

Universidade Federal de Juiz de Fora
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados
Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados

Paula Nunes Mendes

**LEITE CONDENSADO: COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO TRADICIONAL E
EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR MEMBRANAS**

Juiz de Fora
2011

Paula Nunes Mendes

**LEITE CONDENSADO: COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO TRADICIONAL E
EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR MEMBRANAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, área de concentração: Novos Produtos e Processos, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Moreira Furtado

Juiz de Fora
2011

LEITE CONDENSADO: COMPARAÇÃO ENTRE O PROCESSO TRADICIONAL E
EMPREGANDO PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR MEMBRANAS

PAULA NUNES MENDES

ORIENTADOR: MARCO ANTÔNIO MOREIRA FURTADO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados, da Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados.

Aprovada em ____/____/____

PROF. DR. ÍTALO TULER PERRONE

DR. FABIANO FREIRE COSTA

PROF. DR. MARCO ANTÔNIO MOREIRA FURTADO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

Ao amado Julio, que esteve sempre ao lado, dando o apoio incondicional, desde o início deste trabalho bem como em minha vida.

Meu Pai - Luiz Antonio - que ensinou desde os primeiros passos a manter a firmeza de minhas decisões e busca constante pelos objetivos.

Minha Mãe - Lucia Helena - disposta a ajudar sempre, sem restrições.

Meu querido irmão Olympio, eterno exemplo de dedicação, seriedade e amor.

Ao amigo Marco Antonio, orientador de extrema competência e experiência.

Ao estimado Ítalo, pela sua disposição a orientar sempre.

Ao amigo Paulo Henrique, com apoio e orientação no projeto do mestrado.

À Maria José, pela sua dedicação em coordenar o curso com maestria.

Aos parceiros Luciene, Reginaldo, Luana e demais membros da equipe da qualidade da Indústrias Flórida.

À Valéria Dias, que confiou no trabalho e forneceu subsídios para os experimentos e análises.

Ao dedicado Altair e equipe de produção, com apoio constante nos experimentos, bem como ao amigo José Antonio e equipe da plataforma.

À equipe da Indústrias Flórida que participou dos painéis sensoriais e da “saga” em levar as amostras ao laboratório de pesquisa do Instituto.

Ao amigo Revelino, pela preciosa informação sobre o mestrado, quando da sua divulgação.

À equipe do laboratório de pesquisas, que realizou um ótimo trabalho, com muito carinho e dedicação: Márcia Porto, Alcy, Lia e João Pablo.

Aos colegas de curso, pelo companheirismo nas aulas.

À Josete que, além de colega de turma, se tornou uma grande amiga, apoiadora e incentivadora.

À Gisela e Danielle pelo apoio e orientação na realização das análises e interpretação dos resultados.

Ao estimado Paulo de Oliveira, pela colaboração para a análise dos dados.

Muito obrigada!

RESUMO

O leite condensado é um dos produtos que apresenta maior crescimento em produção no Brasil, favorecendo o desenvolvimento de novas tecnologias e a adaptação de indústrias de médio e pequeno porte para fabricação deste produto. O objetivo central do presente trabalho foi avaliar os atributos de dois processos de fabricação distintos, sendo o primeiro utilizando-se leite padronizado com aproximadamente 12 % de sólidos totais e o segundo leite pré-concentrado por osmose reversa, identificando a diferença entre os produtos e o impacto do processo de concentração por membrana em suas características desejáveis. Os experimentos foram realizados numa indústria da Zona da Mata Mineira, com avaliações físico-químicas e sensoriais. Os produtos foram analisados com 1, 30, 60 e 120 dias de fabricação. Concluiu-se que o leite condensado com osmose não apresentou diferença estatisticamente significativa em comparação ao leite condensado sem osmose quanto aos atributos avaliados e foi possível estabelecer relações entre constituintes, com aplicação prática, permitindo definir o teor mínimo de sólidos solúveis para obtenção de uma viscosidade mínima.

Palavras-chave: leite condensado, osmose, concentração.

ABSTRACT

Condensed milk is a product that presents the highest growth in production in Brazil, favoring the development of new technologies and the adaptation by industries small and medium sized for manufacturing this product. The main objective of this study was to evaluate the attributes of two different manufacturing processes, the first using standardized milk with approximately 12 % total solids and milk pre-concentrated by reverse osmosis the second, identifying the difference between the products and impact for process the membrane concentration in their desirable characteristics. The experiments were conducted in an industry in the Zona da Mata Mineira, with assessments physicochemical and sensory. The products were analyzed with 1, 30, 60 and 120 days of manufacture. It was concluded that the condensed milk with osmosis had no difference statistically significant compared to the condensed milk without osmosis about the attributes evaluated and it was possible to establish relationships between constituents, with practical purpose, such as analytical references like minimum soluble solids content to obtain the minimum viscosity.

Keywords: condensed milk, osmosis, concentration.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1- Processos de separação por membranas.....	21
Figura 1- Módulo de osmose reversa	23
Figura 2- Construção de cartucho de membrana espiral	24
Figura 3- Fluxograma do processo de fabricação de leite condensado	28
Quadro 2- Métodos empregados	32
Figura 4- Ficha de avaliação para teste duo-trio.....	35
Figura 5- Ficha de avaliação para teste de preferência.....	35
Figura 6- Viscosidade	47
Figura 7- Relação entre sólidos solúveis e atividade de água	52
Figura 8- Relação entre sólidos solúveis e viscosidade.....	54
Figura 9- Relação entre sólidos solúveis e número de cristais	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Produção de leite condensado no mundo	14
Tabela 2- Características do equipamento.....	25
Tabela 3- Temperaturas médias alcançadas durante o processamento.....	30
Tabela 4- Relação de análises realizadas por tipo de amostra.....	31
Tabela 5- Resultados das análises em leite (n = 10).....	36
Tabela 6- Resultados das análises das caldas (n = 10)	37
Tabela 7- Resultados médios das análises em leite condensado (n = 10)	38
Tabela 8- Composição do leite condensado (n = 10)	39
Tabela 9- Resultados médios de atividade de água (n = 10)	40
Tabela 10- Resultados médios de teor sólidos solúveis (n = 10)	41
Tabela 11- Resultados médios de teor de gordura (n = 10).....	42
Tabela 12- Resultados médios de teor de lactose (n = 10)	43
Tabela 13- Teores calculados de saturação de lactose	44
Tabela 14- Resultados médios de teor de proteína bruta (n = 10).....	45
Tabela 15- Resultados médios de teor de caseína (n = 10)	45
Tabela 16- Resultados médios de viscosidade (n = 10)	46
Tabela 17- Resultados médios do tamanho de cristais (n = 10)	50
Tabela 18- Resultados médios do número de cristais (n = 10).....	50
Tabela 19- Relação entre componentes no tempo um.....	51
Tabela 20- Resultados do teste duo trio.....	57
Tabela 21- Resultados do teste de preferência	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aw – Atividade de água

CIP – Clean-In-Place

CO – Com Osmose

D – Diálise

ED – Eletrodiálise

EPAMIG – Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais

EST – Extrato Seco Total

ESD – Extrato Seco Desengordurado

FAO – Food and Agriculture Organization

FDA – Food and Drug Administration

HTST – High Temperature Short Time

IDF – International Dairy Federation

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MM – Massa Molar

MF – Microfiltração

NCN – Nitrogênio Não Caseínico

NF – Nanofiltração

NPN – Compostos Nitrogenados Não-Proteicos

OR – Osmose Reversa

PG – Permeação de Gases

PV – Pervaporação

R – Referência

RIISPOA – Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal

SO – Sem Osmose

UF – Ultrafiltração

URSS – União das Repúblicas Socialistas Soviéticas

VOC – Compostos Orgânicos Voláteis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1	Mercado de leite condensado	14
2.2	Proteínas do leite	15
2.3	Leite concentrado	16
2.4	Leite condensado	17
2.5	Carboidratos	18
2.5.1	Sacarose.....	19
2.5.2	Lactose.....	19
2.6	Filtração por membranas	20
2.7	Osmose reversa.....	22
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1	Localização do experimento.....	26
3.2	Processamento do leite condensado	26
3.2.1	Equipamentos utilizados.....	29
3.2.2	Aplicação.....	30
3.3	Amostragem	30
3.4	Análises do produto.....	31
3.4.1	Viscosidade.....	32
3.4.2	Atividade de água	33
3.4.3	Microscopia	33
3.4.4	Sólidos solúveis	33
3.4.5	Análises sensoriais.....	34
3.4.6	Análises estatísticas	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Atividade de água	39
4.2	Sólidos solúveis	41
4.3	Teor de gordura	42
4.4	Teor de lactose.....	43
4.5	Teor de proteína bruta.....	44
4.6	Teor de caseína	45

4.7	Viscosidade.....	46
4.8	Microscopia	49
4.9	Estudo comparativo da relação entre componentes.....	50
4.9.1	Relação entre sólidos solúveis e atividade de água	51
4.9.2	Relação entre sólidos solúveis e viscosidade	53
4.9.3	Relação entre sólidos solúveis e número de cristais.....	55
4.9.4	Relação entre atividade de água e número de cristais	56
4.10	Sensorial	57
4.10.1	Duo trio.....	57
4.10.2	Preferência	57
5	CONCLUSÕES	59
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

Os últimos anos foram marcados por um aumento significativo no poder aquisitivo da população brasileira, o que permitiu um acesso maior a produtos antes considerados supérfluos ou adquiridos somente em ocasiões especiais, como em festas e celebrações. Esta nova realidade permitiu à indústria um aumento de sua produção, diversificação da linha de produtos e pesquisa e desenvolvimento de novos produtos e processos, para atender a este mercado consumidor crescente.

Na indústria de laticínios não foi diferente: se beneficiou significativamente da oportunidade de crescimento, em especial com investimentos na fabricação de produtos antes produzidos somente por grandes indústrias, como leite condensado. Os equipamentos necessários são de alto custo de investimento, exigindo maiores volumes de processamento para torná-los viáveis economicamente.

A origem do leite condensado data de 1820 e desde então o processo de fabricação vem se aperfeiçoando. O uso de leite previamente concentrado por membranas de osmose reversa está iniciando-se no Brasil. A pré-concentração por membranas não requer aquecimento, o que contribui para a preservação da funcionalidade das proteínas e para a redução do custo de produção, principalmente com relação ao consumo de vapor.

A alternativa do uso do leite pré-concentrado ou leite em pó, integral ou desnatado, permite o incremento de produtividade de equipamentos já instalados de concentração a vácuo, principalmente quando não há condições de ampliação de sua capacidade ou de custo elevado. A aquisição de uma planta de concentração por membranas pode se mostrar mais acessível às pequenas e médias empresas, em comparação a investimentos em novas plantas a vácuo ou ampliação de suas unidades.

Esta foi a alternativa encontrada por uma indústria da Zona da Mata Mineira, que iniciou a utilização do equipamento para concentração do leite por membranas em 2008, sendo este um equipamento de osmose reversa, uma vez que o único objetivo era a eliminação de água do leite.

Após a implantação do equipamento, identificou-se a necessidade de manutenção da flexibilidade de processamento do leite: trabalhar tanto com o processo tradicional quanto com o uso da pré-concentração por membranas de osmose reversa, sem diferenças no produto final. Esta necessidade foi proveniente da variação do volume de produção, uma vez que

existe um volume mínimo de leite para que a utilização do equipamento de membranas torne-se viável economicamente.

O presente trabalho objetivou a avaliar a composição e os atributos sensoriais do leite condensado utilizando-se dois processos de fabricação – leite pré-concentrado por membranas de osmose reversa, chamado de “com osmose” e leite com 12,1 % de sólidos totais, chamado de “sem osmose” ou “tradicional”. Foi realizado um acompanhamento periódico do produto por 120 dias a partir da data de sua fabricação, período médio de consumo do produto considerado pela indústria.

Comparou-se o produto com osmose ao produto sem osmose, com o intuito de avaliar os efeitos da aplicação da pré-concentração do leite por membranas de osmose reversa sobre as características do produto, em avaliações físico-químicas, microscópicas e sensoriais. Estabeleceram-se relações entre atributos do leite condensado, objetivando referências analíticas, para auxílio no processo produtivo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mercado de leite condensado

A produção de leite condensado mudou consideravelmente em sua distribuição geográfica durante as últimas três décadas. A produção mundial que na década de oitenta, foi dominada pela União Européia, Estados Unidos e a ex-URSS, agora está muito mais dispersa, com contribuições significativas no Extremo Oriente (Malásia, Tailândia, Cingapura e China) e América do Sul (Brasil, Peru e Chile). A FAO estimou a produção mundial de 2009 em cerca de 4,7 milhões de toneladas (IDF, 2010).

De acordo com dados coletados entre os Comitês IDF Nacional e outros, a produção de leite condensado vem reduzindo-se em alguns países e sofrendo pequenos incrementos em outros, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Produção de leite condensado no mundo

País	2008	2009	Variação (%)
União Européia-27	1.142	1.104	- 3,4
Alemanha	416	421	+ 1,2
Holanda	342	320	- 6,5
Reino Unido	110	104	- 5,1
Bélgica	90	87	- 3,8
Espanha	46	47	+ 0,9
Polônia	37	38	+ 2,7
Grécia	24	23	- 5,4
Lituânia	30	21	- 29,5
França	12	12	+ 0,5
Suécia	4	2	- 41,0
Outros	12	11	- 5,1
América do Sul			
Peru	389	360	- 7,5
Brasil	290	300	+ 3,4
Chile	42	33	- 19,8
Argentina	7	6	- 15,9
Ásia			
China	173	160	- 7,6
Japão	44	46	+ 3,2
República da Coreia	4	4	0,0
América Central			
México	162	162	0,0
Oceania			
Austrália	19	19	0,0

Fonte: Adaptada de IDF (2010).

A indústria nacional de laticínios vem aumentando significativamente sua produção nos últimos anos, incentivada pelo aumento das exportações que saltou de sete milhões de toneladas em 1996 para 142 milhões em 2008, sofrendo queda em 2009 para 64 milhões de toneladas, ainda assim com aumento de 814 % em relação ao início da avaliação. Neste contexto, a produção de leite condensado também aumentou, sendo não somente exportada, mas também comercializada no mercado interno, principalmente devido ao aquecimento da economia nos últimos anos (SIQUEIRA et al., 2010).

As indústrias brasileiras que produzem leite condensado vêm aumentando, não somente as grandes com maiores volumes, mas as de médio porte, ampliando a linha de produtos, fato observado nas várias novas marcas encontradas no mercado. Muitas delas adaptando equipamentos antes utilizados para outros produtos, como leite em pó ou adquirindo equipamentos de empresas nacionais ou multinacionais.

2.2 Proteínas do leite

O leite bovino contém diversos compostos nitrogenados, dos quais aproximadamente 95 % ocorrem como proteínas e 5 % como compostos nitrogenados não protéicos. Em torno de 80 % do nitrogênio protéico do leite constitui-se de nitrogênio caseínico e 20 % de nitrogênio não caseínico (WALSTRA & JANNES, 1984).

A desnaturação é um desdobramento da estrutura espacial enovelada da molécula de proteína para uma forma menos organizada. Quase toda desnaturação é irreversível, pois a forma desnaturada possui uma energia de ativação muito alta (SILVA & ALMEIDA, 1998). O aquecimento do leite desnatado até que a maioria das proteínas do soro sejam desnaturadas aumenta a viscosidade em aproximadamente 10 %, devido a uma ligeira agregação protéica. Mas, se primeiro o leite é concentrado e depois é aquecido, o aumento da viscosidade (aparente) é muito maior que no leite concentrado após o aquecimento (WALSTRA & JENNESS, 1984).

A caseína é muito estável a altas temperaturas, podendo-se aquecer o leite a 100 °C por 24 horas sem coagulação e é resistente a um tratamento de 140 °C por 20 minutos. Mas tais tratamentos causam algumas alterações no leite, como produção de ácido a partir da lactose, resultando em queda do pH e alterações no equilíbrio salino, que eventualmente causam a precipitação da caseína (FOX & McSWEENEY, 1998).

Vários modelos são encontrados na literatura para representar as micelas de caseína. Nos últimos anos tem sobressaído a estrutura proposta por WALSTRA (1999), com as seguintes características: a) a micela apresenta-se essencialmente esférica, contudo sua superfície não se apresenta lisa; b) é formada de unidades menores denominadas submicelas, contendo principalmente caseína, mas apresenta composição mista; c) as submicelas variam em composição, existindo particularmente dois tipos principais, isto é, um tipo formado pelas caseínas α s e β -caseínas e outro formado pelas caseínas α s e κ -caseínas; d) as submicelas parecem permanecer ligadas por aglomerados (*clusters*) de fosfato de cálcio; e) dessa forma, as submicelas se agregam até a formação completa da micela, em que a κ -caseína se posiciona na superfície da micela; f) a porção C-terminal da caseína κ (glicopeptídeo) projeta-se para fora da superfície da micela, formando uma camada esponjosa que previne, por repulsões estéricas e eletrostáticas, qualquer agregação posterior de submicelas.

2.3 Leite concentrado

O uso de leite concentrado para fabricação de derivados lácteos já vem sendo estudado há anos, principalmente com o intuito de redução de custos, como uso de coalho, sal e corantes, para a produção de queijos, sendo em sua maior parte concentrados por ultrafiltração (KOSIKOWSKI, 1973).

Para fabricação de requeijão cremoso com uso de leite ultrafiltrado, é possível a obtenção de produto com características semelhantes ao produzido pelo processo tradicional, ambos processados em panela Stephan VMM/SK-25, sendo o produto fabricado com ultrafiltrado com extrato seco total entre 37,2 e 38,1 % o de melhor resultado final quanto à caracterização do produto e aos atributos físico-químicos – extrato seco total, gordura, pH e nitrogênio total (NEVES & DUCRUET, 1988).

A concentração dos produtos favorece as modificações das características, alterando as velocidades das reações. A vida útil alongada do produto favorece as interações e dificulta a avaliação, principalmente por ocorrerem simultaneamente (WALSTRA & JANNES, 1984).

A concentração do leite aumenta sua densidade, acarretando também o aumento de refração e a redução da condutividade térmica. Quanto menor é a atividade de água, maior

é a dependência relativa da temperatura: mais energia é requerida para eliminar a água do produto (WALSTRA & JANNES, 1984).

Estas informações indicam que é exigida maior energia para a evaporação de água e obtenção do teor de umidade desejada para a produção de leite condensado, principalmente nas etapas finais da concentração. Assim, quanto menor a resistência térmica das micelas de caseína, maior a possibilidade de precipitação do produto final.

2.4 Leite condensado

O leite condensado originou-se durante estudos do francês Nicolas Appert, para desenvolvimento da técnica de conservação de alimentos, através da esterilização em embalagens hermeticamente fechadas, datando esta descoberta de 1820. O produto foi patenteado pelo norte-americano Gail Borden em 1856, que proporcionou seu uso por exércitos em combate. A patente foi registrada já com o uso de equipamento a vácuo para a obtenção do produto (HALLETT & HALLETT, 1997).

No início de sua fabricação, o produto não era adicionado de açúcar, pois o objetivo central consistia na sua conservação. Com o tempo, observou-se que adicionando este edulcorante o tempo de vida útil do produto era aumentado, o que hoje sabe-se ser devido à redução da atividade de água, dificultando o desenvolvimento de microrganismos deteriorantes.

O leite condensado açucarado é definido pelo *Codex Alimentarius* (1971) como o produto obtido por eliminação parcial da água do leite e adição de açúcar, ou mediante qualquer outro procedimento que permita obter um produto da mesma composição e características (gordura do leite – mínimo 8 %; extrato seco do leite – mínimo 28 %; proteínas do leite no extrato seco desengordurado – mínimo 34 %). O conteúdo de gordura e/ou proteína poderá ser ajustado, unicamente para cumprir os requisitos de composição, mediante adição ou extração dos constituintes do leite, de maneira que não se modifique a proporção entre proteína do soro e caseína do leite a ser ajustado.

No Brasil o RIISPOA (BRASIL, 1952) define leite condensado ou leite condensado com açúcar, “o produto resultante da desidratação em condições próprias do leite adicionado de açúcar”:

Parágrafo único - São fases de fabricação de leite condensado: seleção do leite, padronização dos teores de gordura e de sólidos totais, pré-aquecimento, adição de xarope (solução de sacarose ou glicose), condensação, refrigeração, cristalização e enlatamento.

Art. 658 - O leite condensado deve satisfazer às seguintes especificações:

- 1 - Apresentar características organolépticas próprias;
- 2 - Apresentar acidez em ácido láctico, entre 0,08 e 0,16 g % (oito e dezesseis centigramas por cento), quando na diluição de uma parte do produto para 2,5 (duas e meia) partes de água;
- 3 - Apresentar na reconstituição, em volume, uma parte do leite para 2,25 (duas e vinte e cinco centésimos) partes de água, teor de gordura que atinja o limite do padrão de leite de consumo correspondente, tendo 28 % (vinte e oito por cento), no mínimo, de extrato seco total do leite e, no máximo, 45 % (quarenta e cinco por cento), de açúcar, excluída a lactose.

Os termos empregados no texto da legislação vigente podem ser adequados aos termos adotados pela comunidade científica e a prática industrial. O termo desidratação pode ser substituído por evaporação, pois o objetivo é aumentar a concentração do teor de sólidos, e não secar o produto. Na fabricação de leite condensado não ocorre uma etapa de condensação do produto. O produto final sofre um processo de remoção de calor, para que atinja a temperatura ambiente, ou seja, não ocorre um processo de refrigeração, sendo a palavra resfriamento mais adequada para a descrição do processo.

O termo envase foi sugerido em substituição ao termo enlatamento, já na proposta apresentada pelo Ministério da Agricultura (2008), que o torna mais adequado, devido à variedade de embalagens existentes no mercado, não se restringindo somente a latas.

2.5 Carboidratos

Quimicamente os carboidratos – sacarídeos, glicídios, oses, hidratos de carbono ou açúcares – são definidos como poli-hidróxi-cetonas (cetoses) ou poli-hidróxi-aldeídos (aldoses). São compostos orgânicos com pelo menos três carbonos, onde todos os carbonos possuem uma hidroxila, com exceção de um, que possui a carbonila primária (grupamento aldeídico) ou a carbonila secundária (grupamento cetônico) (VIEIRA, 2003).

O açúcar utilizado para a fabricação do leite condensado é a sacarose, recomendada, principalmente, por não ser açúcar redutor, ou seja, não favorece a reação de Maillard – reação que ocorre entre açúcares redutores e grupamentos amínicos, sendo um

processo de escurecimento não-enzimático que produz um rearranjo complexo de açúcar-proteína que influencia a cor e sabor do produto (BRIÃO et al., 2011).

2.5.1 Sacarose

A sacarose é um dissacarídeo, formado por uma molécula de glicose e uma de frutose em ligação α -1,2, comercialmente extraída da cana-de-açúcar ou da beterraba. Forma soluções altamente concentradas, de elevado poder osmótico (efeito preservativo e umectante) e tem função crioprotetora em alimentos (OETTERER et al., 2006).

VAN DEN BERG (1962) citando HUNZIKER (1949) recomenda o uso da sacarose granulada para a preparação de produtos enlatados. Diz ainda que a presença de dextrose torna o produto mais suscetível ao escurecimento e espessamento durante a estocagem, especialmente em altas temperaturas.

2.5.2 Lactose

A lactose, principal carboidrato do leite da maioria das espécies de mamíferos, é um dissacarídeo redutor, composto de galactose e glicose ligados por uma ligação β -1,4-glicosídica. Sua concentração varia de 4,5 a 5,0 % m/v, e o leite é a única fonte conhecida significativa de lactose (McSWEENEY & FOX, 2009).

A cristalização da lactose tem grande importância prática, pois alguns produtos concentrados podem sofrer este processo (WALSTRA & JANNES, 1984). É possível se tornar um defeito na fabricação quando o tamanho dos cristais ultrapassa 16 μ m, quando podem ser percebidos ao paladar (HOLSINGER, 1997).

Segundo JANCIC & GROOTSCHOLTEN (1984, citado por PERRONE, 2008), o processo no qual pequenos agregados cristalinos estáveis formam-se na solução é chamado de nucleação, e é dividido em duas etapas: nucleação primária (um número de partículas em fluxo, de tamanho superior ao limite crítico é gerado, em sua maioria, em regiões de elevada supersaturação, como os redores das superfícies de resfriamento e nas zonas de ebulição) e

nucleação secundária (uma quantidade de partículas geradas, como resultado da presença do crescimento de cristais matrizes, induz a formação de novos cristais).

Quando a concentração de lactose na solução é 2,1 vezes o valor de saturação, produz-se rapidamente a cristalização espontânea, provavelmente porque a nucleação primária é homogênea. Quando é menor que 1,6 vez o valor da saturação, geralmente é necessária a adição de sementes de cristais para induzir a cristalização (WALSTRA et al., 2001).

O solvente e a presença de sais ou sacarose influenciam na solubilidade da lactose, como é o caso do produto estudado. Em soluções a 40,0 % de sacarose, a solubilidade relativa da lactose é de 74,5 %, a 25 °C. Já em soluções com 50,0 % de concentração de sacarose, na mesma temperatura, a solubilidade relativa da lactose é de 63,0 % (NIKERSON & MOORE, 1972).

2.6 Filtração por membranas

O processo de utilização de membranas teve início no século XVIII. Em 1748 Abbé Nolet usou o termo osmose para descrever a infiltração da água por um diafragma. Somente em 1960 iniciou-se um uso laboratorial e industrial, com uma indústria muito modesta nos Estados Unidos, acarretado principalmente por não serem muito confiáveis, o processo ainda era muito lento, altamente seletivo e de alto custo. Nos últimos trinta anos apresentaram-se mais soluções para o uso das membranas, fato que levou ao uso corriqueiro nas indústrias (BAKER, 2004).

Na década de 50 iniciou-se nos Estados Unidos um projeto de pesquisa em dessalinização de águas que originou algumas descobertas que aumentaram o interesse no uso da filtração por membranas em nível industrial. Membranas homogêneas de acetato de celulose, quando utilizadas para osmose reversa, podiam apresentar retenção salina elevada, segundo Reid e Breton; e os pesquisadores Loeb e Sourirajan aperfeiçoaram uma técnica de preparo da membrana – técnica de inversão de fase por imersão-coagulação – aumentando muito o fluxo permeado de água, mantendo elevada a retenção de sais (HABERT et al., 2006).

As membranas são utilizadas para diversas separações: de misturas de gases e vapores, líquidos miscíveis (misturas de compostos orgânicos e aquosos / misturas orgânicas)

e sólido / líquido e dispersões de sólidos dissolvidos e solutos em líquidos. Os principais usos de membrana de separação na indústria são apresentados no Quadro 1.

A indústria de lácteos foi beneficiada com o uso das membranas, tanto para separação de sólido-líquido quanto líquido-líquido, tendo sido desenvolvido em 1969 o primeiro processo de fabricação do queijo Camembert a partir de leite concentrado por ultrafiltração, por Maubois, Macquot e Vassal (POULIOT, 2008).

Nos Estados Unidos o processo é amplamente utilizado nas propriedades produtoras de leite, para redução de custo de transporte da matéria-prima. Ou seja, o produto concentrado é utilizado para qualquer produto lácteo, após as devidas adequações do processo produtivo (FLEMING, 1999).

Quadro 1- Processos de separação por membranas

PROCESSO	MATERIAL RETIDO	MATERIAL PERMEADO	APLICAÇÕES
Microfiltração (MF)	Material em suspensão, bactérias. Massa molar > 500 kDa (0,01 µm).	Água e sólidos dissolvidos.	Esterilização bacteriana; clarificação de vinhos e cervejas; concentração de células; oxigenação de sangue.
Ultrafiltração (UF)	Colóides, macromoléculas. Massa molar > 5.000 Da.	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar.	Fracionamento / concentração de proteínas, recuperação de pigmentos / óleos.
Nanofiltração (NF)	Moléculas de massa molar. Média 500 < MM < 2.000 Da.	Água, sais e moléculas de baixa massa molar.	Purificação de enzimas; bioreatores a membrana.
Osmose Reversa (OR)	Todo material solúvel ou sem suspensão.	Água (solvente).	Dessalinização de águas; concentração de suco de frutas; desmineralização de águas.
Diálise (D)	Moléculas de massa molar > 5.000 Da.	Íons e orgânicos de baixa massa molar.	Hemodiálise; rim artificial; recuperação de NaOH.
Eletrodiálise (ED)	Macromoléculas e compostos não iônicos.	Íons.	Concentração soluções salinas; purificação de águas.
Permeação de Gases (PG)	Gás menos permeável.	Gás mais permeável.	Recuperação de hidrogênio; separação CO ₂ / CH ₄ ; fracionamento do ar.
Pervaporação (PV)	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável.	Desidratação de alcoóis; eliminação de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) da água.

Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2006).

Como a concentração por membranas é realizada a baixa temperatura, o FDA certificou a tecnologia após uma revisão extensa para garantia de que a concentração do leite não causaria impacto na carga bacteriana do leite. Ao contrário do tratamento convencional,

que envolve a recirculação, o leite flui através do sistema de serpentina em uma única passagem, conforme exigido pelo referido órgão. Como o leite não é pasteurizado, o sistema é mantido abaixo de 45 °C para evitar o crescimento de microrganismos patogênicos. A primeira unidade de osmose reversa foi construída e começou a produção comercial em 1997, na cidade de Lake Arthur, Novo México (MERMELSTEIN, 2002).

A extração de água do leite através do processo de filtração por membranas traz muitas vantagens para a indústria, não só na redução dos custos de transporte, mas também pela redução do consumo de insumos para o processamento do leite, como energia e vapor, sendo este de maior custo para a indústria.

A fase que atravessa a membrana é chamada de permeado e a que se mantém retida pela membrana – enriquecida em um ou mais componentes – trata-se do retentado ou concentrado (LEITE et al., 2006).

Atualmente, 40 % das membranas em uso estão nas indústrias de laticínios no mundo, sendo 10 % dessas utilizadas para padronização do teor de proteína nos produtos lácteos (DAUFIN et al., 2001). Os tipos de filtração utilizados com maior frequência são ultrafiltração e osmose reversa.

A ultrafiltração é um processo de separação em fase líquida, por permeação, através de uma membrana seletiva que permitem a seleção dos componentes de um líquido em função de seu tamanho molecular, sob ação de um gradiente de pressão (NEVES & DUCRUET, 1988). Este processo se aplica em concentração de proteínas de soro de leite, desmineralização e concentração de gelatinas e clarificação de sucos de frutas (GEA FILTRATION, 2005).

Existem diferentes configurações dos módulos de filtração, como: placa (ultrafiltração e osmose reversa), tubular à base de polímeros (ultrafiltração e osmose reversa), tubular com base em cerâmica (microfiltração e ultrafiltração), espiral (osmose reversa, nanofiltração e ultrafiltração) e de fibra oca (ultrafiltração) (BYLUND, 1995).

2.7 Osmose reversa

A osmose reversa é um processo de dessalinização de água utilizando membranas que são permeáveis à água, mas essencialmente impermeáveis ao sal (BAKER, 2004), sendo utilizadas para remoção de água por alta pressão, para concentração de outras soluções com

componentes de baixa massa molecular, ou clarificação de efluentes, com alta eficiência energética.

Este sistema se diferencia da ultrafiltração pelo tipo distinto de membrana empregado e na pressão aplicada muito maior. Ela não age como um filtro, mas como uma substância onde a água pode dissolver-se e passar por ele, diferente dos solutos. Mas o permeado não é água pura, contendo alguns sais, ácidos orgânicos, uréia e outras moléculas pequenas, mas a perda de substâncias voláteis é muito menor em comparação à evaporação (WALSTRA & JANNES, 1984). A Figura 1 apresenta uma ilustração de um equipamento, com a composição do painel de controle, bombas, tanques de equilíbrio e módulos de membranas.

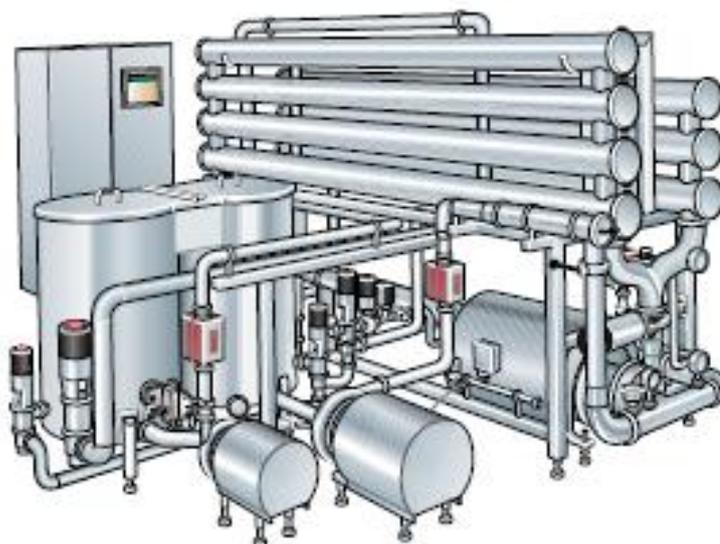


Figura 1- Módulo de osmose reversa
Fonte: BYLUND (1995).

A membrana espiral tem a construção compacta e grande área efetiva de membrana por elemento – apresentada na Figura 2 –, tornando-a solução de alto custo-benefício em aplicações de grande vazão e quantidades mínimas ou nulas de sólidos suspensos, oferecendo baixo investimento e baixo custo com energia (GEA FILTRATION, 2005).

O uso de osmose reversa para concentração de leite desnatado em conjunto com concentração por vácuo foi testado em estudo econômico financeiro, mostrando se tratar de um método viável para redução do consumo de energia, comparando-se a mesma taxa de

concentração sendo realizada somente com múltiplo efeito. A redução da exigência de energia foi de 54 % (STABILE, 1983). A membrana mais comumente usada para osmose reversa é fabricada à base de polímeros.

TAMIME (2007) recomenda o uso de membranas de osmose reversa em leite para a fabricação de iogurte e leite em pó, como alternativa ou complementação da concentração a vácuo. Cita ainda seu uso para a padronização de leite para fabricação de leite ultra-alta pasteurizado.

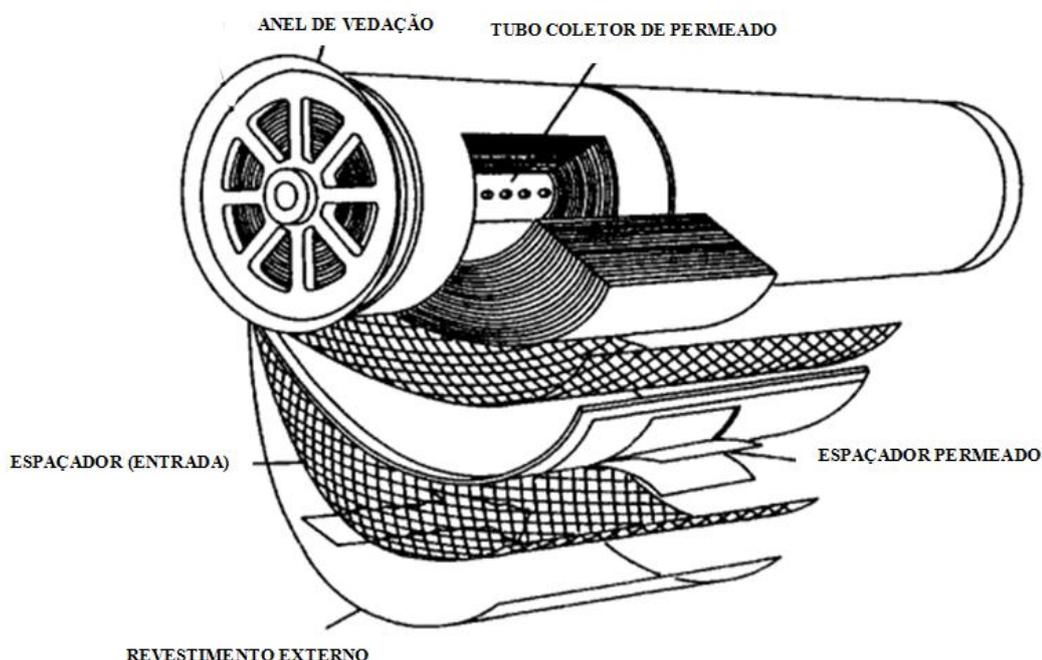


Figura 2- Construção de cartucho de membrana espiral
Fonte: NOBLE & STERN (1995).

O equipamento de filtração por osmose reversa consiste em um sistema de membranas semipermeáveis, por onde passa o produto a ser concentrado, obtendo-se o retentado (leite concentrado) e o permeado. O equipamento funciona a alta pressão, sendo esta gerada por bombas em série. Características detalhadas são apresentadas na Tabela 2.

Para tal processo é necessária a pasteurização do leite, para que sejam eliminadas bactérias deteriorantes, que poderiam aumentar suas contagens durante a concentração nas membranas o que, além de favorecer a deterioração do leite também reduziria a vida útil das membranas, conforme orientação do fabricante.

Tabela 2- Características do equipamento

Característica	Valor
Vazão de alimentação	10.000 L/h
Vazão de retentado	6.256 L/h
Vazão de permeado	3.744 L/h
Fator de concentração	~1,60x (v/v)
Temperatura de alimentação	10 °C
Temperatura de saída	10 °C
Tempo de operação com leite integral	18 horas
Tempo de CIP para leite integral	6 horas

Fonte: Tetra Pak, 2008.

A água utilizada para limpeza do equipamento tem um alto custo, não só pelo pagamento à concessionária ou tratamento próprio, quando for o caso, mas devido à exigência de utilização de água desmineralizada para preservação das membranas. Para a desmineralização da água é necessário um sistema de resinas específico (aniônica e catiônica), além do filtro de carvão ativado. Este equipamento necessita também de um tratamento a cada determinado volume – conforme sua capacidade – para a regeneração das resinas e manutenção da qualidade da água.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização do experimento

O experimento foi realizado nos setores de recepção, pré-concentração de leite, produção de leite condensado e controle de qualidade da empresa Indústrias Flórida Ltda., situada em Juiz de Fora, Zona da Mata de Minas Gerais, com utilização da formulação regular da indústria para os processamentos de leite condensado, com o intuito de manter as características originais do produto em processo e comercialização.

O leite utilizado nas dez fabricações – 2 tratamentos com 5 repetições – foi obtido através da mistura de leite de várias procedências, reservando-se o volume necessário para as duas variações (com osmose e sem osmose), após sua padronização do teor de gordura, partindo-se assim da mesma matéria prima. Não houve seleção prévia de unidades produtoras específicas, com o objetivo de reproduzir a situação diária industrial.

O açúcar adicionado ao leite para a fabricação do leite condensado foi padronizado para a utilização do leite pré-concentrado por membranas, para obter-se a mesma composição final em comparação ao leite condensado tradicional. O termo leite condensado aqui foi usado para referenciar leite condensado açucarado.

3.2 Processamento do leite condensado

O experimento foi realizado sem alterações no processo de fabricação industrial e é apresentado no fluxograma da Figura 3. A etapa de pré-concentração, marcada em linha pontilhada, pode ser suprimida do processo.

O leite recebido na indústria foi analisado antes do descarregamento, resfriado, estocado em tanques isotérmicos e mantido sob agitação controlada. O volume total de leite foi tratado termicamente, com processamento *High Temperature Short Time* (HTST) – 72 a 75 °C durante 15 a 20 segundos – e mantido a 7 °C (± 1 °C). Foi bombeado do tanque de estocagem para o tanque de equilíbrio do módulo de filtração. Do tanque de equilíbrio um conjunto de bombas (instaladas em série) elevou a pressão de recirculação do produto nas

unidades (*loops*) de filtração. Na unidade de filtração outra bomba recalcou o produto nas membranas – uma das características da osmose reversa é a necessidade da alta pressão de trabalho com a utilização de bombas em série.

Para controle de vazão e pressão, as bombas principais foram controladas por inversor de frequência. Um medidor de vazão indicou e controlou o fluxo correto para bombeamento.

O leite passou através das membranas, com separação de permeado e de retentado. O retentado foi retirado, ou retornou para o tanque de equilíbrio, no caso de recirculação ou *Clean-In-Place* (CIP). Válvulas de controle de vazão e de fechamento possibilitaram a manobra do fluxo. Um medidor de vazão indicou o valor do retentado que foi extraído, para obtenção da relação de concentração.

Cada membrana tem uma determinada temperatura de trabalho. Durante o processo de recirculação e filtração a energia das bombas de recalque foram passadas para a parte líquida com conseqüente aquecimento. Ultrapassando um limite de temperatura, poderia ocorrer a diminuição do rendimento do fluxo de passagem pela membrana e até danificar definitivamente (derretimento) as partes internas da membrana. Para isto há um trocador de energia na forma de calor para resfriamento da solução, através da água gelada, controlada automaticamente por válvula termostática.

As tecnologias de processamento descritas em literatura indicam a realização de pré-aquecimento do leite antes da adição do açúcar. No processo industrial estudado, a mistura foi realizada a frio, sendo que a calda (mistura do leite padronizado ou pré-concentrado ao açúcar, antes da concentração a vácuo) foi estocada e utilizada posteriormente, quando então sofreu o aquecimento antes da entrada no concentrador a vácuo. A calda foi mantida a baixa temperatura por períodos que variaram de uma a 4 horas.

A concentração a vácuo foi realizada continuamente, com acompanhamento da viscosidade e adição da lactose, previamente esterilizada. O resfriamento se deu em equipamento também a vácuo, chamado de *flash cooler*, seguido da adição de lactose, em tanque de dosagem.

A etapa de cristalização foi realizada em tanques com agitação controlada e temperatura registrada, para a garantia de sua eficiência. Quatro horas após o início da cristalização, no mínimo, o produto foi envasado em latas de folha de flandres, em processo automatizado, seguido pelo acondicionamento em caixas de papelão, sendo paletizadas e identificadas. Após a liberação do setor da qualidade, o produto foi expedido ao mercado em caminhões próprios.

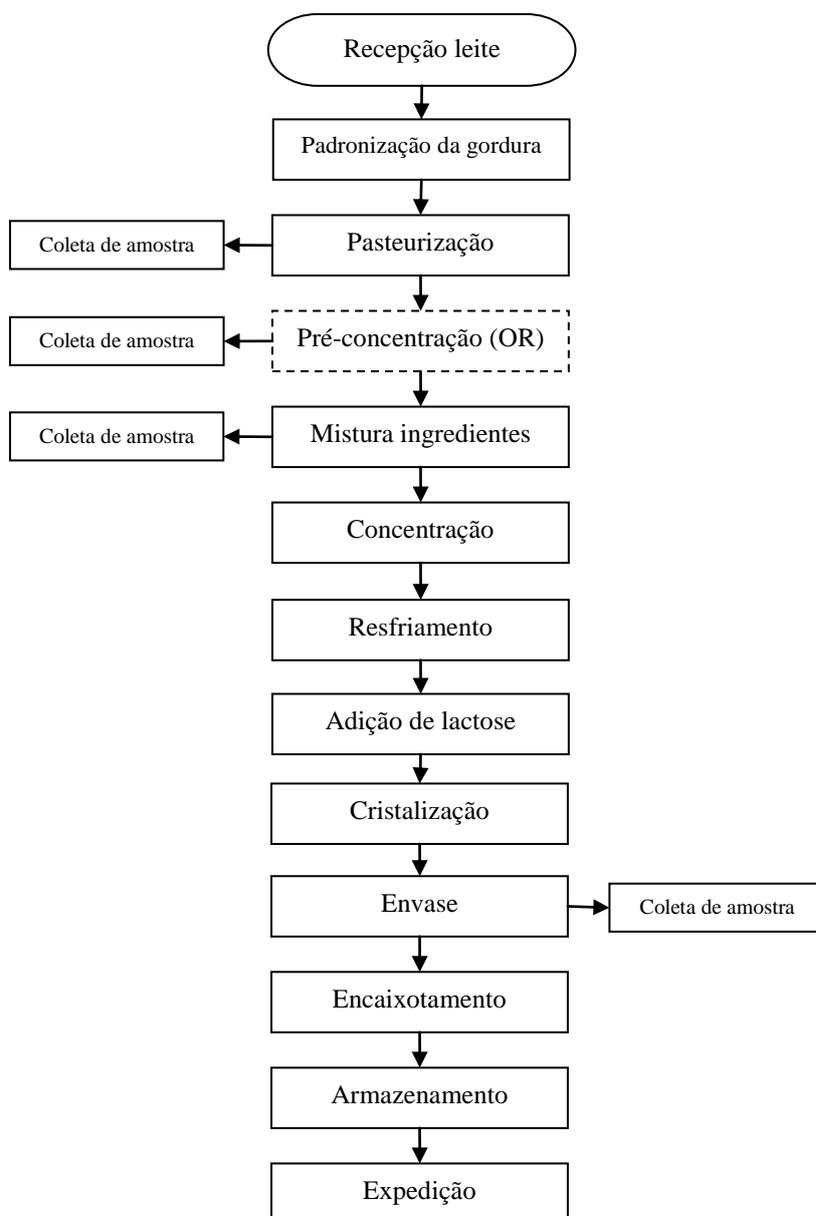


Figura 3- Fluxograma do processo de fabricação de leite condensado

Sendo: processo sem osmose, suprime-se a caixa pontilhada (pré-concentração). Processo com osmose inclui a etapa de pré-concentração em membranas de osmose reversa.

Foram realizadas dez fabricações de leite condensado: cinco com utilização de leite com média de 12,1 % m/v de sólidos totais e cinco com utilização de leite pré-concentrado, com fator de concentração de 1,56 ($\pm 0,1$). Os processamentos foram realizados entre os dias 09 de junho e 22 de julho de 2010.

As produções foram realizadas com leite de conjunto recebido na plataforma da empresa. Realizou-se uma mistura do leite de várias procedências e reservado o volume

necessário para as duas variações, após sua padronização do teor de gordura, partindo-se assim da mesma matéria prima. No chamado processamento 1 foram realizadas as produções de leite condensado sem osmose e com osmose, assim como nos demais dias de processamento.

O leite condensado foi produzido com adição de sacarose e lactose como ingredientes, sendo ambos de uma mesma safra para todas as fabricações. A lactose micronizada foi previamente tratada termicamente a 80 °C (± 2 °C) / 14 a 16 minutos, de forma que não se encontrou contagem de microrganismos após este processo.

3.2.1 Equipamentos utilizados

Foi utilizado um trocador de energia na forma de calor a placas utilizado para a pasteurização do leite com capacidade para 15.000 L/h, fabricado por Inoxil®. Utilizou-se uma centrífuga – equipamento para padronização do teor de gordura do leite – do fabricante Westfalia®, autolimpante, com capacidade para 10.000 L/h.

O sistema de filtração por osmose reversa – Tetra Alcross® RS 2x8-3/3 s4 – para concentração de leite integral ou soro doce previsto dimensionado para operar com 10.000 L/h de alimentação, com temperatura de entrada máxima de 10 °C, visando maior economia operacional e qualidade de produto. Equipamento produzido em aço inoxidável AISI 316, com área total de membranas 835 m².

O concentrador a vácuo de fabricação Biasinox®, contendo dois efeitos tubulares, de película descendente. Contém dois trocadores de energia na forma de calor tubulares, com 5 tubos de 1 ¼” de 6 m de comprimento cada, trabalhando em série. A retenção do tratamento térmico é constituída por tubos de 6” e 6 m de comprimento onde o produto é mantido a 102 °C por aproximadamente 1 minuto e 22 segundos.

Dois tanques de retardo possibilitam o alcance da viscosidade desejada no produto (entre 3,0 e 5,0 Pa.s), com capacidades de 3.000 e 2.200 kg cada um, trabalhando em série. O resfriamento do produto foi feito em *flash cooler*, com duas câmaras de resfriamento a vácuo, que permitiu uma pequena remoção de água do produto, auxiliando na complementação de sua concentração.

A Tabela 3 apresenta as temperaturas médias obtidas no processamento do leite condensado, considerando-se operação normal.

Tabela 3- Temperaturas médias alcançadas durante o processamento

Ponto de medição	Temperatura (°C)
Entrada da mistura de leite e açúcar no primeiro pré-aquecedor	14
Saída de mistura do primeiro pré-aquecedor	45
Saída de mistura do segundo pré-aquecedor	70
Saída de mistura do terceiro pré-aquecedor	90
Saída do trocador de energia na forma de calor tubular	102
Separador do primeiro efeito	84
Separador do segundo efeito	56
<i>Flash cooler</i> segundo estágio	27
Saída do <i>flash cooler</i>	19
Tanque de adição de lactose	20
Tanques de cristalização	20

3.2.2 Aplicação

A concentração do leite anterior ao processo de fabricação consistiu em passar o leite, padronizado a 3,2 % m/v de gordura ($\pm 0,1$ %) e pasteurizado, pelo equipamento de osmose reversa, aumentando o teor de sólidos. O objetivo foi aumentar o teor de sólidos totais do leite, obtendo-se fator de concentração de 1,56 ($\pm 0,05$), o que aumentou a capacidade do equipamento de concentração a vácuo em aproximadamente 62 %, possibilitando redução de tempo de processo, conforme testes realizados na indústria.

3.3 Amostragem

Em cada processamento foram coletadas amostras de: leite padronizado e pasteurizado, leite pré-concentrado, calda tradicional e calda com osmose, em frascos identificados, previamente higienizados e secos, sempre em duplicata, com volume de 300 mL cada. Cinco amostras de leite condensado sem osmose e cinco com osmose após o envase também foram coletadas, com cinco quilos cada, também em duplicata.

As amostras de leite (padronizado e pré-concentrado), calda (tradicional e com osmose) e uma de leite condensado foram enviadas ao Laboratório de Pesquisas Físico-Químicas da EPAMIG/Instituto de Laticínios Cândido Tostes. As demais amostras foram reservadas na própria indústria, em temperatura ambiente, para análises com 1, 30, 60 e 120

dias (físico-químicas, microscópicas e sensoriais). O período de 120 dias foi selecionado por ser o tempo médio de consumo do produto no mercado, identificado pela empresa.

Em cada tempo foram realizadas as análises sensoriais na Indústrias Flórida, e enviadas ao Laboratório de Pesquisas Físico-Químicas da EPAMIG/Instituto de Laticínios Cândido Tostes, para as análises físico-químicas e microscópicas.

3.4 Análises do produto

As análises foram realizadas nos Laboratórios de Físico-Química e de Análises Sensoriais da Indústrias Flórida Ltda. e no Laboratório de Pesquisas Físico-Químicas da EPAMIG/Instituto de Laticínios Cândido Tostes, todos em Juiz de Fora-MG.

Foram analisadas amostras de leite padronizado e pasteurizado, leite concentrado, calda tradicional, calda com leite pré-concentrado, leite condensado sem osmose e leite condensado com osmose, com 1, 30, 60 e 120 dias (Tabela 4), abrangendo análises físico-químicas, microscópicas e sensoriais. Para as análises sensoriais contou-se com 30 provadores não treinados.

Tabela 4- Relação de análises realizadas por tipo de amostra

Análises	Leite pasteurizado e pré-concentrado	Calda tradicional e com osmose	Leite condensado sem osmose e com osmose			
			1 dia	30 dias	60 dias	120 dias
Teor de gordura	X	X	X	X	X	X
Teor de nitrogênio total	X	X	X	X	X	X
Teor de nitrogênio não caseínico	X	X	X	X	X	X
Teor de nitrogênio não protéico	X	X	X	X	X	X
Teor de lactose	X	X	X	X	X	X
Teor de cinzas	X	X	X	X	X	X
Viscosidade			X	X	X	X
Microscopia			X	X	X	X
Teste de preferência			X	X	X	X
Teste duo-trio			X	X	X	X
Atividade de água			X	X	X	X
Teor de sólidos totais	X	X	X	X	X	X
Sólidos solúveis (°Brix)		X	X	X	X	X
Teor de sacarose			X	X	X	X

Para o cálculo de proteína bruta, utilizaram-se os resultados obtidos em nitrogênio total multiplicados por 6,38.

Os métodos empregados para as análises laboratoriais estão apresentados no Quadro 2. Alguns métodos estão detalhados em seguida, para melhor entendimento do trabalho realizado.

Quadro 2- Métodos empregados

Análise	Método	Referência
Teor de gordura	Butirométrico	PEREIRA et al. (2001)
Teor de nitrogênio total	Kjeldahl	FIL (2001)
Teor de nitrogênio não caseínico	Kjeldahl	FIL (2004)
Teor de nitrogênio não protéico	Kjeldahl	FIL (2001)
Teor de lactose e sacarose	Cloramina-T	PEREIRA et al. (2001)
Teor de cinzas	Eliminação da matéria orgânica a temperatura de 550°C	BRASIL (2006)
Sólidos totais	Gravimétrico de estufa	BRASIL (2006)
Viscosidade	Viscosímetro rotativo	PERRONE et al. (2008)
Atividade de água	Aqualab	PERRONE et al. (2008)
Microscopia	MSI Ima Win	MARTINEZ et al. (1990)
Sólidos solúveis (brix)	Refratométrico	-
Sensorial	Teste de Preferência	BRASIL (2008)
	Teste Duo-trio	BRASIL (2008)

3.4.1 Viscosidade

A viscosidade obtida pelo método do viscosímetro baseou-se na resistência ao movimento giratório de uma agulha, tendo sido utilizado o viscosímetro rotativo microprocessado modelo Q860M21, marca Quimis. O rotor utilizado na determinação da viscosidade foi escolhido de acordo com a viscosidade da amostra utilizada e a especificação de leitura do equipamento (a leitura deve se aproximar da escala em 50 %, segundo manual do equipamento e orientação do fabricante) (PERRONE et al., 2008).

3.4.2 Atividade de água

A atividade de água foi medida no equipamento Aqualab série 3, marca Decagon, conforme procedimento do próprio equipamento (descrição do fabricante) (PERRONE et al., 2008).

3.4.3 Microscopia

As visualizações foram realizadas em microscópio óptico, modelo Microscópio Trinocular Nova Optical Systems NOVA 107-T. A determinação do número e do tamanho dos cristais de lactose ocorreu por meio do programa MSI Ima Win, empregando a técnica descrita por MARTINEZ et al. (1990).

3.4.4 Sólidos solúveis

Foi utilizado o Refratômetro de Abbé – equipamento mais utilizado para análise de sólidos solúveis (brix). De operação simples, deve ser calibrado com água destilada antes das medições.

A determinação do brix em leite condensado foi realizada com a utilização de refratômetro manual, marca Instrutherm®, modelo RT-82, escala 45 a 82 °Brix. Adicionou-se pequena quantidade de amostra sobre o prisma, abaixando-se a tampa do refratômetro manual. Fez-se a leitura dos sólidos solúveis diretamente na escala do refratômetro.

O valor obtido da leitura foi expresso em percentual de sólidos solúveis ou °Brix.

3.4.5 Análises sensoriais

O leite condensado foi submetido à análise sensorial com 1, 30, 60 e 120 dias de fabricação. As avaliações sensoriais realizadas foram baseadas nos testes: discriminativo duo-trio e afetivo de preferência. Foram formadas equipes aleatórias a cada avaliação, com 30 provadores não treinados.

As amostras foram servidas aos julgadores em copos plásticos de 50 mL, e pás plásticas, codificadas com três dígitos obtidos de uma tabela de números aleatórios.

O teste duo-trio foi utilizado para o leite condensado, com o intuito de avaliar a capacidade de provadores não treinados em perceber a diferença entre as variações do processo – com osmose e sem osmose – sendo a referência (R) o leite condensado sem osmose. Foram apresentadas a amostra referência e duas amostras codificadas, sendo uma delas idêntica ao padrão. Coube ao julgador identificar a amostra igual ao padrão, utilizando-se a ficha apresentada na Figura 4. A escolha foi forçada, apresentando uma probabilidade de acerto de 50 % ($p = 1/2$) (BRASIL, 2008).

Já o teste de preferência foi usado em brigadeiro, preparado somente com leite condensado, sem adição de qualquer outro ingrediente. Foi preparado com 500 mL de leite condensado, aquecido lentamente, agitado constantemente, para evitar queima do produto, o que poderia interferir no resultado dos provadores. Foram empregados os mesmos utensílios (fogão, colher, panela e medidor) e os cozimentos foram feitos sempre pelo mesmo operador. O tempo de aquecimento variou de 10 a 12 minutos em todos os processamentos.

Neste teste o provador manifestou sua preferência em relação ao produto oferecido, com a utilização da ficha mostrada na Figura 5. As amostras foram apresentadas aleatoriamente, orientando-se o provador a experimentar as amostras sempre com enxágue da boca com água entre as amostras.

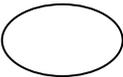
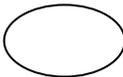
AVALIAÇÃO DE LEITE CONDENSADO	
Data: ____-____-_____	
<p>Você está recebendo 3 amostras, uma referência (R) e duas codificadas. Deguste cuidadosamente primeiro a amostra Referência e, em seguida, as duas codificadas. Compare o sabor das codificadas com a amostra Referência. Circule o código da amostra que possui sabor igual à amostra Referência, independente de sua preferência.</p>	
	

Figura 4- Ficha de avaliação para teste duo-trio
 Fonte: BRASIL (2008).

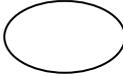
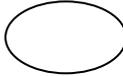
AVALIAÇÃO BRIGADEIRO BRANCO	
Data: ____-____-_____	
<p>Por favor, deguste primeiro a amostra da esquerda, enxágue a boca após a avaliação, espere trinta segundos. Circule o código da amostra de sua preferência.</p>	
	

Figura 5- Ficha de avaliação para teste de preferência
 Fonte: BRASIL (2008).

3.4.6 Análises estatísticas

Todos os dados foram tabulados em planilha eletrônica e analisados estatisticamente por meio de programa apropriado SISVAR (FERREIRA, 2000). Foram realizadas análises de variância, análises de médias pelo método de Tukey a 5 %, regressões linear e polinomial.

Os resultados obtidos nas análises foram estudados por meio do coeficiente de correlação e da regressão, com o intuito de concluir sobre a diferenciação entre os dois processos de fabricação de leite condensado – com uso de leite pré-concentrado por membranas de osmose reversa, chamado de “com osmose” e com uso de leite com 12,1 % de sólidos totais, chamado de “sem osmose”.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 5 apresenta os resultados físico-químicos médios, desvios padrão e coeficientes de variação do leite de cada repetição. O fator de concentração médio encontrado foi de 1,56 ($\pm 0,05$), levando-se em consideração os constituintes analisados:

$$\text{Cinzas (\% m/v)} = \frac{1,13}{0,69} = 1,638$$

$$\text{Extrato Seco Total (\% m/v)} = \frac{18,75}{12,29} = 1,526$$

$$\text{Gordura (\% m/v)} = \frac{4,94}{3,26} = 1,515$$

$$\text{Lactose (\% m/v)} = \frac{7,54}{4,90} = 1,539$$

$$\text{Proteína (\% m/v)} = \frac{4,88}{3,05} = 1,600$$

Tabela 5- Resultados das análises em leite (n = 10)

ANÁLISES	ANTES DA OSMOSE		APÓS A OSMOSE	
	MÉDIA \pm σ	CV (%)	MÉDIA \pm σ	CV (%)
Cinzas (% m/v)	0,69 \pm 0,06	9,22	1,13 \pm 0,04	3,46
Extrato Seco Total (% m/v)	12,29 \pm 0,32	2,62	18,75 \pm 0,64	3,39
Gordura (% m/v)	3,26 \pm 0,23	7,06	4,94 \pm 0,24	4,88
Lactose (% m/v)	4,90 \pm 0,21	4,19	7,54 \pm 0,40	5,25
Proteína Bruta (% m/v)	3,25 \pm 0,35	10,82	5,14 \pm 0,46	8,87
Proteína (% m/v)	3,05 \pm 0,34	11,22	4,88 \pm 0,47	9,57
Caseína (% m/v)	2,50 \pm 0,33	13,13	4,06 \pm 0,37	9,09
NCN ¹ (% m/v)	0,12 \pm 0,02	18,82	0,17 \pm 0,02	9,81
NPN ² (% m/v)	0,11 \pm 0,02	20,72	0,15 \pm 0,03	18,56

Sendo: ¹NPN: Compostos Nitrogenados Não-Protéicos, ²NCN: Nitrogênio Não Caseínico, σ : Desvio Padrão
CV: Coeficiente de Variação.

Os resultados obtidos de proteína e extrato seco desengordurado (ESD = EST - Gordura) demonstram que o leite atendeu às exigências da Instrução Normativa 51 (BRASIL, 2002). O teor médio de caseína encontrado está em consonância ao indicado por WALSTRA & JENNESS (1984), de 80 % do teor de proteína bruta, tendo-se encontrado 82 %.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados médios das análises físico-químicas das caldas, contendo também os desvios padrão e seus respectivos coeficientes de variação. O teor de açúcar adicionado ao leite pré-concentrado por membranas foi padronizado para que o teor final das duas variações fosse o mesmo.

Tabela 6- Resultados das análises das caldas (n = 10)

ANÁLISES	SEM OSMOSE		COM OSMOSE	
	MÉDIA ± σ	CV (%)	MÉDIA ± σ	CV (%)
Sólidos Solúveis (°Brix)	25,46 ± 1,41	5,54	33,86 ± 0,63	1,86
Cinzas (% m/v)	0,60 ± 0,04	6,43	0,87 ± 0,05	5,25
Gordura (% m/v)	2,75 ± 0,24	8,53	4,08 ± 0,13	3,20
Lactose (% m/v)	4,49 ± 0,24	5,39	6,43 ± 0,42	6,47
Proteína Bruta (% m/v)	3,12 ± 0,53	16,86	4,38 ± 0,38	8,65
Proteína (% m/v)	2,92 ± 0,54	18,37	4,15 ± 0,37	8,80
Caseína (% m/v)	2,49 ± 0,49	19,58	3,51 ± 0,29	8,12
NCN ¹ (% m/v)	0,10 ± 0,02	15,39	0,14 ± 0,02	12,18
NPN ² (% m/v)	0,11 ± 0,02	14,59	0,13 ± 0,03	20,14

Sendo: ¹ NCN: Nitrogênio Não Caseínico, ² NPN: Compostos Nitrogenados Não-Protéicos, σ : Desvio padrão, CV: Coeficiente de Variação.

Na Tabela 7 encontram-se os resultados médios das análises físico-químicas no leite condensado, nos tempos estudados.

A Tabela 8 contém os resultados médios obtidos na composição do leite condensado com um dia de fabricação, em paralelo à composição prevista no *Codex Alimentarius* (1971) e o preconizado pelo MAPA (BRASIL, 1952).

No caso do teor de gordura, considerou-se o padrão de 3,0 % m/v mínimo do leite, para obter-se o valor nominal indicado pelo MAPA, uma vez que a referência é indireta: “apresentar na reconstituição, em volume, uma parte do leite para 2,25 partes de água, teor de gordura que atinja o limite do padrão de leite de consumo correspondente”.

Tabela 7- Resultados médios das análises em leite condensado (n = 10)

ANÁLISES	1 DIA		30 DIAS		60 DIAS		120 DIAS	
	SO ¹	CO ²						
Atividade de água	0,861	0,859	0,862	0,862	0,861	0,862	0,860	0,862
Sólidos Solúveis (°Brix)	69,0	69,4	68,6	68,3	68,9	68,7	68,6	68,6
Cinzas (% m/m)	1,76	1,85	1,68	1,73	1,89	1,84	1,79	1,90
Extrato Seco Total (% m/m)	71,36	71,52	71,37	71,49	70,88	71,35	72,66	73,07
Gordura (% m/m)	7,30	7,50	7,30	7,10	7,00	7,40	7,40	7,65
Lactose (% m/m)	12,25	12,55	12,66	12,86	12,33	13,01	12,55	12,94
Proteína Bruta (% m/m)	7,71	7,90	7,11	6,89	7,02	7,01	7,35	7,76
Proteína (% m/m)	7,28	7,50	6,75	6,54	6,68	6,60	6,93	7,32
Caseína (% m/m)	7,03	7,21	6,47	6,26	6,29	6,44	6,73	7,11
NCN ³ (% m/m)	0,108	0,108	0,101	0,100	0,115	0,090	0,097	0,101
NPN ⁴ (% m/m)	0,248	0,224	0,205	0,202	0,196	0,233	0,237	0,248
Sacarose (% m/m)	41,66	40,73	44,01	43,50	42,79	42,34	42,26	40,97
Umidade (%m/m)	28,64	28,48	28,63	28,51	29,12	28,65	27,34	26,93
Viscosidade ⁵ (Pa.s)	2,08	2,30	2,99	3,12	3,11	3,32	3,85	4,69
Tamanho de Cristais (µm)	13,17	13,50	14,93	15,74	15,48	16,82	16,53	17,97
Número de Cristais (x 10 ⁸ /g)	5,62	5,34	5,92	5,75	5,81	5,36	4,24	4,07

Sendo: ¹ SO: Sem Osmose, ² CO: Com Osmose, ³ NCN: Nitrogênio Não Caseínico, ⁴ NPN: Compostos Nitrogenados Não-Protéicos, ⁵ Os dados de viscosidade foram transformados em $\sqrt{(X + 0,5)}$, a fim de atenderem ao requisito de normalidade para análise de variância.

Os resultados obtidos para as duas variações de leite condensado encontram-se dentro do padrão para o mercado interno, regulamentado pelo MAPA. Comparando-se ao padrão exigido por muitos países, o teor de gordura está abaixo do mínimo, 8 % em sua maioria, podendo chegar à exigência mínima de 9 %, como na Índia e no Malawi (SANTOS et al, 2009).

Os teores de extrato seco do leite e de açúcar exceto lactose apresentam-se dentro dos padrões da legislação vigente. A proteína do leite no extrato seco desengordurado apresentou resultado um décimo abaixo do mínimo para o leite condensado com osmose. Já o leite condensado sem osmose apresentou resultado acima do mínimo indicado pelo *Codex*

Alimentarius, atributo não exigido pelo Ministério da Agricultura. O teor de umidade não é mencionado em ambas referências.

Tabela 8- Composição do leite condensado (n = 10)

ANÁLISES	CODEX	MAPA	SEM OSMOSE	COM OSMOSE
Gordura (% m/m)	≥ 8,00	≥ 6,75	7,30	7,50
Extrato Seco do Leite (% m/m)	≥ 28,0	≥ 28,0	29,7	30,8
Umidade (% m/m)	-	-	28,6	28,5
Proteína ¹ do Leite no ESD ² (% m/m)	≥ 34,0	-	34,4	33,9
Açúcar, exceto lactose (%m/m)	-	≤ 45,0	41,7	40,7

Sendo: ¹Proteína bruta, ²ESD: Extrato Seco Desengordurado.

Os resultados obtidos dos teores de cinzas, extrato seco desengordurado, proteína, compostos nitrogenados não protéicos, sacarose e umidade não atenderam ao requisito de normalidade dos dados para a análise de variância, mesmo após as transformações recomendadas. Foram analisados então pelo Teste t para as duas variáveis (com osmose e sem osmose), não apresentando evidências para afirmar que os tratamentos sejam significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Os resultados indicam que o processamento foi realizado de forma a manter um fator de concentração constante nos dois processos de fabricação, mesmo com a fragmentação da concentração no processo com osmose e que a padronização do teor de sacarose do leite condensado foi realizada de maneira a se obter a mesma composição em ambos os produtos. Os demais atributos estudados são apresentados individualmente.

4.1 Atividade de água

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para atividade de água (A_w). De acordo com os resultados não foi observado efeito significativo entre os tratamentos, tempo ou na interação entre tratamento e tempo.

A atividade de água é uma análise pouco usada para fabricação de leite condensado, tanto para controle de rotina quanto para controle periódico. Os fatos principais são a pouca variação de resultados, o alto custo do equipamento e a não exigência desta análise pelo órgão fiscalizador.

Tabela 9- Resultados médios de atividade de água (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	Aw ± σ				MÉDIA
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE		
1	0,861	±0,008	0,859	±0,009	0,860 a
30	0,862	±0,007	0,862	±0,009	0,862 a
60	0,861	±0,007	0,862	±0,008	0,861 a
120	0,860	±0,008	0,862	±0,007	0,861 a
MÉDIA	0,861 A	±0,008	0,861 A	±0,008	

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

A atividade de água pode fornecer um indicativo importante quanto ao crescimento bacteriano, uma vez que pode ser condição restritiva para seu desenvolvimento. É possível citar alguns microrganismos e suas respectivas atividades de água mínima para desenvolvimento: *Staphylococcus aureus*: 0,86, *Samonella*: 0,93 a 0,95, *Clostridium botulinum*: 0,94, *Bacillus cereus*: 0,92 a 0,93 (BARBOSA-CÁNOVAS, 2007).

ROCKLAND & BEUCHAT (1987, citado por REIS, 2007) afirmam que a atividade de água nos alimentos exerce influência sobre diversas reações químicas: reação de Maillard, oxidação de lipídeos, reações enzimáticas e degradação de vitaminas. A reação de Maillard ocorre à taxa máxima na faixa de atividade de água de 0,40 a 0,80; já a oxidação de lipídeos ocorre à taxa mínima em atividade de água igual a 0,40 a 0,50, sendo que tanto abaixo como acima destes limites a taxa da reação aumenta. As reações de degradação de vitaminas têm sua taxa aumentada com o aumento da atividade de água entre 0,24 e 0,65.

Os valores encontrados para atividade de água dos produtos analisados encontram-se acima da referência de literatura, citada por WALSTRA & JENNESS (1984): 0,830, com um teor de umidade de 27 %. A média da umidade encontrada no presente trabalho foi de 28 %, o que pode explicar a maior atividade de água encontrada.

Estes maiores valores encontrados indicam o favorecimento do crescimento de microrganismos como *Staphylococcus aureus*, caso esteja presente no produto, o que pode se tornar um problema do ponto de vista de segurança alimentar. Os valores encontrados estão fora da faixa de reação máxima para reação de Maillard. Já para a oxidação de lipídeos os resultados encontrados favorecem a taxa da reação.

4.2 Sólidos solúveis

O índice de refração de uma substância pura é uma constante, mantidas as condições de temperatura e pressão, podendo ser usado como meio de sua identificação. A determinação da concentração de sólidos solúveis de uma amostra é feita com base no método refratométrico, simples e rápido e que apresenta bom grau de precisão (BRASIL, 2008).

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise de sólidos solúveis (brix) e apontam que não houve efeito significativo entre os tratamentos, entre os tempos ou na interação entre tratamento e tempo ($p > 0,05$). Este resultado era esperado, uma vez que não houve evaporação da água dos produtos, que estavam envasados em embalagens fechadas, entretanto, poderia haver diminuição ou aumento na solubilização de constituintes.

Tabela 10- Resultados médios de teor sólidos solúveis (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	SÓLIDOS SOLÚVEIS (°Brix) $\pm \sigma$				MÉDIA
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE		
1	69,0	$\pm 0,6$	69,4	$\pm 0,9$	69,2 a
30	68,6	$\pm 0,6$	68,3	$\pm 0,6$	68,4 a
60	68,9	$\pm 1,0$	68,7	$\pm 0,7$	68,8 a
120	68,6	$\pm 0,8$	68,6	$\pm 0,9$	68,6 a
MÉDIA	68,8 A	$\pm 0,8$	68,8 A	$\pm 0,8$	

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

O fato de os resultados do teor de sólidos solúveis serem iguais estatisticamente entre os tratamentos mostra que o processamento do produto com osmose foi realizado de forma a manter o mesmo fator de concentração do produto sem osmose, mesmo o processo com osmose sendo realizado de forma fracionada, com duas etapas de concentração – por membranas e a vácuo.

4.3 Teor de gordura

A Tabela 11 apresenta os teores de gordura e indicam que não houve efeito significativo entre os tratamentos ($p > 0,05$). Pode-se inferir que o processamento foi conduzido de forma a manter um fator de concentração constante nos dois processos de fabricação, mesmo com a fragmentação ocorrida no processo com osmose. Entre os tempos também não ocorreu efeito significativo ao nível de 5 % ($p > 0,05$), fato também observado na interação entre tratamento e tempo. Depreende-se ainda que a padronização do teor de gordura do leite e a adequação do teor de açúcar ao leite com osmose foram realizadas de maneira a se obter produtos estatisticamente iguais ao final do processo.

Tabela 11- Resultados médios de teor de gordura (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	GORDURA (% m/m) $\pm \sigma$				MÉDIA
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE		
1	7,30	$\pm 0,57$	7,50	$\pm 0,61$	7,40 a
30	7,30	$\pm 0,57$	7,10	$\pm 0,65$	7,20 a
60	7,00	$\pm 0,94$	7,40	$\pm 0,22$	7,20 a
120	7,40	$\pm 0,42$	7,65	$\pm 0,34$	7,53 a
MÉDIA	7,25 A	$\pm 0,62$	7,41 A	$\pm 0,46$	

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

Comparando-se os resultados obtidos com o padrão exigido pelo Ministério da Agricultura (BRASIL, 1952), os produtos analisados encontram-se dentro do padrão mínimo

do teor de gordura, partindo-se de leite com 3,0 % m/v de gordura. No entanto, para o padrão internacional, em sua maioria utilizando *Codex Alimentarius* (1971), é necessária adequação da padronização de gordura do leite.

4.4 Teor de lactose

A lactose em leite condensado tem uma importância relevante, uma vez que está ligada diretamente ao processo de cristalização do produto, ao escurecimento não enzimático e à viscosidade final, conforme relatado por PERRONE et al. (2008).

Foi feita a comparação das médias pelo Teste de Tukey, exposta na Tabela 12. Os resultados indicam que não houve efeito significativo entre os tratamentos ($p > 0,05$), fato que se repetiu entre o tempo ou na interação entre tratamento e tempo, ao nível de 5 %, reafirmando a manutenção do fator de concentração nos dois processamentos.

Tabela 12- Resultados médios de teor de lactose (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	LACTOSE (% m/m) $\pm \sigma$				MÉDIA
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE		
1	12,2	$\pm 0,4$	12,6	$\pm 0,8$	12,4 a
30	12,7	$\pm 0,9$	12,9	$\pm 1,0$	12,8 a
60	12,3	$\pm 0,5$	13,0	$\pm 0,1$	12,7 a
120	12,6	$\pm 0,3$	12,9	$\pm 0,3$	12,7 a
MÉDIA	12,4 A	$\pm 0,5$	12,8 A	$\pm 0,5$	

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

A Tabela 13 apresenta os teores obtidos da saturação de lactose nos produtos estudados, calculados desconsiderando a lactose micronizada adicionada. A literatura recomenda a nucleação secundária (adição de núcleos de lactose) quando a concentração de lactose é inferior a 1,6 vez o valor da saturação. Como a média ficou em 1,47 há necessidade

do processo de cristalização induzida visando a formação de cristais pequenos e em grande quantidade.

Tabela 13- Teores calculados de saturação de lactose

TEORES	VALORES (% m/m)	
	SEM OSMOSE	COM OSMOSE
Lactose (oriunda do leite)	11,69	11,85
Umidade	28,14	28,43
Concentração de lactose em solução	29,34	29,41
Saturação de lactose (20 g/ 100 g)	1,47	1,47

4.5 Teor de proteína bruta

A Tabela 14 contém os teores de proteína do leite condensado, indicando que não houve efeito significativo entre os tratamentos e na interação entre tratamento e tempo ($p > 0,05$). Mas, durante o tempo de estocagem, houve diferença estatisticamente significativa. Os valores encontrados no primeiro tempo avaliado são diferentes em relação aos resultados dos tempos 30 e 60 dias, mas volta a apresentarem-se iguais estatisticamente no tempo de 120 dias.

Os teores de proteína do leite condensado sofrem variação conforme o leite de partida e a concentração final, além da composição do produto (quantidade de açúcar adicionada). A variação apresentada no decorrer do tempo não pode ser explicada do ponto de vista físico-químico do leite condensado, uma vez que não houve ocorrência nos demais atributos estudados e o produto foi mantido em embalagem fechada.

O método empregado para análise de compostos nitrogenados (Kjeldahl) apresenta alguns pontos críticos, que podem impactar nos resultados das análises, acarretando erros ou variações, como as encontradas no trabalho. A diluição da amostra pode ser considerada um desses pontos críticos, assim como a dificuldade de precipitação do produto, devido ao alto percentual de açúcar presente no leite condensado.

Tabela 14- Resultados médios de teor de proteína bruta (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	PROTEÍNA BRUTA (% m/m) $\pm \sigma$				MÉDIA
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE		
1	7,7	$\pm 0,9$	7,9	$\pm 0,9$	7,8 a
30	7,1	$\pm 0,5$	6,9	$\pm 0,4$	7,0 b
60	7,0	$\pm 0,3$	7,0	$\pm 1,0$	7,0 b
120	7,3	$\pm 0,1$	7,8	$\pm 0,2$	7,6 ab
MÉDIA	7,3 A	$\pm 0,4$	7,4 A	$\pm 0,6$	

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

4.6 Teor de caseína

Na Tabela 15 podem ser encontrados os resultados médios para os teores de caseína. Em conformidade com os resultados de proteína bruta, não foi observado efeito estatisticamente significativo entre os tratamentos e na interação entre tratamento e tempo. Durante o tempo de estocagem o teor de caseína apresentou diferença, mostrando que os valores encontrados no primeiro tempo avaliado são diferentes aos tempos 30 e 60 dias, mas voltam a apresentarem-se iguais estatisticamente no tempo de 120 dias.

Tabela 15- Resultados médios de teor de caseína (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	CASEÍNA (% m/m) $\pm \sigma$				MÉDIA
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE		
1	7,03	$\pm 0,82$	7,21	$\pm 0,83$	7,12 a
30	6,47	$\pm 0,40$	6,26	$\pm 0,33$	6,36 b
60	6,29	$\pm 0,28$	6,44	$\pm 1,00$	6,37 b
120	6,73	$\pm 0,13$	7,11	$\pm 0,14$	6,92 ab
MÉDIA	6,63 A	$\pm 0,41$	6,76 A	$\pm 0,57$	

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

4.7 Viscosidade

A Tabela 16 mostra os resultados de viscosidade do produto. A análise de variância não apresentou efeito significativo entre os tratamentos e interação entre tempos e tratamentos ($p > 0,05$), mas o efeito do tempo foi observado ao longo do período avaliado ($p \leq 0,05$), sendo este um comportamento esperado para leite condensado no decorrer do período de estocagem. A evolução também pode ser observada no gráfico da Figura 6, sendo mais pronunciada no leite condensado com osmose, aumentando a diferença entre eles quanto mais avançou o tempo, dentro do período estudado.

Tabela 16- Resultados médios de viscosidade (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	VISCOSIDADE ¹ (Pa.S) $\pm \sigma$				MÉDIA	
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE			
1	2,1	$\pm 1,2$	2,3	$\pm 1,3$	2,2	b
30	3,0	$\pm 0,7$	3,1	$\pm 0,4$	3,1	ab
60	3,1	$\pm 0,9$	3,3	$\pm 0,5$	3,2	a
120	3,9	$\pm 0,8$	4,7	$\pm 1,1$	4,3	a
MÉDIA	3,0 A	$\pm 0,9$	3,4 A	$\pm 0,9$		

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). ¹Os dados de viscosidade foram transformados em $\sqrt{(x + 0,5)}$, a fim de atenderem ao requisito de normalidade para análise de variância. σ = Desvio Padrão

A viscosidade do leite condensado é um referencial importante para o processo de fabricação. É uma medida rápida e eficaz quanto a avaliação da qualidade do produto e sua aptidão para aplicação na forma de brigadeiros e sobremesas. A dificuldade encontrada no produto é pelo fato de apresentar uma viscosidade aparente, sendo esta sempre maior que a viscosidade calculada. A causa principal é a agregação de partículas, que contém líquido intersticial e possuem formas irregulares, aumentando o volume das partículas dispersas (WALSTRA & JENNESS, 1984).

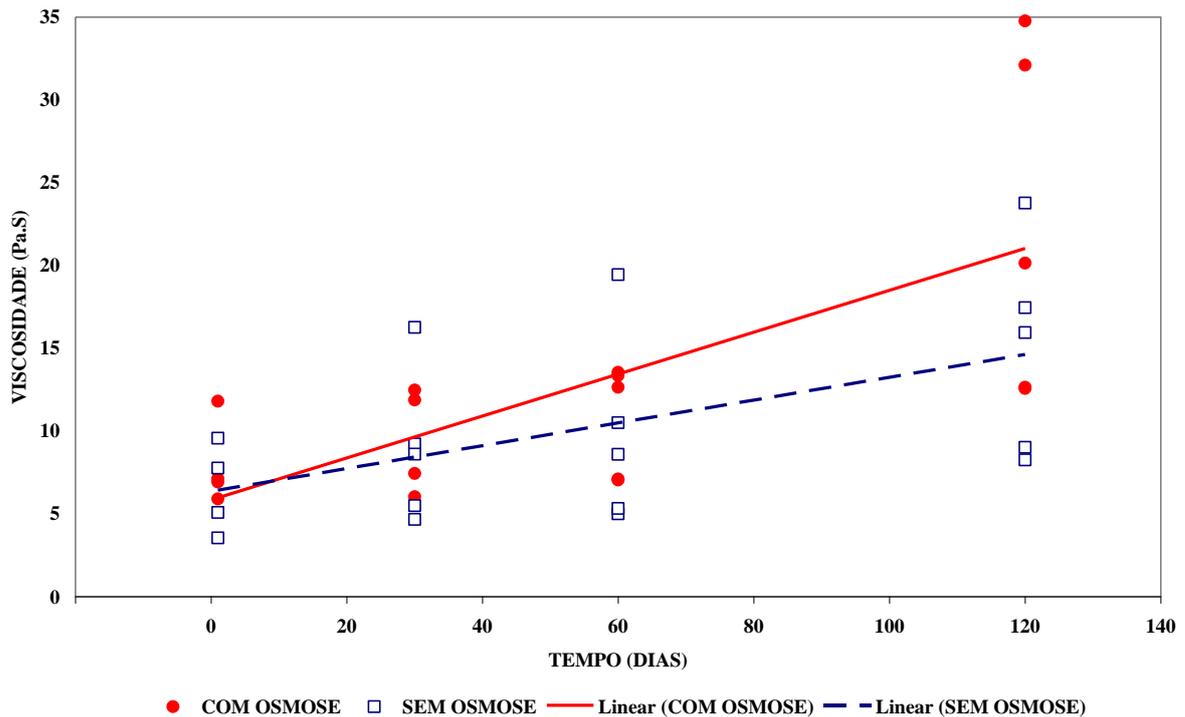


Figura 6- Viscosidade

A taxa infinitesimal de aumento da viscosidade com o tempo é maior no produto com osmose, uma vez que a derivada do produto sem osmose resulta em valor menor (0,0689) que a resultante do produto com osmose (0,1266). Esta comparação permite inferir que, apesar dos produtos terem sido submetidos à mesma intensidade de tratamento térmico, as consequências deste tratamento foram mais intensas no produto que havia sido pré-concentrado por osmose, enfatizado pela maior taxa de aumento da viscosidade.

Produto com osmose: viscosidade = 0,1266 x tempo + 5,8477

$$y = 0,1266x + 5,8477$$

$$\frac{d}{dx}(0,1266x + 5,8477) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

$$\frac{d}{dx}(0,1266x + 5,8477) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{0,1266(x+h) + 5,8477 - (0,1266x + 5,8477)}{h}$$

$$\frac{d}{dx}(0,1266x + 5,8477) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{0,1266x + 0,1266h + 5,8477 - 0,1266x - 5,8477}{h}$$

$$\frac{d}{dx}(0,1266x + 5,8477) = 0,1266$$

Produto sem osmose: viscosidade = 0,0689 x tempo + 6,3634

$$y = 0,0689x + 6,3634$$

$$\frac{d}{dx}(0,0689x + 6,3634) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

$$\frac{d}{dx}(0,0689x + 6,3634) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{0,0689(x+h) + 6,3634 - (0,0689x + 6,3634)}{h}$$

$$\frac{d}{dx}(0,0689x + 6,3634) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{0,0689x + 0,0689h + 6,3634 - 0,0689x - 6,3634}{h}$$

$$\frac{d}{dx}(0,0689x + 6,3634) = 0,0689$$

O produto fabricado com osmose inicia com uma viscosidade mais baixa, que pode ser observado pelo menor coeficiente linear, e produz aumento mais significativo com o tempo, uma vez que apresenta maior coeficiente angular. Os valores de viscosidade dos dois produtos foram iguais somente com nove dias, calculado a seguir, apresentando maior viscosidade o produto com osmose a partir deste tempo.

$$0,1266 \times \text{tempo} + 5,8477 = 0,0689 \times \text{tempo} + 6,3634$$

$$\text{Tempo} = \frac{0,5157}{0,0577}$$

$$\text{Tempo} = 9 \text{ dias}$$

Partindo-se de uma calda com maior teor de sólidos, as reações catalisadas pelo tratamento térmico se intensificam, uma vez que a interação entre os constituintes é potencializada pela maior proximidade entre as moléculas, o que pode justificar o aumento da viscosidade ao longo do tempo.

4.8 Microscopia

Os produtos apresentaram cristais em tamanhos muito próximos ao citado em literatura, não havendo diferença significativa ($p > 0,05$) entre os tratamentos. Apresentou diferença significativa entre os tempos estudados ($p \leq 0,05$), aumentando o tamanho ao longo do tempo, principalmente a partir de 60 dias. Os resultados estão apresentados na Tabela 17.

A análise de variância, mostrada na Tabela 18, entre o tempo e o número de cristais não apresentou significância, resultando em que o tempo não interfere no número de cristais formados, nem mesmo o tratamento dado e a interação entre o tempo e o tratamento ($p < 0,05$).

Segundo HOLSINGER (1997), para cristais produzirem uma textura arenosa, devem exceder ao tamanho de 16 μm . Já WALSTRA et al. (2001) considera que, para evitar a agregação e o aparecimento de arenosidade nos produtos lácteos, os cristais de lactose não devem ultrapassar 10 μm , e não conter mais de 10^{10} cristais de lactose por grama de produto, tamanho este também citado por HUNZIKER (1934). PERRONE et al. (2008) encontraram cristais com 14,6 μm e em quantidade média de $3,00 \times 10^8$ / g em quatro lotes de leite condensado de uma mesma indústria.

Os tamanhos dos cristais encontrados no presente trabalho encontram-se em consonância somente ao autor HOLSINGER (1997), podendo então serem considerados perceptíveis ao paladar em comparação aos demais autores. As quantidades de cristais encontradas nos produtos estudados foram inferiores ao citado por WALSTRA et al. (2001), mas maiores ao encontrado por PERRONE et al. (2008).

Estatisticamente a quantidade de cristais não diminuiu ao longo do tempo de estocagem, ou seja, não ocorreu agregação dos cristais, mas houve aumento do tamanho dos cristais, o que evidencia a nucleação secundária dos produtos, confirmada pela concentração de lactose inferior a 1,6 vez o valor da saturação.

Tabela 17- Resultados médios do tamanho de cristais (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	TAMANHO DE CRISTAIS (μm) $\pm \sigma$				MÉDIA	
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE			
1	13,2	$\pm 1,6$	13,5	$\pm 1,5$	13,3	b
30	14,9	$\pm 1,4$	15,7	$\pm 1,3$	15,3	ab
60	15,5	$\pm 1,4$	16,8	$\pm 2,4$	16,1	a
120	16,5	$\pm 2,4$	18,0	$\pm 2,0$	17,3	a
MÉDIA	15,0 A	$\pm 1,7$	16,0 A	$\pm 1,8$		

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

A cristalização da lactose tem grande importância prática, além de constituir uma fase da fabricação, também por representar um ponto de controle para não acarretar em defeito no produto, como a percepção dos cristais (WALSTRA & JENNESS, 1984).

Tabela 18- Resultados médios do número de cristais (n = 10)

DIAS DE ESTOCAGEM	NÚMERO DE CRISTAIS ($\times 10^8 / \text{g}$) $\pm \sigma$				MÉDIA	
	SEM OSMOSE		COM OSMOSE			
1	5,62	$\pm 2,23$	5,34	$\pm 2,30$	5,48	a
30	5,92	$\pm 2,00$	5,75	$\pm 1,91$	5,83	a
60	5,81	$\pm 1,43$	5,36	$\pm 1,56$	5,59	a
120	4,24	$\pm 1,41$	4,07	$\pm 1,51$	4,16	a
MÉDIA	5,40 A	$\pm 1,77$	5,13 A	$\pm 1,82$		

Sendo: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Letras minúsculas devem ser consideradas nos tempos (linhas) e maiúsculas nos tratamentos (colunas). σ = Desvio Padrão

4.9 Estudo comparativo da relação entre componentes

Os coeficientes de correlação foram calculados, entre todas as variáveis estudadas, obtendo-se boas relações em algumas delas, listadas na Tabela 19, sempre no produto com um

dia de fabricação, com o intuito de avaliar a força de associação entre as variáveis, considerando-se 0,7 (positivo ou negativo) o ponto de corte para esta avaliação.

Tabela 19- Relação entre componentes no tempo um

COMPONENTES		SEM OSMOSE	COM OSMOSE
Brix	Aw	- 0,953	- 0,894
Brix	Viscosidade	0,782	
Brix	Número de cristais	0,962	
Aw	Número de cristais	- 0,936	

4.9.1 Relação entre sólidos solúveis e atividade de água

A Figura 7 mostra as retas que representam os modelos matemáticos de melhor ajuste, a partir da análise de regressão ($p < 0,05$). Os coeficientes de correlação simples entre sólidos solúveis e atividade de água foram de -0,953 para o produto sem osmose e de -0,894 para o produto com osmose. Como o valor de referência foi de 0,7 (positivo ou negativo), ambos os produtos apresentaram forte correlação para os componentes em questão.

Esta relação pode ser considerada útil para o controle de qualidade do produto durante o processo de fabricação, uma vez que a análise de sólidos solúveis é simples, rápida e barata. Assim, pode-se estimar a disponibilidade de água no produto para o crescimento de microrganismos deteriorantes e auxiliar na garantia da qualidade do produto final ao longo de sua vida útil.

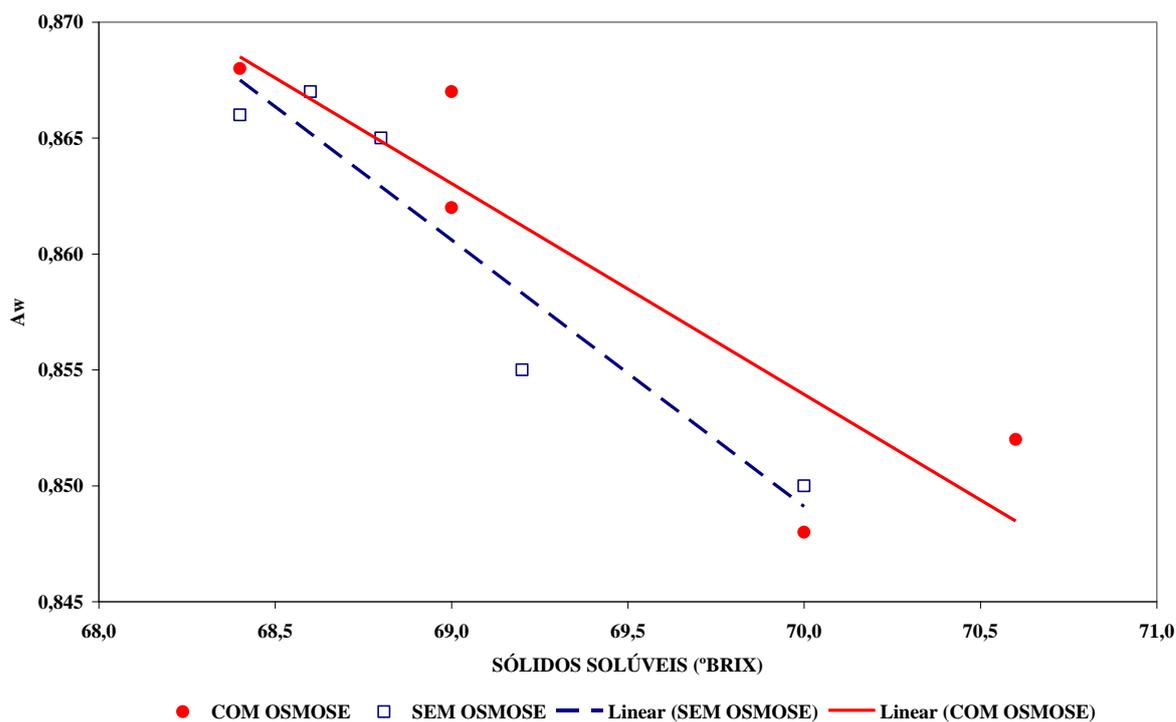


Figura 7- Relação entre sólidos solúveis e atividade de água

A taxa de variação do teor de sólidos solúveis pela atividade de água foi feita através de um estudo de correlação simples, resultando as equações seguintes:

Leite condensado com osmose:

$$Aw = (-0,0091 \times \text{brix}) + 1,4911$$

Leite condensado sem osmose:

$$Aw = (-0,0115 \times \text{brix}) + 1,6541$$

O produto com osmose sofreu maior impacto do aquecimento, uma vez que continha um teor de sólidos maior durante o processo a vácuo, favorecendo as reações químicas pela maior proximidade entre as moléculas, resultando atividade de água maior em relação ao produto sem osmose, mesmo com mesmo valor de brix.

Usando-se como exemplo o valor de 69 °Brix obtém-se os seguintes resultados para atividade de água:

Leite condensado com osmose:

$$A_w = (-0,0091 \times 69) + 1,4911 = 0,8632$$

Leite condensado sem osmose:

$$A_w = (-0,0115 \times 69) + 1,6541 = 0,8606$$

4.9.2 Relação entre sólidos solúveis e viscosidade

A correlação entre os dois atributos foi significativa para as fabricações sem osmose, em todos os tempos estudados (1 = 0,958, 30 = 0,712, 60 = 0,889 e 120 = 0,896), o mesmo não ocorrendo para as fabricações com osmose. Utilizando-se o tempo um para avaliação, o gráfico da Figura 8 apresenta a relação entre os dois atributos para o produto sem osmose.

A mudança na concentração do teor de sólidos do leite antes do tratamento térmico pode ter causado a impossibilidade de estabelecer a relação entre sólidos solúveis e viscosidade no produto com osmose.

Esta falta de relação no produto com osmose se comprova na prática. No caso do leite condensado apresentar viscosidade abaixo do padrão, ao final da produção, faz-se necessário o armazenamento do lote até que atinja a viscosidade desejada, período este chamado de quarentena. No caso do leite condensado sem osmose, sempre foi possível estabelecer um período médio para a liberação, com base no brix e na viscosidade inicial. Com a utilização de leite pré-concentrado em membranas de osmose reversa tornou-se imprevisível o tempo de quarentena, independente destes dois atributos.

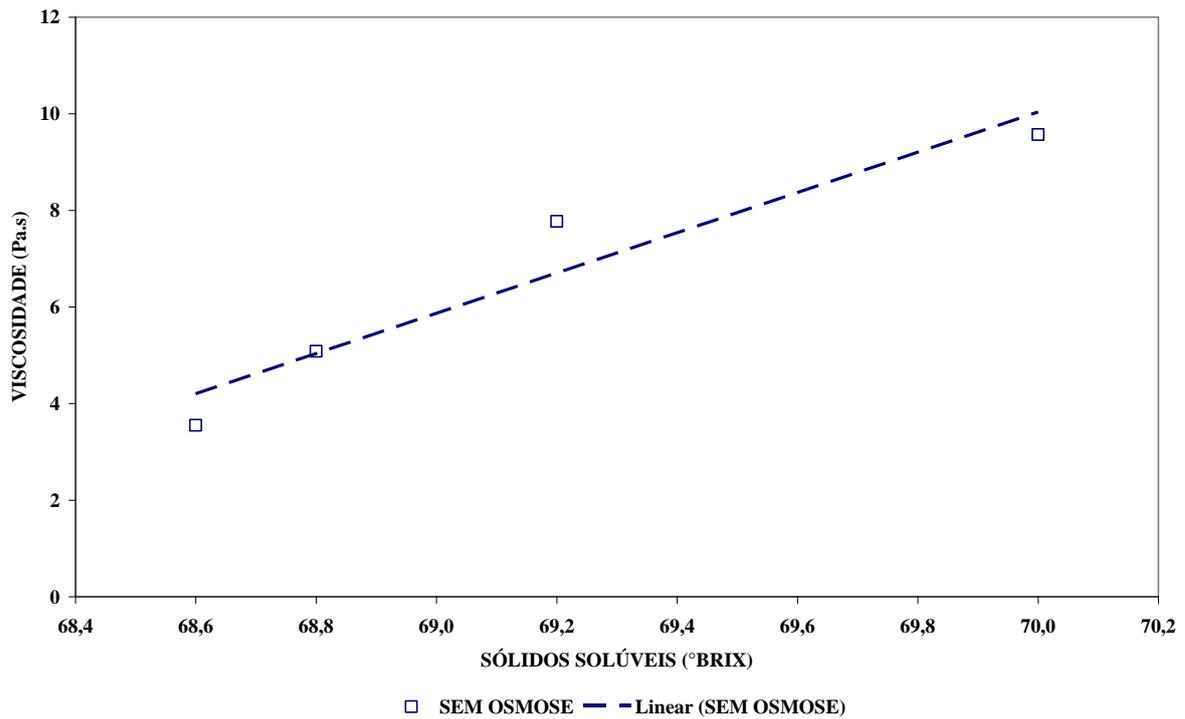


Figura 8- Relação entre sólidos solúveis e viscosidade

A taxa de variação do teor de sólidos solúveis pela viscosidade foi estabelecida através do estudo de correlação simples, resultando na equação que se segue, para o produto sem osmose:

$$\text{Viscosidade} = (4,1674 \times \text{brix}) - 281,68$$

Usando-se a equação da reta, 68,4 °Brix foi o teor mínimo de sólidos solúveis para obter-se uma viscosidade adequada para o mercado (mínimo de 3,5 Pa.s), para o produto fabricado com a tecnologia tradicional, nas condições do experimento. Do ponto de vista tecnológico, a informação do brix mínimo que se deve trabalhar é de grande importância, principalmente para o controle operacional da produção.

$$3,5 = (4,1674 \times \text{brix}) - 281,68$$

$$\text{Brix} = \frac{285,18}{4,1674}$$

$$\text{Brix} = 68,4 \text{ } ^\circ\text{Brix}$$

4.9.3 Relação entre sólidos solúveis e número de cristais

Estabeleceu-se a relação entre sólidos solúveis e número de cristais, apresentado no gráfico da Figura 9, obtendo-se boa relação para o produto sem osmose, ou seja, pode-se controlar o número de cristais pelo brix. Este resultado mostrou-se com aplicação prática direta, pelo brix tratar-se de uma avaliação rápida e rotineira.

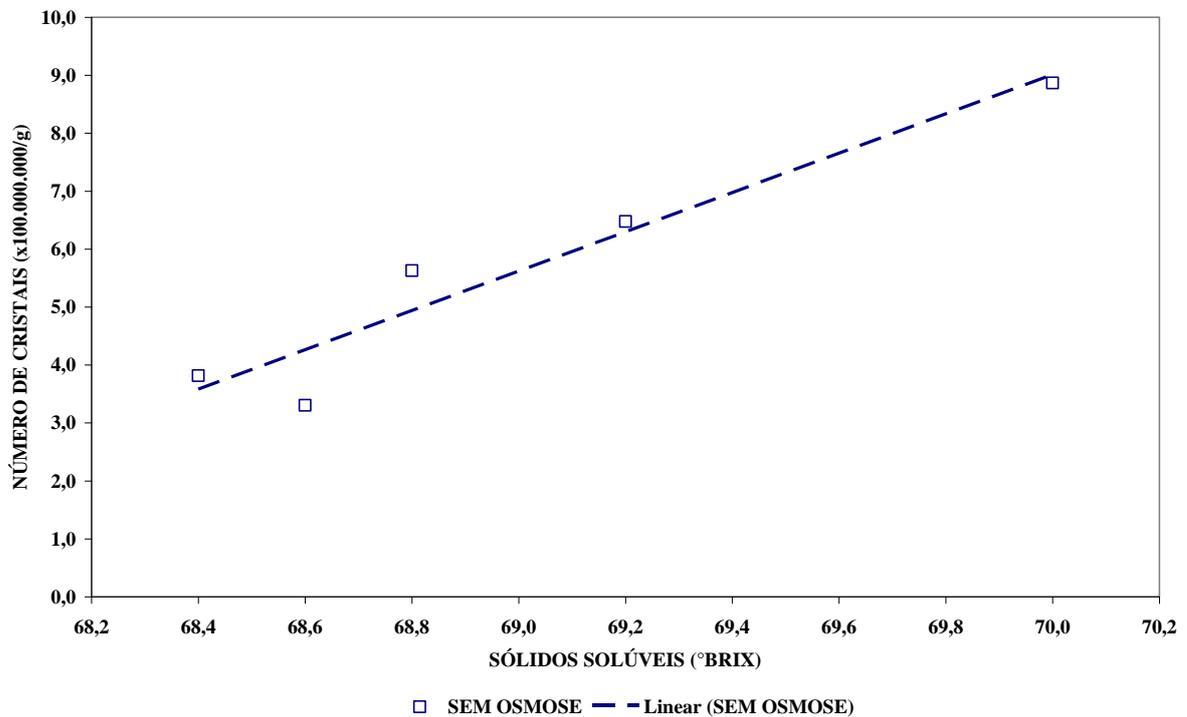


Figura 9- Relação entre sólidos solúveis e número de cristais

A relação entre sólidos solúveis e número de cristais pode ser expressa pela equação que se segue:

$$\text{Número de cristais} = 3,3925 \times \text{brix} - 228,47$$

Com base na equação da reta, observou-se que o brix para obter-se o número de cristais encontrado por PERRONE, et al. (2008) ($3,00 \times 10^8 / \text{g}$) é de, no máximo, 68,2 °Brix.

$$3,00 = (3,3925 \times \text{brix}) - 228,47$$

$$\text{Brix} = \frac{231,37}{3,3925}$$

$$\text{Brix} = 68,2 \text{ °Brix}$$

4.9.4 Relação entre atividade de água e número de cristais

A relação entre a atividade de água e número de cristais estudada no tempo um de avaliação foi de -0,936 para o leite condensado sem osmose, mostrando que quando a atividade de água é menor, aumenta a formação de cristais no produto final, principalmente por haver menos água disponível, permitindo maior agregação dos cristais de lactose.

As relações estabelecidas entre atividade de água e outros componentes do leite condensado indicam a importância tecnológica da análise. Mostrou-se de grande interesse para a indústria o uso de tal atributo para controle de qualidade e de processo, possibilitando, principalmente, o controle da cristalização no produto final. Pode-se ainda estabelecer relação com a cor do produto e o desenvolvimento de microrganismos.

4.10 Sensorial

4.10.1 Duo trio

A partir da tabela de “Teste Unilateral Baseado no Modelo Binomial com $p=0,5$ ”, 20 provadores precisariam referenciar corretamente a amostra que é idêntica à referência para detectar significância ao nível de 5 % (BRASIL, 2008).

A Tabela 20 apresenta o número de acertos em cada um dos tempos, sendo que nenhum deles alcançou o número mínimo, ou seja, não houve diferença estatística significativa entre as amostras ao nível de 5 % de significância. Este resultado mostrou-se bastante interessante para a tecnologia de fabricação, uma vez que reforça a padronização alcançada no processo de fabricação, mesmo com a utilização de leite com teor de sólidos maior.

Tabela 20- Resultados do teste duo trio

DIAS DE ESTOCAGEM	SEM OSMOSE	COM OSMOSE
15	15,4	14,6
30	14,6	15,4
60	14,0	16,0
120	16,2	13,8
MÉDIA	15,1	15,0

4.10.2 Preferência

Utilizando-se a tabela de “Teste Bilateral Baseado no Modelo Binomial com $p=1/2$ ”, partindo-se de um painel com 30 provadores, é necessário que a amostra seja escolhida 21 vezes, no mínimo, para que seja detectada significância entre os dois produtos avaliados, a um nível de 5 % (BRASIL, 2008).

Nos resultados apresentados na Tabela 21, observou-se que em nenhum dos tempos analisados houve escolha acima do valor mencionado. Assim, pode-se dizer que não houve diferença estatística significativa entre as amostras ao nível de 5 % de significância.

Tabela 21- Resultados do teste de preferência

DIAS DE ESTOCAGEM	SEM OSMOSE	COM OSMOSE
15	16,6	13,4
30	14,8	15,2
60	17,6	12,4
120	15,6	14,4
MÉDIA	16,2	13,9

5 CONCLUSÕES

O uso de leite pré-concentrado por membranas de osmose reversa, comparado ao uso de leite pasteurizado padronizado, não alterou o produto final estatisticamente, ao nível de 5 % de significância, uma vez que os atributos avaliados não apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos.

Os produtos avaliados sensorialmente, por provadores não treinados, não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos ao nível de 5 % de significância em nenhum dos testes utilizados, o que mostrou a semelhança entre as duas variáveis e a padronização no processo produtivo.

Os resultados mostraram não haver necessidade de alteração dos atributos de tecnologia da fabricação tradicional ao se inserir a etapa de pré-concentração em membranas no processo estudado, considerando que a indústria realizou dimensionamentos no concentrador a vácuo para implantação do sistema de concentração por membranas de osmose reversa.

Foi possível depreender ainda que a padronização do cálculo de adição de sacarose foi suficiente para manter as duas variações sem diferença no produto final.

A evolução da viscosidade ao longo do período de estocagem foi estabelecida em ambos os produtos, podendo-se utilizar como referência para o controle de qualidade do leite condensado durante sua vida útil.

Estabeleceu-se uma relação entre a viscosidade e o teor de sólidos solúveis, para o produto fabricado sem osmose, tendo-se como resultado uma equação, onde foi possível prever a viscosidade do produto com base no brix, favorecendo o controle de qualidade do processamento.

Encontrou-se ainda relação entre o teor de sólidos solúveis e o número de cristais para o produto sem osmose, que mostra uma aplicação prática para controle da cristalização do leite condensado.

REFERÊNCIAS

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. California: Wiley, 538p., 2004.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. John Wiley and Sons, 435p., 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 68, de 12 de dezembro de 2006. Oficializa os métodos analíticos oficiais físico-químicos, para controle de leite e produtos lácteos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 14 dez. 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 51, de 18 de setembro de 2002. Regulamentos Técnicos de Produção, Identidade e Qualidade do Leite tipo A, do Leite tipo B, do Leite tipo C, do Leite Pasteurizado e do Leite Cru Refrigerado e o Regulamento Técnico da Coleta de Leite Cru Refrigerado e seu Transporte a Granel. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 20 set. 2002. Seção 1, p.13.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Secretaria Nacional de defesa Agropecuária. **Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal** (Aprovado pelo Decreto nº 30.691, de 29-03-52, alterado pelos Decretos nº 1.255 de 25-06-62, 1.236 de 02-09-94, nº 1.812 de 08-02-96 e nº 2.244 de 05-06-97). DIPOA – MAPA, Brasília, DF, 241p., 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA). Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. Brasil: Ministério da Saúde, 4. Ed. 1. Ed. Digital. 1020p., 2008. Disponível em: http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf. Acesso em: 10/06/2010.

BRIÃO, V. B., FOLLMER, L., SOUZA, M., RODRIGUES, V. L. Cinética do Escurecimento Não-enzimático com Soluções Modelo de Açúcares e Aminoácidos em pH Neutro e Ácido. **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá, v. 33, n. 1, p. 87-93, 2011.

BYLUND, G. **Tetra Pack Dairy Processing Handbook**. Lund: Tetra Pak Processing Systems AB, 436p., 1995.

CODEX ALIMENTARIUS. **Codex Stan 282**, FAO, 1971. Disponível em: http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.jsp. Acesso em: 28/05/2011.

DAUFIN, G., ESCUDIER, J.-P., GARRÈRE, H., BÉROT, S., FILLAUDEAU, L., DECLOUX, M. **Institution of Chemical Engineers: Recent and Emerging Applications of Membrane Processes in the Food and Dairy Industry.** v. 79, Part C, p. 89-102, June, 2001.

FERREIRA, D. F. **Sistema de análises de variância para dados balanceados.** Lavras: UFLA, 2000. (SISVAR 4. 1. pacote computacional).

FIL 20-1: 2001 Milk - **Determination of nitrogen content** - Part 1: Kjeldahl method (ISO 8968-1:2001).

FIL 20-4: 2001 Milk - **Determination of nitrogen content** - Part 4: Determination of non-protein-nitrogen content (ISO 8968-4:2001).

FIL 29-1: 2004 Milk - **Determination of casein-nitrogen content** - Part 1: Indirect method (Reference method) (ISO 17997-1:2004).

FLEMING, R. On-Farm Concentration of Milk. In: **Western Dairy Management Conference.** Las Vegas, Nevada, April, 1999.

FOX, P. F.; McSWEENEY, P. L. H. **Dairy Chemistry and Biochemistry.** London: Blackie Academic Professional, 478p., 1998.

GEA FILTRATION: **Filtração por Membranas.** Campinas, 2005. Disponível em: http://www.geafiltration.com/filtration_library/membrane_filtration_Portuguese.pdf. Acesso em: 05/01/2010.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processo de Separação por Membranas.** Rio de Janeiro, E-papers, 180p., 2006.

HALLETT, A., HALLETT, D. **Entrepreneur Magazine Encyclopedia of Entrepreneurs.** California: John Wiley and Sons, 512p., 1997.

HOLSINGER, V. H. Physical and Chemical Properties of Lactose. In: FOX, P. F. **Advanced Dairy Chemistry.** 2 Ed. London: Chapman & Hall, v. 3, p. 1-38, 1997.

HUNZIKER, O. F. **Condensed Milk and Milk Power.** 5 Ed. Illinois: La Grange, 696p., 1934.

IDF: International Dairy Federation. The World Dairy Situation. **Bulletin of the international Dairy Federation.** Bruxelas. Bélgica. n. 446, 206p., 2010.

KOSIKOWSKI, F. V. Cheesemaking by Ultrafiltration. **Journal of Dairy Science.** New York, v. 57, p. 488-491, April, 1973.

LEITE, Z. T. C.; VAITSMAN, D. S.; DUTRS, P. B.; GUEDES, A. **Leite e Alguns de Seus Derivados – da Antiguidade à Atualidade**. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 876-880, 2006. Disponível em: <http://quimicanova.sbg.org.br/qn/qnol/2006/vol29n4/42-AG04349.pdf>. Acesso em: 01/02/2011.

MARTINEZ, E., HOUGH, G., CONTARINI, A. Sandiness Prevention in Dulce de Lache by Seeding with Lactose Microcrystals. **Journal of Dairy Science**. v. 73, n. 3, p. 612-616, March, 1990.

McSWEENEY, P. L. H., FOX, P. F. **Advanced Dairy Chemistry: Lactose, Water, Salts, and Minor Constituents**. 3 Ed. Cork, Ireland: Springer. v. 3, 778p., 2009.

MERMELSTEIN, N. H. Concentrating Milk. **Food Technology**. [S.l.]. v. 56, n. 3. p. 72-74, March 2002.

NEVES, B. S., DUCRUET, P. Emprego de Ultrafiltração na Fabricação de Requeijão cremoso. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. Juiz de Fora, v. 43, n. 257; p. 3-8, 1988.

NIKERSON, T. A., MOORE, E. E. Solubility Interrelations of Lactose and Sucrose. **Journal of Food Science**. Chicago, v. 37. n. 1, p. 60-61, Jan/Feb, 1972.

NOBLE, R. D., STERN, S. A. **Membrane separations technology: principles and applications**. Colorado: Elsevier, 718 p., 1995.

OETTERER, M., REGITANO-D'ARCE, M. A. B., SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, São Paulo: Manole, 632p., 2006.

PEREIRA, D. B. C.; SILVA, P. H. F.; COSTA JÚNIOR, L. C. G.; OLIVEIRA, L. L. **Físico-Química do Leite e Derivados: Métodos Analíticos**. 2. Ed. Juiz de Fora: Templo Gráfica e Editora, 234p., 2001.

PERRONE, I. T., SILVA, P. H. F. da, FERREIRA, R. P., FARIA, L. M. G. C. Determinação do Número e do Tamanho dos Cristais de Lactose em Leite Condensado Proveniente de Diferentes Pontos da Embalagem. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. Juiz de Fora, v. 63, n. 361, p. 31-34, 2008.

POULIOT, Y. Membrane processes in dairy technology - From a Simple Idea to Worldwide Panacea. **International Dairy Journal**. n. 18, p. 735-740, 2008.

REIS, F. R. **Efeitos do Processo de Branqueamento e Acidificação sobre a Cor e a Absorção de Gorduras de Batata-Palha**. 2007. 64p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná. Paraná. 2007.

SANTOS, M. C.; OLIVEIRA, J. N.; SILVA, P. H. F.; PERRONE, I. T.; RENHE, I. R. T. Avaliação de Aspectos Normativos do Leite Condensado Brasileiro e no Mundo. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. Juiz de Fora, v. 64, n. 369, p. 39-47, 2009.

SILVA, P. H. F. da, ALMEIDA, M. C. F. Estabilidade Térmica do Leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. Juiz de Fora, v. 53, n. 304, p. 157-163, 1998.

SIQUEIRA, K. B., CARNEIRO, A. V., PINHA, L. C. Integração espacial do mercado de leite condensado. In: **48º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural** (apresentação oral), Campo Grande - MS, 2010.

STABILE, R. L. Economics of Reverse Osmosis and Multistage Evaporation for Concentrating Skim Milk from 8,8 to 45 % Solids. **Journal Dairy Science**. n. 66, p. 1765-1772, 1983.

TAMIME, A. Y. **Structure of Dairy Products**. Ayr, UK: Wiley-Blackwell, 288p. 2007.

TETRA PAK. **Manual de Equipamento de Osmose Reversa: Tetra Alcross RS 2x8-3/3 s4**. São Paulo, 2008.

VAN DEN BERG, J. C. T. Evaporated and Condensed Milk. **Milk Hygiene**. p. 321-345, 1962. Disponível em: [http://whqlibdoc.who.int/monograph/WHO_MONO_48_\(p321\).pdf](http://whqlibdoc.who.int/monograph/WHO_MONO_48_(p321).pdf). Acesso em: 16/09/2011.

VIEIRA, R. **Fundamentos de Bioquímica**. Pará, Belém. 159p., 2003. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/6034140/Livro-Fundamentos-de-Bioquimica-Ricardo-Vieira>. Acesso em: 17/09/2011.

WALSTRA, P. Casein sub-micelles: do they exist? **International Dairy Journal**, v. 9, p. 189-192, 1999.

WALSTRA, P.; GEURTS, T. J.; NOOMEN, A.; JELLEMA, A.; VAN BOEKEL, M. A. J. S. **Ciencia de Leche y Tecnología de los Productos Lácteos**. Zaragoza: Editorial Acribia, 729p., 2001.

WALSTRA, P.; JENNESS, R. **Química y Física Lactológica**. Zaragoza: Editorial Acribia, 423p., 1984.