)	2,53	3,55	3,53	1,17	1,34	1,86
$Ncas^1$(%)	12,85	12,04	11,19	11,72	11,84	10,58
NNP^1 (%)	0,68	1,22	1,35	0,66	0,92	1,12
IEP (%)	16,48	22,78	23,99	9,08	10,17	14,95
IPP (%)	4,42	7,82	9,17	5,12	6,98	9,00
Cinzas (%)	2,90	-	-	2,70	-	-
Cálcio (ppm)	4626,96	-	-	5130,31	-	-
Ca/EST (%)	1,13	-	-	1,33	-	-
GES (%)	52,15	-	-	49,78	-	-

^{1} (x 6,38) $Ncas^1 = Pt - Ns^1$

Com relação ao produto obtido pelo método MMV (Q_I), observou-se que os queijos Df, Ef e Ff_1 com um dia de fabricação apresentaram valores de pH e acidez bem próximos (5,7; 5,6 e 5,67 e 0,48; 0,48 e 0,42%, respectivamente). Nos demais processos, os valores de pH também foram próximos (Af: 6,45; Ff_2: 6,15; Ff_3: 6,35), porém a acidez do Q_{IAf1d} foi mais elevada (0,69%) do que a dos queijos Q_{IFf_21d} (0,40%) e Q_{2Ff_31d} (0,45%). O fato do Q_{IAf1d} ter apresentado acidez mais elevada e pH mais alto pode ter ocorrido em virtude do maior teor de cálcio nele presente, acarretando um aumento do poder tamponante (BRULÉ *et al.*, 1974). Por outro lado, nos processamentos Ff_2 e Ff_3, os queijos de ultrafiltração foram produzidos com menor quantidade de fermento láctico (0,5%) e tempo de coagulação à temperatura ambiente também menor (1,5h), o que provavelmente levou à menor acidificação do produto com um dia de fabricação.

TABELA 4.2.19. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1 e 7 dias de fabricação, obtidos no processamento Ff_1 e estocados sob refrigeração (5°C ±2°C).

Amostras / Determinações	QI Ff_1		Qtr Ff_1	
	1d	7d	1d	7d
pH	5,67	5,60	5,15	5,10
Acidez (% AL)	0,42	0,55	1,09	1,40
EST (%)	33,86	-	44,30	-
Gordura (%)	15,68	-	22,46	-
NaCl (%)	1,34	-	1,20	-
Lactose (%)	0,88	0,81	1,59	1,52
Pt (%)	13,97	13,75	16,39	17,25
Ns[1] (%)	2,34	2,87	1,39	1,99
Ncas[1] (%)	11,63	10,88	15,00	15,26
NNP[1] (%)	0,45	0,68	0,62	0,72
IEP (%)	16,75	20,87	8,48	11,54
IPP (%)	3,22	4,94	3,78	4,17
Cinzas (%)	2,08	-	2,51	-
Cálcio (ppm)	4283,37	-	5488,77	-
Ca/EST (%)	1,26	-	1,24	-
GES (%)	46,31	-	50,70	-

[1] (x 6,38) $Ncas^1 = Pt - Ns^1$

Os queijos obtidos nos processamentos Af e Ef apresentaram teores de EST bem próximos (40,69 e 40,75%, respectivamente), o mesmo tendo ocorrido para o Q_{IFf_21d} (39,21%) e Q_{IFf_31d} (38,86%). Tais valores se situaram um pouco acima (Af e Ef) ou dentro (Ff_2 e Ff_3) da faixa de EST considerada ideal (37,4-39,2%) para o queijo Minas Frescal obtido por ultrafiltração, por VIEIRA *et al.* (1983, 1984). Por outro lado, o queijo MMV do processamento Df apresentou EST abaixo desta faixa de valores (36,75%), porém ligeiramente acima do EST do queijo comercial Qc1 (35,37%; Tabela 2.3.1). O teor de EST do Q_{IFf_11d} foi muito baixo para o produto em questão (33,86%) e o queijo não apresentou as características esperadas de textura e consistência, devido aos problemas ocorridos na ultrafiltração descritos anteriormente (item

4.2.1.1) Apesar disso, o referido queijo foi avaliado até 7 dias de estocagem a 5°C±2°C, para efeito de comparação com os outros queijos.

TABELA 4.2.20. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1 e 7 dias de fabricação, obtidos no processamento Ff_2 e estocados sob refrigeração (5°C ±2°C).

Amostras	Ql Ff_2		Qtr Ff_2	
Determinações	1d	7d	1d	7d
pH	6,15	6,10	5,12	5,07
Acidez (% AL)	0,40	0,59	1,54	1,63
EST (%)	39,21	-	41,25	-
Gordura (%)	19,83	-	20,89	-
NaCl (%)	1,55	-	-	-
Lactose (%)	0,94	0,76	1,97	1,80
Pt (%)	15,06	15,29	14,90	14,56
Ns^1 (%)	2,00	2,41	1,51	1,74
$Ncas^1$ (%)	13,06	12,88	13,39	12,82
NNP^1 (%)	0,45	0,54	0,54	0,70
IEP (%)	13,28	15,76	10,13	11,95
IPP (%)	3,02	3,50	3,62	4,81
Cinzas (%)	2,79	-	1,92	-
Cálcio (ppm)	4593,98	-	4967,09	-
Ca/EST (%)	1,17	-	1,20	-
GES (%)	50,57	-	50,64	-

^{1} (x 6,38) $Ncas^1 = Pt - Ns^1$

TABELA 4.2.21. Resultados médios das determinações físico-químicas dos queijos com 1, 7 e 14 dias de fabricação, obtidos no processamento Ff_3 e estocados sob refrigeração (5°C±2°C).

Amostras	Ql Ff_3			Qtr Ff_3		
Determinações	1d	7d	14d	1d	7d	14d
pH	6,35	5,60	5,30	4,90	4,85	4,80
Acidez (% AL)	0,45	0,52	0,94	1,11	1,32	1,42
EST (%)	38,86	-	-	39,25	-	-
Gordura (%)	20,50	-	-	20,66	-	-
NaCl (%)	1,65	-	-	1,15	-	-
Lactose (%)	1,04	0,57	-	1,65	1,48	1,41
Pt (%)	13,96	14,26	14,82	13,84	13,05	13,26
Ns^1 (%)	2,19	2,80	3,06	1,54	1,75	2,58
$Ncas^1$ (%)	11,77	11,46	11,76	12,30	11,30	10,68
NNP^1 (%)	0,80	0,97	1,11	0,76	1,03	1,10
IEP (%)	15,69	19,63	20,65	11,13	13,41	19,46
IPP (%)	5,73	6,80	7,49	5,49	7,89	8,29
Cinzas (%)	2,88	-	-	2,55	-	-
Cálcio (ppm)	4783,85	-	-	4398,31	-	-
Ca/EST (%)	1,15	-	-	1,12	-	-
GES (%)	52,75	-	-	52,64	-	-

^{1} (x 6,38) $Ncas^1 = Pt - Ns^1$

Quanto ao teor de gordura no extrato seco (GES), verificou-se que os queijos de ultrafiltração Df e Ff_2 apresentaram valores bem próximos (48,92 e 50,57%) aos citados por VIEIRA *et al.* (1983; 1984) como ideais para este tipo de produto (49-51%), ao passo que para os queijos Af, Ef e Ff_3, estes mesmos valores foram ligeiramente mais altos (52,68; 52,15 e 52,75, respectivamente).

Com relação ao teor de proteína bruta, os queijos de ultrafiltração Af, Df, Ef e Ff_2 se situaram dentro da faixa obtida para os queijos experimentais Qe1 e Qe2 (VIEIRA *et al.*, 1983; 1984), enquanto para os queijos Ff_1 e Ff_3 estes valores foram menores. Todos os queijos apresentaram teores mais elevados de Pt (13,96 a 15,38%) em relação ao produto comercial Qc1 (12,84%). Em valores absolutos, o teor de cálcio (ppm) do queijo Af (5194,30ppm) foi praticamente igual àquele obtido por VIEIRA *et al.* (1983,1984), expresso pelo autor em percentagem (Qe1 e Qe2: 0,52%). Todos os outros apresentaram valores inferiores a este, porém maiores do que o teor de cálcio do queijo comercial Qc1 (Tabela 2.3.1; 0,38%) obtido a partir de retentados de leite acidificado. Considerando os teores relativos deste mineral (Ca/EST) nos queijos, nota-se que estes descresceram na seguinte ordem: Af>Ff_1>Df>Ff_2>Ff_3>Ef, e se situaram em uma faixa intermediária (1,28-1,13%) quando comparados aos queijos esperimentais Qe1 (1,39%) e Qe2 (1,33%) e ao produto comercial Qc1 (1,07%). Tomando como pontos de partida a ordem decrescente de Ca/EST descrita acima e as características tecnológicas dos processamentos, verificou-se, nas condições deste trabalho, que a adição de 0,75% de NaCl ao leite (Ef) promoveu maior retirada de cálcio do retentado durante a ultrafiltração, ao passo que valores intermediários deveram-se à ação conjunta de sal e ácido (Ff_2 e Ff_3). O uso de 0,5% de NaCl (Df), por sua vez, se aproximou dos valores de Af, no qual se utilizou leite puro e que apresentou o maior teor de Ca/EST (1,28%). No caso do processamento Ff_1, a quantidade de Ca/EST do queijo foi de 1,26%, provavelmente em função dos problemas já mencionados e que teriam afetado a permeação dos elementos solúveis por entupimento parcial da membrana de ultrafiltração. VIEIRA *et al.* (1983; 1984) ultrafiltraram leite com 0,5% de NaCl (pH 6,7) sem diafiltração e observaram que não houve solubilização apreciável do cálcio coloidal com este tratamento. Tais resultados se aplicaram às condições experimentais deste trabalho, e seria interessante que fossem confirmados em um estudo específico sobre o assunto que envolvesse o menor número possível de variáveis. Apesar dos resultados não terem sido conclusivos, com base nos dados promissores obtidos nos processamentos Ff_2 e Ff_3, acredita-se que as condições aplicadas no processamento Ff_1 deveriam ser melhor exploradas, servindo, inclusive, de ponto de partida para pesquisas posteriores.

Com relação a sabor, textura e consistência, os melhores resultados foram obtidos nos processamentos Af, Ef, Ff_2 e Ff_3. O queijo obtido no processamento Df não apresentou a qualidade esperada no que se referia à textura e consistência, provavelmente devido ao menor teor de EST em relação aos queijos mencionados acima. O queijo do processamento Ff_1 foi considerado fora dos padrões esperados para o produto, com relação à consistência e à textura.

Comparando os queijos de ultrafiltração com os tradicionais observa-se que os primeiros apresentaram pH mais alto e teores de lactose e de ácido láctico mais baixos, o que está de acordo com os dados apresentados na literatura (PROKOPEK *et al.*,1976; VOSS; 1976)

O pH mais alto é atribuído ao maior poder tamponante do retentado final em relação ao leite, devido à concentração de proteínas e de sais insolúveis que ocorre com a ultrafiltração. Isto significa que a produção de ácido deve ser bem maior no retentado do que no leite normal para se obter o mesmo efeito sobre o pH (BRULÉ *et al.*, 1974)

Apesar dos queijos fabricados pelos métodos MMV e tradicional terem apresentado composição química semelhante, suas características organolépticas e reológicas (textura) foram sensivelmente diferentes. No caso do método MMV, a diferença também se deve à principal característica desta tecnologia, que consiste na fabricação de queijos coagulados diretamente na embalagem, sem corte ou dessora da coalhada e que conservam, portanto, as características do gel formado, ou seja, apresentam massa lisa e homogênea.

Sendo assim, considera-se o queijo Minas Frescal obtido pelo método MMV um produto diferente do tradicional, tendo em comum com este o fato de ser do tipo frescal e, portanto, bastante perecível. A durabilidade de ambos os queijos é definida principalmente pelas alterações que podem ocorrer sob estocagem refrigerada e que, nos dois casos, se refletem em modificações por acidificação e proteólise.

Um outro aspecto consiste no rendimento dos dois processos. Um dos maiores problemas apresentados pelo queijo Minas Frescal tradicional consiste na perda do soro durante a estocagem o que, além de diminuir o rendimento da fabricação, representa um problema sério na conservação e comercialização do produto. O processo MMV promove o aproveitamento total da gordura e da maior parte das proteínas, o que implica num aumento de rendimento do produto. Além disso, como os queijos são coagulados diretamente na embalagem, há uma diminuição do manuseio, dando origem a produtos com maior garantia higiênica e, portanto, com maior durabilidade.

4.2.2.1. Rendimento dos processos de fabricação dos queijos

Calculando-se o rendimento da fabricação dos queijos obtidos pelo método MMV de acordo com VIEIRA *et al.*, (1983; 1984), foram obtidos valores na faixa de 18,48 a 20,77kg de queijo/100kg de leite para os processamentos finais. Por outro lado, o rendimento das fabricações de queijo tradicional, determinado por pesagem do leite e dos queijos, variou de 14,78 a 18,59kg queijo/100kg de leite. Para que os valores de rendimento assim obtidos pudessem ser avaliados comparativamente, todos os resultados foram corrigidos para um mesmo valor de EST de queijo, estipulado como 40%, eliminando-se, assim, a influência do teor de água dos queijos na quantidade de produto obtido a partir de uma quantidade fixa de leite. Os valores corrigidos de rendimento das fabricações de queijos, assim como o aumento de rendimento (%) obtido com a ultrafiltração aparecem na Tabela 4.2.22.

TABELA 4.2.22. Rendimento corrigido (kg queijo/100kg leite) da fabricação dos queijos obtidos pelos métodos MMV (Q_I) e tradicional (Q_{tr}) nos experimentos finais e aumento do rendimento (em percentagem) obtido com a ultrafiltração (base para correção: 40% EST).

Processamentos	Rendimento (Q_I) (kg queijo/100kg leite)	Rendimento (Q_{tr}) (kg queijo/100kg leite)	Aumento (%)
Af	19,63	17,41	12,75
Df	19,08	17,13	11,38
Ef	19,38	17,88	8,39
Ff_1	17,24	-	-
Ff_2	18,11	15,24	18,83
Ff_3	19,11	17,71	7,90

No processamento Ff_1, o rendimento corrigido foi inferior àqueles calculados para os outros processamentos, pois o queijo de ultrafiltração apresentou EST bem menor (33,86%) do que o valor utilizado para a correção (40%), em comparação com os outros processos. Isto ocorreu pois a ultrafiltração do leite foi interrompida no fator de concentração 3,83, resultando em um retentado final com teor de EST mais baixo, conforme foi discutido no item 4.2.1.1. Desta forma, pode-se confirmar os resultados obtidos nos experimentos preliminares com respeito ao rendimento dos dois processos em questão. Neste sentido, observou-se que, a partir de uma quantidade fixa de leite, houve um aumento médio de aproximadamente 11,85% no rendimento do método MMV em relação ao tradicional, nos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_2 e Ff_3). Este aumento se deveu principalmente à incorporação das proteínas solúveis do leite à massa do queijo e ao total aproveitamento da gordura do leite, como foi discutido em detalhes na etapa preliminar (item 4.1.2.3.1.).

Utilizando os dados de rendimento corrigido da Tabela 4.2.22 para calcular a economia de coalho e de fermento no processo MMV em relação ao tradicional, foram obtidos valores bem próximos aos encontrados na literatura, ou seja, houve uma diminuição de aproximadamente 81-85% (1,6 - 3,8ml/kg de queijo) na quantidade de coalho e de 81-82% para o fermento, a partir de 100kg de leite (GOUDÉDRANCHE *et al.*,1980, 1981; GROSSERHODE, 1982; JAKOBSEN, 1984; PROKOPEK *et al.*,1976; SCHMUTZ & PUHAN, 1987; SPANGLER *et al.*,1990; VOSS, 1976). Os referidos cálculos foram efetuados tomando como base uma fabricação tradicional em que se adicionaram 20-25ml de coalho e 2,0kg de fermento láctico/100kg de leite. Na fabricação pelo método MMV, os valores utilizados foram de 20ml de coalho e 2,0kg de fermento/100kg de retentado. Neste caso, o cálculo para 100kg de leite foi efetuado utilizando-se a quantidade de retentado obtida a partir do rendimento corrigido (kg queijo MMV/100kg leite ÷ 1,036).

PROKOPEK *et al.* (1976) observaram um aumento de 22-24% na fabricação de queijo Camembert por ultrafiltração em relação ao processo tradicional, o que foi atribuído à retenção de proteínas do soro, uma vez que os autores trabalharam com leite desnatado. Além disso, os

autores determinaram que, em relação ao queijo maturado, a quantidade necessária de renina foi cerca de 1/5 a 1/10 daquela normalmente usada na fabricação tradicional, corroborando os resultados obtidos por VOSS (1975, 1976). Já GROSSERHODE (1982), mesmo trabalhando em escala de laboratório, que dificulta a avaliação da economia de processo, observou algumas vantagens na fabricação de queijo Camembert feito de retentado de leite desnatado (28-34% de sólidos e 24,4% de proteína) adicionado de 40% de creme (45% gordura no extrato seco). Segundo o autor, as principais vantagens incluíram economia de 2,5-3,0¢ de leite/kg de queijo, maior precisão no ajuste do teor de sólidos e de gordura, eliminação da perda de gordura no soro, redução das quantidades de coalho e de fermento, eliminação da salmoura e padronização da qualidade dos queijos. Segundo JAKOBSEN (1984), resultados de pesquisas, bem como de experiências práticas têm mostrado que a fabricação de queijos a partir de retentados permite uma redução no consumo de renina por kg de queijo, proporcional ao fator de concentração. Na prática, isto significa uma economia de 1,5 - 3,0g de renina/kg de queijo. Considerações semelhantes sobre as vantagens da fabricação de queijo pelo método MMV foram feitas por GOUDÉDRANCHE *et al.* (1980; 1981) referindo-se especialmente ao queijo Saint Paulin. Os autores enfatizaram o aumento de rendimento (19%) como a principal delas, além da economia de 85% de renina, a ausência de corte e de trabalho da coalhada e de prensagem do queijo, a redução de subprodutos (volume de permeado 16% menor do que de soro) e homogeneidade da produção de queijo.

Complementando este item, deve-se ressaltar que a padronização da metodologia de cálculo do aumento de rendimento da fabricação de queijo por ultrafiltração tem motivado diversas publicações por parte de autores e grupos de trabalho especializados neste assunto, devido à importância deste parâmetro na determinação da viabilidade econômica do processo em questão (DEJMEK, 1986; LAWRENCE, 1989, dentre outros).

4.2.2.2. Alterações dos queijos de ultrafiltração e tradicional durante a estocagem refrigerada

Os resultados das determinações de pH, acidez, teor de lactose e das frações nitrogenadas (Pt; Ns x 6,38; NNP x 6,38) e dos índices de extensão e de profundidade de proteólise dos queijos MMV e padrão obtidos nos processamentos finais (Tabelas 4.2.17 a 4.2.22) permitem avaliar o comportamento dos referidos produtos durante a estocagem refrigerada (5°C±2°C). De modo geral, o teor de lactose dos queijos MMV e padrão diminuiu no período avaliado (até 14 dias), resultando em aumento da acidez e diminuição do pH, como representado na Figura 4.2.14. A acidificação do queijo Minas Frescal é um dos principais fatores que determinam a sua durabilidade, sendo que o desenvolvimento de acidez excessiva causa alterações de sabor e textura (desmineralização da massa), que limitam a vida útil do produto.

Assim, quanto à acidificação, esta avaliação comparativa permitiu observar que as alterações ocorridas no processo MMV foram menores, resultando num produto com vida útil maior do que o tradicional.

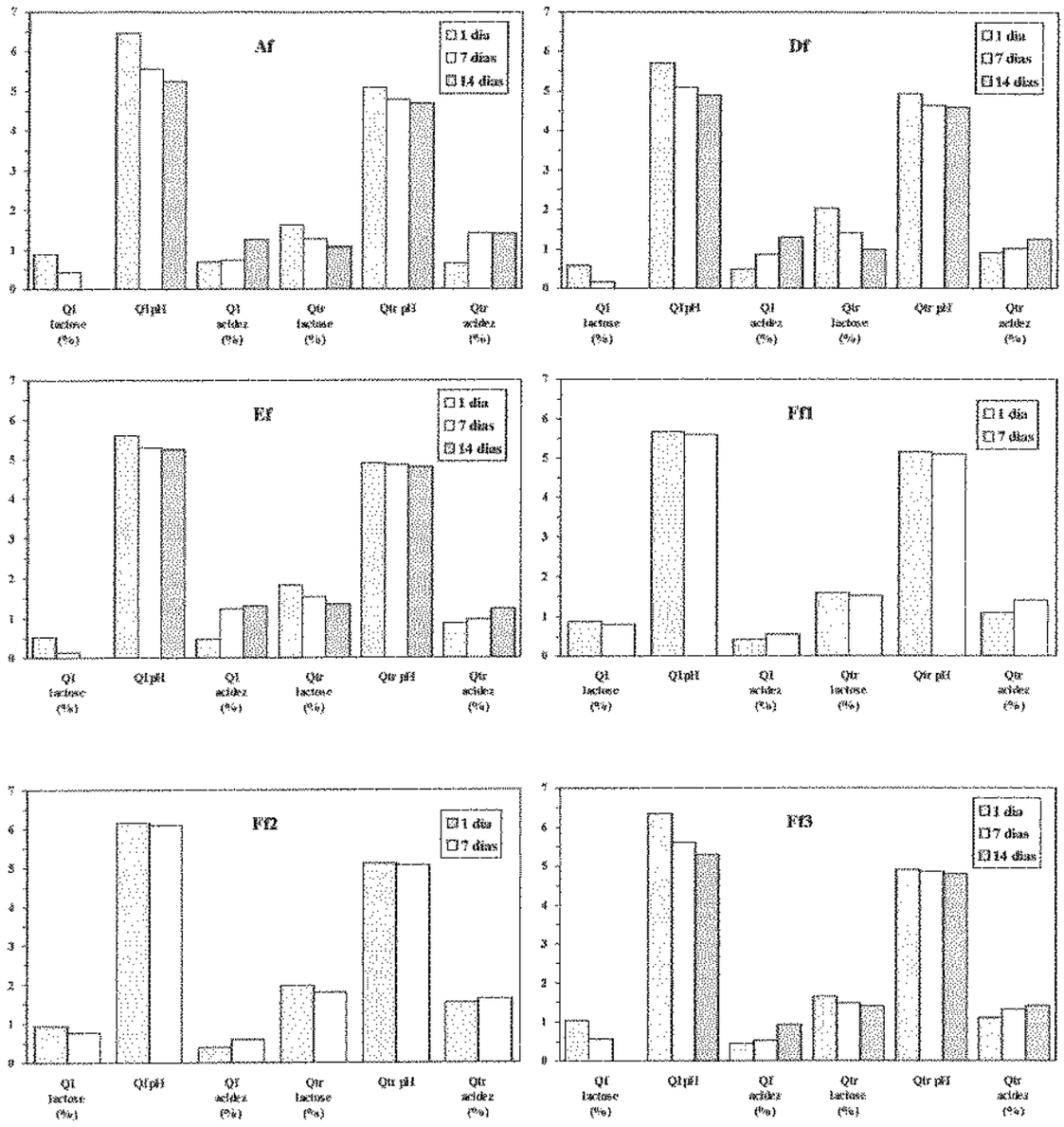


FIGURA 4.2.14. Variação do pH, do teor de lactose (em percentagem) e de acidez (em percentagem de ácido láctico) dos queijos fabricados pelo método MMV (Ql) e padrão (Qtr) nos processamentos finais (Af, Bf, Ef, Ff_1, Ff_2 e Ff_3), durante a estocagem refrigerada (5°C±2°C).

Além disso, outro fator importante para a qualidade do produto está relacionado com o grau de proteólise que ocorre nos queijos durante a estocagem, o qual foi monitorado neste trabalho pelo acompanhamento dos índices de extensão e de profundidade de proteólise dos queijos (IEP; IPP). A evolução destes índices em relação ao tempo de estocagem a 5°C±2°C (em

dias) foi representada na Figura 4.2.15, observando-se um aumento dos referidos índices durante o período de armazenamento.

Deve-se ressaltar que os queijos obtidos pelo método MMV apresentaram índices de extensão de proteólise bem mais elevados do que os queijos tradicionais devido à maior retenção das proteínas do soro que ocorre durante a ultrafiltração, como discutido anteriormente no item 4.1.2.3.1 (Tabela 4.1.26) dos experimentos preliminares. Sendo assim, a avaliação comparativa do aumento destes índices não deve ser feita em valores absolutos, porém levando-se em conta a variação ocorrida (% IEP) no decorrer da estocagem refrigerada. Observou-se, nestes experimentos, que a variação do IEP foi maior nos queijos tradicionais que nos obtidos pelo método MMV. Por outro lado, a variação do IPP não permitiu estabelecer uma correlação entre os dois processos.

Nas condições destes experimentos, os queijos obtidos pelo método MMV se mantiveram próprios para o consumo por até 14 dias de estocagem a 5°C±2°C, conservando suas características típicas de sabor, odor e textura. Em alguns processamentos (Af, Ef, Ff_2 e Ff_3), os queijos continuaram armazenados até 21 dias sob refrigeração, sendo então submetidos a uma avaliação subjetiva no laboratório, quanto à sua qualidade geral (cor, sabor, consistência). Constatou-se, nestes experimentos exploratórios, que após 21 dias, o produto sofreu alterações no sabor e na consistência, apresentando-se, algumas vezes pastoso e ligeiramente amargo. Nestes casos, o queijo perdeu suas características típicas, tornando-se, portanto, inadequado para o consumo. No caso do processamento Ef estes defeitos começaram a ser notados no produto com 14 dias de estocagem. VIEIRA *et al.* (1983,1984) reportaram que os queijos Minas Frescal fabricados pelo método MMV com retentados de fc = 5 se conservaram inalterados até 7 dias sob estocagem refrigerada (6-10°C). Após este período, o produto sofreu modificações progressivas das suas características de aroma e textura ("solubilização"), tornando-se inaceitável por volta do nono/décimo dia de estocagem. A maior durabilidade dos queijos de ultrafiltração do presente trabalho decorreu da menor temperatura de estocagem (5°C±2°C), o que também foi verificado por LOURENÇO NETO & SOBRAL (1986) para o queijo tradicional.

Os queijos-padrão, por outro lado, se conservaram próprios para o consumo durante 7 dias sob refrigeração, o que está de acordo com os dados apresentados na literatura especializada (FURTADO *et al.*, 1980a; LOURENÇO NETO & SOBRAL, 1986; WOLFSCHOON-POMBO *et al.*, 1984) e na prática das indústrias brasileiras de laticínios (WOLFSCHOON-POMBO & LIMA, 1989).

Paralelamente observou-se que, de modo geral, o teor de caseína ($Ncas^1$) dos queijos de ultrafiltração e tradicional diminuiu durante a estocagem refrigerada, devido à hidrólise das caseínas pelas enzimas do coalho e do fermento láctico. Isto também foi observado por FURTADO & PARTRIDGE (1988) em um estudo no qual os autores avaliaram a proteólise de

um queijo fabricado pelo método MMV, em comparação àquela ocorrida em um queijo tradicional (controle), durante a maturação por um período de 21 dias a 8 °C.

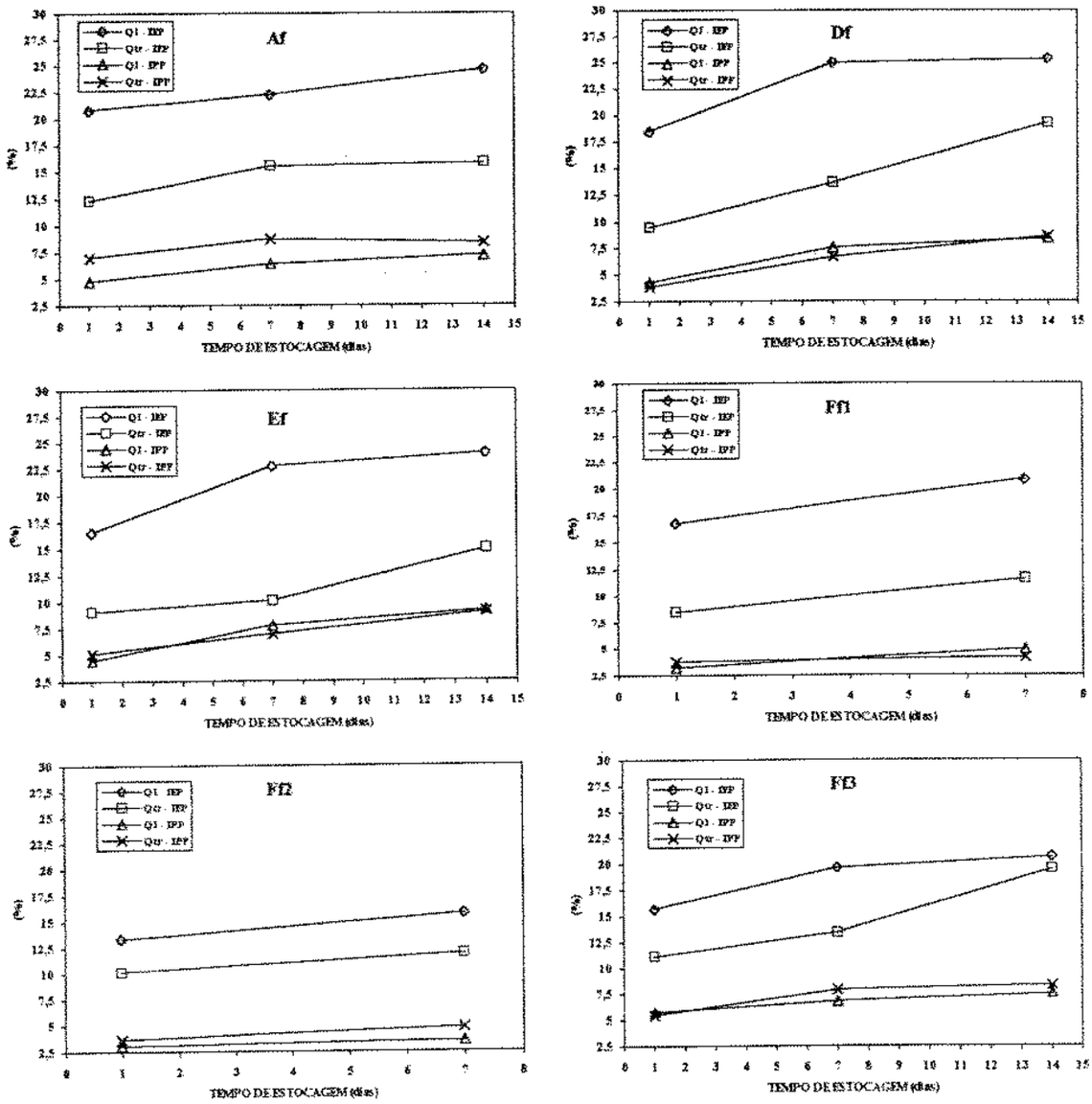


FIGURA 4.2.15. Variação dos índices de extensão e de profundidade de proteólise (IEP; IPP) com o tempo de estocagem refrigerada (5°C±2°C), nos queijos obtidos pelos métodos MMV (QI) e padrão (Qtr), nos processamentos finais (Af, Df, Ef, Ff_1, Ff_2, Ff_3).

Em alguns casos determinou-se a textura dos queijos em força máxima de cisalhamento (lbf), em amostras cúbicas (3,0cm de aresta), utilizando o equipamento "shear press", para averiguar a eventual correlação existente entre as alterações observadas nos queijos durante a estocagem refrigerada e esta propriedade física. Sendo assim, observou-se uma tendência de correlação entre os valores de textura avaliados instrumentalmente e os valores de IEP, em alguns dos tratamentos estudados (Tabela 4.2.23). A Figura 4.2.16 ilustra a relação obtida entre a textura

(lbf) e o índice de extensão de proteólise (IEP) dos queijos de ultrafiltração (Q_I) e tradicional (Q_{tr}) dos processamentos Df, Ef, Ff2 e Ff3, durante a estocagem refrigerada a 5°C ±2°C.

Avaliando-se os dados apresentados nestes gráficos, observou-se que esta tendência sinaliza uma correlação entre os valores no sentido de, com o aumento do IEP, ter ocorrido uma diminuição na força máxima de cisalhamento, indicando um "amolecimento" do produto. Como o equipamento disponível na ocasião não era o mais adequado devido à baixa sensibilidade (CAMPOS,1989), estes dados de textura não podem ser considerados conclusivos, mas apenas sugestivos de um comportamento, que merece um estudo mais aprofundado, utilizando metodologia adequada.

Complementando o estudo desta propriedade física dos queijos, determinou-se a textura de três amostras comerciais de queijo Minas Frescal de ultrafiltração (Qc1) e de três amostras do queijo tradicional (Qc2), e os resultados médios foram apresentados na Tabela 2.3.1 (Qc1=4,50 e Qc2=28,00lbf). Observou-se, em primeiro lugar, que o resultado médio das três amostras comerciais de queijo Minas Frescal de ultrafiltração (Qc1 = 4,50lbf) foi menor do que o obtido para o queijo tradicional comercial (Qc2 = 28,0lbf), indicando que os tratamentos ora estudados apresentaram-se semelhantes aos produtos comerciais, uma vez que também apresentaram textura menos firme que o tradicional (Tabela 4.2.23). Por outro lado, comparando-se os queijos tradicionais produzidos neste estudo (Tabela 4.2.23) com o comercial (Qc2, Tabela 2.3.1.), observou-se que este último se apresentou bem mais firme (28,00lbf), sugerindo prováveis diferenças na tecnologia de fabricação, conforme foi discutido no item 2.3.2 da Revisão Bibliográfica e discutido no item 4.2.2. Dentre estas, destacam-se as que propiciam a obtenção de um produto mais seco, como é o caso do uso de culturas termofílicas, tempo de mexedura mais longo, etc.

De modo geral, os poucos trabalhos disponíveis na literatura sobre determinações físicas de textura em queijos de ultrafiltração se referem a queijos de massa dura e semi-dura como, por exemplo, os queijos Havarti, Danbo, Danablu e Cheddar. Neste sentido destacam-se os trabalhos de LAWRENCE *et al.* (1983), QVIST *et al.* (1987a,b) e SUTHERLAND & JAMESON (1981).

No presente trabalho ficou evidente a importância da textura na determinação da qualidade geral dos queijos e na avaliação das modificações que neles ocorrem durante a maturação ou a estocagem refrigerada. Entende-se, portanto, a necessidade de se pesquisar mais detalhadamente este assunto de grande interesse prático e econômico de queijos por ultrafiltração.

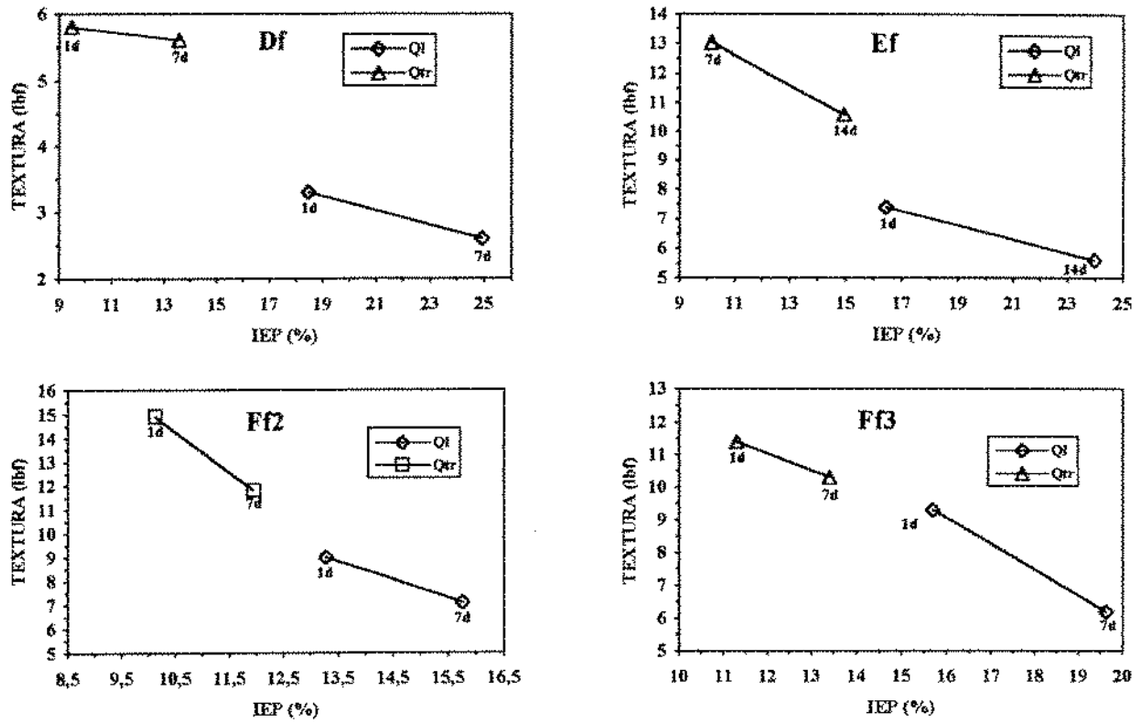


FIGURA 4.2.16. Variação da textura expressa em força máxima de cisalhamento (lbf) em função do índice de extensão de proteólise (IEP), dos queijos obtidos pelos métodos MMV (QI) e tradicional (Qtr) durante a estocagem refrigerada (5°C±2°C), nos processamentos Df, Ef, Ff_2 e Ff_3 (1d; 7d; 14d: tempo de estocagem dos queijos expressos em dias).

TABELA 4.2.23. Resultados da avaliação de textura expressa em força máxima de cisalhamento (lbf) e do IEP de queijos obtidos pelo método MMV (Q_I) e tradicional (Q_{tr}) nos processamentos finais, durante a estocagem refrigerada (5°C±2°C).

Determinações / Amostras	Textura (lbf)	IEP (%)
Q_IDf 1d	3,30	18,48
Q_IDf 7d	2,60	24,94
Q_{tr}Df 1d	5,80	9,47
Q_{tr}Df 7d	5,60	13,57
Q_IEf 1d	7,40	16,48
Q_IEf 14d	5,60	23,99
Q_{tr}Ef 7d	13,00	10,15
Q_{tr}Ef 14d	10,60	14,96
$Q_I$$Ff_2$ 1d	9,00	13,28
$Q_I$$Ff_2$ 7d	7,10	15,76
$Q_{tr}$$Ff_2$ 1d	14,90	10,13
$Q_{tr}$$Ff_2$ 7d	11,80	11,95
$Q_I$$Ff_3$ 1d	9,30	15,69
$Q_I$$Ff_3$ 7d	6,20	19,63
$Q_{tr}$$Ff_3$ 1d	11,40	11,13
$Q_{tr}$$Ff_3$ 7d	10,30	13,41

4.2.3. Monitoramento dos processos por meio de determinações microbiológicas

Foram realizadas algumas análises microbiológicas na matéria-prima, nos retentados finais e nos queijos durante a estocagem refrigerada (1 e 7 dias), com o objetivo principal de avaliar a qualidade higiênica dos processos de ultrafiltração e de fabricação de queijos pelos métodos MMV e tradicional.

Os resultados obtidos na contagem total de mesófilos (UFC/ml = unidade formadora de colônia/ml) foram, em média, $1,8x10^4$ para as amostras de leite pasteurizado e $9,0x10^3$ para o retentado final. Além disso, observou-se a ausência de bactérias termófilas (<10UFC/ml) no leite e no retentado e de coliformes totais e fecais (<2NMP/ml ou g) e de bolores e leveduras (<10UFC/ml ou g), em todas as amostras de leite, retentados e queijos analisados.

Os resultados obtidos na contagem das bactérias mesófilas indicaram ter havido uma ligeira diminuição do número destas bactérias durante a ultrafiltração, o que provavelmente se deveu à alta temperatura de tratamento do leite (55°C). Por outro lado, a ausência de microrganismos termófilos (<10UFC/ml) indicou que o tempo de residência do processo não foi suficiente para promover o crescimento deste tipo de flora no retentado. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por RIBEIRO (1989) na fabricação de iogurte por ultrafiltração utilizando equipamento similar àquele empregado no presente estudo.

A importância da temperatura de ultrafiltração e do tempo de residência tem sido enfatizada por diversos autores (EL-GAZZAR & MARTH, 1991; MATTEWS *et al.*, 1976; PREMARATNE & COUSIN, 1991b; SOOD & KOSIKOWSKI, 1979b; ZOTTOLA *et al.*, 1987), os quais recomendam o uso de temperaturas na faixa mais alta (50-60°C) durante a ultrafiltração. Isto porque, além de serem desfavoráveis ao crescimento de microrganismos da flora natural do leite, tais temperaturas também garantem maior fluxo de permeação e, conseqüentemente, menor tempo de residência. O uso de temperaturas de trabalho de 4°C permite o controle dos microrganismos mesófilos mas provoca diminuição do fluxo, aumentando, desta forma, o tempo de residência. Além destes parâmetros tecnológicos, os autores também enfatizam a importância da qualidade da matéria-prima e de se manter condições higiênicas no processo como um todo, com ênfase na limpeza e sanitização da membrana (BEATON, 1979; GLOVER, 1985)

A ausência de coliformes totais e fecais e de bolores e leveduras nas amostras analisadas indicou, portanto, que o sistema de limpeza e desinfecção realizado no equipamento de ultrafiltração (descrito no item Material e Métodos) e na usina-piloto, antes e depois dos processamentos, garantiu a qualidade higiênico-sanitária dos produtos obtidos.

5. CONCLUSÕES

Os experimentos realizados com queijo Minas Frescal mostraram que a diafiltração é imprescindível na fabricação deste tipo de queijo pelo processo MMV usando fermento, pois permite regular o teor de lactose remanescente no retentado final. A quantidade de lactose disponível é importante, pois influi diretamente no grau de acidificação do queijo pelas bactérias lácticas do fermento. A diafiltração também permite aumentar o fluxo de permeação do processo de ultrafiltração de leite. O fator de diluição do retentado é, provavelmente, o parâmetro mais importante, pois determina o maior ou menor aumento no fluxo de permeação, bem como a extensão da remoção de lactose do retentado.

Na fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV utilizando fermento láctico, deve-se proceder à pré-acidificação do retentado final inoculado, antes da adição de sal e de coalho, para evitar inibição da produção de ácido láctico pelo fermento devido à presença de sal, evitando, desta forma, problemas de sabor, textura e consistência do produto final.

Os queijos MMV endurecidos por 16-18h à temperatura ambiente apresentaram perda de soro variando de 2 a 10,7% em relação ao peso total da matéria-prima utilizada na fabricação (retentado final + fermento + sal + coalho), o que não ocorreu com os queijos mantidos sob refrigeração durante a etapa de endurecimento. Esta perda deve ser evitada por acarretar redução no rendimento do processo, devido à alta concentração de proteínas séricas e de outros componentes (lactose, gordura, cinzas) presentes no referido soro. Resultados satisfatórios foram obtidos quando os queijos foram coagulados por uma hora à temperatura ambiente (22-25°C) e, a seguir, endurecidos por 16-18h sob refrigeração (5 ± 2°C).

A ultrafiltração de leite acidificado a pH 6,0, sem diafiltração, deu origem a retentados com maior teor de lactose e menor teor de cálcio em relação aos obtidos por ultrafiltração de leite normal (pH 6,7) com diafiltração. Estes retentados foram adequados para fabricação de queijos Minas Frescal pelo método MMV, sem adição de fermento, coagulados por uma hora à temperatura ambiente e endurecidos sob refrigeração por 18h. O produto assim obtido se manteve inalterado por um período de até 7 dias sob estocagem refrigerada ($6°C \pm 2°C$). O teor elevado de lactose no queijo com um dia de fabricação (3,45%) não prejudicou suas características de conservação, em virtude de não ter sido utilizado fermento láctico, dispensando, portanto, o uso de diafiltração durante o processo de ultrafiltração

Os queijos fabricados com retentados obtidos pela ultrafiltração a 55°C (fc = 4,5) de leite normal (pH 6,6-6,7) ou adicionado de sal (0,1%) e ácido (pH 6,55-6,50), efetuando-se diafiltração do retentado no fator de concentração igual a 3,0, apresentaram sabor levemente ácido e textura homogênea característica do gel formado diretamente na embalagem e valores médios de 39,50% (sólidos totais), 14,50% (proteína total), 20,60% (gordura) e pH (6,15-6,45). Os queijos MMV mantiveram suas características próprias de sabor e textura por 14 dias sob

refrigeração (5°C±2°C), apresentando menor acidificação e menor taxa de proteólise em relação ao queijo-padrão. Observou-se uma tendência de correlação entre a textura medida instrumentalmente (lbf) e a variação do índice de extensão de proteólise dos queijos, indicando um "amolecimento" do produto.

O uso de ultrafiltração na fabricação de queijo Minas Frescal pelo método MMV permitiu um aumento médio de rendimento do processo de 11,85%, a partir de uma quantidade fixa de leite, além de uma economia de aproximadamente 85% de coalho e 81% de fermento láctico, em relação ao processo tradicional. A utilização deste processo permitiu a obtenção de produtos com boa qualidade higiênica com menores alterações quanto à acidificação e proteólise sob estocagem refrigerada e que se conservaram por até 14 dias a 5°C±2°C.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABBOT, J.; GLOVER, F.A.; MUIR, D.D. & SKUDDER, P.J. Application of reverse osmosis to the manufacture of dried whole milk and skimmilk. **Journal of Dairy Research**, London, 46(4): 663-672, 1979.

2. ABD-EL-SALAM, M.H.; EL-SHIBINY, S.; AHMED, N.S. & ISMAIL, A.A. The use of ultrafiltration in manufacture of Domiati cheese from buffalo's milk. **Egyptian Journal of Dairy Science**, Cairo, 9(2): 151-158, 1981.

3. ABRANTES FILHO, J.S. Brucela em queijo Minas frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 19(117): 12-17, 1964.

4. ACTON, G.H. The determination of lactose in cheese. **Australian Journal of Dairy Technology**, Victoria, 32(3): 111, 1977.

5. ALAIS, C. **Ciencia de la leche. Principio de Tecnica Lechera, Barcelona**, Espanha, Compañia Comercial e Editorial Continental S.A., 1970. 593p.

6. ALBUQUERQUE, L.C. ed. **Queijos no Brasil**, Juiz de Fora, MG, EPAMIG/CEPE/ILCT, 1986. 140 p.

7. ARDO, Y. & GRIPON, J.C. Chromatographic methods used to measure proteolysis in cheese. *In*: **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 261 29-34, 1991.

8. ARDO, Y. & MELSEL, H. Methods for direct measurements of peptide bond cleavage in cheese. *In*: **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 261: 10-12, 1991.

9. ASCHAFFENBURG, R. & DREWRY, J. New procedure for the routine determination of the various non casein proteins of milk. INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS, 15. London, 1959. **Proceedings**... International Dairy Federation, 1959. 3: 1631-1637.

10. ATTIA, H.; BENNASAR, M. & TARODO de la FUENTE, B. Ultrafiltration sur membrane minérale de laits acidifiés à divers pH par voie biologique ou chimique et de coagulum lactique. **Le Lait**, Paris, 68(1): 13-32, 1988.

11. BABELLA, G. Scientific & practical results with use of ultrafiltration in Hungary. **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 244: 7-25, 1989.

12. BARBANO, D.M. Reverse osmosis prior to cheesemaking. *In*: **NEW DAIRY PRODUCTS VIA NEW TECHNOLOGY**, Atlanta, G.A., 1985. **Proceedings...**, USA. International Dairy Federation, 1985. chap.3. p.31-53

13. BARBANO, D.M.; SCIANCALEPORE, V. & RUDAN, M.A. Characterization of milk proteins in ultrafiltration permeates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 71 (10): 2655-2657, 1988.

14. BASTIAN, E.D.; COLLINGE, S.K. & ERNSTROM, C.A. Ultrafiltration: partitioning of milk constituents into permeate and retentate. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 74(8): 2423-2434, 1991.

15. BEATON, N.C. Ultrafiltration and reverse osmosis in the dairy industry - an introduction to sanitary considerations. **Journal of Food Protection**, Ames, Iowa, 42(8): 584-590, 1979.

16. BEHMER, M.L.A. Como aproveitar bem o leite no sítio ou chácara. 5ª ed., São Paulo, Nobel, 1982, 106p.

17. BIRKKJAER, H.E. & FORSINGDAL, K. Importance of some technological factors in manufacture of cheese from ultrafiltrated milk. *In*: **INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS**, 21. Moscow, 1982. **Proceedings...** Moscow, Mir Publishers, 1982. V.1. Book 2. p. 436.

18. BOER, R.de & NOOY, P.F.C. Low-fat semi-hard cheese from ultrafiltrated milk. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 46(3): 52-61, 1980.

19. BORGSTRÖM, U. Cheese production by UF-technique in a Canadian plant. A family business. **Scandinavian Dairy Information**, Aarhus, Denmark, 4 (3): 39-41, 1990.

20. BRESLAU, B.R. & KILCULLEN, B.M. Hollow fiber ultrafiltration of cottage cheese whey: performance study. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 60(9): 1379-1386, sept. 1977.

21. BRULÉ, G.; MAUBOIS, J.-L.; VANDEWEGHE, J.; FAUQUANT, J. & GOUDÉDRANCHE, H. Utilisation de l'ultrafiltration sur membrane pour la fabrication de fromages de type pâtes fraîches. **Revue Laitière Française**, Caen, France, 328: 117-122, 1975.

22. BRULÉ, G.; MAUBOIS, J.-L.; & FAUQUANT, J. Étude de la teneur en éléments minéraux des produits obtenus lors de l'ultrafiltration du lait sur membrane. **Le Lait**, Paris, 54 (539-540): 600-615, nov./dec., 1974.

23. BUSH, C.S.; CAROUTTE, C.A.; AMUNDSON, C.H. & OLSON, N.F. Manufacture of Colby and Brick cheeses from ultrafiltered milk. **Journal of Dairy Science,** Champaign, 66(3): 415-421, 1983.

24. CAL-VIDAL, J. Ultrafiltração de soro láctico e aproveitamento de seus componentes. I. Natureza e alcance do processo. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 34(202): 29-36, mar./abr., 1979a.

25. CAL-VIDAL, J. Ultrafiltração de soro láctico e aproveitamento de seus componentes. II. Funcionalidade de proteínas. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 34(203): 23-34, maio/jun., 1979b.

26. CAMPOS, J.E.; ROBERTELLI, R.; ORLANDO, J.C.; PAPE, G. & ALEXANDRE, G.N. de. Estudo da fabricação de queijos não curados usando ácido láctico em lugar de culturas selecionadas (fermentos lácticos). **Boletim Técnico do Instituto de Tecnologia Alimentar (ITA) do Ministério da Agricultura**., s.d. 11p.

27. CAMPOS, S.D. Metodologia objetiva para avaliação de parâmetros de textura. *In*:_____. coord. Reologia e Textura de Alimentos. Campinas. ITAL, 1989. p. 43-59.

28. CASAGRANDE, H. & WOLFSCHOON-POMBO, A.F. Fermentação de lactose no queijo Minas frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes,** Juiz de Fora, 43(258): 38-39, 1988.

29. CASIRAGHI, E.M. & LUCISANO, M. Rennet coagulation of milk retentates. Effect of the addition of sodium chloride and citrate before ultrafiltration. **Milchwissenschaft**, Munich, 46(12): 775-778, 1991.

30. CASIRAGHI, E.M.; LUCISANO, M. & PERI, C. Rennet coagulation of milk retentates. 2. The combined effect of heat treatments and protein concentration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, , 72,(10): 2457-2463, 1989.

31. CASIRAGHI, E.M.; PERI, C. & PIAZZA, L. Effect of calcium equilibria on the rate of syneresis and on the firmness of curds obtained from milk UF retentates. **Milchwissenschaft**, Munich, 42(4): 232-235, 1987.

32. CHAPMAN, H.R.; BINES, V.E.; GLOVER, F.A. & SKUDDER, P.J. Use of milk concentrated by ultrafiltration for making hard cheese, soft cheese and yoghurt. **Journal of the Society of Dairy Technology**, Wembley, 27(3): 151-155, 1974.

33. CHIANG, B.H. & CHERYAN, M. Ultrafiltration of skimmilk in hollow fibers. **Journal of Food Science**, Chicago, 51(2): 340-344, 1986.

34. CHOISY, C.; DESMAZEAUD, M.; GRIPON, J.C.; LAMBERET, G. LENOIR, J. & TOURNEUR, C. Les phénomènes microbiologiques et enzymatiques et la biochimie de l'affinage. *In*: ECK, A. ed. **Le fromage**, Paris, Technique et Documentation (Lavoisier), 1987, 2ième ed., chap.4, p. 62-100.

35. CHRISTENSEN, T.M.I.E.; BECH, A.M. & WERNER, H. Methods for crude fractionation (extraction and precipitation) of nitrogen components in cheese. *In*: **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 261: 4-9, 1991.

36. COTON, G. Ultrafiltration in cheesemaking. **Dairy Industries International**, London, 51(8): 29-31,33, 1986.

37. COVACEVICH, H.R. Recent experiences in pasta filata cheese-making by ultrafiltration. *In*: **BIENNIAL MARSCHALL INTERNATIONAL CHEESE CONFERENCE**, 2. Madison, WI, 1981. **Proceedings...** Madison, WI, USA, Miles Lab. Inc. Marschall Products, 1981, p.237-244.

38. COVACEVICH, H.R. & KOSIKOWSKI, F.V. Buffer, lactic fermentation and rennet coagulation properties of skim milk retentates produced by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 62(2): 204-207, 1979.

39. COVACEVICH, H.R. & KOSIKOWSKI, F.V. Cottage cheese by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 61(5): 529-535, 1978a.

40. COVACEVICH, H.R. & KOSIKOWSKI, F.V. Cream cheese by ultrafiltration. **Journal of Food Science**, Chicago, 42(5): 1362-1364, 1372, 1977a.

41. COVACEVICH, H.R. & KOSIKOWSKI, F.V. Mozzarella and Cheddar cheese manufacture by ultrafiltration principles. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 61(6): 701-709, 1978b.

42. COVACEVICH, H.R. & KOSIKOWSKI, F.V. Skim milk concentration for cheesemaking by alternative ultrafiltration procedures. **Journal of Food Science**, Chicago, 42(5): 1359-1361, 1379, 1977b.

43. CREAMER, L.K. Electrophoresis of cheese. *In*: **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 261: 14-28, 1991.

44. CREAMER, L.K.; IYER, M. & LELIEVRE, J. Effects of various levels of rennet addition on characteristics of Cheddar cheese made from ultrafiltered milk. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology**, Palmerston North, 22(3): 205-214, 1987.

45. CREAMER, L.K. & OLSON, N.F. Rheological evaluation of maturing Cheddar cheese. **Journal of Food Science**, Chicago, 47 (3): 631-636, 646, 1982.

46. CULIOLI, J.; BON, J.P. & MAUBOIS, J.-L. Étude de la viscosité des "retentats" et des "préfromages" obtenus après traitement du lait par ultrafiltration sur membrane. **Le Lait**, Paris, 54(538): 481-500; sept./oct., 1974.

47. CUPERUS, F.P. & NIJHUIS,H.H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, 4(9): 277-282, 1993.

48. DANISH CHEESE EXPORT BOARD. **Cheese from Denmark**. Denmark, Aarhus, Danish Dairy Board, s.d. p.18-21 (catálogo).

49. DATAMARK CONSULTORES, **Brazil Pack' 93**. A indústria brasileira de embalagens incorporando o mercado brasileiro de produtos ao consumidor. Parte II-, Os mercados de uso final. 8 ed. São Paulo: Datamark, 1993. p. 73-219.

50. DEJMEK, P. Milk saving in cheesemaking by ultrafiltration. **Milchwissenschaft**, Munich, 41(11): 686-688, 1986.

51. DELAZARI, I.; LEITÃO, M.F. de F.& EIROA, M.N.U. **Curso de microbiologia de alimentos**. Campinas, ITAL/SBCTA, 1980. 103p.

52. DELBEKE, R. Experiments on making Saint-Paulin by full concentration of milk with ultrafiltration. **Milchwissenschaft**, Munich, 42(4): 222-225, 1987.

53. DELESPAUL, G. & REMARS, J. Brevet français nº 2 475 361 A1, **Procédé de préparation de produits laitiers en particulier de fromages multicouches et de fromages marbrés à partir de rétentats ultrafiltrés et nouveaux produits ainsi obtenus**. 1981.

54. DONNELLY, J.K. & DELANEY, R.A.M. Performance characteristics of an ultrafiltration plant. **Lebensmittel-wissenschaft und Technologie**, London, 7(3): 162-166, 1974.

55. DUCRUET, P.; MAUBOIS, J.-L.; GOUDÉDRANCHE, H. & PANNETIER, R. Éléments de fabrication de fromages à pâte demi-dure et à ouverture propionique selon le procédé MMV. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 957: 13-16, sept., 1981.

56. DZIEZAK, J.D. Membrane separation. Technology offers operators unlimited potential. **Food Technology**, Chicago, 44(9): 107-113, sept., 1990.

57. EEKHOF-STORK, N. **Les fromages - Guide Mondial**. Bruxelles, Oyez, 1976. p. 167.

58. EIROA, M.N.U.; CULLEN, B. de T.; FALCÃO, D.P. & STEFFANO, E.R. Ocorrência de *yersinia* em queijo tipo Minas frescal consumido na região de Campinas. **Coletânea do Ital**, Campinas, 23(2): 271-283, abr./jun., 1976.

59. EL-GAZZAR, F.E. & MARTH, E.H. Ultrafiltration and reverse osmosis in dairy technology: A review. **Journal of Food Protection**, Ames, Iowa, 54(10): 801-809, 1991.

60. EL-ZAYAT, A.I. & OMAR, M.M. Kareish cheese prepared from ultrafiltered milk. **Journal of Dairy Research**, London, 54(4): 545-550, 1987.

61. ERNSTROM, C.A. & ANIS, S.K. Properties of products from ultrafiltered whole milk. *In*: **NEW DAIRY PRODUCTS VIA NEW TECHNOLOGY** - Atlanta, GA, 1985. **Proceedings...** USA. International Dairy Federation, 1985. chap. 2. p.21-30.

62. ERNSTROM, C.A.; SUTHERLAND, B.J. & JAMESON, G.W. Cheese base for processing. A high yield product from whole milk by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 63(2): 228-234, 1980.

63. FARKYE, N.Y. & FOX, P.F. Objective indices of cheese ripening. **Trends in Food Science and Technology**, Cambridge, 1, (2): 37-40, aug., 1990.

64. FERNANDEZ, A. & KOSIKOWSKI, F.V. Low moisture mozzarella cheese from whole milk retentates of ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 69(8): 2011-2017, 1986a.

65. FERNANDEZ, A. & KOSIKOWSKI, F.V. Physical properties of direct acidified Mozzarella cheese from ultrafiltered whole milk retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 69(3): 643-648, 1986b.

66. FETA cheese production by ultrafiltration. **American Dairy Review**, New York, 42(5): 34A-34B, 1980.

67. FIL-IDF. Membrane Process.Guidelines for testing of equipament terms and definitions. **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 134, 1981. 11p.

68. FISCHBACH-GREENE, L. & POTTER, N.N. Effects of ultrafiltration on retention of minerals and other components of milk. **Journal of Food Science**, Chicago, 51(2): 345-347, mar/apr., 1986.

69. FOX, P.F. Exogenous enzyms in dairy technology - a review. **Journal of Food Biochemistry**, Connecticut, 17 (3): 173-199, 1993.

70. FOX, P.F. Proteolysis during cheese manufacture and ripening. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 72 (6): 1379-1400, 1989.

71. FREITAS, A.C.; NUNES, M.P.; MILHOMEM, A.M. & RICCIARDI, I.D. Occurrence and characterization of *Aeromonas* species in pasteurized milk and White cheese in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Food Protection**, Ames, Iowa, 56(1): 62-65, jan., 1993.

72. FRIIS, T. Production of mozzarella cheese bases on ultrafiltration. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 47(7): 220-223, 1981a.

73. FRIIS, T. Production of quark by membrane filtration. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 47(6): 165-170, 1981b.

74. FRIIS, T.L. Produção de Mussarela por ultrafiltração. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 43(260): 28-30, 1988.

75. FURTADO, M.M. **A arte e a ciência do queijo**. São Paulo, Globo, 1991. 297p.

76. FURTADO, M.M. O queijo Minas: breve histórico e atual situação. **Boletim do Leite**, Rio de Janeiro, 662: 14, 16, 18, 20 , 22, 1983.

77. FURTADO, M.M. O queijo Minas, passado, presente e futuro. **Boletim do Leite**, Rio de Janeiro, 663: 42, 44, 46, 1984.

78. FURTADO, M.M. & LOURENÇO NETO, J.P. de M. **Tecnologia de queijos - Manual técnico para a produção industrial de queijos**. São Paulo, Dipemar, 1994. 118p.

79. FURTADO, M.M. & PARTRIDGE, J.A. Characterization of nitrogen fractions during ripening of a soft cheese made from ultrafiltration retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 71(11): 2877-2884, 1988.

80. FURTADO, M.M.; SOUZA, H.M. de & MUNCK, A.V. A fabricação do queijo Minas frescal sem o emprego de culturas lácticas. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 35(207): 15-21, 1980a.

81. FURTADO, M.M.; WOLFSCHOON-POMBO, A.F.; MUNCK, A.V. & SOUZA H.M. de. Estudo conclusivo a respeito do queijo Minas frescal por diferentes processos. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 35(208): 13-16, 1980b.

82. GEILMAN, G.W. Use of UF retentate for cottage cheese manufacture. *In*: **SYMPOSIUM ON ADVANCES IN DAIRY PRODUCTS TECHNOLOGY**. San Luis Obispo, CA, oct. 4-5, 1989.

83. GEILMAN, G.W. & SCHMIDT, D.E. Physical characteristics of frozen desserts made from ultrafiltered milk and various carbohydrates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 75(10): 2670-2675, 1992.

84. GLOVER, F.A. Concentration of milk by ultrafiltration and reverse osmosis. **Journal of Dairy Research,** London, 38 (3): 373-379, 1971.

85. GLOVER, F.A. **Ultrafiltration and reverse osmosis for the dairy industry**. England, Reading, National Institute for Research in Dairying, 1985, 207 p.

86. GOUDÉDRANCHE, H.; DUCRUET, P.; VACHOT, J.-C.; PANNETIER, R. & MAUBOIS, J.-L. Utilisation du lysozyme en tant qu'agent régulateur de l'affinage en fromagerie MMV. **Le Lait**, Paris, 66(3): 189-206, 1988.

87. GOUDÉDRANCHE, H.; MAUBOIS, J.-L.; DUCRUET, P. & MAHAUT, M. Utilisation de nouvelles membranes minérales d'ultrafiltration pour la fabrication de fromages du type Saint-Paulin. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 950: 7-9, 11-13, jan., 1981.

88. GOUDÉDRANCHE, H.; MAUBOIS, J.-L.; DUCRUET, P. & MAHAUT, M. Utilization of the new mineral UF membranes for making semi-hard cheeses. **Desalination**, Amsterdam, Netherlands, 35(1/2/3): 243-258, 1980.

89. GRAPPIN, R., RANK, T.C. & OLSON, N.F. Primary proteolysis of cheese proteins during ripening. A review. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(3): 531-540, 1985.

90. GREEN, M.L. Cheddar cheesemaking from whole milk concentrated by ultrafiltration and heated to 90°C. **Journal of Dairy Research**, London, 57(4): 559-569, 1990a.

91. GREEN, M.L. Effect of milk pretreatment and making conditions on the properties of Cheddar cheese from milk concentrated by ultrafiltration. **Journal of Dairy Research**, London, 52(4): 555-564, 1985.

92. GREEN, M.L. The cheesemaking potential of milk concentrated up to four-fold by ultrafiltration and heated in the range 90-97°C. **Journal of Dairy Research**, London, 57(4): 549-557, 1990b.

93. GREEN, M.L.; GLOVER, F.A.; SCURLOCK, E.M.W.; MARSHALL, R.J. & HATFIELD, D.S. Effect of use of milk concentrated by ultrafiltration on the manufacture and ripening of Cheddar cheese. **Journal of Dairy Research**, London, 48(2): 333-341, 1981.

94. GREEN, M.L.; SCOTT, J.K.; ANDERSON, M.; GRIFFIN, M.C.A. & GLOVER, F.A. Chemical characterization of milk concentrated by ultrafiltration. **Journal of Dairy Research**, London, 51(2): 267-278, may, 1984.

95. GROSSERHODE, J. Manufacture of soft and semi-hard cheese from ultrafiltration retentates. **Deutsche Milchwirtschaft**, Gelsenkirchen-Buer, Germany, 33 (20): 745-747, 1982.

96. GUINEE, T.P. Physical-chemical aspects of fresh cheese. *In*: **MOOREPARK CHEESE SYMPOSIUM**, 2 Fermoy, Co. Cork, Ireland, nov., 22-23, 1990. **Proceedings...** Ireland. National Dairy Products Research Centre, 1990, p. 31-43.

97. GUINEE, T.P.; PUDJA, P.D.; MULHOLLAND, E.O. & REVILLE, W.J. Ultrafiltration in cheesemaking. *In*: **CHEESE SYMPOSIUM**, 3. Fermoy, Co. Cork, Ireland, oct., 28-29, 1992. **Proceedings...** Ireland. National Dairy Products Research Centre, 1992, p. 49-59.

98. GÜNGERICH, C. Production of edible kvarg by ultrafiltration. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 47(7): 212-217, 1981.

99. HAHM, Y.T. & KOSIKOWSKI, F.V. Stirred curd Cheddar cheese from ultrafiltered milk retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 67(suppl. 1): 77, 1984.

100. HANSEN, R. Feta cheese production by ultrafiltration. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 43(9): 304-310, 1977.

101. HANSEN, R. UF-Camembert manufactured on the new CAMATIC. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 47(5): 147-152, 1981.

102. HANSEN, R. Mozzarella cheese without whey proteins. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 53(1): 21-23, 1987.

103. HANSEN, M. Ultrafiltration of milk for production of Feta cheese. **Cultured Dairy Products Journal**, Washington, 19(1): 16-17, 1984.

104. HARPER, J.; IYER, M.; KNIGHTON, D. & LELIEVRE, J. Effects of whey proteins on the proteolysis of Cheddar cheese slurries (a model for the maturation of cheeses made from ultrafiltered milk). **Journal of Dairy Science**, Champaign, 72(2): 333-341, 1989.

105. HENAFF, Y.L. Utilisation des membranes de micro et d'ultrafiltration. **Industries Alimentaires et Agricoles**, Paris, 106(10): 871-873, oct., 1989.

106. HORWITZ, W. ed. **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**. 12 ed. Washington, AOAC, 1975. p. 284, (Proc. 16223).

107. INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3 ed., São Paulo, IAL, 1985. V.1. p. 199-244.

108. INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Determination of the protein content of processed cheese products**. Belgium, FIL/IDF, 1964, 3.p. (FIL-IDF,25).

109. INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Determination of the total nitrogen content of milk by Kjeldahl method**. Belgium, FIL/IDF, 1962, 3p. (FIL-IDF,20).

110. INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Determination of the total solids content of cheese and processed cheese**. Belgium, FIL/IDF, 1982, 2p. (FIL/IDF, 4A).

111. JACOBSEN, M.K. Manufacture of cheese from ultrafiltered milk where a part of the concentration is carried out through sineresis. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 51(2): 38-52, 1985.

112. JAKOBSEN, M.K. Yield and economics of cheese production by means of ultrafiltration. **Danish Dairy Industry... worldwide**, Odense, Denmark, 4: 78-79, 81-82, oct., 1984.

113. JAMESON, G.W. Manufacture of Cheddar cheese from milk concentrated by ultrafiltration: the development and evaluation of a process. **Food Technology in Australia**, Sidney, 39(12): 560-564, 1987.

114. JENSEN, G.K.; OLSEN, P.M. & HYLDIG, G. Development in the manufacture of cheese from ultrafiltrated milk. **Scandinavian Dairy Industry**, Helsingborg, Sweden, 3: 39-42, 1988.

115. JEPSEN, S. Membrane filtration in the manufacture of cultured milk products. **American Dairy Review**, New York, 39(1): 29-33, 1977a.

116. JEPSEN, S. Membrane filtration in the manufacture of cultured milk products: yogurt, Cottage cheese. **Cultured Dairy Products Journal**, Washington, 14(1): 5-8, feb., 1979.

117. JEPSEN, S. Membrane filtration in the manufacture of cultured milk products: yogurt, ymer, Camembert cheese. **Cultured Dairy Products Journal**, Washington, 12(3): 14-17, 1977b.

118. JEPSEN, S. Production of Camembert cheese by ultrafiltration according to the MMV - process. **Nordeuropaeisk Mejeri- Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 41(3): 101-105, 1975.

119. JEPSEN, S. The economic foundation of the ultrafiltration of milk. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 40(11/12): 413-416, 1974.

120. JEPSEN, S. Ultrafiltration for Danish blue cheese. **Dairy and Ice Cream Field**, Southfield, MI, 160(4): 78, 80, 82, apr., 1977c.

121. JOLLY, R.C. & KOSIKOWSKI, F.V. A new blue cheese material from ultrafiltrated skim milk and microbial enzyme-mold spore reacted fat. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 58(9): 1272-1275, 1975.

122. JULIANO, A.M. de M.; PETRUS, J.C. da C. & TORRANO, A.D.M. Ultrafiltração: nova tecnologia para produção de queijos. **Alimentos e Tecnologia**, São Paulo, 1(7): 60-62, 1986.

123. KAPSIMALIS, D.J. & ZALL, R.P. Ultrafiltration of skim milk at refrigerated temperatures. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 64(10): 1945-1950, 1981.

124. KEALEY, K.S. & KOSIKOWSKI, F.V. Cheddar cheese from ultrafiltered whole milk retentates in industrial cheesemaking. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(12): 3148-3154, 1985.

125. KEALEY, K.S. & KOSIKOWSKI, F.V. Cottage cheese from ultrafiltered skim milk retentates in industrial cheesemaking. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 69(6): 1479-1483, 1986.

126. KING, D.W. White cheese by ultrafiltration. **Food Technology in New Zealand**, Auckland, 21(9): 22-23, 1986.

127. KOROLCZUK, J.; MAUBOIS, J.-L. & FAUQUANT, J. Mechanization of soft cheese factories. *In*: **INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS**, 22. The Hague. **Proceedings...** Dordrecht, Netherlands: D. Reidel Publishing Co. 1987, p.123-128

128. KOSIKOWSKI, F.V. Advances in Mozzarella and Ricotta cheese technology. *In*: **ANN. MARSCHALL INVITATIONAL ITALIAN CHEESE SEMINAR**, 21. Madison, WI, 1984. **Proceedings...** Madison-WI, USA, 1984, p.88.

129. KOSIKOWSKI, F.V. Cheddar cheese from water reconstituted retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 63(12): 1975-1980, 1980.

130. KOSIKOWSKI, F.V. Manufacture of Queso Blanco and other latin american cheeses. *In*: **BIENNIAL MARSCHALL INTERNATIONAL CHEESE CONFERENCE**, 1. Madison, WI, 1979. **Proceedings**... Madison , WI, USA, 1979a, Paper nº 1979-69: 591-601.

131. KOSIKOWSKI, F.V. New cheesemaking procedures utilizing ultrafiltration. **Food Technology**, Chicago, 40(6): 71-77, 1986.

132. KOSIKOWSKI, F.V. The manufacture of Mozzarella and related cheese by ultrafiltration. **Cultured Dairy Products Journal**, Washington, 10(4): 15-16, 1975.

133. KOSIKOWSKI, F.V. Ultrafiltration of milk for new processes and products. **New York's Food & Life Sciences Quarterly**, Ithaca, New York, 17(3): 27-29, 1988.

134. KOSIKOWSKI, F.V. Ultrafiltration of milk on french farms and in the making of a new specialty cheese industry. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(9): 2403-2410, 1985.

135. KOSIKOWSKI, F.V. Yields and volumes of Cottage and Cheddar cheese as influenced by retentate additions. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 62 (suppl. 1): 58-59, 1979b.

136. KOSIKOWSKI, F.V.; MASTERS, A.R. & MISTRY, V.V. Cottage cheese from retentate-supplemented skim milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(3): 541-547, 1985a.

137. KOSIKOWSKI, F.V.; MASTERS, A.R. & MISTRY, V.V. Cheddar cheese from retentate-supplemented whole milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(3): 548-554, 1985b.

138. KRISTIANSEN, B.; CHRISTIANSEN, T.; JENSEN, P.F.; PEDERSEN, B.; KJAER, J.B.; KRISTENSEN, K.; JENSEN, S.O.; LINDSTROEM, P. & KJAER, B. United States Patent: 4, 460.609. **Process for making pasta filata type cheese**. USA, 1984.

139. LANG, F. & LANG, A. Ultrafiltration in the dairy industry. **The Milk Industry**, London, 78(9): 16-17, 1976.

140. LAW, B.A. General introduction. *In*: **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 261: 3, 1991.

141. LAW, B.A. Proteolysis in relation to normal and accelerated cheese ripening. *In*: Fox, P.F., ed. **Cheese: Chemistry, Physics and microbiology. Vol. 1: General Aspects**, London, Elsevier Applied Science Publishers, 1987, chap. 10: 365-400.

142. LAWRENCE, R.C. The use of ultrafiltration technology in cheesemaking. **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 240: 2-15, 1989.

143. LAWRENCE, R.C.; CREAMER, L.K. & GILLES, J. Cheese ripening technology: texture development during cheese ripening. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 70(8): 1748-1760, 1987.

144. LAWRENCE, R.C.; GILLES, J. & CREAMER, L.K. The relationship between cheese texture and flavour. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology**, Palmerston North, 18(3): 175-190, 1983.

145. LE GRAËT, Y.; LEPIENNE, A.; BRULÉ, G. & DUCRUET, P. Migration du calcium et des phosphates inorganiques dans les fromages à pâte molle de type Camembert au cours de l'affinage. **Le Lait**, Paris, 63(629-630): 317-332, 1983.

146. LEITE E PRODUTOS LÁCTEOS SOB INSPEÇÃO FEDERAL - SIF - Brasil - 1979, **Boletim do Leite**, Rio de Janeiro, 620: 30, 1980.

147. LEITE E PRODUTOS LÁCTEOS SOB INSPEÇÃO FEDERAL - SIF - Brasil - 1980, **Boletim do Leite**, Rio de Janeiro, 637: 4, 1981.

148. LEITE E PRODUTOS LÁCTEOS SOB INSPEÇÃO FEDERAL - SIF - Brasil - 1981, **Boletim do Leite**, Rio de Janeiro, 648: 2, 1982.

149. LELIEVRE, J. & LAWRENCE, R.C. Manufacture of cheese from milk concentrated by ultrafiltration. **Journal of Dairy Research**, London, 55(3): 465-478, 1988.

150. LE PROCÉDÉ Pasilac pour la production de queso fresco par ultrafiltration. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 973: 19-21, fev. 1983.

151. LOURENÇO NETO, J.P. de M.; MUNCK, A.V. & FURTADO, M.M. **Aproveitamento racional de leite em fazenda**. Juiz de Fora, MG., CEPE-ILCT-EPAMIG, 1984, 37p.

152. LOURENÇO NETO, J.P. de M. & SOBRAL, M.L. Uso de culturas termófilas na fabricação de queijo Minas frescal. *In*: **CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS**, 9. Juiz de Fora, MG., 1986. Anais..., Juiz de Fora, MG., 1986.

153. L'ULTRAFILTRATION: application à la fabrication des pâtes pressés cuites. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 921: 20-22, 1978.

154. L'UTILISATION des membranes minérales: une réalité industrielle. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 972: 16-17, 1983.

155. MAHAUT, M.; KOROLCZUK, J.; PANNETIER, R. & MAUBOIS, J.-L. Éléments de fabrication de fromage de type pâte molle de lait de chèvre à caractère lactique par ultrafiltration de lait acidifié et coagulé. **Technique Laitière & Marketing**, Rennes, France, 1011: 24-28, 1986.

156. MAHAUT, M. & MAUBOIS, J.-L. Application of the MMV process to the making of blue cheeses. *In*: **INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS, 20**. Paris, 1978. **Proceedings**... International Dairy Federation, 1978. vol. E. p. 793-794.

157. MAHAUT, M. & MAUBOIS, J.-L. La transformation du lait en fromage et le traitement du lactosérum grace a l'emploi de l'ultrafiltration sur membrane. Rennes: I.N.R.A. **Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière**, Rennes, France, 1981, 32p.

158. MAHAUT, M. & MAUBOIS, J.-L. La transformation du lait en fromage grace a l'emploi de l'ultrafiltration sur membrane. Rennes: I.N.R.A., **Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière**, Rennes, France, 1985, 34p.

159. MAHAUT, M.; MAUBOIS, J.-L.; ZINK, A.; PANNETIER, R. & VEYRE, R. Éléments de fabrication de fromages frais par ultrafiltration sur membrane de coagulum de lait. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 961: 9-13, jan., 1982.

160. MALASPINA, A. & MORETTI, R.H. United States Patent: 3,896,241. **Preparation of a whey protein concentrate**. USA, Coca-Cola Co., 1975.

161. MANN, E.J. Ultrafiltration of milk for cheesemaking. **Dairy Industries International**, London, 47(12): 11-12, dec., 1982.

162. MARSILI, R. Monitoring chemical changes in Cheddar cheese during aging by High Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography techniques. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(12): 3155-3161, 1985

163. MASSAGUER-ROIG, S. **Ultrafiltration in the manufacture of "Queso Blanco"**. Ithaca, NY, 1983. (PhD Thesis. Cornell University).

164. MATTEWS, M.E.; SO, S.E.; AMUNDSON, C.H. & HILL JR., C.G. Cottage cheese from ultrafiltered skim milk. **Journal of Food Science**, Chicago, 41(3): 619-623, 1976.

165. MAUBOIS, J.-L. Application des techniques a membrane dans l'industrie fromagère. *In*: **CONGRES INTERNATIONAL DE LAITERIE**, 20. Paris, 1978. **Proceedings...** International Dairy Federation, 1978. Sessions Scientifiques et Techniques (10 ST). 23 p.

166. MAUBOIS, J.-L. Application des techniques a membrane dans l'industrie fromagère. **Génie Rural**, Paris, 3: 15-19, mars, 1979.

167. MAUBOIS, J.-L. Applications of membrane techniques in the dairy industry - proposals for a new IDF group of experts. **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels, 244: 26-29, 1989.

168. MAUBOIS, J.-L. New application of membrane technology in the dairy industry. **The Australian Journal of Dairy Technology**, Victoria, 46(2): 91-95, 1991.

169. MAUBOIS, J.-L. Recent development of membrane ultrafiltration in the dairy industry. *In*: COOPER, R.A. ed., **Ultrafiltration membrane and applications**. New York, Plenum Press, 1980a, p.305-318.

170. MAUBOIS, J.-L. Ultrafiltration et thermization du lait à la ferme. p.73-78 **Bulletin SITMA** Research Center for Dairy Research, Rennes, France, 1980b.

171. MAUBOIS, J.-L. Ultrafiltration of whey. **Journal of the Society of Dairy Technology**, Wembley, 33(2): 55-58, apr., 1980c.

172. MAUBOIS, J.-L. & BRULÉ, G. Utilisation des techniques à membrane pour la séparation, la purification et la fragmentation des protéines laitières. **Le Lait**, Paris, 62(617-618/619-620): 484-510, 1982.

173. MAUBOIS, J.-L.; BRULÉ, G. & GOURDON, P. L'ultrafiltration du lactosérum. Optimisation de la technologie Valorisation du permeat. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 952: 29-33, mar., 1981.

174. MAUBOIS, J.-L. & KOSIKOWSKI, F.V. Making ricotta cheese by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 61(7): 881-884, 1978a.

175. MAUBOIS, J.-L. & KOSIKOWSKI, F.V. Preparation of mozzarella cheese by membrane ultrafiltration. *In*: **INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS, 20.** Paris, 1978. **Proceedings**... International Dairy Federation, 1978b. Vol. E. p.: 792-793.

176. MAUBOIS, J.-L. & MAHAUT, M. Applications de l'ultrafiltration sur membrane dans l'industrie fromagère. **Revue Laitière Française**, Caen, France, 322: 1-4, 1974.

177. MAUBOIS, J.-L. & MOCQUOT, G. Application of membrane ultrafiltration to preparation of various types of cheese. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 58(7): 1001-1007, 1975.

178. MAUBOIS, J.-L. & MOCQUOT, G. Comment ramener à la même teneur en substance sèche des fabrications de fromage en vue de comparer les "rendements" respectifs du lait en fromage. **Revue Laitière Française**, Caen, France, 239: 15-18, jan., 1967.

179. MAUBOIS, J.-L. & MOCQUOT, G. L'appréciation des rendements en fromagerie. **Le Lait**, Paris, 51(507): 416-420, juil./août, 1971a.

180. MAUBOIS, J.-L. & MOCQUOT, G. Préparation de fromage à partir de "pré-fromage liquide" obtenu par ultrafiltration du lait. **Le Lait**, Paris, 51(508): 495-533, sep./oct., 1971b.

181. MAUBOIS, J.-L.; MOCQUOT, G. & VASSAL, L. Institut National de la Propriété Industrielle. Brevet Français 2.052.121. **Procédé de traitement du lait et de sous-produits laitiers**. Paris, 1969.

182. MAUBOIS, J.-L.; MOCQUOT, G. & VASSAL, L. United States Patent: 3,914,435. **Manufacture of cheese from ultrafiltered milk**. USA, 1975.

183. MAUBOIS, J.-L.; MOCQUOT, G. & VASSAL, L. United States Patent: 3,963,837. **Preparation of cheese from ultrafiltered milk**. USA, 1976.

184. MAUBOIS, J.-L.; MOCQUOT, G. & VASSAL, L. United States Patent: 4,205,090. **Preparation of cheese using ultrafiltration**. USA, 1980.

185. MAUBOIS, J.-L.; RICORDEAU, G. & MOCQUOT, G. Étude des rendements en fromagerie de Camembert et de Saint-Paulin. **Lait**, Paris, 50 (497): 351-373, 1970.

186. McDONOUGH, F.E.; MATTINGLY, W.A. & VESTAL, J.H. Protein concentrate from cheese whey by ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 54(10): 1406-1409, 1971.

187. McGREGOR, J.U. & WHITE, C.H. Optimizing ultrafiltration parameters for the development of a lowfat Cheddar cheese. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 73(2): 314-318, 1990.

188. MELLO, E.M. de. **Obtenção e caracterização de concentrado protéico de soro de queijo, por ultrafiltração**. Campinas, SP, 1989 (Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas).

189. MEUNIER-GODDIK, L.; BARBANO, D.M. & RASMUSSEN, R.R. Acidification and heat treatment of skim milk: influence on ultrafiltration (UF) flux and composition of membrane foulant. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 73 (suppl. 1): 75, 1990.

190. MISTRY, V.V. & KOSIKOWSKI, F.V. Fermentation of ultrafiltered skim milk retentates with mesophilic lactic cheese starters. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(7): 1613-1617, 1985a.

191. MISTRY, V.V. & KOSIKOWSKI, F.V. Growth of lactic acid bacteria in highly concentrated ultrafiltered skim milk retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(10): 2536-2543, 1985b.

192. MORETTI, R.H. **Contribuição ao desenvolvimento de uma mistura protéica solúvel em pH ácido para crianças em idade escolar**. Campinas, SP, 1976 (Tese de Livre Docência, Universidade Estadual de Campinas).

193. MORETTI, R.H. **Contribuição ao estudo do fracionamento de soro de queijo por ultrafiltração**. Campinas, SP, 1973 (Tese de Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas).

194. MORO, E.M.P. & NUNES, M.P. *Yersinia spp*: A study of the biological characteristics of strains isolated from Minas frescal cheese (White cheese). **Revista de Microbiologia**, São Paulo, 23(4): 250-255, out./dez., 1992.

195. MORTENSEN, H. MD Foods do Brasil - a threshold to South America. **Scandinavian Dairy Information**, Aarhus, Denmark, 6(2): 26-27, 1992.

196. MOTTAR, J & DELBEKE, R. The manufacture of Herve cheese from ultrafiltration concentrate *In*: **INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS**, 20. Paris, 1978. **Proceedings...** International Dairy Federation, 1978, vol. E. p.797.

197. MOTTAR, J.; DELBEKE, R. & MARTENS, R. L'utilisation de la technique de l'ultrafiltration dans la préparation du fromage de Herve. **Revue de l'Agriculture**, Brussels, 32(4): 947-954, 1979.

198. NEVES, B. dos S. & DUCRUET, P. Emprego da ultrafiltração na fabricação de requeijão cremoso. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 43(257): 3-8, 1988.

199. NEVES, B. dos S. & VIEIRA, S.D.A. Estudo comparativo do consumo de energia na produção de ricota pelo processo tradicional e pela ultrafiltração. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 41(243): 36-39, 1986.

200. NOOMEN, A. The role of the surface flora in the softening of cheeses with a low initial pH. **Netherlands Milk Dairy Journal**, Wageningen, 37(4): 229-232, 1983.

201. OLIVEIRA, J.S. **Queijo: fundamentos tecnológicos**. São Paulo: ICONE/UNICAMP, 1986, 146p.

202. OLSON, N.F. Practical consideration in developing a whey ultrafiltration plant. **Dairy & Ice Cream Field**, Southfield, MI, 164(1): 69-72, jan., 1981.

203. OLSON, N.F. Utilizing ultrafiltration permeate. **Dairy Field**, Southfield, MI, 4: 73, apr., 1983.

204. OLSON, N.F. & QVIST, K.B. Manufacture of soft and semi-soft cheeses utilizing ultrafiltration. *In*: SYMPOSIUM ON ADVANCES IN DAIRY PRODUCTS TECHNOLOGY. San Luis Obispo, CA, oct. 4-5, 1989.

205. PARADA, J.L. Ultrafiltración y sus aplicaciones en la industria láctea. **La Alimentacion Latinoamericana**, Buenos Aires, 74(29): 70-74, 1981.

206. PASILAC S/A. Processamento de leite desnatado por ultrafiltração e hiperfiltração. Trad. Juan J.S. Benedito. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 35(212): 41-46, 1980.

207. PATEL, R.S. & REUTER, H. Deposit formation on a hollow fiber ultrafiltration membrane during concentration of skim milk. **Milchwissenschaft,** Munich, 40(10): 592-595, 1985.

208. PATEL, R.S.; REUTER, H. & PROKOPEK, D. Production of quarg by ultrafiltration. **Journal of the Society of Dairy Technology**, Wembley, 39(1): 27-31, jan., 1986.

209. PEDERSEN, P.J. & OTTOSEN, N. Manufacture of fresh cheese by ultrafiltration. In: INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **New applications of membrane processes**. Belgium, IDF, 1991, p. 67-76 (Special Issue, 9201).

210. PERI, C.; POMPEI, C. & ROSSI, F. Process optimization in skim milk protein recovery and purification by ultrafiltration. **Journal of Food Science,** Chicago, 38(1): 135-140, 1973.

211. PLANT for making Mascarpone using ultrafiltration. **Deutsche Milchwirtschaft**, Gelsenkirchen-Buer, W-Germany, 37(48): 1618, 1986. (FSTA 20(4): 121, 1988; Abstr. 4. P. 84).

212. POLETTO JR., A. Nem só de queijos vive a ultrafiltração. **Alimentos & Tecnologia**, São Paulo, 2(10): 37-38, jul./ag., 1986.

213. POMPEI, C.; RESMINI, P.; & PERI, C. Skim milk protein recovery and purification by ultrafiltration. Influence of temperature on permeation rate and retention. **Journal of Food Science**, Chicago, , 38(5): 867-870, 1973.

214. PREMARATNE, R.J. & COUSIN, M.A. Changes in the chemical composition during ultrafiltration of skim milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 74(3): 788-795, mar., 1991a.

215. PREMARATNE, R.J. & COUSIN, M.A. Microbiological analysis and starter culture growth in retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 74(10): 3284-3292, 1991b.

216. PROKOPEK, D.; VOSS, E. & THOMASOW, J. Die Herstellung von Camembertkäse aus konzentraten der Ultrafiltration. **Milchwissenschaft**, Munich, 31(9): 539-545, 1976.

217. PUHAN, Z. Standardization of milk protein content by membrane processes for product manufacture. *In*: INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **New applications of membrane processes**. Belgium, IDF, 1991: p. 23-32, 1991 (Special Issue, 9201).

218. PUHAN, Z. & GALLMANN, P. Ultrafiltration in the manufacture of Kumys and Quark. **Cultured Dairy Products Journal**, Washington, 15(1): 12-16, 1980.

219. PUHAN, Z. & GALLMANN, P. Ultrafiltration in the manufacture of quark. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 1: 4,5, 1981.

220. QVIST, K.B.; THOMSEN, D.; FORSINGDAL, K. & HYLDIG, G. Manufacture of Danbo, Havarti and Danablu cheese from concentrated milk by ultrafiltration. **Scandinavian Dairy Industry**, Helsingborg, Sweden, 3: 156-161, 1987a.

221. QVIST, K.B.; THOMSEN, D. & HØIER, E. Effect of ultrafiltered milk and use of different starters on the manufacture, fermentation and ripening of Havarti cheese. **Journal of Dairy Research,** London, 54(3): 437-466, 1987b.

222. RAJAGOPALAN, N. & CHERYAN, M. Total protein isolate from milk by ultrafiltration: Factors affecting product composition. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 74(8): 2435-2439, 1991.

223. RANK, T.C., GRAPPIN, R. & OLSON, N.F. Secondary proteolysis of cheese during ripening. A review. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 68(4): 801-805, 1985.

224. RAO, D.V. & RENNER, E. Studies on the application of ultrafiltration for the manufacture of Cheddar cheese. 3. Ripening characteristics. **Milchwissenschaft**, Munich, 44(6): 351-354, 1989.

225. RASH, K.E. & KOSIKOWSKI, F.V. Behavior of enteropathogenic *Escherichia coli* in Camembert cheese made from ultrafiltered milk. **Journal of Food Science**, Chicago, 47(3): 728-732, 736, 1982.

226. RENNER, E. & ABD-EL-SALAM, M.H. **Application of ultrafiltration in the dairy industry**. London: Elsevier Science Pub. 1991, 371p.

227. REVILLE, W.J. & FOX, P.J. Soluble proteins in Cheddar cheese: a comparision of analytical methods. **Irish Journal of Food Science and Technology**, Dublin, 2(2): 67-72, 1978.

228. RIBEIRO, J.A. Queijo Minas - fabricação doméstica do queijo Minas comum. **Boletim do Leite**, Rio de Janeiro, 7: 11-12, 1943.

229. RIBEIRO, A.S.M.G. & CARVALHO, E.P. Coliformes em queijo Minas frescal: avaliação de metodologia para enumeração. **Higiene Alimentar**, São Paulo, 2 (4): 193-201, 1983.

230. RIBEIRO, E.P. **Aplicação de ultrafiltração de leite no processo de fabricação de iogurte**. Campinas, SP, 1989 (Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas).

231. RICHTER, R.L. Exploring ultrafiltration frontiers. **Dairy Field**, Southfield, MI, 166(4): 62-64, 1983.

232. ROSSI, J. & COSTAMAGNA, L. Emploi exclusif des concentrés protéiques de lactosérum dans la production de boissons fermentées. **Le Lait**, Paris, 61(608): 494-502, 1981.

233. SAITO, T. & SCHIFTAN, T.Z. Estudo da composição do queijo Minas frescal fabricado no Estado de São Paulo. **Revista do Instituto de Laticinios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 33(199): 29-37, 1978.

234. SCHMUTZ, M. & PUHAN, Z. Coagulación con cuajo de leche ultrafiltrada. **Industria Lechera**, Buenos Aires, 65(688): 22-28, mar., 1987.

235. SEMINÁRIO sobre ultrafiltração na indústria de laticínios. Juiz de Fora, MG: EMBRAPA/EPAMIG/ITAL, 1982. 16 p.

236. SERPA, A.D.; BENNASAR, M. & TARODO, B. Application of ultrafiltration to the manufacture of sweetened condensed milk. **Lait**, Paris, 59(587): 376-386, 1979.

237. SERRES, L.; AMARIGLIO, S. & PETRANSXIENE, D. **Controle de la qualité des produits laitiers**. Ministère de l'Agriculture. Direction des Services Vétérinaires. Tome 1. Analyse Physique et Chimique (Chimie VII-6), 1973.

238. SHALABI, S.I. & FOX, P.F. Electrophoretic analysis of cheese: Comparison of methods. **Irish Journal of Food Science and Technology**, Dublin, 11(2): 135-151, 1987.

239. SHANNON, C. Ultrafiltration and its application in cheese manufacture. **Cultured Dairy Products Journal**, Washington, 22(3): 23-24, 26, 1987.

240. SHARMA, S.K.; FERRIER, L.K. & HILL, A.R. Effect of modified manufacturing parameters on the quality of Cheddar cheese made from ultrafiltered (UF) milk. **Journal of Food Science**, Chicago, 54(3): 573-577, 1989.

241. SIGGELKOW, M.A. Modern methods in quarg production for consumer sale. **Dairy Industries International**, London, 49(6): 17, 19-21, 1984.

242. SIRLAORKUL, S.; OZIMEK, L. & STILES, M.E. Growth and activity of *Lactococcus* in ultrafiltered skim milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 71 (suppl.1): 84, 1988 (Abstr.).

243. SIRLAORKUL, S.; OZIMEK, L. & STILES, M.E. Growth and activity of *Lactococcus lactis ssp. cremoris* in ultrafiltered skim milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 72 (10): 2435-2443, 1989.

244. SMITH, K.E. & BRADLEY JR., R.L. Activity of four enzyme-based cleaners for ultrafiltration systems against proteins in skim milk and whey. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 70 (2): 243-251, 1987a.

245. SMITH, K.E. & BRADLEY JR, R.L. Evaluation of efficacy of four commercial enzyme-based cleaners of ultrafiltration systems. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 70 (6): 1168-1177, 1987b.

246. SOOD, V.K. & KOSIKOWSKI, F.V. Process cheddar cheese from plain and enzyme treated retentates. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 62(11): 1713-1718, nov., 1979a.

247. SOOD, V.K. & KOSIKOWSKI, F.V. Ultrafiltration of skim milk at high temperature. **Journal of Food Protection**, Ames, Iowa, 42(12): 958-960, dec., 1979b.

248. SOUTHWARD, C.R. & GOLDMAN, A. Co-precipitates - A review. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology**, Palmerston North, 10(3): 101-112, 1975.

249. SOUZA, E.A. **Tecnologia de fabricação de queijos**. Juiz de Fora, MG., Instituto de Laticinios Cândido Tostes, 1960, 116p.

250. SPANGLER, P.L.; JENSEN, L.A.; AMUNDSON, C.H.; OLSON, N.F. & HILL JR., C.G. Gouda cheese made from ultrafiltered milk: Effects of concentration factor, rennet concentration, and coagulation temperature. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 73 (6): 1420-1428, 1990.

251. SPANGLER, P.L.; JENSEN, L.A.; AMUNDSON, C.H.; OLSON, N.F. & HILL JR., C.G. Ultrafiltered Gouda cheese: effects of preacidification, diafiltration, rennet and starter concentration and time to cut. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 74 (9): 2809-2819, 1991.

252. St-GELAIS, D.; HACHÉ, S. & GROS-LOUIS, M. Combined effects of temperature, acidification and diafiltration on composition of skim milk retentate and permeate. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 75 (5): 1167-1172, 1992.

253. SUTHERLAND, B.J. & JAMESON, G.W. Composition of hard cheese manufactured by ultrafiltration. **The Australian Journal of Dairy Technology**, Victoria, 36(4): 136-143, 1981.

254. SUTHERLAND, B.J. & JAMESON, G.W. Control of composition of Cheddar cheese with ultrafiltration. INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS, 21. Moscow, 1982. **Proceedings...** International Dairy Federation, 1982. vol.1. Book 1. p. 450-451, 1982.

255. SZCZESNIAK, A.S. Instrumental methods of texture measurements. *In:* KRAMER, A. & SZCZESNIAK, A.S. (ed.) **Texture measurements of foods**. Dordrecht, Holland, D. Riedel Publishing Co., 1973, p. 71-108.

256. TAKAHASHI, S.; PIERROTTI, J.A.; VALLE, J.L.E. do; OKADA, M. & FIGUEIREDO, I.B. de. Ultrafiltração de soro de queijo em membranas "Hollow Fibers". **Coletânea do ITAL**, Campinas, 10: 169-186, 1979.

257. TAMIME, A.Y.; DAVIES, G.; CHEHADE, A.S. & MAHDI, H.A. The production of "Labneh" by ultrafiltration: a new technology. **Journal of the Society of Dairy Technology**, Wembley, 42(2): 35-39, may, 1989.

258. THOMPSON, S.J. & deMAN, J.M. Concentration and fractionation of milk by ultrafiltration. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, Ottawa, 8(2): 113-116, 1975.

259. TONG, P.S.; BARBANO, D.M. & JORDAN, W.K. Characterization of proteinaceous membrane foulants from whey ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 72 (6): 1435-1442, 1989.

260. TONG, P.S.; BARBANO, D.M. & RUDAN, M.A. Characterization of proteinaceous membrane foulants and flux decline during the early stages of whole milk ultrafiltration. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 71(3): 604-612, 1988.

261. UF IN the dairy industry. **Dairy Field**, Southfield, MI, 169(9):22-24, sept., 1986.

262. ULTRAFILTRATION au Danemark. La fabrication de feta suivant le procédé MMV à la Cooperative de Kirkby. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 946: 19-21, 1980.

263. UN NOUVEAU pas en avant: dans le domaine de l'ultrafiltration. Le procédé MMV est désormais applicable à la fabrication industrielle du Saint-Paulin. **La Technique Laitière,** Rennes, France, 934: 12-14, 1979.

264. VAKALERIS, D.G. & PRICE, W.V. Rapid spectophotometric method for measuring cheese ripening. **Journal of Dairy Science**, Champaign, , 42.(2): 264-276, 1959.

265. VAN DENDER, A.G.F. Queijos. *In*: _____ **Utilização artesanal de leite de búfala**. Campinas, ITAL, 1989. p.34-56 (Manual Técnico, 3).

266. VAN DENDER, A.G.F.; DUCRUET, P. & MAUBOIS, J.-L. Estudo da fabricação de queijo tipo Prato utilizando ultrafiltração. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 42 (249): 7-14, 1987.

267. VAN DENDER, A.G.F. & MORENO, I. Estudo de processos alternativos para a fabricação de queijo Minas frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 47(279/281): 76-77, 1992.

268. VAN DENDER, A.G.F. & MORENO, I. A study of three alternative processes of Minas frescal cheese. *In*: **INTERNATIONAL FOOD TECHNOLOGY EXPOSITION & CONFERENCE PROGRAM AND ABSTRACTS**. The Hague, The Netherlands, 15-18 November, 1992 (Abstract 192; Poster Session 2B).

269. VELASCO, J.O. Ultrafitración en la elaboración de dulce de leche no cristalizable. **Industria Lechera**, Buenos Aires, 61(669): 21-26, dec., 1981.

270. VIEIRA, S.D.A.; GOUDÉDRANCHE, H.; DUCRUET, P. & MAUBOIS, J.-L. Éléments de fabrication d'un nouveau fromage brésilien de type "Minas frescal" par le procédé M.M.V. **La Technique Laitière**, Rennes, France, 978: 17-20, juil./août, 1983.

271. VIEIRA, S.D.A.; GOUDÉDRANCHE, H.; DUCRUET, P. & MAUBOIS, J.-L. Parâmetros para a fabricação de queijo Minas frescal por meio de ultrafiltração. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 39 (235): 53-58, 1984.

272. VISSER, F.M.W. Contribution of enzymes from rennet, starter bacteria and milk to proteolysis and flavour development in Gouda cheese. 3. Protein breakdown: analysis of the soluble nitrogen and aminoacid nitrogen fractions. **Netherlands Milk and Dairy Journal**, Wageningen, 31(3): 210-239, 1977.

273. VOSS, E. The production of soft cheese using a concentrate manufactured by ultrafiltration. **Nordeuropaeisk Mejeri-Tidsskrift**, Vanloese, Denmark, 41(3): 93-97, 1975.

274. VOSS, E. Ultrafiltration in der Kaseherstellung-ein Situationsbericht. **Molkerei-zeitung, WELT DER MILCH**, Hildesheim, W-Germany, 30(41): 1221-1229, 1976.

275. WALSTRA, P. & JENNESS, R. **Dairy chemistry and physics**. New York, NY, John Wiley and Sons, 1984, 467p.

276. WEBB, B.H.; JOHNSON, A.H. & ALFORD, J.A. **Fundamentals of dairy chemistry**, 2ed. Westport, CT, AVI Publishing Co., 1974, 292p.

277. WINWOOD, J. Quarg production methods - past, present and future. **Journal of the Society of Dairy Technology**, Wembley, 36 (4): 107-109, 1983.

278. WOLFSCHOON-POMBO, A.F. Índices de proteólise em alguns queijos brasileiros. **Boletim do leite**, Rio de Janeiro, 51(661): 1-8, 1983

279. WOLFSCHOON-POMBO, A.F.; CASAGRANDE, H. de R.; LOURENÇO NETO, J.P. de M. & MUNCK, A.V. Alterações do queijo Minas frescal durante o periodo de armazenamento. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 39(233): 3-9, 1984.

280. WOLFSCHOON-POMBO, A.F.; FURTADO, M.M. & MUNCK, A.V. Estudo da fabricação do queijo Minas frescal com ácido láctico. *In*: **CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS**, 5. Juiz de Fora, MG., 1978. Anais... Juiz de Fora. EPAMIG-ABL-FIL, 1978, p.160-182.

281. WOLFSCHOON-POMBO, A.F. & FURTADO, M.M. Utilização do Pro-Milk MK II na determinação de proteínas no queijo Minas frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 35(212): 3-6, 1980.

282. WOLFSCHOON-POMBO, A.F. & LIMA, A.de. Extensão e profundidade de proteólise em queijo Minas Frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, 44(261-266): 50-54, 1989.

283. YAN, S.H.; HILL, J.R. & AMUNDSON, C.H. Ultrafiltration of whole milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 62(1): 23-40, 1979.

284. ZALL, R.R. On-farm ultrafiltration. *In*: **NEW DAIRY PRODUCTS VIA NEW TECHNOLOGY**, Atlanta, G.A., 1985. **Proceedings**... USA, International Dairy Federation, 1985. chap. I. p. 9-20.

285. ZOTTOLA, E.A.; COGAN, T.M. & KELLEY, J. Partition of lactic streptococcal bacteriophage during the ultrafiltration concentration of milk and whey. **Journal of Dairy Science**, Champaign, 70(10): 2013-2021, oct., 1987.