

METODE DE PROCESARE A ZERULUI

Irina PALADII^{1,2}

¹Școala Doctorală a Universității Tehnice a Moldovei, str. Studenților 9/8, Chișinău, Moldova

²Institutul de Fizică Aplicată, str. Academiei 5, Chișinău, Moldova

*Autorul corespondent: Paladii Irina, paladiiirina@gmail.com

Rezumat. *Procesarea zerului pentru valorificarea componentelor utile (lactoză, proteine, macro- și microelemente, vitamine, etc.) este realizată prin diverse metode de procesare, cum ar fi: termice, chimice, fizico-chimice, biotehnologice, electrofizice. Metodele utilizate necesită abordare inovatoare, rapide, eficiente, rentabile, ecologice și ușor de extins și să ofere produse de înaltă calitate cu posibilitatea de-a fi utilizate în diverse domenii ale industriei alimentare, inclusiv farmaceutice.*

Cuvinte cheie: *zer, filtrare, cromatografie, electroactivare*

Recuperarea și valorificarea proteinelor din zer prezintă un domeniu de interes larg datorită proprietăților sale funcționale cum ar fi legarea apei, solubilitatea, gelifierea, emulsificarea, spumarea etc.. Proteinele din zer, dar și produsele proteice obținute din zer (concentratele, izolatele și hidrolizatele proteice) sunt utilizate pentru adăugarea valorii nutritive diferitor produse alimentare, ca substituenți a grăsimilor, pentru îmbunătățirea texturii netede și cremoase a iaurturilor, acționează ca agent de aromatizare etc. [1]. Calitatea înaltă a produselor proteice din zer sunt acceptabile pentru fabricarea formulelor alimentare pentru copii, suplimente alimentare, precum și, în industria farmaceutică ca produse funcționale cu efecte terapeutice și imunostimulatoare [1, 2].

Fracționarea zerului este realizată prin diferite tehnici de separare a proteinelor, cum ar fi: termice (termocoagularea); chimice (complexare, precipitare); fizico-chimice (osmoza inversă; diafiltrarea; microfiltrarea; ultrafiltrarea; nanofiltrarea; dializa; schimb de ioni); biotehnologice (biosinteza; procesarea microbiană, enzimatică); electrofizice (electrodializa; electroactivarea). Combinarea diferitor metode permit sporirea eficienței proceselor tehnologice [3].

Unele dintre aceste procese nu au fost implementate pe scară industrială din cauza complexității, costului ridicat, randamentului general scăzut, selectivității reduse, activității scăzute sau degradării produsului asociată cu valori ale temperaturii și pH-ului înalte [1, 2].

Precipitarea termică sau termocoagularea este o metodă bazată pe sensibilitatea proteinelor serice față de temperaturi ridicate (precipitare termică), prin varierea pH-ului până la atingerea punctului izoelectric (precipitare izoelectrică), precipitare cu calciu la temperaturi moderate (precipitare termocalcică) [4].

Precipitarea cu utilizarea reagenților. Proteinele serice pot fi separate utilizând metoda de extracție apoasă cu două faze (EADF). Utilizarea sistemului apos de extracție în două faze este o alternativă a proceselor termice și face fezabilă separarea proteinelor [5, 6].

În sistemele EADF, separarea lichid-lichid are loc prin amestecuri a doi polimeri sau un polimer și o sare, care în anumite concentrații, produce o soluție pură într-o singură fază, iar în cealaltă se formează două faze nemiscibile, în care biomoleculele prezente în amestec sunt ulterior separate. EADF a fost aplicată și pentru separarea selectivă a proteinelor [7, 8].

Precipitarea proteinelor cu agenți coagulanti, cum ar fi polifosfatul de sodiu, hexametafosfatul de sodiu, sărurile de fier și polielectroliții sunt metode eficiente în precipitarea/extragerea conținutului de proteine, însă necesită recuperarea proteinelor din coagulanți. Utilizarea polimerului natural - chitosan (2-acetamido-2-deoxi-b-Dglucoză) este o metodă de precipitare a proteinelor, obținând lactoză pură de înaltă calitate în supernatant. Acest coagulant este un polimer liniar cationic cu greutate moleculară ridicată obținut prin deacetilarea chitinei (b (1-4) - N-acetil-D-glucozamină) fabricat din cochilia exterioară a crustaceelor. Lactoza preparată din zerul deproteinizat tratat cu chitosan are o puritate de 99,89% [9, 10].

Procese membranare. Principalele tehnici de procesare cu utilizarea membranelor sunt: osmoza inversă (OI), diafiltrarea (DF), macro- și microfiltrarea (MF), ultrafiltrarea (UF) și nanofiltrarea (NF). O separare mai eficientă a proteinelor din zer este posibilă prin combinarea tehnicilor membranare cu schimbul de ioni [11]. Aplicațiile membranelor în prelucrarea zerului includ: a) concentrarea zerului în 3 etape (24%) cu OI și NF înainte de evaporare și uscare, b) obținerea izolatelor proteice din zer (90%), c) producerea concentratelor proteice din zer (35-80% proteine), d) transformarea lactozei prin fermentare (de exemplu obținerea etanolului sau acidului lactic) sau prin hidroliză enzimatică în reactoare cu membrană cu funcționare continuă, e) fracționarea zerului pentru obținerea suplimentelor alimentare, f) MF zerului ca pretratament pentru UF și g) concentrarea și demineralizarea zerului și a permeatului obținut după ultrafiltrare prin NF [12, 13].

Fracționarea cromatografică a proteinelor din zer. Cromatografia cu schimb de ioni (CSI) este una din metodele utilizate pentru fabricarea izolatelor proteice din zer (IPZ), ce se bazează pe interacțiunea reversibilă dintre grupele funcționale ale proteinelor și a rășinei schimbătoare de ioni [2]. Separarea proteinelor din zer datorită punctelor lor izoelectrice permite obținerea a două grupe: 1. proteine majore din zer: β -lactoglobulina (β -lg), albumina seică bovină (ASB) și α -lactalbumina (α -la), care sunt încărcate negativ la pH-ul zerului dulce (pH 6,2-6,4); 2. proteinele minore lactoferina și lactoperoxidaza care au o sarcină pozitivă. Rășinile cationice (încărcate negativ) se utilizează pentru a reține proteinele încărcate pozitiv LF și LP; la același pH, proteinele majore sunt încărcate negativ; astfel, ele nu sunt reținute de rășină, obținând o fracție bogată în aceste proteine. LF și LP sunt ulterior separate din eluție cu soluții alcaline. Frațiile sunt spălate în final și uscate prin pulverizare [14].

Metodele de fracționare cromatografică (cu simularea patului mobil, capcană magnetică de gradient înalt, adsorbția selectivă, cromatografia de deplasare, adsorbția membranală) asigură un grad ridicat de separare a fracțiilor proteice din zer [15].

Metode biotehnologice de procesare a zerului. Principalele metode biotehnologice de procesare a zerului sunt: biosinteza lactulozei; hidroliza enzimatică a lactozei, a proteinelor din zer; tratarea aerobică și anaerobică [16].

Biosinteza lactulozei, constă în hidroliza enzimatică a lactozei până la monozaharidele glucoză și galactoză și prin reacții de transfer de o glicozidază catalizată (de exemplu, β -galactozidaza) sau prin izomerizarea directă a lactozei în lactuloza cu enzima celobioză-2-epimerază [17].

Hidroliza zerului poate fi realizată prin două metode: enzimatică și acidă. Hidroliza acidă sau chimică este realizată prin adăugare de acid, cum ar fi acidul sulfuric, și are unele dezavantaje: (1) denaturarea proteinei; (2) necesită pre-demineralizarea zerului deoarece sărurile minerale inactivează acidul; (3) formarea unei culori maronii ca rezultat a reacțiilor Maillard, care necesită decolorarea cu cărbune activ și (4) formarea produselor secundare (lactuloză, trizaharide și zaharuri cu greutate moleculară ridicată). Hidroliza enzimatică permite hidroliza atât a lactozei, cât și a lactulozei până la monozaharide, depinde de concentrația enzimei utilizate și poate fi realizată în două etape: hidroliza primară și cea secundară. Hidroliza fermentativă dirijată a proteinelor serice permite îmbunătățirea proprietăților funcționale ale hidrolizatelor proteice obținute [18].

Metode electrofizice de procesare a zerului (electrodializă, electroactivarea).

Electrodializa este un proces electrochimic de transfer al ionilor prin membrană sub acțiunea câmpului electric. Temperatura, debitul și compoziția lichidului de lucru, tensiunea aplicată influențează rata transportului ionic în sistemele de electrodializă. Rata transferului de ioni poate fi modificată prin selectarea intensității curentului. Zerul este procesat în modulele de electrodializă echipat cu membrane ion selective sub acțiunea câmpului electric. Electrodializa permite reducerea conținutului de substanțe minerale din zer [19].

Procesarea zerului cu electrodializă asigură un nivel de 90% de demineralizare fără modificări semnificative în compoziția cantitativă a altor componente din conținutul său solid. Produsul suportă bine procesele de liofilizare, cristalizare, uscarea, are caracteristici tehnologice și organoleptice îmbunătățite, ce permite o gamă mai largă de aplicații, inclusiv obținerea de produse din lapte integral [20].

Electroactivarea este un procedeu emergent bazat pe electrolyza soluțiilor apoase, care prezintă o intercalare de reacții ce au loc în condițiile degajării minime de căldură a acțiunilor electrochimice și electrofizice a lichidelor (în deosebi ale apei), ce conțin ioni și molecule ale substanțelor dizolvate în regiunea sarcinii spațiale amplasate la suprafața electrodului (anodului sau catodului) al sistemului electrochimic la transferul sarcinii prin interfața fazelor „electrod-electrolit” de către electroni. Schimbările structurale majore ale moleculelor de apă au loc la suprafața electrodului, unde intensitatea câmpului electric e mai mare cu câteva ordine [21].

Scopul electroactivării reprezintă reducerea sau excluderea completă a consumului de reagenți chimici, reducerea emisiilor în soluții, îmbunătățirea calității produselor finale, reducerea duratei de prelucrare, mărirea eficienței și simplificarea proceselor tehnologice.

Electroactivarea se utilizează la elaborarea tehnologiilor înalt-eficiente și ecologic pure la procesarea mediilor disperse [21].

Activarea electrochimică tehnic se realizează prin acțiunea electrică asupra lichidului tehnologic în regiunea electrodului polarizat, de exemplu, în electrolizorul cu diafragmă. Însă, spre deosebire de electroliză și electrodializă, electroactivarea nu prezintă un proces chimic finit și se utilizează pentru reglarea capacității reactive a proprietăților fizico-chimice ale mediilor în diverse procese tehnologice, având ca scop optimizarea și mărirea eficacității procesului propus [21, 22].

Concluzii

Recuperarea proteinelor și obținerea produselor valoroase din zer predetermina posibilitatea utilizării diferitor metode bazate pe anumite procese de prelucrare a zerului sau combinarea acestora pentru extracția eficientă și rentabilă a componentelor valoroase, crearea ciclurilor de procesare non-reziduale, reducerea timpului de procesare, consumului de energie și asigurarea sustenabilității mediului ambiant.

Procesele și metodele de procesare a zerului descrise: termice, chimice, fizico-chimice, biotehnologice, și electrofizice, permit diversificarea gamei de derivați valoroși obținuți din zer.

Mulțumiri. Doctoranda, Paladii Irina, mulțumește conducătorilor științifici, doamnei Țislinscaia Natalia, dr., conf. univ., domnului Bologa Mircea, acad., dr. hab., prof. univ., precum și doamnei Vrabie Elvira, dr., cerc. ș., coord., pentru sprijinul și îndrumările acordate pe parcursul lucrului. Lucrarea a fost elaborată în cadrul proiectului program de stat, ANCD nr. 20.80009.5007.06.

Referințe

1. PIRES, A.F., MARNOTES, N.G., RUBIO, O., GARCÍA, A.C., PEREIRA, C.D. Dairy By-Products: A Review on the Valorization of Whey and Second Cheese Whey. In: *Foods*, 2021, 10(5), 1067.
2. MAHAM, Aslam., ANSA, K., GHANWA, T., HAMID, M. Recent Developments in Purification Techniques for Whey Valorization. In: *Journal of Biomedical Research & Environmental Sciences*, 2021, 2. pp. 876-887.
3. PRAZERES, A.R., CARVALHO, F., RIVAS, J. Cheese whey management: a review. In: *Journal of Environmental Management*, 2012, 110, pp. 48-68.
4. PEREIRA, C.D., DIAZ, O., COBOS, A. Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/ microfiltration before ultrafiltration. In: *International Dairy Journal*, 2002, 12(9), pp. 773.
5. ASENJO, J. A., ANDREWS, B. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications. In: *Journal of Chromatography A*, 2012, 1238, pp.1-10.

6. GONZÁLEZ-AMADO, M., TAVARES, A.P., FREIRE, M.G., SOTO, A., RODRÍGUEZ, O. Recovery of lactose and proteins from cheese whey with poly(ethylene)glycol/sulfate aqueous two-phase systems. In: *Separation and Purification Technology*, 2021, 255, 117686.
7. Glyk, A., Scheper, T., Beutel, S. PEG–Salt aqueous two-phase systems: An attractive and versatile liquid–Liquid extraction technology for the downstream processing of proteins and enzymes. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99, pp. 6599–6616.
8. Domínguez-Puerto, R., Valle-Guadarrama, S., Guerra-Ramírez, D., & Hahn-Schlam, F.F. Purification and concentration of cheese whey proteins through aqueous two phase extraction. In: *CyTA - Journal of Food*, 2018, 16, pp.452 - 459.
9. Su, H., Wang, Z., Tan, T., Preparation of a surface molecular-imprinted adsorbent for Ni²⁺ based on *Penicillium chrysogenum*. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80(4) pp. 439.
10. Su, H., Zhao, Y., Li, J., Tan, T., Short communication: biosorption of Ni²⁺. By the surface molecular imprinting adsorbent. In: *Process Biochemistry*, 2006, 41(6), pp. 1422
11. Lech, M.B., Trusek, A. Whey management based on bioreactor and membrane processes: clean technology gaining valuable components of whey. In: *Desalination and Water Treatment*, 2021, 214, pp.128-134.
12. A. AKPINAR BAYIZIT et al. Membrane processes in whey production. In: *Mljekarstvo*, 2009, 59(4), pp. 282-288
13. Bennani, C.F., Ousji, B., Ennigrou, D.J. (2015). Reclamation of dairy wastewater using ultrafiltration process. *Desalination and Water Treatment*, 55, 297-303.
14. El-Sayed, M.M.H., Chase, H.A., Purification of the two major proteins from whey concentrate using a cation-exchange selective adsorption process. In: *Biotechnology Progress*, 2010, 26 (1), pp. 192.
15. Santos, M.J., Teixeira, J., Rodrigues, L.R. Fractionation of the major whey proteins and isolation of β -Lactoglobulin variants by anion exchange chromatography. In: *Separation and Purification Technology*, 2012, 90, pp. 133.
16. Poništ, J., Prepilková, V., Samesova, D., Schwarz, M. Methods of processing whey waste from dairies. A review. In: *Environment Protection Engineering*, 2021, 47(4), pp. 67-84.
17. Song, Y.S., Lee, H.U., Park, C., Kim, S.W., Optimization of lactulose synthesis from whey lactose by immobilized β -galactosidase and glucose isomerase. In: *Carbohydrate Research*, 2013, 369, pp. 1.
18. Ryan, M., Walsh, G. The biotechnological potential of whey. In: *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2016,15, pp. 479.
19. Гаршина Т.И. Переработка молочной сыворотки с помощью электродиализа. In: *Молочная промышленность*, 2012, 11, pp. 55.
20. Merkel, A., Ashrafi, A.M. An investigation on the application of pulsed electro dialysis reversal in whey desalination. In: *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(8) pp. 1918.
21. Бахир, В.М., Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки. In: *Водоснабжение И Канализация*, 2012, 1–2, pp. 89.
22. Sprinchan, (Vrabie), E., Bologa, M., Stepurina T., Bologa Al., et al. Peculiarities of the electric activation of whey. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, 47, pp. 66.