

ÍTALO TULER PERRONE

**SORO DE LEITE: CONCENTRAÇÃO, CRISTALIZAÇÃO DA
LACTOSE E SECAGEM**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

ÍTALO TULER PERRONE

**SORO DE LEITE: CONCENTRAÇÃO, CRISTALIZAÇÃO DA
LACTOSE E SECAGEM**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Aprovada: 21 de dezembro de 2010.

Prof. Paulo Henrique F. da Silva
(Co-orientador)

Prof. Luis Henrique M. da Silva

Prof. Luiz Ronaldo de Abreu

Prof. Jane Sélia dos R. Coimbra

Prof. Antônio Fernandes de Carvalho
Orientador

Dedico a minha família.

AGRADECIMENTOS

À Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, por possibilitar o treinamento em pós graduação.

Ao Instituto de Laticínios Cândido Tostes, pela sólida formação profissional.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos, pela oportunidade de realização do curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão do aporte financeiro a realização do projeto.

Ao professor Antônio Fernandes de Carvalho, pela oportunidade, distinta amizade, honrosa orientação e confiança.

Ao professor co-orientador, Paulo Henrique Fonseca da Silva, pelos anos de grande aprendizado e amizade.

Ao professor co-orientador Paulo César Stringheta pela oportunidade de trabalho em seu laboratório, pelas contribuições e pela receptividade ao convite.

Ao professor, Luis Henrique Mendes da Silva, pela disponibilidade, pelos valiosos ensinamentos de termodinâmica e pelo auxílio.

Ao professor Luíz Ronaldo de Abreu pela contribuição, pela receptividade ao convite e pela amizade.

A professora Jane Sélia dos Reis Coimbra pela oportunidade de trabalho, pelas contribuições e pela receptividade ao convite.

Aos demais professores e funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos pelos ensinamentos e pelas contribuições.

Ao professor Marco Antônio Moreira Furtado e a Paula Mendes pelo auxílio determinante para realização do experimento.

Aos pesquisadores e professores Pierre Schuck e Romain Jeantet pelos grandes ensinamentos de tecnologia de lácteos concentrados e desidratados.

Ao professor Luíz Fernando Cappa de Oliveira e a estudante Mariana pela oportunidade de trabalho e pelo envolvimento.

Aos colegas de trabalho do Instituto de Laticínios Cândido Tostes pelo convívio harmonioso, pelo apoio e pela amizade.

Aos colegas do Curso de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos.

À bibliotecária e amiga Raquel, pela paciência e apoio a realização das pesquisas bibliográficas.

À coordenadora de ensino Regina Mancini pela oportunidade de atuar como professor no Instituto de Laticínios Cândido Tostes, pelo apoio e amizade.

As professoras Danielle, Isis, Eloá e ao Elimar por não pouparem esforços e pelo grande envolvimento durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos bolsistas BIC João Pablo, Larissa e Juliana e aos estudantes Rodrigo Lopes, Hugo, Viviane, Morena e Rodrigo Muricci pelas contribuições e pelo apoio durante a realização dos experimentos.

Ao companheiro de viagens e de curso Júnio de Paula pela amizade.

Aos amigos Sebastião e Lúcio pela dedicação, pela seriedade na realização do trabalho diário, pelos ensinamentos e pela grande e duradoura amizade.

Ao amigo Rodrigo Stephani pelas inquietações, pelo grande apoio e pela amizade.

Ao amigo Jansen Kelis, pela amizade duradoura, pelas pedaladas e pelo grande apoio.

Ao amigo Jean Faber, pela longa amizade, apoio, conversas e pela percepção única da realidade.

Aos meus pais, pelo carinho, apoio e dedicação sem medidas.

Ao meu irmão Bruno, pelo respeito, amizade e carinho.

À minha querida esposa Ana Carolina, pela cumplicidade, pela compreensão e pelo amor.

Muito obrigado.

ÍNDICE

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
3. REFERÊNCIAS	15
4. OBJETIVOS	18
4.1. Objetivo geral	18
4.1. Objetivos específicos	18
CAPÍTULO 1- CINÉTICA DO CRESCIMENTO DOS CRISTAIS DE LACTOSE EM SORO	19
RESUMO	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. MATERIAL E MÉTODOS	21
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4. CONCLUSÃO	41
5. REFERÊNCIAS.....	42
CAPÍTULO 2- LEITE EM PÓ DESNATADO, SORO EM PÓ E MISTURAS DE LEITE E SORO EM PÓ OBTIDO EM MINISPRAY DRYER: ANÁLISE DE ISOTERMA E APLICAÇÃO DO MODELO DE BET	44
RESUMO	44
1. INTRODUÇÃO	45
2. MATERIAL E MÉTODOS	47
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4. CONCLUSÃO	56
5. REFERÊNCIAS.....	56
CAPÍTULO 3- PROCESSO PARA A SECAGEM DE SORO INTEGRAL EM EQUIPAMENTO SEMI-INDUSTRIAL	59
RESUMO	59
1. INTRODUÇÃO	59
2. MATERIAL E MÉTODOS	62
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4. CONCLUSÃO	70
5. REFERÊNCIAS.....	71
CAPÍTULO 4- EMPREGO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO E DE ATRIBUTOS FÍSICO QUÍMICOS NA AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LÁCTEOS DESIDRATADOS	73
RESUMO	73
1. INTRODUÇÃO	74
2. MATERIAL E MÉTODOS	75

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4. CONCLUSÃO	84
5. REFERÊNCIAS.....	84
5. CONCLUSÃO GERAL.....	86

RESUMO

PERRONE, Ítalo Tuler, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2010. **Soro de leite: concentração, cristalização da lactose e secagem.** Orientador: Antônio Fernandes de Carvalho. Co-Orientadores: Paulo Henrique Fonseca da Silva e Paulo César Stringheta.

O objetivo deste estudo foi determinar atributos de processamento para a concentração, a cristalização da lactose e a secagem de soro integral em escala semi-industrial. O soro em pó integral empregado neste estudo foi concentrado à vácuo em evaporador a placas de único efeito e a secagem foi realizada em spray dryer de único estágio. Relacionadas ao estudo em escala semi-industrial foram realizadas a cristalização da lactose em soro concentrado e a produção de leites e soros em pó em escala laboratorial. A refratometria foi empregada para determinar a cinética de cristalização da lactose em soro integral concentrado submetido à nucleação primária e à nucleação secundária pela adição de sementes de lactose. A extensão da cristalização e a taxa global de cristalização foram determinadas. As isotermas de sorção de água foram obtidas via gravimetria para o soro desnatado, soro integral, leite desnatado e o leite integral em pó. Foram determinadas as relações matemáticas entre a concentração de lactose no soro integral concentrado e a taxa de cristalização. O processo de nucleação secundária pela adição de sementes de lactose levou a uma cristalização de lactose superior a 70 %. A produção de leite e de soro em pó em escala laboratorial demonstrou que o aumento da porcentagem de soro em misturas de leite e de soro, antes da secagem, produz pós com baixa estabilidade ao armazenamento. As variáveis tecnológicas para a concentração a vácuo do soro, cristalização da lactose e secagem obtidas neste estudo possibilitaram a produção de soro em pó integral com alta estabilidade ao armazenamento. Estes atributos são necessários para otimizar a produção industrial de soro em pó integral.

ABSTRACT

PERRONE, Ítalo Tuler, D.Sc. Universidade Federal de Viçosa, December, 2010. **Whey: concentration, lactose crystallization and drying.** Advisor: Antônio Fernandes de Carvalho. Co- Advisors: Paulo Henrique Fonseca da Silva and Paulo César Stringheta.

The objective of this study was to develop the attributes of concentration, crystallization of lactose and spray drying of whole whey in semi industrial scale. The whole whey powder used in this study was concentrated by single stage vacuum plate evaporator and the spray drying was performed at a single stage spray-dryer. In addition to the semi industrial study were evaluated the lactose crystallization in concentrated whey and the milk and whey powders productions in laboratory scale. Refractometry was used to follow the kinetics of lactose crystallization in concentrated whole whey submitted to primary nucleation and to secondary nucleation by lactose addition. The extent of crystallization and the overall crystallization rate were then deduced. Water vapor sorption was measured gravimetrically for skim whey, whole whey, skim milk and whole milk powders. Were determined the mathematical relations between lactose concentration in concentrated whole whey and the rate of lactose crystallization. The secondary nucleation process by lactose addition permitted more than 70 % of lactose crystallization. In laboratory scale production of milk and whey powders showed that increasing whey percentage in the mixture of milk and whey before drying led to powders with worst storage stability. The technological parameters for vacuum concentration, lactose crystallization and spray drying applied in this study enabled whole whey powder production with good storage stability. These parameters can assist the industrial production of whole whey powders.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O soro já foi considerado uma matéria prima de aproveitamento oneroso para a indústria de laticínios, entretanto com as regulamentações ambientais que proíbem o descarte de produtos com elevada demanda biológica de oxigênio, com as comprovações científicas do valor nutricional de seus constituintes e com o desenvolvimento de técnicas de fracionamento, o soro é amplamente requisitado como ingrediente ou como precursor de ingredientes na indústria de alimentos (Gernigon, et al., 2010).

Dentre as diversas formas de processamento do soro na indústria encontra-se a produção do soro em pó. Entende-se como soro em pó o produto obtido pela desidratação do soro ou soro ácido, mediante processos tecnologicamente adequados, encontrando-se apto para a alimentação humana. (Codex Alimentarius, 2005).

O Brasil caracteriza-se como um grande importador de soro em pó, destaca-se que entre os meses de janeiro e setembro de 2010 as importações totalizaram 23993 mil toneladas, frente a uma exportação no mesmo período de 3722 mil toneladas (Milkpoint 2010).

A obtenção do soro em pó pode ser realizada empregando a associação de processos de filtração por membranas, evaporação a vácuo e secagem em Spray Dryer. A secagem por atomização é a técnica mais conveniente para a produção de leites em pó, entretanto o seu emprego para secagem de soro e novos produtos freqüentemente ocorre de forma empírica, ocasionando a agregação de partículas coloidais e adesão dos pós nos equipamentos. A origem destes problemas está associada a propriedades físico químicas dos produtos e atributos de processamento. As variáveis de controle mais relevantes são a atividade de água, a transição vítrea e a cristalização da lactose (Schuck et al., 2004).

O desenvolvimento de atributos operacionais e tecnológicos para o processamento do soro em pó são necessários para um eficiente projeto de

equipamentos na indústria de Concentrados e Desidratados nacional. Equipamentos e linhas de processo bem projetados contribuirão para uma maior competitividade destas indústrias nos mercados nacional e internacional, bem como o melhor aproveitamento do soro.

Este trabalho teve como objetivo geral definir atributos tecnológicos e operacionais para a concentração, a cristalização da lactose em soro integral bem como para a secagem de soro integral em escala semi-industrial. Os objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho foram agrupados em 4 capítulos, a saber:

Capítulo 1 - Cinética do crescimento dos cristais de lactose em soro.

Capítulo 2 - Leite em pó desnatado, soro em pó e misturas de leite e soro em pó obtido em minispray dryer: análise de isoterma e aplicação do modelo de BET.

Capítulo 3 - Processo para a secagem de soro integral em equipamento semi-industrial.

Capítulo 4 - Emprego de isotermas de sorção e de atributos físico-químicos na avaliação e caracterização de lácteos desidratados.

No capítulo 1 determinou-se a cinética do crescimento dos cristais de lactose em soro desnatado e em soro integral concentrado. Para tanto a lactose presente no soro em pó desnatado reidratado foi cristalizada em um cristalizador de bancada; e, a lactose do soro integral concentrado por evaporação a vácuo foi cristalizada em um cristalizador industrial. No capítulo 2 a isoterma de leite em pó desnatado obtido por secagem em minispray dryer foi estabelecida com o intuito de verificar se o comportamento dos lácteos desidratados, no tocante ao equilíbrio com diferentes umidades relativas do ar, pode ser comparado com os resultados encontrados na literatura para lácteos desidratados obtidos em escala industrial. Determinou-se o efeito causado nas isotermas ao se adicionar soro ao leite antes da secagem. Estas duas etapas anteriores embasaram e direcionaram o estudo da concentração do soro, cristalização da lactose e da secagem do soro integral em escala semi-industrial, como é apresentado nos capítulos 3 e 4 deste trabalho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

O aumento na produção de queijos acarretou em grande volume de soro descartado em rios e lagos. O soro é um poluente em potencial, pois apresenta altíssima demanda biológica de oxigênio. De acordo com Giraldo-Zuniga (2002), estima-se que a produção mundial de soro gire ao redor de 120 milhões de toneladas. O aumento da produção de soro no Brasil e, paralelamente a implementação das leis de proteção ao meio ambiente, bem como o reconhecimento de que o uso do soro líquido para a alimentação animal só é regionalmente e de forma restrita praticável, está levando a indústria a analisar as opções de industrialização e aproveitamento (TIBA, 1984).

A Tabela 1 apresenta dados sobre a exportação brasileira de alguns produtos lácteos entre os anos de 1996 e 2006. Destaca-se o aumento expressivo das exportações de queijos.

Tabela1 – Exportação de produtos lácteos entre os anos de 1996 e 2006.

Ano de exportação	Queijos (toneladas)	Leite in natura (toneladas)	Leite em pó (toneladas)
1996	462	16	6295
1997	391	76	1596
1998	845	9	1686
1999	1028	81	2532
2000	2416	350	4774
2001	2270	586	8422
2002	2122	4402	27213
2003	3180	1803	35577
2004	6406	3064	55311
2005	10995	1905	61792
2006	7582	5027	73391

Fonte: Adaptado de Leite et al (2008).

As vendas brasileiras de produtos lácteos cresceram 1043,8% em volume e 619,4% em valor no período de 1996 a 2006, enquanto que as importações caíram, respectivamente, 71,5% e 69,9%. Em paralelo, houve um aumento de 540% no número de novos países importadores de produtos lácteos do Brasil (Leite et al, 2008).

A fabricação de queijos consiste na concentração do extrato seco do leite por meio da coagulação da caseína. Durante o processo de coagulação há a transferência de componentes do leite para a massa e para o soro, conhecido como cifra de transição, fator responsável pela composição físico química do soro e do queijo. Segundo Vilela (2009), a cifra de transição dos sólidos lácteos para a massa para um queijo semiduro obedece os atributos apresentados na Tabela 2.

As variações na composição do leite durante ano, bem como as diferentes tecnologias empregadas para a produção de queijos acarretam grande variação na composição físico química do soro. A Tabela 3 apresenta faixas para a composição de soro obtido por diferentes processos de coagulação.

O Brasil caracteriza-se como um importador de soro em pó, entre os meses de janeiro e setembro de 2010 importou 23993 mil toneladas do produto e no ano de 2009 31297 mil toneladas, nos mesmos períodos a exportação foi de 3722 mil toneladas e 3884 mil toneladas. (milkpoint 2010).

Tabela 2 – Composição centesimal média para leite, soro, queijo semiduro e a respectiva cifra de transição.

Componente	Leite	Queijo	Soro	Transição para o queijo
Lactose (% m/m)	4,7	0,2	4,5	4%
Gordura (% m/m)	3,4	3,1	0,3	91%
Proteína (% m/m)	3,1	2,3	0,8	74%
Minerais (% m/m)	0,9	0,5	0,4	0,6%
Sólidos totais (% m/m)	12,1	6,1	6,0	50%

Fonte: Vilela (2009).

Tabela 3 – Composição do soro para diferentes tipos de processamento.

Constituinte	Coagulação enzimática	Coagulação ácida	Queijo Cheddar
Sólidos totais (ST) (g kg ⁻¹ de soro)	64-67	62-64	61-66
Proteína verdadeira (g kg ⁻¹ de ST)	110-140	84-110	99-110
Razão NPN:TN	0,24-0,28	0,30-0,35	0,22-0,30
Cinzas (g kg ⁻¹ de ST)	74-78	117-123	76-91
Lactose (g kg ⁻¹ de ST)	750-810	620-690	744-810
Cálcio (g kg ⁻¹ de ST)	6-8	24-27	6-7
Fosfato Inorgânico (g kg ⁻¹ de ST)	10-16	30-34	8-30
Potássio (g kg ⁻¹ de ST)	18-26	20-24	19-25
Sódio (g kg ⁻¹ de ST)	6-16	6-12	6-11
Cloretos (g kg ⁻¹ de ST)	14-21	13-19	19-20

Sendo: NPN= nitrogênio não protéico; TN= nitrogênio total; ST = sólidos totais

Fonte: Zadow (1994)

Segundo o Codex Alimentarius (2005), entende-se por soro em pó o produto obtido pela desidratação do soro ou soro ácido mediante processos tecnologicamente adequados, apto para a alimentação humana. Conforme Westergaard (2001), o soro em pó possui a composição média apresentada na Tabela 4 abaixo.

As principais operações unitárias que podem estar envolvidas na produção do soro em pó são a separação por membranas, a evaporação a vácuo, a cristalização e a secagem em spray dryer. A osmose reversa pode ser empregada como fase inicial de retirada de água do soro, sendo caracterizada pelo baixo consumo de energia. A evaporação a vácuo possibilita que o soro seja concentrado a teores de sólidos lácteos entre 52 % m/m e 60 % m/m, com um custo energético por quilograma de água evaporada até vinte vezes inferior ao processo de retirada de água em spray dryer (Schuck et al., 2010).

Tabela 4 – Composição média e características físico químicas do soro em pó

Característica físico química ou constituinte	Concentração
Sedimentos	Máximo 200 mg L ⁻¹
pH (após dissolução)	Mínimo 6,3
Acidez titulável (após dissolução)	Máximo 0,12 %
Ácido láctico	Máximo 200 mg L ⁻¹
Gordura	Máximo 0,05 %
Lactose	70 – 74 %
Proteínas	Mínimo 12 %
Cálcio	Máximo 300 mg L ⁻¹
Magnésio	Máximo 100 mg L ⁻¹
Cloro	Máximo 1200 mg L ⁻¹
Gases incondensáveis	Máximo 0,02 %

Fonte: Westergaard, 2001.

De acordo com Walstra et al. (2001), a evaporação a vácuo do leite e do soro é aplicada com as seguintes finalidades:

- a) elaborar produtos concentrados como leite evaporado, leite condensado e iogurte concentrado;
- b) como uma etapa intermediária na fabricação de produtos lácteos em pó;
- c) para produzir lactose a partir da recristalização do soro.

Os evaporados tubulares de película descendente são os mais empregados nos laticínios e podem ser acoplados a sistemas para finalização da concentração e para o resfriamento rápido do produto concentrado, denominado flash cooler (Westergaard, 2001).

As principais modificações causadas pela concentração do leite e do soro, de acordo com Walstra et al. (2001), são as seguintes:

- a) diminuição da atividade de água;
- b) aumento da higroscopicidade;
- c) mudanças no equilíbrio salino;
- d) modificação na conformação das proteínas;

- e) aumento da pressão osmótica, diminuição do ponto crioscópico, aumento do ponto de ebulição, da condutividade elétrica, da densidade e do índice de refração;
- f) aumento da viscosidade;
- g) saturação da solução e tendência a cristalização da lactose.

O dissacarídeo lactose é o predominante e mais importante carboidrato do leite, existindo concentrações muito baixas de outros monossacarídeos, incluindo glicose e galactose, oligossacarídeos neutros e ácidos e carboidratos ligados a peptídeos e proteínas (Robinson, 1981).

De acordo com Damodaran et al. (2007), a concentração de lactose no leite varia conforme a origem entre 2,0 % a 8,5 %. O leite de vaca contém, corriqueiramente, maior quantidade de lactose do que qualquer outro componente sólido, apresentando uma concentração quase constante entre 45 g.L⁻¹ a 50 g.L⁻¹ (Walstra & Jenness, 1984).

A reação entre um açúcar redutor e um grupamento amina é denominada de escurecimento não-enzimático. Segundo Boekel (1998), as conseqüências da reação de escurecimento não enzimático no leite e seus derivados são:

- a) diminuição do valor nutritivo devido ao bloqueio dos resíduos de lisina, a qual não fica disponível para a digestão;
- b) produção de compostos que geram flavor;
- c) formação de compostos antioxidantes nas etapas mais avançadas da reação;
- d) formação de compostos antibacterianos;
- e) desenvolvimento de coloração amarronzada devido à melanoidina.

De acordo com Morales & Boekel (1998), o escurecimento oriundo da reação de Maillard é desejável em alguns tipos de produtos, como os de confeitaria, chocolate e café, porém indesejável em leites esterilizados ou lácteos em pó. Segundo Bobbio (1992), os principais fatores que interferem na reação de escurecimento não enzimático são:

- a) temperatura: a reação é lenta a temperaturas baixas e apresenta coeficiente de aumento na velocidade da reação a cada elevação de 10 °C na temperatura (Q₁₀) aproximadamente igual a dois;

- b) pH do meio: a velocidade da reação é máxima em pH próximo da neutralidade;
- c) atividade de água: quando a atividade de água é superior a 0,9 há diminuição da velocidade de escurecimento e essa velocidade tende a zero quando a atividade de água aproxima-se de 0,2;
- d) natureza do carboidrato: a velocidade da reação é maior em monossacarídeos do que em dissacarídeos;
- e) natureza do aminoácido: a estrutura da molécula dos aminoácidos é importante para a velocidade da reação, sendo decrescente na ordem do aminoácido básico lisina, para o ácido glutâmico e posteriormente para o aminoácido neutro glicina;
- f) efeito dos catalisadores: a reação é acelerada pela presença de ânions como fosfato, citrato e pela presença de cobre.

Os açúcares que possuem átomos de carbono assimétricos são opticamente ativos, suas soluções desviam o plano de vibração da luz polarizada que os atravessa. A alfa lactose e a beta lactose diferem em sua rotação específica. Uma solução recém preparada de qualquer uma delas mudará sua rotação com o passar do tempo à medida que tem lugar o equilíbrio com a outra forma. Segundo Holsinger (1997), a lactose pode ocorrer em duas formas cristalinas nos produtos lácteos, α -hidratada e β -anidra, ou como uma mistura vítrea amorfa de alfa e beta lactose. A forma estrutural da α -lactose pode ser convertida na forma estrutural beta por meio da mudança na posição da hidroxila e do hidrogênio no grupo redutor. Esta mudança na rotação na conformação espacial é denominada mutarrotação. De acordo com Whittier (1944), a mutarrotação é um fenômeno característico de todo açúcar redutor em solução aquosa e, em algumas instancias, é atribuído a mudanças nas concentrações das formas alfa e beta.

Uma solução de lactose em seu estado de equilíbrio, a 25 °C, possui 62,25 % de sua lactose na forma beta e 37,75 % na forma alfa (Whittier, 1944). As formas beta e alfa possuem propriedades físicas distintas. Segundo Nickerson (1974), a α -lactose, a 20 °C, possui rotação específica em água de $[\alpha]_D = 89,4^\circ$ e

possui um ponto de fusão de 201,6 °C. Já a β -lactose possui rotação específica em água de $[\beta]_D = 35^\circ$ e possui um ponto de fusão de 252,2 °C.

Para a mutarrotação, segundo Walstra & Jenness (1984), o coeficiente Q_{10} é igual a 2,8 e a energia de ativação da reação é de 75 kJ mol⁻¹. Os mesmos autores relatam que, sob condições de elevada concentração de açúcares, como em leite condensado e doce de leite, ocorre uma diminuição significativa na taxa de mutarrotação.

As frações de alfa e beta lactose possuem solubilidades distintas e a mutarrotação torna-se um fator importante na cristalização (Holsinger, 1997). Segundo Whittier (1944), quando um excesso de α -lactose é colocado em água a temperatura de 15°C, uma quantidade definida, de aproximadamente 7 g/100 g, é dissolvida, sendo definida como a solubilidade verdadeira da forma alfa. O aumento da solubilidade, com o passar do tempo, deve-se a mutarrotação, pois a forma alfa é convertida na forma beta, tornando a solução insaturada em relação à α -lactose. Desta forma, maior quantidade de α -lactose pode ser dissolvida. O processo continua até que o ponto final de equilíbrio seja alcançado, aproximadamente 17 g/100 g. De acordo com Holsinger (1997), a β -lactose, sob condições similares, apresenta uma solubilidade inicial sensivelmente mais elevada, ao redor de 50 g/100 g. Segundo Walstra et al. (2001), se β -lactose é adicionada em água, o processo de solubilização inicia-se muito rápido, porém torna-se mais lento com o passar do tempo. Como consequência da mutarrotação, forma-se mais α -lactose do que o limite de solubilidade da solução, acarretando em cristalização da forma alfa. Nestas condições, a solubilidade depende em parte do equilíbrio de mutarrotação, da velocidade de dissolução e da velocidade de mutarrotação. Os valores para solubilidade da lactose variam entre o valor inicial, o valor final e o de supersolubilidade (Tabela 5). As soluções de lactose podem se tornar extremamente supersaturadas antes que ocorra o fenômeno da cristalização (Holsinger 1997).

Tabela 5 – Solubilidade da lactose a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Solubilidade	Solubilidade	Solubilidade
	(g/ 100 g água) α inicial	(g/ 100 g água) β inicial	(g/ 100 g água) Final (α e β)
0	5,0	45,1	11,9
15	7,1	-	16,9
25	8,6	-	21,6
39	12,6	-	31,5
50	17,4	-	43,7
90	60,0	-	143,9
100	-	94,7	157,6

Fonte: Holsinger (1997)

De acordo com Walstra et al. (2001), quando a concentração de lactose na solução é 2,1 vezes o valor de saturação, se produz rapidamente a cristalização espontânea, provavelmente porque a nucleação primária é homogênea. Quando a concentração de lactose é menor que 1,6 vezes o valor da saturação, geralmente é necessário à adição de sementes de cristais para induzir a cristalização.

O solvente e a presença de sais ou sacarose influenciam na solubilidade da lactose. Na Tabela 6 encontra-se a solubilidade relativa da lactose em soluções contendo sacarose. Segundo Whittier (1944), em uma solução contendo sacarose próxima ao seu ponto de saturação, a solubilidade da lactose é reduzida à metade do que seria em uma solução sem sacarose.

Concentrações de sacarose entre 40 e 70 % m/v produzem uma redução na solubilidade da lactose entre 40 a 80 % (Nickerson 1974). A α -lactose cristaliza como hidrato, contendo quantidades equimolares de lactose e água, sendo seus cristais bastante duros e não higroscópicos. A temperatura ambiente, a β -lactose anidra se dissolve mais rapidamente que o hidrato de α -lactose e sua solubilidade é aproximadamente dez vezes superior, sendo seus cristais menores e com maior área superficial (Walstra & Jenness, 1984).

Tabela 6 – Solubilidade relativa da lactose (SRL) em soluções com sacarose¹

Solução	SRL	SRL	SRL	SRL	SRL	SRL
Sacarose	25°C	40°C	50°C	60°C	80°C	85°C
(m/v)						
40%	74,5	76,7	75,5	81,9	89,4	80,5
50%	63,0	64,8	64,9	71,9	76,7	73,0
60%	50,9	53,5	53,5	57,8	70,2	66,4
70%	42,1	44,3	43,2	54,3	63,9	62,7

Sendo: ¹= porcentagem de solubilidade de lactose em água a mesma temperatura

Fonte: Nickerson & Moore (1972)

Segundo Walstra et al. (2001), para evitar a agregação e o aparecimento de arenosidade nos produtos lácteos, os cristais de lactose devem ser inferiores a 10 µm. Holsinger (1997) afirma que para os cristais produzirem uma textura arenosa, devem exceder o tamanho de 16 µm. De acordo com Nickerson (1954), na produção de sorvetes, cristais de lactose com tamanho superior a 14 µm produzem textura arenosa. Hunziker (1934) afirma que em leite condensado, os cristais não devem exceder 10 µm e que quando superam 30µm tornam o produto arenoso.

De acordo com Knipschildt & Andersen (1994), o método de secagem é o mais importante método de conservação de lácteos, pois a utilização desta técnica possibilita a conversão do leite ou soro em leite ou soro em pó com perdas nutricionais mínimas. Há três tipos principais de sistemas de secagem em utilização pelas indústrias. Na secagem em único estágio, emprega-se apenas a câmara de secagem para transformar o leite ou soro concentrados em pó, o que produz um pó particulado caracterizado pela baixa solubilidade em água. Na secagem em dois estágios, além da câmara de secagem, emprega-se o fluidizador, acarretando na obtenção de um pó aglomerado, com características superiores de solubilidade. A associação de dois fluidizadores com capacidade de evaporação

junto à câmara de secagem caracteriza o processo de secagem em três estágios e em intensa aglomeração do pó (Westergaard, 2001).

O processo de secagem de lácteos implica na formação de lactose no estado amorfo que é altamente higroscópica. Segundo Hynd (1980), o soro em pó possui a tendência de absorver água do ar ambiente, acarretando agregação de partículas coloidais do produto durante o armazenamento e a substituição de parte da lactose amorfa por lactose cristalina, como resultado da cristalização do soro concentrado, transforma o soro em um produto não higroscópico. De acordo com Fox & McSweeney (1998), no intuito de aumentar o prazo de conservação do soro em pó deve-se realizar controle da acidez do soro, da cristalização da lactose e da temperatura do ar de saída câmara de secagem. As curvas de sorção, conforme Jouppila & Roos (1994), são drasticamente afetadas pela presença de lactose amorfa.

Segundo Masters (2002), o soro em pó, quando obtido sem prévia cristalização, é um pó muito fino, higroscópico e com grande tendência a agregação de partículas coloidais, o que se deve a presença de lactose em um estado vítreo ou amorfo.

De acordo com Knipschildt & Andersen (1994), a cristalização do soro concentrado pode ser realizada pela adição de núcleos de cristalização, lactose microcristalina ou soro em pó, seguida de agitação e controle da temperatura.

Segundo Schuck (2001), as propriedades dos produtos lácteos desidratados são influenciadas por fatores que envolvem as condições de operação dos equipamentos, as características da matéria prima e as condições de estocagem.

O aprimoramento da qualidade de produtos lácteos desidratados, o qual é governado pelo histórico de tempo e temperatura, envolve um grande entendimento do processo por meio de abordagens físico químicas, termodinâmicas e cinéticas (Jeantet et al., 2008).

De acordo com Schuck et al. (2008), a quantidade máxima de umidade em um produto lácteo desidratado deve ser definida pelo valor da atividade de água, sendo desejado um valor próximo a 0,2.

Conforme Roos (2001), elevadas temperaturas empregadas durante a secagem, em associação com a presença de água residual nos estágios finais da secagem produzem a pegajosidade, a agregação de partículas coloidais e a adesão do soro em pó ao equipamento.

Segundo Hardy (2001), no caso de produtos lácteos desidratados, as suas propriedades (fluidez, estabilidade ao armazenamento e solubilização) são intrinsecamente dependentes do modo e da intensidade das interações químicas da água com os outros constituintes e esta dependência é bem representada pelas isotermas de sorção.

Na Tabela 7 são apresentados alguns atributos de processamento para secagem de leite desnatado, integral e soro.

De acordo com Schuck et al. (2004), ao se produzir soro em pó deve-se controlar a temperatura do ar de saída da câmara de secagem para que seja sempre inferior a 100 °C, no intuito de evitar a transformação de lactose amorfa em lactose cristalina, o que acarreta em aglomeração e adesão do produto no equipamento.

Segundo Masters (2002), a secagem do soro sem o pré-tratamento da cristalização pode ser realizada por meio de bicos de atomização operando com pressão de 20 MPa (200 bar), sendo alimentados por soro concentrado entre 42 % e 45 % m/m de sólidos totais, utilizando temperatura do ar de entrada entre 170 °C e 180 °C e de saída entre 85 °C e 90 °C, no intuito de obter um pó entre 3 % m/m e 4 %m/m de umidade final.

Conforme Písecký (1997), a secagem de soro pré-cristalizado em spray dryer de único estágio deve ser conduzida por meio da concentração do soro entre 48 % m/m e 55 % m/m, emprego de temperatura de entrada entre 180 °C e 200 °C e temperatura do ar de saída em 92 °C.

Segundo Vuataz (2002), o processo de secagem do leite e de seus derivados foi desenvolvido empregando uma base mais empírica e tecnológica do que em conceitos da ciência dos materiais alimentícios, o que pode ser desenvolvido por meio de diagramas de fases, curvas de sorção e análise da composição físico química.

Tabela 7 - Atributos de secagem para produtos lácteos

Produto lácteo	Teor de sólidos totais no soro concentrado (% m/m)	Temperatura do ar de entrada no spray dryer (°C)	Temperatura do ar de saída no spray dryer (°C)
Leite integral	47-50	175 – 240	70 – 90
Leite desnatado	47-52	175 – 240	75 – 90
Soro	40-60	180 – 250	80 – 95

Fonte: Schuck et al. (2004).

3. REFERÊNCIAS

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 1992. 151 p.

BOEKEL, M.A.J.S. Effect of heating on Maillard reactions in milk. **Food Chemistry**. Elsevier Science Ltd, v. 62. n. 4. p.403-414, 1998.

Codex Alimentarium - CODEX STAN A-15-1995, Ver.1-2005. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/credenciamento/palestras/RegulamentacaoTecnica.pdf>. Acesso em: 09/03/2010.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L., FENNEMA, O.R. **Fennema's Food Chemistry**. 4ed. New York: CRC Press, 2007. 1144p.

FOX, P. F.; McSWEENEY, P. L. H. **Dairy Chemistry and Biochemistry** 1ed. London: Thomson Science, 461p, 1998.

GERNIGON, G.; SCHUCK, P.; JEANTET, R. Processing of Mozzarella cheese wheys and stretchwaters: a preliminary review. **Dairy Science and Technology**. Rennes, v.90, p.27-46, 2010.

GIRALDO-ZUNINGA, A.D. Propriedades funcionais e nutricionais das proteínas do soro de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.57, n.325, p.35-46, 2002.

HARDY, J. Water activity and hydration of milk powders. First international symposium on spray drying of milk products, Rennes, France, 2001.

HOLSINGER, V.H. Physicol 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 powder**. 5ed. La Grange, Illinois, 696p, 1934.

HYND. J. Drying of whey. **Journal of The Society of Dairy Technology**, Wembley, v.33, n.2, p.52-55, apr.1980.

JEANTET, R.; DUCEPT, F.; DOLIVET, A.; MÉJEAN, S.; SCHUCK, P. Residence time distribution: a tool to improve spray-drying control. **Dairy Science and Technology**. Rennes, v.88, p. 31-43, 2008.

KNIPSCHILDT, M.E.,ANDERSEN, G.G. In: ROBINSON, R.K., **Advances in Milk Processing**, London: Chapman & Hall, 1994.v.1.p159-254.

LEITE, J.L.B.; SIQUEIRA, K.B.; CARVALHO, G.R.; FORTES, L.R.L.S. **Comércio Internacional de Lácteos**. Juiz de Fora: Templo Gráfica e Editora, 281p., 2008.

MASTERS, K. **Spray Drying in Practices**. Denmark: SprayDryConsult International ApS, 2002. 464 p.

MILKPOINT. **Estatísticas**. Disponível em: http://www.milkpoint.com.br/estatisticas/Expotacoes_Brasileiras.htm Acesso em 26 de novembro de 2010.

MORALES, F.J; BOEKEL, M.A.J.S. A study on advanced Maillard reaction in heated casein/sugar solutions: colour formation. **International Dairy Journal**. Oxford, n.8, p. 907-915, 1998.

NICKERSON, T.A. Lactose crystallization in ice cream: Controle of crystal size by seeding. **Journal of dairy science. Ohio**, v. 37, n. 4, p. 1099-1105, Abril. 1954.

NICKERSON, T.A. Lactose. In: WEBB, B.H.; JOHNSON, A.H.; ALFORD, J.A. **Fundamentals of Dairy Chemistry**. Westport: AVI Publishing, v.1. p. 273-324, 1974.

NICKERSON, 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.

Písecký,J. **Handbook of milk powder manufacture**, Niro A/S, Copenhagen, Denmark **1997**.

ROBINSON, R.K. **Dairy Microbiology: the microbiology of milk**. London and New Jersey: Applied Science Publishers, 258p, 1981.

ROOS, Y.H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. First international symposium on spray drying of milk products, Rennes, France, 2001.

SCHUCK, P.; BOUHALLAB, S.; DURUPT, D.; VAREILLE, P; HUMBERT, J.P.; MARIN, M. Séchage des lactosérums et derives: role du lactose et de la dynamique de l'eau. **Le Lait**, Rennes, v.84, 243-268, 2004.

SCHUCK, P.; JEANTET,R.; CARVALHO, A.F. Cristalização da lactose e secagem de soro. Curso ministrado na Disciplina TAL 795 Ciência e tecnologia de leite e derivados Universidade Federal de Viçosa, 2010.

SHUCK, P. Spray drying of milk products: state of art. First international symposium on spray drying of milk products, Rennes, France, 2001.

SHUCK, P.; DOLIVET, A.; MÉJEAN, S.; JEANTET, R. Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. **Dairy Science and Technology**, Rennes, v.88, p. 45-52, 2008.

TIBA, R. Teoria da secagem na Industrialização de Leite em Pó Instantização – Secagem de Soro. **Primeiro Curso de Concentrados e Desidratados**, p.5.23-5.24, 1984.

VILELA, S.C. Cifra de transição em queijos. **Informativo Hala Biotec CHR Hansen**. N.108, agosto/setembro, 2009.

VUATAZ, G. The phase diagram of milk: a new tool for optimizing the drying process. **Le Lait**, Rennes, v.82, p.485–500, 2002.

WALSTRA, P.; GEURTS, T. J.; NOOMEN, A.; JELLEMA, A.; BOEKEL, M. A. J. S. **Ciência de la leche y tecnología de los productos lácteos**. Zaragoza: Editorial Acribia, 2001. 729 p.

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

WESTERGAARD, V. **Tecnología de La Leche en Polvo** – Evaporación y Secado por Atomización. Copenhague: Niro A/S, 2001. 166 p.

WHITTIER, E.O. Lactose and its utilization: a review. **Journal of dairy science**. **Ohio**, v. 27, n. 7, p. 505-529, Julho. 1944.

ZADOW, J.G. In: ROBINSON, R.K., **Advances in Milk Processing**, London: Chapman & Hall, 1994.v.1.p313-374.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Definir atributos tecnológicos e operacionais para a concentração, a cristalização da lactose em soro integral bem como para a secagem de soro integral em escala semi-industrial.

4.2. Objetivos Específicos

- Avaliar cinética de crescimento dos cristais de lactose no soro concentrado em cristalizador de bancada e industrial;
- Avaliar o emprego do spray dryer de bancada nas características de sorção do leite desnatado e soro em pó;
- Avaliar o efeito da adição de soro ao leite nas características de sorção dos pós obtidos no spray dryer de bancada;
- Determinar atributos operacionais e tecnológicos para a concentração, a cristalização da lactose e a secagem para soro integral processado em escala semi industrial;
- Aplicar os modelos de BET e GAB aos dados de sorção de diferentes lácteos desidratados.

CAPÍTULO 1 - CINÉTICA DO CRESCIMENTO DOS CRISTAIS DE LACTOSE EM SORO

RESUMO

Neste trabalho a cinética de crescimento dos cristais de lactose em soro concentrado foi estudada em duas etapas. A primeira etapa foi conduzida em cristalizador de bancada empregando-se soro desnatado em pó com 43 % m/m, 48 % m/m e 53 % m/m de sólidos lácticos. A segunda etapa foi conduzida em cristalizador industrial a partir de soro integral concentrado obtido por evaporação a vácuo, constando de 3 tratamentos: cristalização por nucleação primária, cristalização por nucleação secundária a partir da adição de 0,05 % m/m de lactose microcristalina e cristalização por nucleação secundária a partir da adição de 0,1 % m/m de lactose microcristalina. O crescimento dos cristais de lactose em soro desnatado, a 25 °C, em cristalizador de bancada, por adição de soro em pó como núcleo de cristalização, evidenciou que quanto mais elevado é o teor de sólidos solúveis no soro mais rápido e de maior magnitude é o crescimento dos cristais. Estabeleceram-se as relações matemáticas entre o tempo de crescimento dos cristais de lactose a 25 °C do soro desnatado com o teor de sólidos solúveis e com a porcentagem de cristalização da lactose. O tipo de nucleação empregada para a cristalização do soro concentrado integral por evaporação a vácuo em cristalizador industrial não apresentou efeito significativo no tamanho dos cristais de lactose. A média do tamanho dos cristais ficou entre 60,7 µm e 63,8 µm, estando em consonância com os valores encontrados na literatura. O percentual de cristalização do soro integral concentrado por evaporação a vácuo em cristalizador industrial por resfriamento de 47 °C a 24 °C foi maior pelo processo de nucleação secundária do que por meio da nucleação primária, processo no qual a cristalização estabilizou-se primeiro. Somente por meio da adição dos núcleos de lactose foi possível obter uma cristalização

superior a 70 %. Equações matemáticas que relacionam independentemente o tempo de cristalização do soro concentrado integral com os teores de sólidos solúveis, percentual de cristalização e massa de lactose em água foram estabelecidas, podendo ser empregadas por indústrias de processamento de soro, conforme as condições definidas no experimento. A cinética de crescimento dos cristais de lactose no soro integral concentrado não é bem descrita pelos modelos de reações de primeira e segunda ordem.

Palavras-chave: solubilidade; concentração; nucleação.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Holsinger (1997), a lactose é o açúcar que apresenta a menor solubilidade, entretanto soluções com lactose tornam-se altamente supersaturadas antes que o processo de cristalização ocorra.

Entende-se por soro em pó o produto obtido por desidratação do soro ou do soro ácido mediante processos tecnologicamente adequados, estando apto para a alimentação humana (CODEX ALIMENTARIUS, 2005).

Segundo Keller & Chemminian (2007), para a produção de soro em pó não higroscópico deve-se realizar a cristalização da lactose, produzindo pequenos cristais pelo mecanismo da nucleação espontânea no evaporador ou finisher, acompanhado do resfriamento em flash vacuum cooler e nos cristalizadores.

O método de secagem é o principal método de conservação de lácteos, pois a utilização desta técnica possibilita a conversão do soro em soro em pó com mínimas perdas nutricionais. O processo de secagem de lácteos implica na formação de lactose no estado amorfo que é higroscópica (Knipschildt & Andersen, 1994). Segundo Hynd (1980), o soro em pó possui a tendência de absorver água do ar ambiente, acarretando agregação de partículas coloidais do produto durante o armazenamento, causado pela substituição de parte da lactose amorfa por lactose cristalina. De acordo com Fox & McSweeney (1998), no intuito de aumentar o prazo de conservação do soro em pó deve-se realizar o

controle da acidez, da cristalização da lactose no soro concentrado e da temperatura do ar de saída na câmara de secagem.

O soro em pó, quando obtido sem prévia cristalização, é um pó muito fino, higroscópico e com grande tendência a agregação de partículas coloidais, o que se deve a presença de lactose em um estado vítreo ou amorfo (Masters, 2002).

De acordo com Knipschildt & Andersen (1994), a cristalização do soro concentrado pode ser realizada pela adição de núcleos de cristalização, lactose microcristalina ou soro em pó, mediante agitação e controle da temperatura.

A nucleação primária é caracterizada por mecanismos nos quais a formação dos cristais ocorre na ausência de cristais pré-existentes. Se a solução é absolutamente pura, a nucleação é homogênea, enquanto na presença de substâncias sólidas estranhas ao meio a nucleação ocorre de forma heterogênea. Se a nucleação ocorre em uma suspensão cristalina, como é usual em equipamentos de cristalização, ela é denominada nucleação secundária (Nývlt et al., 2001).

O desenvolvimento de atributos operacionais e tecnológicos para o processamento do soro em pó são necessários para um eficiente projeto de equipamentos na indústria de Concentrados e Desidratados nacional. Equipamentos e linhas de processo bem projetados contribuirão para uma maior competitividade destas indústrias nos mercados nacional e internacional, bem como o melhor aproveitamento do soro (MDIC, 2010).

O objetivo deste trabalho foi determinar a cinética de crescimento dos cristais de lactose em soro desnatado e em soro integral.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os trabalhos de cristalização em bancada, concentração em evaporador a vácuo e cristalização industrial foram conduzidos nos Laboratórios de Pesquisas Físico Químicas e Laboratório de Tecnologias da EPAMIG/CEPE/Instituto de

Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, MG. O estudo da cinética de cristalização da lactose em soro concentrado foi realizado em duas etapas. A primeira etapa foi conduzida em cristalizador de bancada empregando-se soro com respectivamente 43 % m/m, 48 % m/m e 53 % m/m de sólidos lácticos. As concentrações foram obtidas a partir da diluição de soro em pó desnatado não desmineralizado e cada tratamento contou com três repetições. O teor de sólidos lácticos do soro em pó foi determinado por gravimetria (IDF, 2004) e o teor de lactose pelo método da Cloramina T (Wolfschoon-Pombo et al., 1982). O soro com o teor de sólidos padronizado era transferido para um béquer e colocado em banho-maria digital marca Sieger[®] modelo “stern 6” ajustado para 25 °C e acoplado ao cristalizador de bancada, que consta de um agitador de aço inox com controle de rotação. Após estabilização da temperatura em 25 °C era adicionado 0,1 % m/m de soro em pó sob agitação controlada de 180 rotações por minuto. O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado em refratômetro digital marca Reichert[®] modelo AR200, após o término da diluição e durante o processo de cristalização, em intervalos de 20 minutos até que o tempo de cristalização totaliza-se 280 minutos. A visão geral da metodologia empregada é apresentada na Figura 1. Nesta etapa determinaram-se as equações que relacionam o percentual de cristalização da lactose com o tempo, e, a variação do teor de sólidos solúveis durante a cristalização.

A segunda etapa foi conduzida em cristalizador industrial a partir de soro integral concentrado oriundo da fabricação de queijo de coalho sem adição de fermento. O cristalizador industrial consistiu de um tacho de aço inox com camisa dupla de vapor e com 80 rotações por minuto. As concentrações foram realizadas em evaporador de único efeito a placas modelo Júnior marca APV. Três tratamentos com três repetições foram estudados durante esta etapa: cristalização por nucleação primária, cristalização por nucleação secundária a partir da adição de 0,05 % m/m de lactose microcristalina e cristalização por nucleação secundária a partir da adição de 0,1 % m/m de lactose microcristalina.

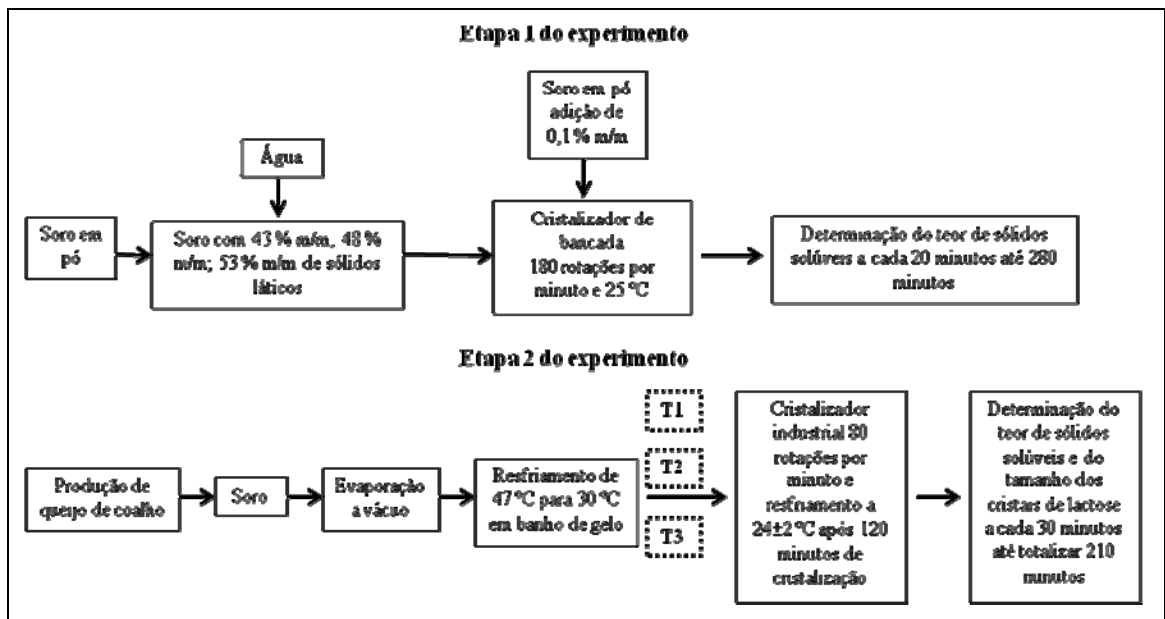


Figura 1 – Fluxograma das etapas do experimento.

Sendo: T1 = nucleação primária; T2 = nucleação secundária por adição de 0,05 % m/m de lactose. T3 = nucleação secundária por adição de 0,1 % m/m de lactose.

Os soros concentrados eram retirados do evaporador a vácuo na temperatura de 47 °C, sendo então resfriados em banho de gelo a 30 °C no intuito de possibilitar nucleação natural.

Após o resfriamento os soros eram transferidos para o cristalizador industrial dotado de agitação mecânica (80 rotações por minuto). Após 120 minutos de cristalização o soro era resfriado lentamente no cristalizador até atingir temperatura de 24 °C ± 2 °C. O tempo total estipulado para permanência no cristalizador foi de 210 minutos.

Para determinação do percentual de cristalização foi utilizada a equação 1 sugerida por Westergaard (2001).

$$\% \text{ cristalização} = \frac{(B_1 - B_2) \times 9500 \times 100}{L \times \text{EST} \times (95 - B_2)} \quad (1)$$

Sendo: B_1 = °Brix inicial (tempo zero); B_2 = °Brix final (após cristalização); L = % de lactose no Extrato Seco Total; EST = % de Extrato Seco Total.

O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado após o término da evaporação a vácuo, durante o resfriamento e cristalização, em intervalos de 30

minutos do tempo zero até 210 minutos de permanência no cristalizador industrial, em refratômetro digital. Foi determinado o tamanho médio dos cristais de lactose durante a permanência do soro no cristalizador industrial por meio da microscopia óptica utilizando microscópio óptico marca Nova[®] modelo 107 e o programa de análise de imagens MSI Ima Win, empregando a técnica descrita por Martinez et al. (1990). A adequação ao modelo de reações de primeira ordem foi avaliada pela regressão linear entre o logaritmo neperiano da razão entre a concentração final em água da lactose e a concentração inicial, com o tempo. A adequação ao modelo de reações de segunda ordem foi avaliada pela regressão linear entre o inverso de concentração final de lactose em água com o tempo. No intuito de avaliar as equações propostas no experimento foram determinados os coeficientes de correlação dos modelos ajustados (R^2), os coeficientes de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis (CCP) e os coeficientes de significância estatística dos modelos propostos (P), sendo considerados, no escopo deste trabalho, os coeficientes de correlação cujo nível de significância seja igual ou menor do que 0,05. A análise estatística dos resultados foi conduzida por intermédio do software Microcal Origin 5.0 (1997). Nesta fase fez-se o estudo cinético do processo de cristalização. Os dados foram analisados por meio de estatística descritiva, análise de variância com teste de Tukey para comparação de médias “a posteriori” e teste “t” de Student para comparação de médias de dados pareados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição físico química do soro em pó empregado na primeira fase do experimento é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição centesimal do soro em pó utilizado na primeira fase do experimento.

Constituintes	Teores (% m/m)
Sólidos Lácteos	93,61
Umidade *	6,39
Lactose	71,42
Demais Sólidos Lácteos *	22,19

* calculado por diferença

Na Figura 2 é apresentada a variação média do teor de sólidos solúveis do soro durante a cristalização.

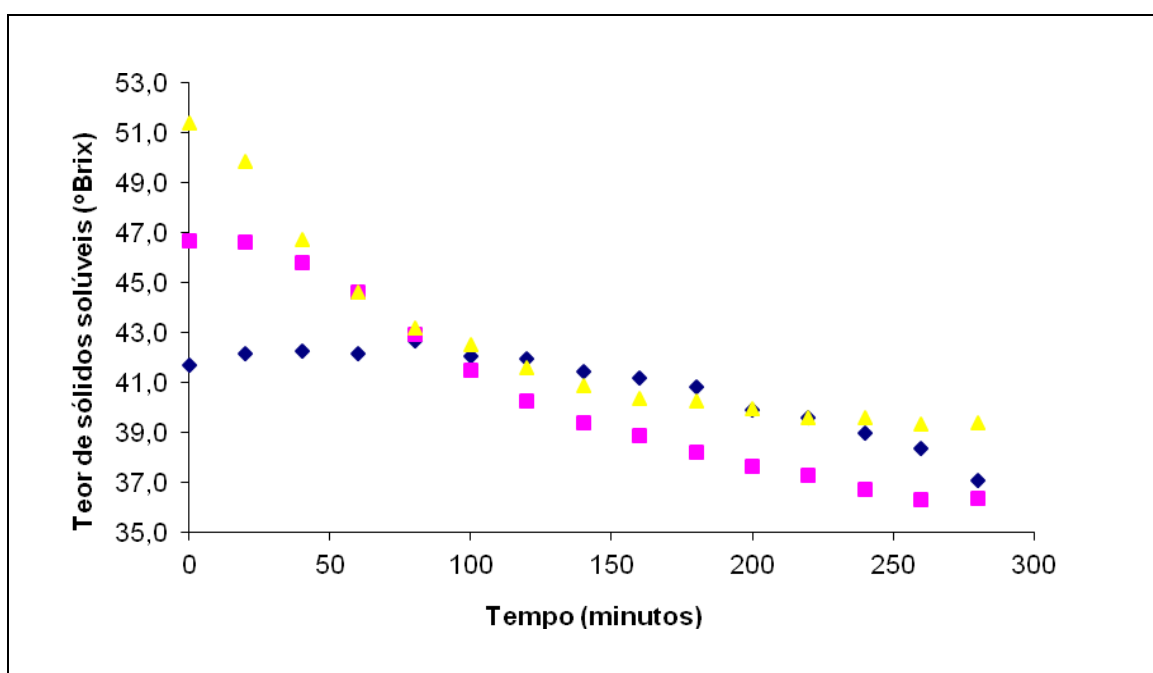


Figura 2 – Variação do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a cristalização do soro a 25 °C em cristalizador de bancada.

Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácteos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácteos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácteos.

Os dados apresentados na Figura 2 foram ajustados a um modelo polinomial de segundo grau e as equações 2, 3 e 4 obtidas foram:

$$^{\circ}\text{Brix}_{43\%} = -0,0001 (T)^2 + 0,013 (T) + 41,858 (R^2 = 0,9875, \text{CCP} = - 0,893 \text{ e } P < 0,0001) (2);$$

$$^{\circ}\text{Brix}_{48\%} = 0,0001 (T)^2 - 0,0721 (T) + 47,752 (R^2 = 0,9852, \text{CCP} = - 0,973 \text{ e } P < 0,0001) (3);$$

$$^{\circ}\text{Brix}_{53\%} = 0,0002 (T)^2 - 0,1056 (T) + 50,955 (R^2 = 0,9800, \text{CCP} = - 0,893 \text{ e } P < 0,0001) (4);$$

Sendo: $^{\circ}\text{Brix}_{x\%}$ = teor de sólidos solúveis durante a cristalização do soro com X% de sólidos lácticos, T = tempo de cristalização em minutos, R^2 = coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística.

Depreende-se das equações 2, 3 e 4 que para os teores de sólidos solúveis testados no soro existe correlação negativa entre o $^{\circ}\text{Brix}$ e o tempo durante a cristalização, podendo ser descrito por um modelo polinomial de segundo grau. Este resultado é importante para as indústrias de concentração e cristalização de soro, pois a medida do teor de sólidos solúveis é uma simples ferramenta para acompanhamento da cristalização com o tempo e a aplicação das equações pode prever o tempo necessário para uma redução desejada neste teor a 25 °C. De acordo com as equações 2, 3 e 4, no tempo zero o teor médio de sólidos solúveis dos soros foi de 41,86 $^{\circ}\text{Brix}$ (soro com 43% de sólidos lácticos), 47,47 $^{\circ}\text{Brix}$ (soro com 48% de sólidos lácticos) e 50,96 $^{\circ}\text{Brix}$ (soro com 53 % de sólidos lácticos). Na Figura 3 é apresentado o percentual de cristalização da lactose durante a cristalização dos soros a 25 °C.

Os dados apresentados na Figura 3 foram ajustados a um modelo polinomial de segundo grau e equações 5, 6 e 7 obtidas foram:

$$\% \text{CRL}_{43\%} = 0,0006 (T)^2 - 0,0672 (T) - 1,3726 (R^2 = 0,9848, \text{CCP} = 0,872 \text{ e } P < 0,0001) (5);$$

$$\% \text{CRL}_{48\%} = -0,0006 (T)^2 + 0,3579 (T) - 4,7824 (R^2 = 0,9853, \text{CCP} = 0,966 \text{ e } P < 0,0001) (6);$$

$$\%CRL_{53\%} = -0,0011 (T)^2 + 0,483 (T) + 3,4382 (R^2= 0,9673, CCP = 0,897 \text{ e } P < 0,0001)(7);$$

Sendo: $CRL_{X\%}$ = porcentagem de cristalização da lactose durante a cristalização do soro com X% de sólidos lácticos, T = tempo de cristalização em minutos, R^2 = coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística.

A análise da Figura 3 possibilita concluir que quanto maior a concentração de sólidos solúveis do soro mais rápida e em maior magnitude é a cristalização da lactose. As equações 5, 6 e 7 apresentadas podem ser empregadas para prever o tempo necessário para um percentual de cristalização desejado a 25 °C em soro desnatado. A composição média dos soros integrais concentrados por evaporação a vácuo obtidos na segunda fase do experimento é apresentada na Tabela 2.

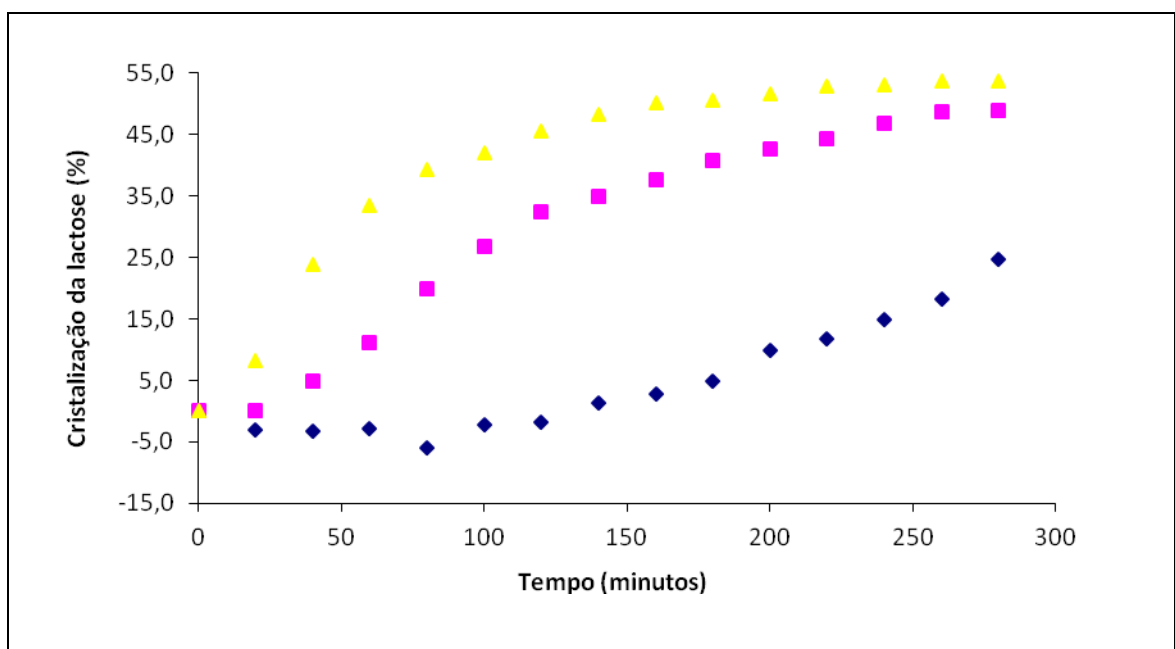


Figura 3 – Percentual de cristalização da lactose durante a cristalização do soro. Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácticos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácticos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácticos.

Tabela 2 – Composição dos soros integrais concentrados obtidos por evaporação a vácuo.

Constituinte	Soro cristalizado por nucleação primária (n = 3)	Soro cristalizado por nucleação secundária (adição de 0,05% de lactose) (n = 3)	Soro cristalizado por nucleação secundária (adição de 0,1% de lactose) (n = 3)
Porcentagem de lactose nos sólidos láticos ¹ (%m/m)	71,94 ² ± 1,97	69,87 ² ± 1,07	69,95 ² ± 1,05
Teor de sólidos láticos (%m/m)	60,64 ± 1,08 ^a	56,45 ± 1,95 ^b	56,83 ± 1,79 ^b
Massa de lactose em 100 g de água do produto (%m/m)	110,99 ± 7,07 ^a	90,83 ± 8,19 ^b	92,23 ± 6,13 ^b

Sendo: médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

O teste de Tukey aplicado a porcentagem de lactose nos sólidos láticos indica que as médias não diferem entre os tratamentos ao nível de 5% de probabilidade. Os teores de sólidos láticos, assim como os teores de massa de lactose em 100 g de água apresentam médias que variam significativamente entre si. Padronizou-se o teor de sólidos solúveis do soro durante a concentração em 57 °Brix ± 2 °Brix, entretanto a grande variação nos teores de sólidos láticos indica que este controle não foi suficiente para padronizar a composição do produto. A evaporação descontínua dificultou a padronização da composição do produto e é o responsável pelas diferenças encontradas nas médias dos teores de sólidos láticos e dos teores de lactose em 100 gramas de água. O tamanho médio dos cristais de lactose ao final da cristalização é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristais de lactose por tratamento

Tratamento	Tamanho médio dos cristais de lactose (μm)
Nucleação primária	$62,2^1 \pm 1,6$
Nucleação secundária com adição de 0,05 % de lactose	$60,7^1 \pm 5,9$
Nucleação secundária com adição de 0,1 % de lactose	$63,8^1 \pm 1,8$

Sendo: ¹ = O tamanho médio dos cristais de lactose não varia significativamente entre os tratamentos.

As médias dos tamanhos dos cristais não diferem entre si a 5% de probabilidade, indicando que independentemente do tipo de nucleação empregada e da quantidade de lactose adicionada, os cristais apresentam-se sempre do mesmo tamanho. O tamanho médio dos cristais de lactose durante o tempo de cristalização é apresentado na Figura 4.

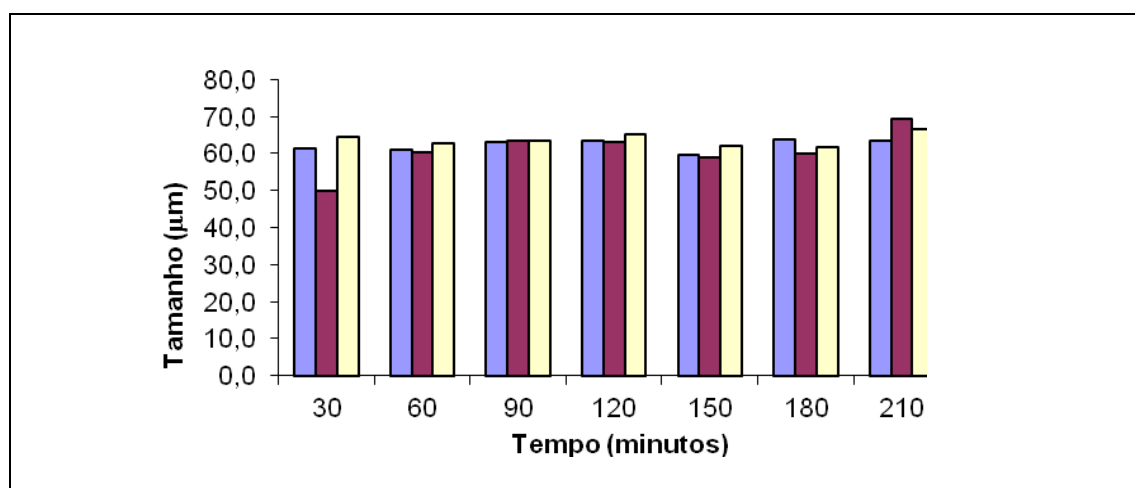


Figura 4 – Tamanho médio dos cristais de lactose durante a cristalização do soro concentrado.

Sendo: azul = nucleação primária, roxo = nucleação secundária 0,05 % e bege = nucleação secundária 0,1 %.

A média do tamanho dos cristais de lactose no soro concentrado encontrada no experimento entre 60,7 µm e 63,8 µm está de acordo com Schuck, Jeantet e Carvalho (2010), que relatam que a cristalização do soro concentrado por meio da intensa nucleação espontânea, acelerada pelo emprego do flash cooler, produz cristais de lactose com tamanho inferior a 100 µm. Após a saída do evaporador o soro concentrado a 47 °C sofria resfriamento em banho de gelo até temperatura de 30 °C, no intuito de gerar uma espontânea e intensa nucleação da lactose. O tempo médio do resfriamento foi de 20 minutos ± 2 minutos.

O processo de cristalização foi continuado no cristalizador industrial e a variação dos teores de sólidos solúveis após a saída do evaporador e término da cristalização é apresentada na Figura 5. A diminuição nos teores de sólidos durante toda a cristalização foi ajustada a modelos polinomiais de segundo grau apresentado pelas equações 8, 9 e 10, a saber:

$$^{\circ}\text{Brix}_{\text{NP}} = 0,0006 (T)^2 - 0,1819 (T) + 58,5 \quad (R^2 = 0,9704, \text{CCP} = - 0,836 \text{ e } P < 0,0001)(8);$$

$$^{\circ}\text{Brix}_{\text{NS0,05}} = 0,0005 (T)^2 - 0,1884 (T) + 59,1 \quad (R^2 = 0,9738, \text{CCP} = - 0,894 \text{ e } P < 0,0001)(9);$$

$$^{\circ}\text{Brix}_{\text{NS0,1}} = 0,0005 (T)^2 - 0,1854 (T) + 59,2 \quad (R^2 = 0,9538, \text{CCP} = - 0,863 \text{ e } P < 0,0001)(10);$$

Sendo: $^{\circ}\text{Brix}_X$ = teor de sólidos solúveis durante a cristalização do soro pelo tratamento X (NP = nucleação primária, NS0,05 = nucleação secundária pelo adição de 0,05 % de lactose e NS0,1 = nucleação secundária pelo adição de 0,1 % de lactose), T = tempo de cristalização em minutos, R^2 = coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística.

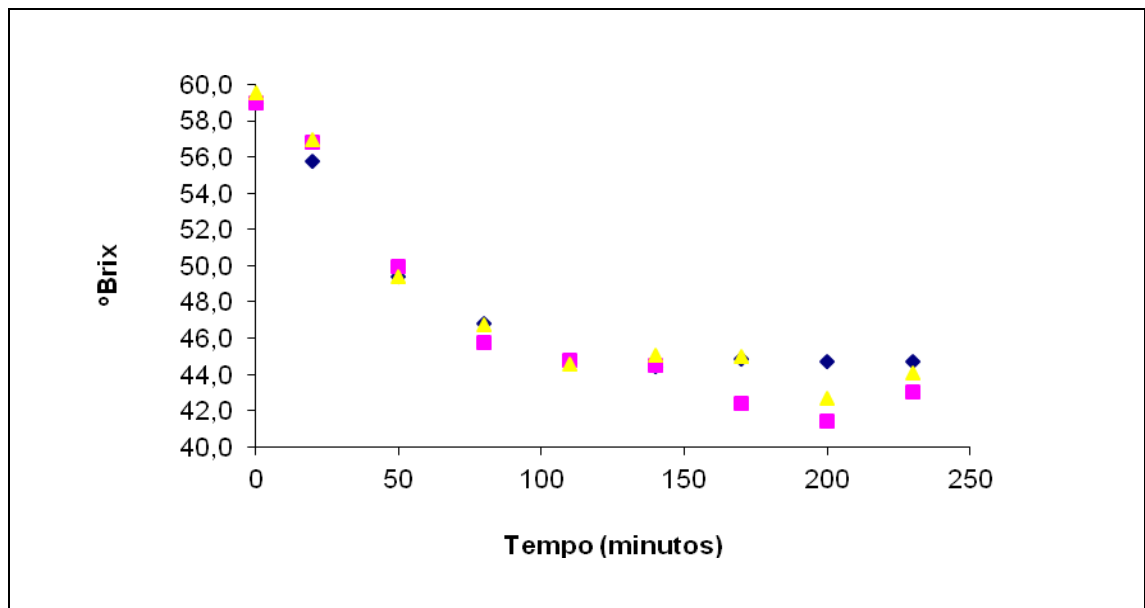


Figura 5 – Variação no teor de sólidos solúveis (°Brix) com o tempo durante a cristalização do soro integral.

Sendo: triângulo amarelo = nucleação secundária 0,1 %, quadrado rosa = nucleação secundária 0,05 % e losango azul = nucleação primária.

Os resultados indicam que analogamente ao processo de cristalização estudado na primeira fase do experimento existe uma elevada correlação negativa entre o teor de sólidos solúveis com o tempo de cristalização para o soro integral cristalizado na segunda fase, o que configura importante informação tecnológica, pois é possível a utilização das equações 8, 9 e 10 para previsão e controle desta etapa por parte das indústrias, ao se empregar os atributos estabelecidos neste estudo. O percentual de cristalização da lactose pelo tempo para cada tratamento é apresentado na Figura 6.

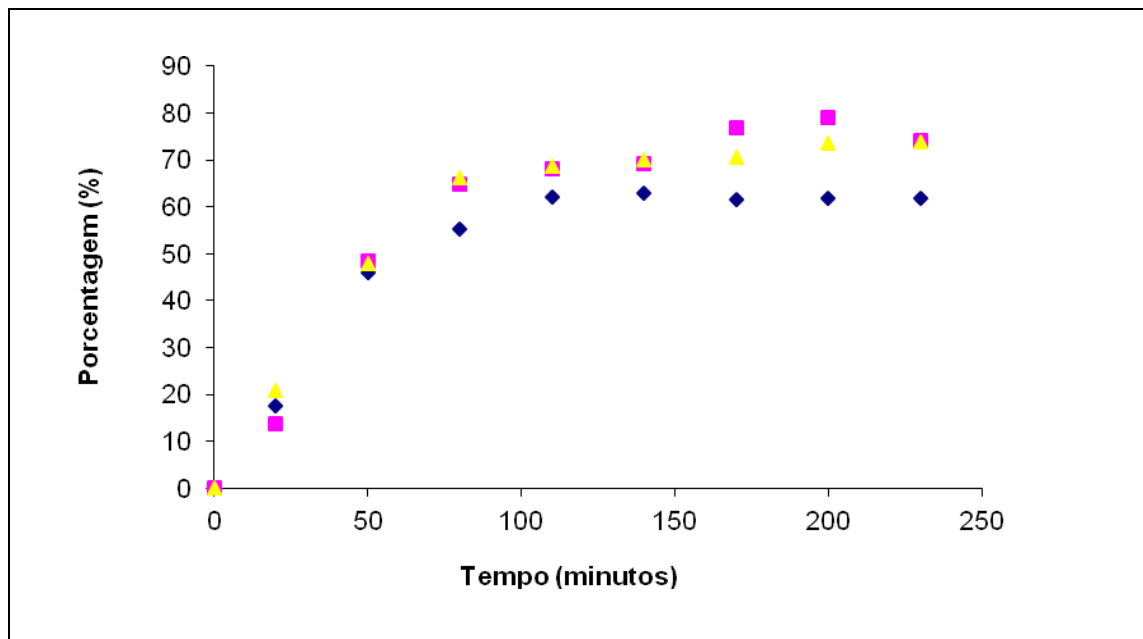


Figura 6 – Percentual de cristalização da lactose com o tempo de cristalização do soro integral.

Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácticos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácticos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácticos.

Os dados de percentual de cristalização foram ajustados a modelos polinomiais de segundo grau e as equações 11, 12 e 13 encontradas são as seguintes:

$$\%CRL_{NP} = -0,0024 (T)^2 + 0,7821 (T) + 4,4952 \quad (R^2= 0,9549, \text{CCP} = 0,814 \text{ e } P<0,0001)(11);$$

$$\%CRL_{NS0,05} = -0,0026 (T)^2 + 0,8999 (T) + 2,0335 \quad (R^2= 0,9651, \text{CCP}= 0,865 \text{ e } P<0,0001)(12);$$

$$\%CRL_{NS0,1} = -0,0025 (T)^2 + 0,8567 (T) + 5,3786 \quad (R^2= 0,9557, \text{CCP} = 0,845 \text{ e } P<0,0001)(13);$$

Sendo: $CRL_{X\%}$ = percentagem de cristalização da lactose durante a cristalização do soro pelo tratamento X (NP = nucleação primária, NS0,05 = nucleação secundária pelo adição de 0,05 % de lactose e NS0,1 = nucleação secundária pelo adição de 0,1 % de lactose), T = tempo de cristalização em minutos, R^2 =

coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística. Os valores médios da cristalização total por tratamento são apresentados na Tabela 4.

A partir da Figura 6 e a Tabela 4 pode-se inferir que os tratamentos nos quais foi realizada a adição dos núcleos de lactose houve maior cristalização do que no processo conduzido por meio da nucleação primária, e, que independentemente do tratamento empregado, entre 150 minutos e 200 minutos de cristalização há uma estabilização do processo, ou seja, o percentual de cristalização tende a se manter constante. Os percentuais de cristalização encontrados para o soro integral estão de acordo com os descritos na literatura para processamento de soro desnatado com cristalização após a evaporação a vácuo (Schuck et al. 2004, Westergaard 2001 e por Knipschildt & Andersen 1994). Segundo Písecký (1997), um soro concentrado de boa qualidade para secagem deve apresentar um percentual de cristalização da lactose de no mínimo 70 %, o que somente foi possível ser obtido nas condições do experimento ao se empregar a nucleação secundária. De acordo com os resultados do teste T entre percentual de cristalização e quantidade de lactose adicionada podemos inferir que não há diferença significativa quanto ao percentual de cristalização (Teste T = 0,904609).

Tabela 4 – Percentual de cristalização da lactose alcançado no término da cristalização

Tratamento	Percentual de cristalização da lactose (%)
Nucleação primária	61,9 ± 7,5
Nucleação secundária com adição de 0,05 % de lactose	74,1 ± 4,0
Nucleação secundária com adição de 0,1 % de lactose	73,8 ± 2,2

As equações 11, 12 e 13 que estabelecem a relação entre o percentual de cristalização e o tempo para os soros integrais concentrados podem ser de grande valia prática, pois possibilitam a previsão e controle do processamento industrial, conforme os atributos estabelecidos no experimento. Ao aplicar as equações 12 e 13 dos soros cristalizados por nucleação secundária no intuito de prever o tempo mínimo necessário para que 70 % da lactose cristalize, encontramos um tempo mínimo de 234,8 minutos desde a saída do evaporador. A partir da composição físico química do soro e do conhecimento do percentual de cristalização da lactose durante o tempo de cristalização é possível determinar a massa de lactose por 100 gramas de água durante todo o processo, o que é apresentado na Figura 7.

A partir da Figura 7 pode-se inferir que apesar do soro cristalizado por nucleação primária possuir maior concentração inicial de lactose na água este não teve uma cristalização tão eficiente quanto os soros de nucleação secundária, o que demonstra que sem a presença dos núcleos de cristalização maior quantidade da lactose permaneceu em solução, suportando elevada supersaturação.

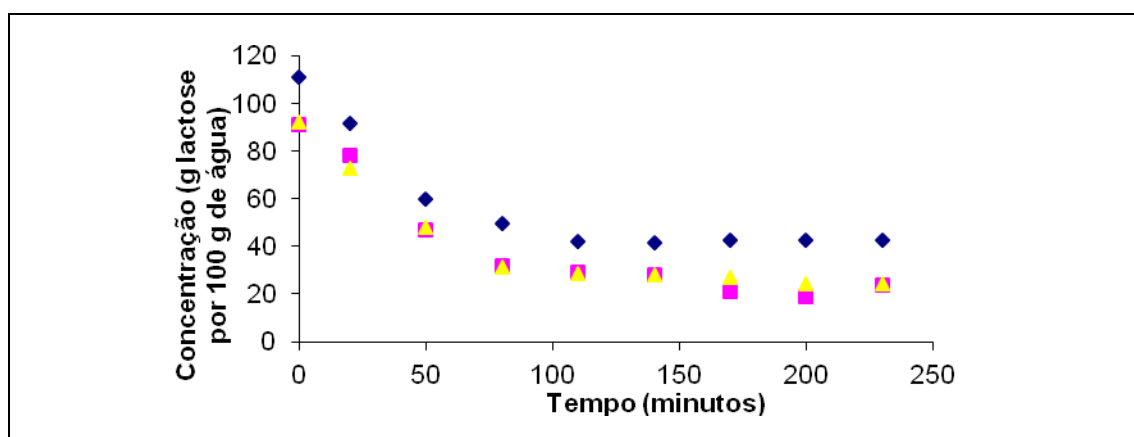


Figura 7 – Relação entre o tempo de cristalização e a massa de lactose em 100 gramas de água no soro concentrado.

Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácticos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácticos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácticos.

Os dados apresentados na Figura 7 foram ajustados ao modelo polinomial de segundo grau e as equações 14, 15 e 16 obtidas foram as seguintes:

$$CL_{NP} = 0,0027 T^2 - 0,868 T + 106,01 \quad (R^2= 0,9549, \text{ CCP} = 0,814 \text{ e } P < 0,0001)(14);$$

$$CL_{NS0,05} = 0,0024 T^2 - 0,8174 T + 88,97 \quad (R^2= 0,9651, \text{ CCP} = 0,865 \text{ e } P < 0,0001)(15);$$

$$CL_{NS0,1} = 0,0023 T^2 - 0,7902 T + 87,259 \quad (R^2= 0,9557, \text{ CCP} = 0,845 \text{ e } P < 0,0001)(16);$$

Sendo: $CL_{X\%}$ = concentração da lactose (g/ 100 g de água) no soro concentrado integral durante a cristalização X (NP = nucleação primária, NS0,05 = nucleação secundária pelo adição de 0,05 % de lactose e NS0,1 = nucleação secundária pelo adição de 0,1 % de lactose), T = tempo de cristalização em minutos, R^2 = coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística.

Os polinômios de segundo grau, representados pelas equações 14, 15 e 16, que descrevem como a concentração da lactose diminui na água durante a cristalização podem ser empregados para a determinação da taxa de variação infinitesimal da concentração com o tempo, ou seja, a taxa instantânea pela qual o processo de cristalização ocorre, para tal foi realizada a derivada primeira dos polinômios e as equações 17, 18 e 19 obtidas foram:

$$(dCL_{NP}/dT) = 0,0054 T - 0,868(17);$$

$$(dCL_{NS0,05}/dT) = 0,0048 T - 0,8174(18);$$

$$(dCL_{NS0,1}/dT) = 0,0046 T - 0,7902(19);$$

Sendo: (dCL_X/dT) = é a derivada a primeira em relação ao tempo (T) da função que descreve como a concentração da lactose diminui com o tempo durante a cristalização ao se empregar o tratamento X. As funções que descrevem a taxa de variação infinitesimal da concentração com o tempo são apresentadas na Figura 8.

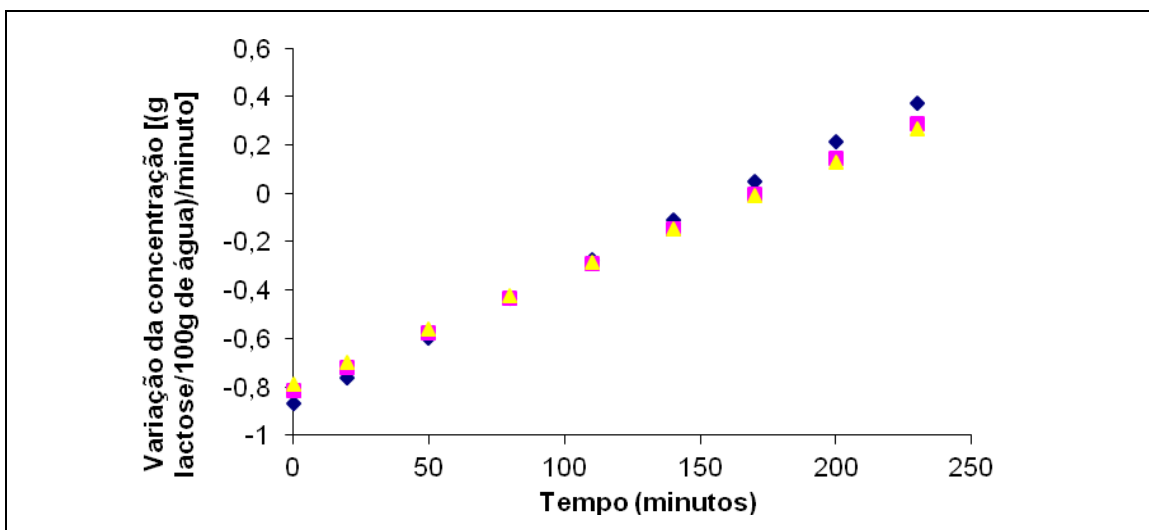


Figura 8 – Taxa de variação infinitesimal da concentração da lactose em solução com o tempo de cristalização do soro concentrado integral.

Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácteos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácteos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácteos.

Ao atribuir o valor zero a derivada no tempo da concentração de lactose em água, equações 17, 18 e 19, obtém-se o momento no qual o processo de cristalização tenderá a se estabilizar, os valores são apresentados na Tabela 5. Os resultados da Tabela 5 indicam que a cristalização do soro integral pela nucleação primária estabiliza-se mais rapidamente do que a conduzida por meio da nucleação secundária. A taxa de variação infinitesimal da lactose em água para o tratamento NP no tempo zero foi de -0,868 g lactose/100 g de água e para os tratamentos NS0,05 e NS0,1 foi respectivamente de -0,817 g lactose/100 g de água e -0,790 g lactose/100 g de água. Desta forma, o tratamento NP inicia o processo de cristalização de forma mais intensa, mas devido a ausência dos núcleos secundários estabiliza-se mais rapidamente. Este resultado é reforçado no caso do experimento realizado, pois o tratamento empregando nucleação primária partiu de soros com maiores concentrações de lactose em água e mesmo assim o percentual de lactose cristalizada foi menor e o processo estabilizou-se primeiro.

Tabela 5 – Tempo previsto para estabilização do processo de cristalização do soro integral nas condições do experimento.

Tratamento	Tempo previsto para estabilização da cristalização (minutos)
Nucleação primária	160,7
Nucleação secundária pela adição de 0,05 %m/m de lactose	170,3
Nucleação secundária pela adição de 0,1 %m/m de lactose	171,8

Durante a realização do experimento em bancada concluiu-se que a cristalização foi mais efetiva ao se empregar teores de sólidos solúveis mais elevados, mas todos os soros estudados receberam a mesma adição de núcleos de cristalização.

Aos dados experimentais foram ajustados os modelos de reações de primeira ordem e de reação de segunda ordem. A adequação ao modelo de reações de primeira ordem foi avaliada pela regressão linear entre o logaritmo neperiano da razão da concentração final em água da lactose pela concentração inicial, com o tempo, apresentado na Figura 9 e pelas equações 20, 21 e 22.

$$LN_{NP} = -0,0059 T - 0,1680 (R^2 = 0,8382, CCP = -0,916 \text{ e } P = 0,0038(20));$$

$$LN_{NS0,05} = -0,0085 T - 0,1147 (R^2 = 0,9207, CCP = -0,960 \text{ e } P = 0,0006(21));$$

$$LN_{NS0,1} = -0,0075 T - 0,1853 (R^2 = 0,8550, CCP = -0,960 \text{ e } P = 0,0029(22));$$

Sendo: LN_x = logaritmo neperiano da razão entre a concentração final em água da lactose pela concentração inicial do tratamento X (NP = nucleação primária, NS0,05 = nucleação secundária pelo adição de 0,05 % de lactose e NS0,1 = nucleação secundária pelo adição de 0,1 % de lactose), T = tempo, R^2 = coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística.

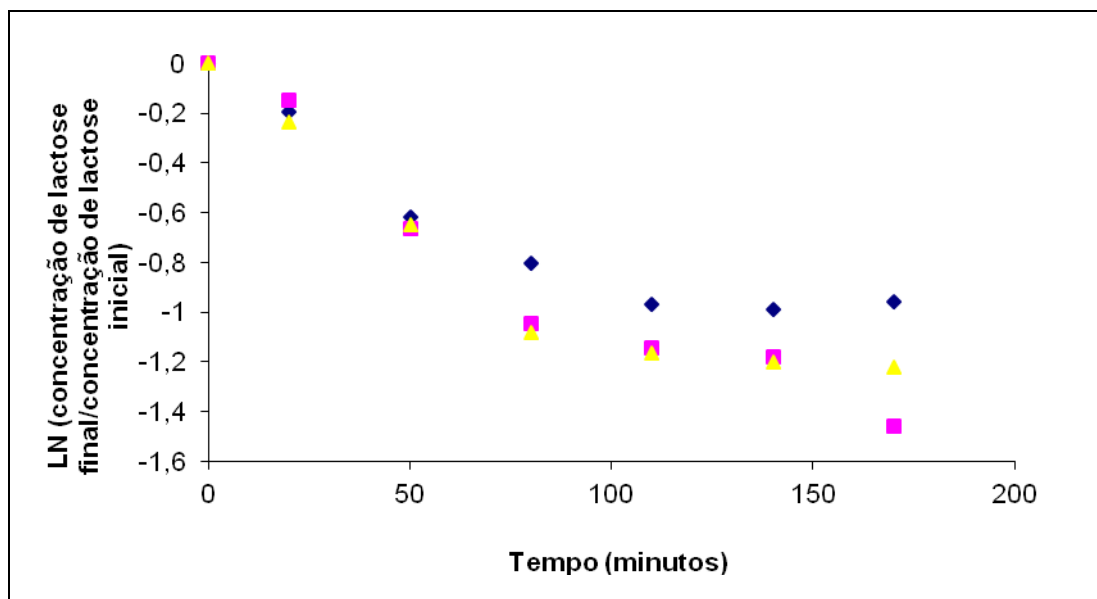


Figura 9 – Aplicação do modelo de reações de primeira ordem à cristalização do soro integral concentrado.

Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácticos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácticos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácticos.

Os tempos de meia vida calculados e o tempo de meia vida real obtido no experimento são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tempos de meia vida reais para a cristalização e calculados pelo modelo de primeira ordem.

Tratamento	Tempo de meia vida calculado (minutos)	Tempo de meia vida real (minutos)	Erro (%)
NP	117,5	76,3	53,9
NS 0,05	81,5	66,1	23,3
NS 0,1	92,4	64,0	44,4

Sendo: NP = nucleação primária; NS 0,05 = nucleação secundária por adição de 0,05 % m/m de lactose ao soro concentrado; NS 0,1 = nucleação secundária por adição de 0,1% m/m de lactose ao soro concentrado.

Se considerarmos que a cristalização da lactose em soro integral é uma reação de primeira ordem então pode-se calcular o tempo de meia vida da cristalização pela razão entre - 0,693 e os respectivos coeficientes angulares das equações 20, 21 e 22.

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 6 a capacidade de previsão do modelo de reações de primeira ordem ao processo de cristalização do soro integral concentrado é ruim, o que fica evidenciado pelas elevadas porcentagens de erro encontradas.

Desta forma, a cristalização não se ajusta ao modelo de reações de primeira ordem. A adequação ao modelo de reações de segunda ordem foi avaliada pela regressão linear entre o inverso de concentração final de lactose em água com o tempo, apresentado na Figura 10 e pelas equações 23, 24 e 25.

$$(Cf)^{-1}_{NP} = 0,00009 T + 0,0106 (R^2 = 0,8786, CCP = 0,870 \text{ e } P = 0,00183(23);$$

$$(Cf)^{-1}_{NS0,05} = 0,0002 T + 0,0108 (R^2 = 0,9624, CCP = 0,981 \text{ e } P < 0,0001(24);$$

$$(Cf)^{-1}_{NS0,1} = 0,0002 T + 0,0128 (R^2 = 0,8969, CCP = 0,947 \text{ e } P = 0,0012(25);$$

Sendo: $(Cf)^{-1}_X$ = inverso da concentração final de lactose em água para o tratamento X, T = tempo, R^2 = coeficiente de correlação do modelo ajustado, CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis e P = coeficiente de significância estatística.

Se considerarmos que a cristalização da lactose em soro integral é uma reação de segunda ordem então pode-se calcular o tempo de meia vida da cristalização pelo inverso do produto entre a concentração inicial de lactose em água e os respectivos coeficientes angulares das equações 23, 24 e 25. Os tempos de meia vida calculados e o tempo de meia vida real obtido no experimento são apresentados na Tabela 7.

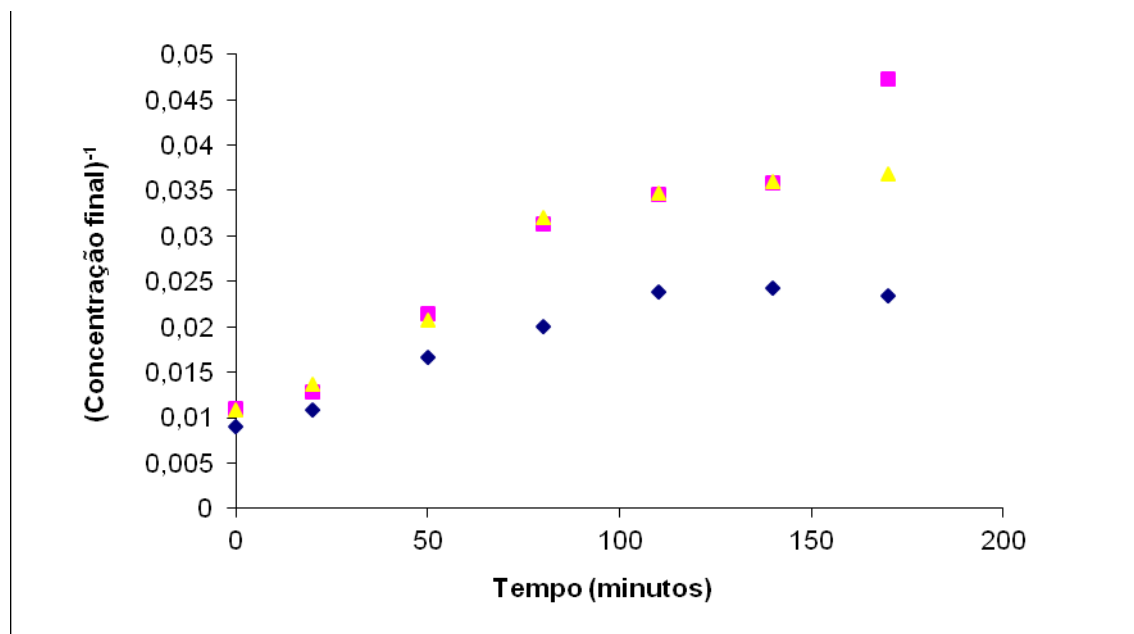


Figura 10 - Aplicação do modelo de reações de segunda ordem à cristalização do soro integral concentrado.

Sendo: triângulo amarelo = soro com 53 % de sólidos lácticos, quadrado rosa = soro com 48 % de sólidos lácticos e losango azul = soro com 43 % de sólidos lácticos.

Tabela 7 – Tempos de meia vida reais para a cristalização e calculados pelo modelo de segunda ordem.

Tratamento	Tempo de meia vida calculado (minutos)	Tempo de meia vida real (minutos)	Erro (%)
NP	100,1	76,3	31,2
NS 0,05	55,0	66,1	16,7
NS 0,1	54,2	64,0	14,8

Sendo: NP = nucleação primária; NS 0,05 = nucleação secundária por adição de 0,05 % m/m de lactose ao soro concentrado; NS 0,1 = nucleação secundária por adição de 0,1% m/m de lactose ao soro concentrado.

Baseado nos resultados apresentados na Tabela 7 a capacidade de previsão do modelo de reações de segunda ordem ao processo de cristalização do soro integral concentrado também é ruim, o que fica evidenciado pelas elevadas porcentagens de erro encontradas. Desta forma, a cristalização não se ajusta ao modelo de reações de segunda ordem.

4. CONCLUSÃO

A cristalização do soro desnatado a 25 °C em cristalizador de bancada por adição de soro em pó como núcleo de cristalização evidenciou que quanto mais elevado é o teor de sólidos solúveis no soro mais rápida e de maior magnitude é a cristalização. Estabeleceram-se as relações matemáticas entre o tempo de cristalização a 25 °C do soro desnatado e as variáveis teor de sólidos solúveis e porcentagem de cristalização da lactose.

O tipo de nucleação empregada para a cristalização do soro concentrado por evaporação a vácuo em cristalizador industrial não apresentou efeito significativo no tamanho dos cristais de lactose. A média do tamanho dos cristais ficou entre 60,7 µm e 63,8 µm, estando em consonância com valores encontrados na literatura.

A cristalização do soro integral concentrado por evaporação a vácuo em cristalizador industrial por resfriamento de 47 °C a 24 °C foi maior pelo processo de nucleação secundária do que por meio da nucleação primária, processo no qual a cristalização estabilizou-se primeiro. Somente por meio da adição dos núcleos de lactose foi possível obter uma cristalização superior a 70%.

Equações matemáticas que relacionam independentemente o tempo de cristalização do soro concentrado integral com os teores de sólidos solúveis, percentual de cristalização e massa de lactose em água foram estabelecidas, podendo ser empregadas por indústrias de processamento de soro, conforme as condições estabelecidas no experimento.

A cinética de cristalização do soro integral concentrado não é bem descrita pelos modelos de reações de primeira e segunda ordem.

5. REFERÊNCIAS

Codex Alimentarium - CODEX STAN A-15-1995, Ver.1-2005. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/credenciamento/palestras/RegulamentacaoTecnica.pdf>.

Acesso em: 09/03/2010.

FOX, P. F.; McSWEENEY, P. L. H. **Dairy Chemistry and Biochemistry** 1ed. London: Thomson Science, 461p, 1998.

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.

HYND. J. Drying of whey. **Journal of The Society of Dairy Technology**, Wembley, v.33, n.2, p.52-55, apr.1980.

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Dried milk and dried milk products. Determination of total solids content**. Brussels, 26:2004.

KELLER, K.A.; CHEMMINIAN,R. Practical considerations for profitable production of lactose and permeate powders. **IDF International Symposium Lactose and its derivates**, Moscou, Russia, maio 2007.

KNIPSCHILDT, M. E.; ANDERSEN, G. G. In: ROBINSON, R. K. **Advances in Milk Processing**, London: Chapman & Hall, v.1, p159-254, 1994.

MARTINEZ, E.;HOUGH, G.; CONTARINI. Sandiness prevention in dulce de leche by seeding with lactose. **Journal of Dairy Science**, Ohio, v. 73. n. 3. p.612-616, 1990.

MASTERS, K. **Spray Drying in Practices**. Denmark: SprayDryConsult International ApS, 464 p. 2002.

MDIC - **Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior**. Disponível em: <www.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em: 09/07/2010.

MICROGAL ORIGIN 5.0, versão 1.0.0.1: Microgal Software, Inc. United States, 1997.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. **Cristalização**. São Carlos: Editora da UFSCar, p. 47-68, 2001.

PÍSECKÝ, I.J.; **Handbook of milk powder manufacture**. Copenhagen:NIRO A/S, 1997, 261p.

SCHUCK, P.; BOUHALLAB, S.; DURUPT, D.; VAREILLE, P.; HUMBERT, J.P.; MARIN, M. Séchage des lactosérums et dérivés: rôle du lactose et de la dynamique de l'eau. **Le Lait**, Rennes, 84, 2004, p. 243-268.

SCHUCK, P.; JEANTET,R.; CARVALHO, A.F. Cristalização da lactose e secagem de soro. Curso ministrado na Disciplina TAL 795 Ciência e tecnologia de leite e derivados Universidade Federal de Viçosa, 2010.

WESTERGAARD, V. **Milk powder Technology Evaporation and Spray Drying**. Copenhagen: Niro A/S, 156 p., 2001.

WOLFSCHOON-POMBO, A.; CASAGRANDE, M. Determinação simultânea de lactose e sacarose em doce de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 37, n. 222, p. 3-7, 1982.

CAPÍTULO 2 - LEITE EM PÓ DESNATADO, SORO EM PÓ E MISTURAS DE LEITE E SORO EM PÓ OBTIDO EM MINISPRAY DRYER: ANÁLISE DE ISOTERMA E APLICAÇÃO DO MODELO DE BET.

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas duas etapas experimentais, sendo a primeira a secagem de leite desnatado, pré-concentrado com leite em pó desnatado, a 44 %m/v de sólidos lácticos, com vistas ao estabelecimento da isoterma de sorção e aplicação do modelo de BET. Na segunda etapa experimental determinou-se a influência da adição de soro ao leite desnatado no tocante as isotermas de sorção dos pós obtidos por secagem, sem pré-concentração. Foi realizada a secagem do leite desnatado (I), da mistura leite/soro contendo 25 % m/m de soro e 75 % m/m de leite desnatado (II), mistura contendo 50 % m/m de soro e 50 % m/m de leite desnatado (III) e do soro (IV). Utilizou-se o minispray dryer modelo B190 marca Buchi. Os pós foram analisados quanto ao teor de umidade, atividade de água e submetidos ao equilíbrio com soluções saturadas de sais no intuito de estabelecer a isoterma de sorção a 25 °C. As isotermas, dos pós obtidos nas duas etapas experimentais, apresentaram formato sigmoidal e distanciamento em relação ao eixo X (atividade de água) à medida que eleva-se o teor de soro nas misturas, indicando maior absorção de água para o mesmo valor de atividade de água. Apresentaram deslocamento da depressão em relação ao leite em pó desnatado para valores de atividade de água mais baixos, o que pode ser atribuído a uma cristalização precoce da lactose. Estes dois fatores associados demonstram que o emprego de misturas de leite e soro leva a obtenção de lácteos desidratados mais propensos a modificações químicas e bioquímicas durante o período de transporte e armazenamento.

Palavras-chave: lácteos desidratados, equilíbrio, secagem.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil presenciou um crescimento considerável na exportação de lácteos a partir do ano de 2004, acarretando em balança comercial favorável. Os produtos que lideraram as exportações de lácteos foram os lácteos desidratados e o leite condensado.

Segundo o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Leite em Pó (1996), entende-se por leite em pó o produto obtido por desidratação do leite de vaca integral, desnatado ou parcialmente desnatado e apto para a alimentação humana, mediante processos tecnologicamente adequados. De acordo com Knipschildt & Andersen (1994), o método de secagem é o mais importante método de conservação de lácteos, pois possibilita a conversão do leite em leite em pó com perdas nutricionais mínimas.

Schuck (2002) afirma que ocorreu uma mudança no tipo de lácteos desidratados produzidos pelas indústrias nos últimos anos, havendo um decréscimo na produção de leite em pó desnatado e um acréscimo na produção de leite em pó integral e de soro em pó, aumentos respectivos de 60 e 73 % entre 1986 e 2000. Entretanto, a importação de soro em pó vem causando déficits cada vez maiores a cada ano. O déficit no ano de 2006 foi de U\$S 35.482.286,00 e, conforme Terra Viva (2008), no ano de 2007 foi de U\$S 52.893.713,00, o que representa uma perda aproximadamente 49 % maior.

O não aproveitamento do soro da indústria queijeira está relacionado aos custos de logística, dispersão espacial da indústria, escala de produção e principalmente pelo domínio restrito e inadequabilidade das tecnologias de concentração e utilização em condições típicas da indústria brasileira. Segundo Vuataz (2002), o processo de secagem do leite e de seus derivados foi desenvolvido empregando uma base mais empírica e tecnológica do que em conceitos da ciência dos materiais alimentícios, o que pode ser desenvolvido por meio de diagramas de fases, análise da temperatura de transição vítrea, curvas de sorção e análise da composição físico química.

O processo de secagem de lácteos implica na formação de lactose no estado amorfo que é higroscópica. Segundo Hynd (1980), o soro em pó possui a tendência de absorver água do ar ambiente, acarretando agregação de partículas coloidais do produto durante o armazenamento, causado pela substituição de parte da lactose amorfa por lactose cristalina. A cristalização do soro concentrado anteriormente a secagem possibilita a obtenção de um produto não higroscópico. De acordo com Fox & McSweeney (1998), alguns cuidados tecnológicos devem ser observados na produção do soro em pó, como baixa concentração da acidez, cristalização da lactose no soro concentrado e controle da temperatura do ar saída da câmara de secagem. Conforme Walstra et al. (2001), a composição média de alguns lácteos desidratados é apresentada na Tabela 1.

As curvas de sorção, conforme Jouppila & Roos (1994), são drasticamente afetadas pela presença de lactose amorfa. Segundo Masters (2002), o soro em pó, quando obtido sem prévia cristalização, é um pó muito fino, higroscópico e com grande tendência a agregação de partículas coloidais, o que se deve a presença de lactose em um estado vítreo ou amorfo.

De acordo com Knipschildt & Andersen (1994), a cristalização do soro concentrado pode ser realizada pela adição de núcleos de cristalização, lactose microcristalina ou soro em pó, acompanhada de agitação e controle da temperatura. O objetivo deste trabalho foi determinar a isoterma de sorção do leite desnatado, pré-concentrado por meio de adição de leite desnatado, e estabelecer a influência da adição de soro ao leite desnatado no tocante as isotermas de sorção dos pós obtidos, sem pré-concentração, por secagem em minispray dryer.

Tabela 1 - Composição média de alguns lácteos desidratados.

Constituinte (% m/m)	Leite integral em pó	Leite desnatado em pó	Soro em pó
Gordura	26	1	1
Lactose	38	51	72
Caseína	19,5	27	0,6
Proteínas do soro	4,8	6,6	8,5
Cinzas	6,3	8,5	8
Água	2,5	3	3

2. MATERIAL E MÉTODOS

Na primeira etapa do experimento foi realizada a secagem de leite desnatado, com teor de sólidos lácteos padronizado para 44 % m/v, por meio da adição de leite em pó desnatado, em minispray dryer, totalizando seis ensaios. Na segunda etapa do experimento foi realizada a secagem, sem pré-concentração, com 3 repetições dos seguintes, a saber: 1- leite desnatado, 2- mistura contendo 25 % m/m de soro e 75 % m/m de leite desnatado, 3- mistura contendo 50 % m/m de soro e 50 % m/m de leite desnatado e 4- soro, em minispray dryer no Laboratório de Corantes e Pigmentos do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa. O equipamento empregado para a secagem foi o minispray dryer B-190 marca Büchi. As condições técnicas de operação do spray dryer foram: 180 °C de temperatura no ar de entrada da câmara, 70 °C a 75 °C de temperatura no ar de saída e 5000 Pa (50 mbar) de pressão negativa no ciclone. A análise de isotermas foi realizada a 25 °C por meio da busca pelo equilíbrio entre as amostras e diferentes soluções saturadas de sais em dessecadores após 21 dias da entrada de cada amostra nos dessecadores. As soluções salinas saturadas utilizadas e seus respectivos valores de atividade de água são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Fórmula química dos sais e as respectivas atividades de água das suas soluções saturadas.

Sais empregados nas soluções saturadas	Atividade de água da solução salina saturada
Cloreto de lítio (LiCl)	0,112
Acetato de potássio $KC_2H_3O_2$	0,226
Carbonato de potássio (K_2CO_3)	0,438
Nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$)	0,523
Nitrato de amônio (NH_4NO_3)	0,620
Cloreto de sódio (NaCl)	0,753

FONTE: WALSTRA, ET AL. (2001)

Para a determinação da umidade foi empregado o método gravimétrico. Os dados obtidos foram aplicados ao modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O modelo de BET foi expresso pela equação 1,

$$aw/m(1-aw) = (C_b - 1/m_1 C_b) aw + 1/ (m_1 C_b) \quad (1);$$

Sendo: aw = atividade de água da solução salina, m = massa de água em gramas por massa de sólidos em gramas, C_b = constante de energia de BET, m_1 = massa de água em gramas por massa de sólidos em gramas na região de sorção primária.

Empregando o método dos mínimos quadrados para os dados experimentais, ao estabelecer que os valores de Y foram representados por $aw/m_1(1-aw)$ e os valores de X foram representados por aw, foi possível determinar os valores de m_1 e C_b . O valor da constante C_b é aproximadamente igual a $e^{(\Delta(H_1-H_v)/RT)}$, onde R é a constante dos gases ideais e possui valor de 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹, T é a temperatura na escala Kelvin e $\Delta(H_1-H_v)$ é a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água na temperatura de equilíbrio T. Desta forma, por meio do valor obtido para a constante C_b foi possível determinar o valor de $\Delta(H_1-H_v)$.

No intuito de avaliar o ajuste ao modelo de BET foram determinados os coeficientes de correlação do modelo ajustado (R^2), o coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis (CCP) e o coeficiente de

significância estatística do modelo proposto (P), sendo considerados, no escopo deste trabalho, os coeficientes de correlação cujo nível de significância seja igual ou menor do que 0,05. A análise estatística dos resultados foi conduzida por intermédio do software Microcal Origin 5.0 (1997).

A partir dos dados da Tabela 1 foi calculada, por meio do balanço de massa, a composição para as misturas de leite desnatado e soro, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor médio de umidade do leite em pó desnatado, obtido pela secagem em minispray dryer (n = 6), de leite desnatado pré-concentrado com leite em pó, foi de $2,84 \pm 0,12$ % m/m, valor que está de acordo com o preconizado pela legislação brasileira (Brasil, 1996). A isoterma obtida para o leite em pó é apresentada na Figura 1. O formato sigmoidal obtido é o esperado para a maioria dos alimentos (Damodaran et al., 2007; Fox, 1998).

Observa-se uma diminuição na massa de água por massa de sólidos na faixa de atividade de água entre 0,4 e 0,6. Pode-se atribuir esta depressão a passagem da lactose amorfa para o estado cristalino, cristais de α lactose, que normalmente ocorre entre valores de atividade de água de 0,35 e 0,50 (Fox & Mcsweeney, 1998; Berlin et al., 1968). Tecnicamente esta faixa de atividade de água torna-se crítica para os lácteos desidratados, pois a cristalização da lactose acelera modificações deteriorantes como agregação de partículas coloidais, perda de solubilidade, escurecimento não enzimático, oxidação e diminuição significativa da estabilidade do produto durante o armazenamento (Jouppila & Roos, 1994; Písecký, 1997; Bhandari & Howes, 1999). Os resultados provenientes do ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET são apresentados na Tabela 3.

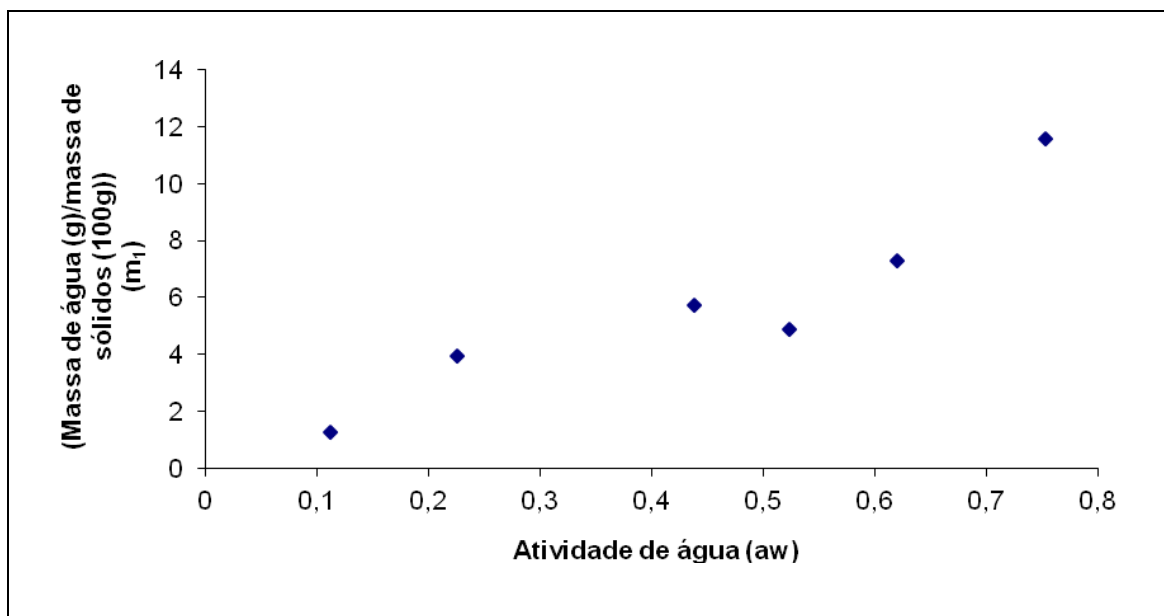


Figura 1 – Isotherma a 25 °C para o leite em pó desnatado, obtido por secagem em minispray dryer, a partir de leite desnatado pré-concentrado com leite desnatado em pó a 44 % de sólidos lácteos.

O teor de água encontrado para a monocamada (2,97 g de água/100g base seca do produto) a 298,15 K está de acordo com o esperado para leite em pó industrial segundo Bobbio & Bobbio (1992).

Tabela 3 – Coeficientes obtidos após ajuste dos dados ao modelo de BET.

A	b	(R ²)	CCP	P	m ₁ g/100g	C _b	Δ(H ₁ -H _v) (kJ/mol)
0,3012	0,036	0,876	0,9360	0,006	2,97	9,37	5,54

Sendo: a = coeficiente angular da reta; b = coeficiente linear da reta; R² = coeficiente de correlação do modelo ajustado; CCP = coeficiente de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis (CCP); P = coeficiente de significância estatística do modelo proposto; m₁ = massa de água (g) por 100 g de sólidos; C_b = constante de energia de BET; Δ(H₁-H_v) = diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água.

O valor médio de umidade na base seca dos pós obtidos no experimento foi de 2,92 g de água/100g. O valor de 9,37 encontrado para a constante de energia de BET (C_b) possibilita determinar a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água no leite em pó obtido, estando em consonância com trabalhos descritos na literatura para leite em pó desnatado industrial (Teixeira et al., 1985; Jouppila & Roos, 1994).

Os resultados encontrados para o teor de umidade final, a forma sigmoidal da isoterma, a presença da depressão na isoterma na região de cristalização da lactose e o valor da constante de energia de BET indicam que o leite em pó obtido pela secagem, de leite desnatado pré-concentrado por adição de leite em pó desnatado, em minispray dryer apresenta propriedades físico químicas de sorção semelhantes à de leites em pó industriais. Um limitante ao emprego do minispray dryer durante o experimento foi à impossibilidade de controle do teor de umidade do ar de aquecimento, o que dificulta o controle adequado do teor de umidade final do pó. De acordo com Shuck et al. (2008), somente o controle da temperatura do ar de saída da câmara é um processo ineficiente para a padronização do teor de umidade do leite desnatado desidratado, devendo ser associado o controle do teor de umidade do ar de entrada e do ar de saída da câmara.

Os resultados obtidos, na segunda etapa do experimento, para os teores médios de umidade e de atividade de água (a_w) dos lácteos após a secagem são apresentados na Tabela 4. Os valores de umidade encontrados estão de acordo com o preconizado pela legislação brasileira (Brasil, 1996).

As isotermas obtidas após o equilíbrio com as soluções saturadas dos sais são apresentadas na Figura 2. O mesmo formato sigmoidal foi obtido para os quatro lácteos desidratados, o que é o comportamento esperado para a maioria dos alimentos (Damodaran et al., 2004; Fox & McSweeney, 1998).

Tabela 4 - Teores de umidade e de atividade de água médios para os lácteos desidratados obtidos na segunda etapa do experimento (n=3).

Produto	Atividade de água (aw)	Água (%m/m)
Leite em pó desnatado	0,391±0,013	2,94±0,09
Soro 25 % + Leite 75 %	0,304±0,018	3,64±0,08
Soro 50 % + Leite 50 %	0,351±0,030	3,87±0,15
Soro	0,291±0,023	3,13±0,13

Observa-se na figura 2 que a isoterma do leite desnatado encontra-se mais próxima ao eixo X (atividade de água) e à medida que aumenta-se o teor de soro na composição da mistura, até a isoterma do soro, há um distanciamento gradativo das isotermas em relação a este eixo.

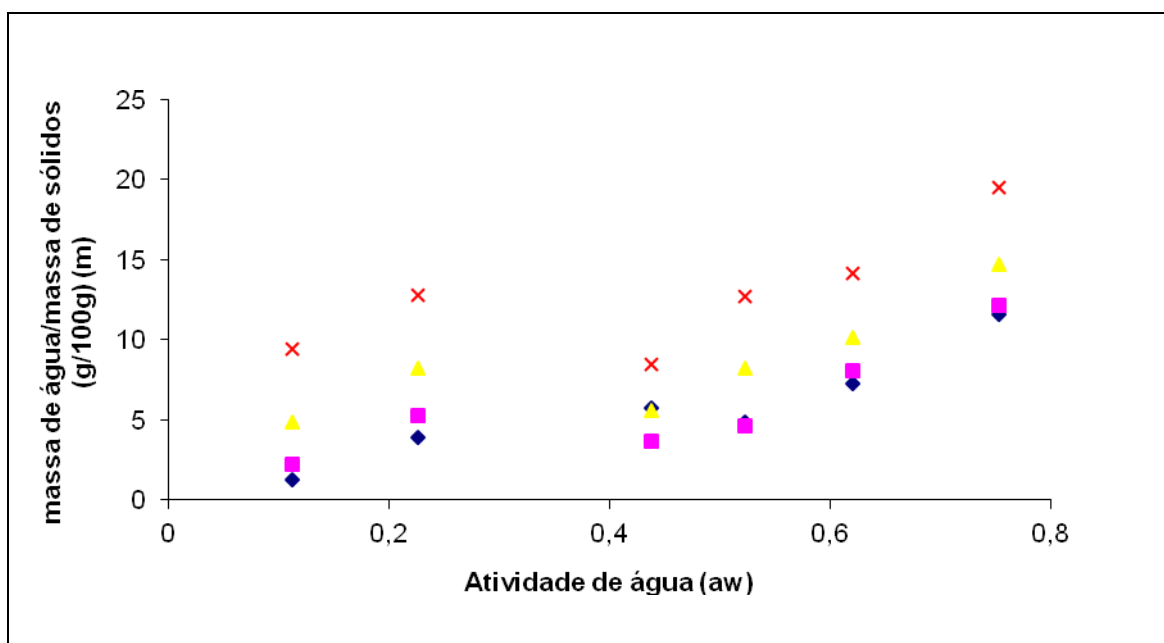


Figura 2 – Isoterma dos lácteos desidratados obtidos no experimento. Sendo: losango azul = leite pó desnatado, quadrado rosa = 25 % soro + 75 % leite desnatado, triângulo amarelo = 50 % soro + 50 % leite desnatado, cruz vermelha = soro.

Este comportamento indica que para um mesmo valor de atividade de água os solutos do soro absorvem maior quantidade de água do que a mistura com 50 % m/m de soro e 50 % m/m de leite, que por sua vez absorve maior quantidade de água do que a mistura com 25 % m/m de soro e 75 % m/m de leite desnatado, e esta, maior quantidade do que o leite desnatado. O mesmo comportamento foi observado por Berlin et al. (1968), ao estudar isotermas de leite em pó integral, leite em pó desnatado e soro, obtidos por secagem em spray dryer piloto.

Pode-se depreender que o aumento no teor de soro das misturas acarreta em produtos desidratados que possuem maior facilidade de absorção de água a mesma atividade de água, o que os torna mais susceptíveis a modificações químicas e bioquímicas, como reação de Maillard, atividade enzimática e desenvolvimento microbiano. As dificuldades para a conservação de lácteos com elevados teores de soro, devido a sua facilidade em absorver água e conseqüentemente sofrer modificações químicas e bioquímicas são relatadas na literatura (Fox & McSweeney, 1998; Písecký, 1997; Walstra et al., 2001; Westergaard, 2001; Masters, 2002). Nenhum dos produtos obtidos pela secagem no spray dryer de bancada atingiu o valor de atividade de água próximo a 0,2, que é preconizado como faixa na qual os lácteos desidratados apresentam melhor conservação (Schuck et al., 2008).

Observa-se na isoterma do leite em pó desnatado uma diminuição na massa de água por massa de sólidos na atividade de água de 0,523. Depressão semelhante aparece nas isotermas dos demais lácteos desidratados que possuem soro na sua composição em atividade de água mais baixa, na faixa ao redor de 0,438. Jouppila & Roos (1994), relatam depressão semelhante para isoterma de lactose em pó na região de atividade de água próxima a 0,4 e na região de atividade de água próxima a 0,5 para a isoterma de leite em pó desnatado obtido pelo processo de liofilização. Pode-se atribuir estas depressões nas isotermas a passagem da lactose amorfa para a forma cristalina, cristais de α lactose, que normalmente ocorre entre valores de atividade de água de 0,35 e 0,50 (Fox & McSweeney, 1998; Berlin et al., 1968). Pode-se atribuir ao aumento no teor de lactose das misturas o deslocamento da depressão das respectivas isotermas para

valor de atividade de água mais baixo, quando comparado ao leite em pó desnatado.

Tecnologicamente esta faixa de atividade de água torna-se crítica para os lácteos desidratados, pois a cristalização da lactose acelera modificações deteriorantes como agregação de partículas coloidais, perda de solubilidade, escurecimento não enzimático, oxidação e diminuição significativa da estabilidade do produto durante o armazenamento. (Jouppila & Roos, 1994; Písecký, 1997; Bhandari & Howes, 1999). Na Tabela 5 é apresentada a composição centesimal calculada para as misturas de leite e soro.

Por meio do balanço de massa é possível estimar a composição final na base seca dos lácteos desidratados obtidos no experimento.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados calculados para a massa e o teor de lactose cristalizada.

Considerando que as depressões apresentadas nas isotermas são relativas à cristalização da lactose na forma de α lactose monoidratada, é possível estimar a quantidade de α lactose formada a partir da massa de água diminuída durante a depressão.

Tabela 5 - Composição centesimal calculada na base seca para os lácteos desidratados obtidos.

Constituinte (%m/m)	I	II	III	IV
Gordura ¹	1,03	1,03	1,03	1,03
Lactose ¹	52,58	57,99	63,40	74,23
Caseína ¹	27,84	21,03	14,23	0,62
Proteína do soro ¹	6,80	7,29	7,78	8,76
Cinzas ¹	8,76	8,63	8,51	8,25

Sendo: I = leite desnatado; II = 25 % m/m de soro e 75 % m/m de leite desnatado; III = 50 % m/m de soro e 50 % m/m de leite desnatado; IV = soro; ¹ = valores calculados.

Tabela 6 - Valores calculados para massa e percentual de lactose cristalizada.

Tratamento	MADI (g)	LP (%m/m)	LC ¹ (g)	LC (%) ¹
I	0,8470	52,6	16,09356	30,6
II	1,5535	58	29,51602	50,9
III	2,6536	63,4	50,41892	79,5
IV	4,3548	74,2	82,74109	111,5

Sendo: I = leite desnatado; II = 25 %m/m de soro e 75 %m/m de leite desnatado; III = 50 %m/m de soro e 50 %m/m de leite desnatado; IV = soro; ¹ = valores calculados; MADI = massa atribuída à água na depressão da isoterma; LP = teor de lactose no pó; LC = lactose cristalizada.

Observa-se que com o aumento no teor de lactose na mistura maior é a quantidade de água envolvida na depressão das isotermas, o que indica que esta massa de água correlaciona-se positivamente com o teor de lactose (coeficiente de correlação de Pearson igual a 0,9981). O teor de lactose cristalizado estimado varia de 30,6 % do total deste constituinte no leite desnatado, chegando a 79,5 % na mistura contendo 50 % m/m de soro e 50 % m/m de leite desnatado. O valor calculado de 111,5 % de lactose cristalizada, encontrado para o soro, é indicativo de que outros constituintes como os sais e as proteínas contribuem para absorção de água na referida região de atividade de água. Desta forma, pode-se depreender que o teor de lactose presente nos pós após a secagem possui papel preponderante no comportamento de sorção na região de atividade de água compreendida entre 0,438 e 0,523, e, no distanciamento das isotermas em relação ao eixo X (atividade de água), tornando os produtos mais susceptíveis a modificações químicas e bioquímicas durante o seu transporte e armazenamento.

4. CONCLUSÃO

A secagem de leite desnatado, pré-concentrado por adição de leite desnatado a 44 % de sólidos lácteos, em minispray dryer possibilita a obtenção de um produto em pó com propriedades de sorção, indicadas pelo comportamento das isotermas, semelhantes a leites em pó industriais.

O modelo de BET ajustou-se aos dados de equilíbrio para o leite em pó desnatado obtido por secagem em minispray dryer, possibilitando o cálculo do teor de água na monocamada. Na isoterma foi possível identificar o valor de atividade de água no qual se atribui a cristalização da lactose.

O aumento gradativo na quantidade de lactose, devido ao aumento do teor de soro das misturas dos lácteos desidratados estudados, impacta no distanciamento das isotermas em relação ao eixo X (atividade de água), indicando maior absorção de água para o mesmo valor de atividade de água.

O deslocamento da depressão observado nas isotermas dos pós adicionados de soro, em relação ao leite em pó desnatado, pode ser atribuído a uma cristalização precoce da lactose.

O emprego de misturas de leite e soro, sem nenhum tipo de mudança na tecnologia de secagem, leva a obtenção de lácteos desidratados mais propensos a modificações químicas e bioquímicas durante o período de transporte e armazenamento.

5. REFERÊNCIAS

BERLIN,E.;ANDERSON,B.A.;PALLNSCH,M.J. Water Vapor Sorption Properties of Various Dried Milks and Wheys. **Journal of Dairy Science**, **Champaign**, Ohio, v.51,p.1339-1344,1968.

BHANDARI,B.R.; HOWES,T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering** v.40,p.71-79,1999.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Portaria nº 146, de 07 de março de 1996. Aprova os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos. Publicada no Diário Oficial da União de 11/03/1996, Seção 1, Página 3977. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade portaria 396/97 – Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Varela, 151 p., 1992.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K.L., FENNEMA, O.R. **Fennema's Food Chemistry**. 4ed. New York: CRC Press, 2007. 1144p.

FOX, P.F., McSWEENEY, P.L.H. **Dairy Chemistry and Biochemistry** 1ed. London: Thomson Science, 461p., 1998.

HYND. J. Drying of whey. **Journal of The Society of Dairy Technology**, Wembley, v.33,n.2,p.52-55Apr.1980.

JOUPPILA, K., ROOS, Y. H. Water Sorption and Time-Dependent Phenomena of Milk Powders. **Journal of Dairy Science, Champaign, Ohio**, v.77,p.1798-1808,fev.1994.

KNIPSCHILDT, M.E., ANDERSEN, G.G. In: ROBINSON, R.K., **Advances in Milk Processing**, London: Chapman & Hall, 1994.v.1.p159-254

MASTERS, K. **Spray Drying in Practices**. Denmark: SprayDryConsult International ApS, 2002. 464 p.

MICROGAL ORIGIN 5.0, versão 1.0.0.1: Microgal Software, Inc. United States, 1997.

Písecký, J. **Handbook of milk powder manufacture**, Niro A/S, Copenhagen, Denmark 1997.

SCHUCK, P. Spray drying of dairy products: state of the art. **Le Lait**, Rennes, v.82, p.375–382, 2002.

SHUCK, P.; DOLIVET, A.; MÉJEAN, S.; JEANTET, R. Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. **Dairy Science and Technology**, Rennes, v.88, p. 45-52, 2008.

TERRA VIVA - **Tabelas sobre dados de exportação de produtos lácteos**. 2008. Disponível em: <http://www.terraviva.com.br/PHPNovo/Estatistica>. Acesso em 03 de março de 2009.

TEIXEIRA, M.C.B.; FILHO, J.B.P.; BRANDÃO, S.C.C.; PINHEIRO, A.J.R.; FORTES, M. Teor de Umidade da Monocamada de Leite em Pó Desnatado. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v.40, p.49-59, 1985.

VUATAZ, G. The phase diagram of milk: a new tool for optimizing the drying process. **Le Lait**, Rennes, v.82, p.485–500, 2002.

WALSTRA, P.; GEURTS, T.J.; NOOMEN, A.; JELLEMA, A.; BOEKEL, M.A.J.S. **Ciência de la leche y tecnología de los productos lácteos**. Zaragoza: Editorial Acribia, 2001. 729 p.

WESTERGAARD, V. **Tecnología de La Leche en Polvo – Evaporación y Secado por Atomización**. Copenhagen: Niro A/S, 2001. 166 p.

CAPÍTULO 3 - PROCESSO PARA A SECAGEM DE SORO INTEGRAL EM EQUIPAMENTO SEMI-INDUSTRIAL

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a otimização de atributos operacionais e tecnológicos empregados nas etapas de concentração e secagem do processamento semi-industrial do soro em pó integral. Os atributos avaliados foram o teor final de sólidos do soro concentrado integral, as temperaturas do vapor a alta pressão, de pré-aquecimento do soro, a taxa de evaporação no concentrador, a diferença de temperatura entre o vapor a alta pressão e o produto em ebulição e as temperaturas de entrada e de saída do ar na câmara de secagem. A partir da otimização dos atributos nos ensaios preliminares foi possível a produção de soro concentrado integral e soro integral em pó em equipamento semi-industrial. Os soros em pó produzidos apresentaram-se estáveis frente à análise de isotermas, teor de gordura que foi 16 vezes superior ao produto desnatado e valor de atividade de água próximo ao recomendado pela literatura. O produto obtido em escala semi-industrial pode ser aplicado na indústria de alimentos como fonte de proteínas, lactose e gordura láctea.

Palavras-chave: lácteo, desidratado, processamento.

1. INTRODUÇÃO

A secagem de lácteos pode ocorrer por meio de um spray dryer (secagem em único estágio), em um spray dryer juntamente com um fluidizador (secagem

de dois estágios), ou ainda, em um spray dryer dotado de um fluidizador interno e um externo (secagem de três estágios) (Westergaard, 2001).

Segundo Schuck (2001), as propriedades dos produtos lácteos desidratados são influenciadas por fatores que envolvem as condições de operação dos equipamentos, as características da matéria prima e as condições de estocagem.

O aprimoramento da qualidade de produtos lácteos desidratados, o qual é governado pelo histórico de tempo e temperatura, envolve um grande entendimento do processo por meio de abordagens físico químicas, termodinâmicas e cinéticas (Jeantet et al., 2008).

De acordo com Schuck et al. (2008), a quantidade máxima de umidade em um produto lácteo desidratado deve ser definida pelo valor da atividade de água, sendo desejado um valor próximo a 0,2.

Conforme Roos (2001), elevadas temperaturas empregadas durante a secagem, em associação com a presença de água residual nos estágios finais da secagem produzem a pegajosidade, a agregação de partículas coloidais e a adesão do soro em pó no equipamento.

Segundo Hardy (2001), no caso de produtos lácteos desidratados, as suas propriedades de fluidez, estabilidade ao armazenamento e solubilização estão intrinsecamente dependentes do modo e da intensidade das interações químicas da água com os outros constituintes e esta dependência é bem representada pelas isotermas de sorção.

Na Tabela 1 são apresentados alguns atributos de processamento para secagem de leite desnatado, integral e soro.

De acordo com Schuck et al. (2004), ao se produzir soro em pó deve-se controlar a temperatura do ar de saída da câmara de secagem para que seja sempre inferior a 100 °C, no intuito de evitar a transformação de lactose amorfa em lactose cristalina, o que acarreta em aglomeração e adesão do produto no equipamento.

Tabela 1 - Atributos de secagem para produtos lácteos

Produto lácteo	Teor de sólidos totais antes da secagem (%m/m)	Temperatura do ar de entrada da câmara (°C)	Temperatura do ar de saída da câmara (°C)
Leite integral	47-50	175 – 240	70 – 90
Leite desnatado	47-52	175 – 240	75 – 90
Soro	40-60	180 – 250	80 – 95

Fonte: Schuck et al. (2004).

Segundo Masters (2002), a secagem do soro sem o pré-tratamento da cristalização pode ser realizada por meio de bicos de atomização operando com pressão de 200 bar, sendo alimentados por soro concentrado entre 42 – 45 % m/m de sólidos totais, utilizando temperatura do ar de entrada entre 170 °C e 180 °C e de saída entre 85 °C e 90 °C, no intuito de obter um pó entre 3 % m/m e 4 %m/m de umidade final.

Conforme Písecký (1997), a secagem de soro pré-cristalizado em spray dryer de único estágio deve ser conduzida por meio da concentração do soro entre 48 %m/m e 55 %m/m, emprego de temperatura de entrada da câmara de secagem entre 180 °C e 200 °C e temperatura do ar de saída em 92 °C.

Os lipídios presentes no leite em pó não são empregados em todo o seu potencial nas indústrias de alimentos processados, pois estes lipídios exibem propriedades emulsificantes superiores, auxiliando significativamente na produção de sorvetes (Jiménez-Flores & Brisson, 2008).

O objetivo deste trabalho foi aperfeiçoar atributos de processamento para obtenção de soro em pó integral cristalizado, que constitui um produto com importantes aplicações como ingrediente nas indústrias de alimentos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi dividido em duas etapas: realização de ensaios preliminares e produção do soro em pó integral. Foram realizadas sete evaporações a vácuo de soro integral durante os ensaios preliminares e nove evaporações durante a segunda etapa. Os objetivos dos ensaios preliminares foram definir atributos de tratamento térmico, evaporação e secagem para o soro integral. Os critérios empregados para definir os melhores atributos foram o teor final de sólidos solúveis do soro concentrado por evaporação a vácuo, a eficiência de funcionamento do evaporador e a atividade de água final do pó obtido. A cada 15 minutos do processo de concentração foram realizados os registros da temperatura de ebulição, temperatura de vapor a alta pressão, temperatura de tratamento térmico, pressão de vapor a alta pressão, pressão de evaporação e a temperatura da água no sistema de condensação. O teor mínimo de sólidos solúveis (°Brix) desejado foi de 57 °Brix. A eficiência de funcionamento do evaporador foi verificada pela taxa de evaporação da água, pela temperatura da água de condensação da torre de resfriamento e pelo tempo total de funcionamento. Empregou-se o evaporador a placas modelo Júnior da marca APV durante as concentrações do soro no Instituto de Laticínios Cândido Tostes/EPAMIG em Juiz de Fora MG. Para determinação do percentual de cristalização foi utilizada a equação 1 sugerida por Westergaard (2001).

$$\% \text{ cristalização} = \frac{(B_1 - B_2) \times 9500 \times 100}{L \times \text{EST} \times (95 - B_2)} \quad (1)$$

Sendo: B_1 = °Brix inicial (tempo zero); B_2 = °Brix final (após cristalização);
 L = % de lactose no Extrato Seco Total; EST = % de Extrato Seco Total

Empregou-se a câmara de secagem de único estágio modelo Minor da marca NIRO para a obtenção do soro em pó integral. Foram construídas isotermas dos soros integrais obtidos no experimento e de soro desnatado não cristalizado, obtido em minispray dryer de bancada. A atividade de água foi determinada após cada secagem dos ensaios preliminares, no determinador de atividade de água Decagon Série 3®, sendo desejado valor próximo a 0,2

(Schuck et al., 2008). Os sais e as respectivas atividades de água (a_w) das soluções saturadas empregadas foram: LiCl (0,113), $MgCl_2$ (0,331), K_2CO_3 (0,432), $Mg(NO_3)_2$ (0,544) e NaCl (0,755). O equilíbrio foi alcançado por meio da determinação da massa constante após 21 dias a temperatura média de 25 °C. O teor de umidade foi determinado pelo método Karl-Fisher, pois foi considerado o método que apresenta melhor reprodutibilidade para determinação de umidade em lácteos desidratados, principalmente os que possuem lactose cristalizada (Westergaard, 2001; Furmaniak et al., 2009). As análises de teor de proteínas, lactose e gordura foram realizadas segundo Perreira et al. (2000).

No intuito de avaliar as equações propostas no experimento foram determinados os coeficientes de correlação dos modelos ajustados (R^2), os coeficientes de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis (CCP) e os coeficientes de significância estatística dos modelos propostos (P), sendo considerados, no escopo deste trabalho, os coeficientes de correlação cujo nível de significância seja igual ou menor do que 0,05. A metodologia empregada no experimento é apresentada na Figura 1.

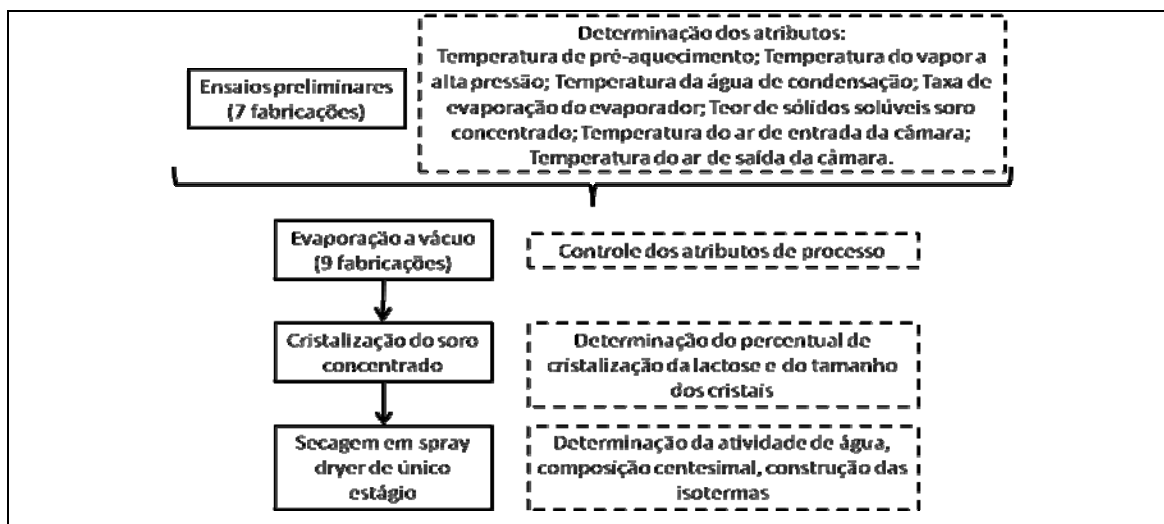


Figura 1 – Fluxograma do delineamento experimental empregado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Fase 1 – Ensaios preliminares:

A evaporação de soro ocorreu por batelada no evaporador a vácuo. A entrada de soro no evaporador era interrompida quando, pelo menos, 300 L já haviam sido adicionados. Observou-se que volumes inferiores a 300 L acarretavam em grande incorporação de ar, formação de espuma no separador líquido vapor, dificultando o término da concentração, a posterior cristalização e secagem do produto. O pó obtido nestas condições apresentou-se muito fino, o que pode ser atribuído a grande incorporação de ar, que é indesejável durante a produção de lácteos desidratados (Westergaard, 2001). Após a adição do volume mínimo de soro ao evaporador o processo de concentração entrava em sua fase final, que ocorria quando o produto na linha de evaporação possuía em média 21,7 °Brix. A variação no teor de sólidos solúveis do soro integral durante a evaporação nos ensaios preliminares é apresentada na Figura 2.

Os atributos estabelecidos para a evaporação do soro integral, por meio da realização dos ensaios preliminares são apresentados na Tabela 2.

Observa-se na Figura 2 que durante os ensaios preliminares o teor de sólidos solúveis aumenta lentamente nos primeiros 300 minutos de fabricação, pois ocorre evaporação de água concomitante a adição de mais soro ao evaporador. O aumento na concentração dos sólidos torna-se mais intensa nos últimos 100 minutos do processo e caracteriza a fase final da evaporação, que é apresentada na Figura 3.

Tabela 2 – Atributos para evaporação do soro integral estabelecidos durante os ensaios preliminares.

Atributo	Valor
Teor de sólidos solúveis inicial do soro	Mínimo 5,5
Teor de sólidos solúveis inicial ao final da concentração	Mínimo 20,0
Teor de sólidos solúveis final	Mínimo 57,0
Tempo em evaporação (minutos)	Máximo 400
Volume de soro (L)	Mínimo 300
Fator de concentração	Mínimo 10,0
Massa de evaporado (kg)	Mínimo 275
Taxa de evaporação (kg/h)	Mínimo 40,5
Temperatura de pré-aquecimento (°C)	65-66
Temperatura de ebulição (°C)	46-47
Temperatura do vapor a alta pressão (°C)	60,5-61,5
Diferença de temperatura entre o vapor a alta pressão e o produto em ebulição (ΔT) (°C)	14,5-15,5
Temperatura de água no sistema de condensação (°C)	Máximo 34
Pressão do vapor a alta pressão (MPa)	Mínimo 0,5
Pressão de evaporação do soro	- 79993 Pa

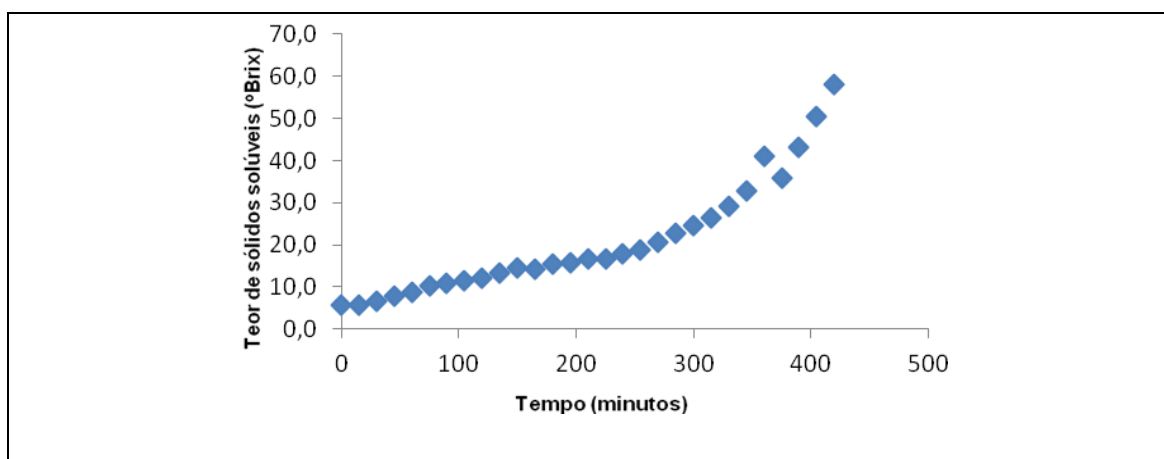


Figura 2 - Variação média no teor de sólidos solúveis durante a evaporação do soro durante os ensaios preliminares (n=7).

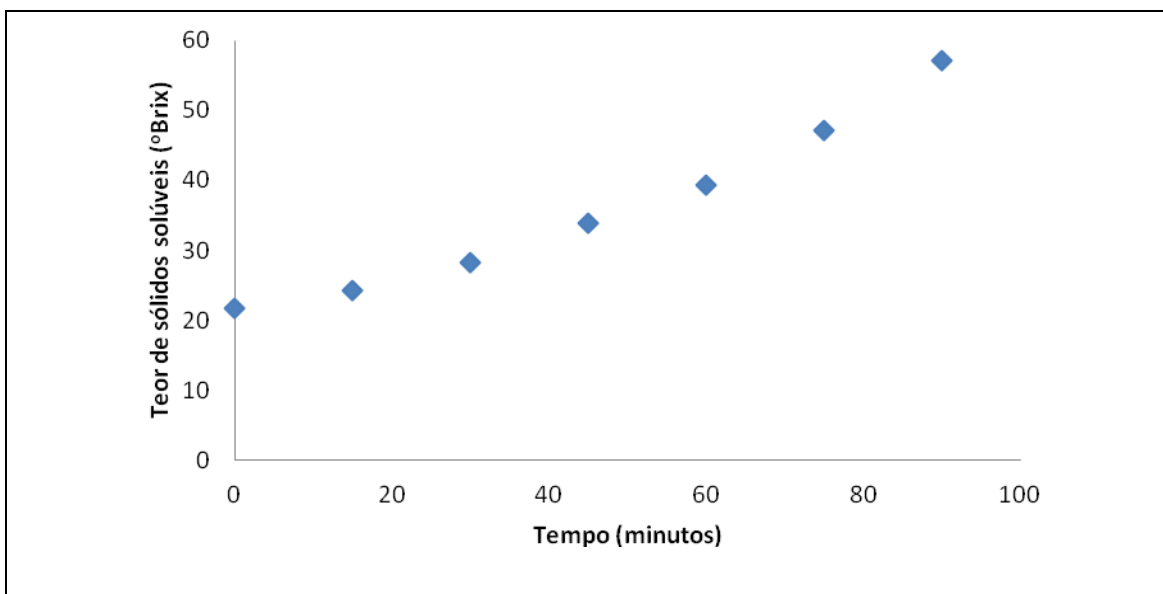


Figura 3 – Variação no teor de sólidos solúveis ao final da evaporação do soro.

O perfil de concentração dos sólidos em função do tempo na fase final da evaporação pode ser descrito por um polinômio de segundo grau apresentado na equação 2.

$$(^{\circ}\text{Brix}) = 0,002 (T)^2 + 0,123 (T) + 21,81 \quad (R^2=0,9992; \text{CCP}=0,9808 ; P<0,0001)$$

(2)

Sendo: T = tempo de evaporação; °Brix = teor de sólidos solúveis do soro.

Por meio da equação é possível determinar o tempo necessário para atingir o teor de sólidos solúveis desejado no soro concentrado ao empregar o concentrador em questão.

A secagem foi conduzida de forma a obter-se um soro em pó com atividade de água próxima a 0,200 (Schuck et al., 2008), o que ocorreu quando a temperatura do ar de entrada estabilizava-se em $(200 \pm 5) ^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de saída em $(87,5 \pm 2,5) ^{\circ}\text{C}$, atributos que foram padronizados nas demais secagens. Entretanto, deve-se ressaltar que o spray dryer empregado no experimento não possuía sistema para determinação da umidade relativa do ar de entrada, o que dificulta a padronização do teor de umidade e de atividade de água do produto final.

Fase 2 – Produção do soro em pó integral:

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios e a variação em relação a média dos atributos de evaporação durante a segunda fase do experimento. Observa-se que foi possível a obtenção de um elevado teor de sólidos solúveis no soro concentrado integral, fato determinante para que os produtos apresentassem em média 70 % de cristalização da lactose, após a concentração e manutenção sob agitação.

Tabela 3 – Atributos para a evaporação do soro integral (n=9)

Atributos	Valor
Temperatura de pré-aquecimento (°C)	64±2
Temperatura de ebulição (°C)	46±1
Temperatura do vapor a alta pressão (°C)	61,1±0,9
Diferença de temperatura entre o vapor a alta pressão e o produto em ebulição (°C)	15,1±1,3
Temperatura de água no sistema de condensação (°C)	32±2
Pressão do vapor a alta pressão (MPa)	0,57±0,04
°Brix inicial do soro	5,6±0,2
°Brix inicial na fase final da concentração	21,7±1,3
°Brix final	59,3±1,1
Tempo em evaporação (minutos)	295±53
Volume de soro (L)	351±19
Fator de concentração	10,7±0,5
Massa de evaporado (kg)	318±18
Taxa de evaporação (kg/h)	49,3±6,4

O fator de concentração desejado para a produção de soro concentrado é igual a 10 segundo (Westergaard, 2001), sendo superado durante o experimento ao se empregar os atributos estipulados durante os ensaios preliminares, o que impacta no favorecimento da cristalização da lactose durante a próxima etapa do processamento.

Os experimentos foram realizadas no intuito de simular um processo industrial controlado e padronizado. Na Figura 4 são apresentadas as temperaturas registradas durante a evaporação dos soros.

Na Tabela 4 é apresentada a composição físico química média do soro em pó integral cristalizado obtido no experimento e a composição do soro em pó desnatado segundo diferentes autores.

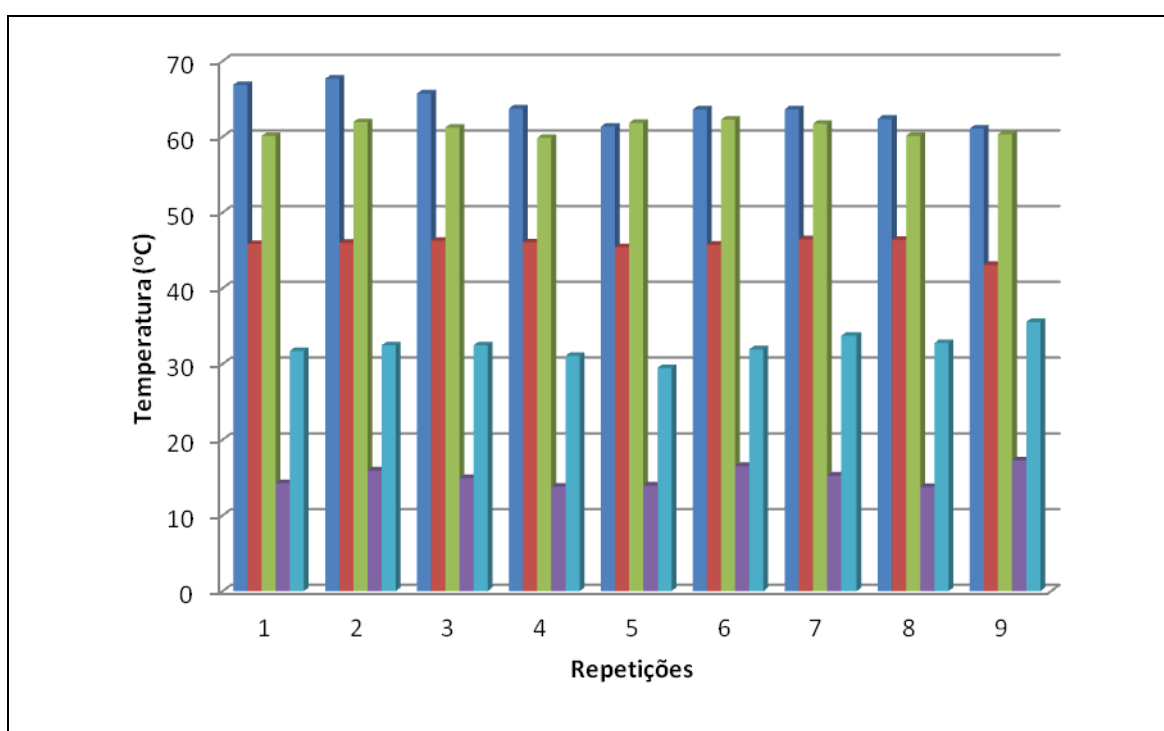


Figura 4 – Temperaturas empregadas para a evaporação do soro integral durante as fabricações.

Sendo: primeira coluna da esquerda para a direita = pré-aquecimento; segunda coluna = ebulição; terceira coluna = vapor a alta pressão; quarta coluna = diferença de temperatura entre o meio de aquecimento e o soro em ebulição; quinta coluna = água do sistema de condensação.

Tabela 4 – Composição e atividade de água de soros em pó (n = 9).

Constituintes/propriedade	Soro em pó integral	Soro em pó desnatado
Umidade (% m/m)	4,44±0,38	4,60 ¹
Sólidos totais (%m/m)	95,56±0,38	96,80±0,61 ²
Lactose (%m/m)	67,5±1,5	73 ¹
Teor de lactose nos sólidos (%m/m)	70,6±1,6	74 ³
Proteínas (%m/m)	10,6±0,5	12,20±1,80 ²
Gordura (%m/m)	7,5±1,5	0,46±0,52 ²
Atividade de água (aw)	0,231±0,029	0,220±0,020 ⁴

Sendo: ¹ Thomas et al. (2004); ² Banavara et al. (2003); ³ Westergaard (2001); ⁴ Schuck et al. (2005).

De acordo com a Tabela 4 o soro em pó integral apresenta menores teores de lactose, lactose nos sólidos e proteínas, o que é esperado pela maior concentração de gordura, estando em média 16 vezes mais concentrada. Esse percentual de gordura pode ter importante aplicação na indústria de alimentos, pois o soro integral passa a ser um ingrediente que vincula gordura láctea nas formulações. O soro em pó integral apresenta atividade de água próxima a 0,200, sendo o valor recomendado quanto ao controle das reações químicas de degradação para produtos lácteos desidratados segundo Schuck et al. (2008). A fim de avaliar o comportamento do soro em diferentes umidades relativas do ar foi determinada a isoterma de sorção a 25 °C, apresentada na Figura 5.

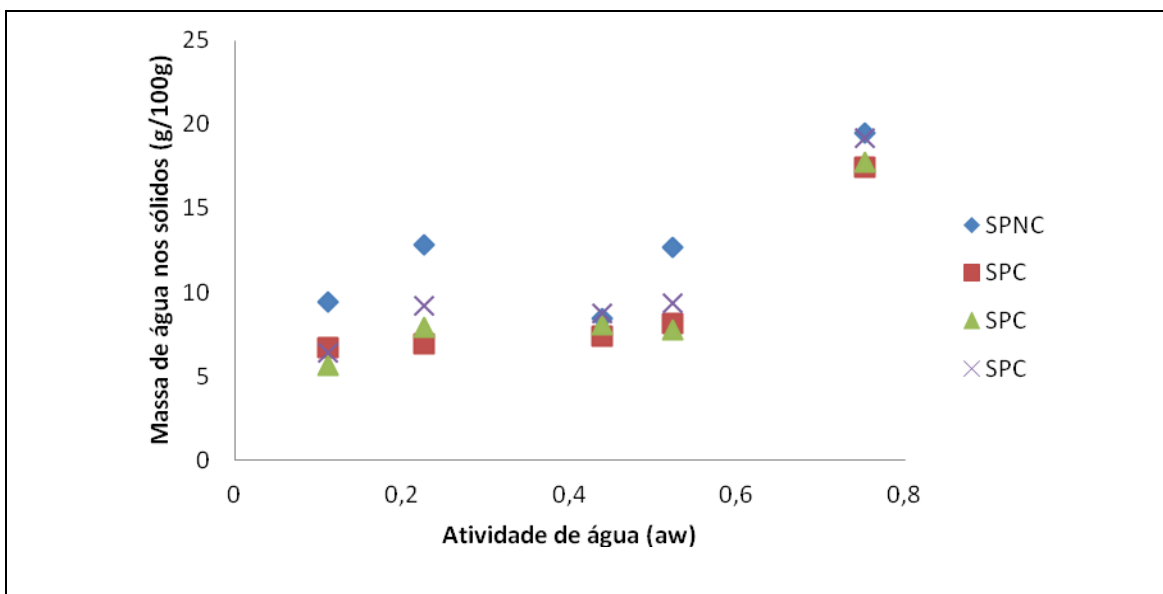


Figura 5 – Isoterma a 25 °C para soro em pó.

Sendo: SPNC = soro em pó não cristalizado obtido em spray dryer de bancada; SPC = soro em pó cristalizado obtido durante o experimento, onde cada cor representa a média de 3 repetições.

A partir da Figura 5, pode-se observar que os soros cristalizados são mais estáveis ao armazenamento, pois a massa de água nos sólidos está sempre abaixo do soro não cristalizado e não há uma depressão em suas respectivas curvas, na região de atividade de água de 0,438, causada pela passagem de lactose amorfa para cristalina. Segundo Thomas et al. (2004), as modificações físico químicas que comprometem a durabilidade de lácteos desidratados estão intimamente ligadas a transição vítrea.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no experimento é possível concluir que:

- A otimização de atributos de concentração e secagem, por meio da realização dos ensaios preliminares, possibilitou a produção de soro concentrado integral e soro integral em pó em equipamento semi-industrial, o que funciona como ponto de partida para as indústrias interessadas em produzir soro em pó integral;

- Os pós obtidos apresentaram bom comportamento frente a análise de isotermas, composição com teor de gordura 16 vezes superior ao produto desnatado e valor de atividade de água próximo ao recomendado pela literatura;
- O produto desenvolvido em escala semi-industrial pode ser aplicado na indústria de alimentos como fonte de proteínas, lactose e gordura láctea.

5. REFERÊNCIAS

BANAVARA, D.S.; ANUPAMA, D.; RANKIN, S. A. Studies on Physicochemical and Functional Properties of Commercial Sweet Whey Powders. **Journal of dairy Science**. Ohio, v.86, p.3866-3875, 2003.

FURMANIAK, S.; TERZYK, A. P.; GOŁEMBIEWSKI, R.; GAUDEN, P. A.; CZEPIRSKI, L. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. **Food Research International**, 42, p.1203-1214, 2009.

HARDY, J. Water activity and hydration of milk powders. First international symposium on spray drying of milk products, Rennes, France, 2001.

JEANTET, R.; DUCEPT, F.; DOLIVET, A.; MÉJEAN, S.; SCHUCK, P. Residence time distribution: a tool to improve spray-drying control. **Dairy Science and Technology**. Rennes, v.88, p. 31-43, 2008.

JIMÉNEZ-FLORES, R.; BRISSON, G. The milk fat globule membrane as an ingredient: why, how, when? **Dairy Science Technology**, Rennes, v.88, p. 5-18, 2008.

MASTERS, K. **Spray Drying in Practices**. Denmark: SprayDryConsult International ApS, 2002. 464 p.

PEREIRA, D. B. C.; OLIVEIRA, L. L.; COSTA JÚNIOR, L. C. G.; SILVA, P.H.F. da **Físico-química do leite e derivados – Métodos Analíticos** 2ed. Juiz de Fora: Oficina de Impressão Gráfica e Editora, 2000, 190p.

Písecký, J. **Handbook of milk powder manufacture**, Niro A/S, Copenhagen, Denmark **1997**.

ROOS, Y.H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. First international symposium on spray drying of milk products, Rennes, France, 2001.

SCHUCK, P.; BLANCHARD, E.; DOLIVET, A.; MÉJEAN, S.; ONILLON, E.; JEANTET, R. Water activity and glass transition in dairy ingredients. **Le Lait**, Rennes, v.85, 295-304, 2005.

SCHUCK, P.; BOUHALLAB, S.; DURUPT, D.; VAREILLE, P.; HUMBERT, J.P.; MARIN, M. Séchage des lactosérums et dérivés: rôle du lactose et de la dynamique de l'eau. **Le Lait**, Rennes, v.84, 243-268, 2004.

SHUCK, P. Spray drying of milk products: state of art. First international symposium on spray drying of milk products, Rennes, France, 2001.

SHUCK, P.; DOLIVET, A.; MÉJEAN, S.; JEANTET, R. Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. **Dairy Science and Technology**, Rennes, v.88, p. 45-52, 2008.

THOMAS, M.E.C.; SCHER, J.; DESOBRY-BANON, S.; DESOBRY, S. Milk powders ageing: effect on physical and functional properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. London, v.44, p. 297-322, 2004.

WESTERGAARD, V. **Tecnología de La Leche en Polvo** – Evaporación y Secado por Atomización. Copenhague: Niro A/S, 2001. 166 p.

CAPÍTULO 4 - EMPREGO DE ISOTERMAS DE SORÇÃO E DE ATRIBUTOS FÍSICO QUÍMICOS NA AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LÁCTEOS DESIDRATADOS

RESUMO

Foram construídas as isotermas a 25 °C, determinada a composição centesimal e a atividade de água de leite em pó instantâneo integral (LPI), leite em pó instantâneo desnatado (LPD), leite em pó semidesnatado (LPSD), soro em pó integral pré cristalizado por nucleação primária (SPNP), soro em pó integral pré cristalizado por adição de 0,05 % m/m de lactose (SP0,05) e soro em pó pré cristalizado por adição de 0,1 % m/m de lactose (SP0,1). Empregaram-se os modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e de Guggenheim, Anderson e de Boer (GAB) para análise dos dados experimentais. As isotermas dos lácteos desidratados estudados se ajustaram ao modelo de BET e os teores de umidade estão acima dos calculados para a monocamada, indicando que os lácteos foram desidratados até um teor de água seguro. A massa de água na monocamada calculada pelo modelo de BET apresenta correlação negativa estaticamente significativa ($p=0,026$) com os teores de gordura dos pós. A diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada e a entalpia de condensação da água entre as moléculas de água na monocamada e no solvente puro apresentou correlação positiva estatisticamente significativa com os teores de lactose ($p=0,001$) e correlação negativa com os teores de umidade ($p=0,005$) dos pós. As isotermas dos soros analisados não apresentam comportamento distinto das isotermas dos leites em pó, indicando que o processo de cristalização do soro integral concentrado foi efetivo na estabilização do produto. Os dados das isotermas dos lácteos desidratados analisados não se ajustaram ao modelo de GAB.

Palavras-chave: equilíbrio, BET, GAB.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Knipschildt & Andersen (1994), o método de secagem é o mais importante método de conservação de lácteos, pois a utilização desta técnica possibilita a conversão do leite em leite em pó com perdas nutricionais mínimas. O processo de secagem de lácteos implica na formação de lactose no estado amorfo que é altamente higroscópica. Segundo Hynd (1980) o soro em pó possui a tendência de absorver água do ar ambiente, acarretando agregação de partículas coloidais do produto durante o armazenamento e a substituição de parte da lactose amorfa por lactose cristalina, como resultado da cristalização do soro concentrado, transforma o soro em um produto não higroscópico. De acordo com Fox & McSweeney (1998), alguns cuidados tecnológicos devem ser observados ao se secar soro, como baixa concentração da acidez, grande parte da lactose pré-cristalizada e controle da temperatura do ar saída da câmara de secagem. As curvas de sorção, conforme Jouppila & Roos (1994), são drasticamente afetadas pela presença de lactose amorfa.

Segundo Vuataz (2002), o processo de secagem do leite e de seus derivados foi desenvolvido empregando uma base mais empírica e tecnológica do que em conceitos da ciência dos materiais alimentícios, o que pode ser desenvolvido por meio de diagramas de fases, curvas de sorção e composição físico química.

A atividade de água é uma propriedade da água dependente da temperatura que pode ser empregada para caracterizar o estado de equilíbrio ou estacionário da água em sistemas alimentícios (Fox & McSweeney, 1998).

A equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é empregada para diversos tipos de alimentos e apresenta duas constantes, a constante relativa a quantidade de água da monocamada e constante de energia (Timmermann et al., 2001).

A equação de GAB possui um número pequeno de parâmetros e representa adequadamente os dados experimentais na faixa de atividade de água para a maioria dos alimentos (0,1 a 0,9) (Damodaran et al., 2007).

O objetivo deste trabalho foi empregar isotermas de sorção e atributos físico-químicos na avaliação e caracterização de lácteos desidratados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Estabeleceram-se neste trabalho as isotermas de sorção de 6 lácteos desidratados, a saber: leite em pó integral instantâneo (LPI), leite em pó desnatado instantâneo (LPD), leite em pó semidesnatado (LPSD), soro em pó cristalizado por nucleação primária (SPNP), soro em pó cristalizado por adição de 0,05 % de lactose (SP0,05) e soro em pó cristalizado por adição de 0,1 % de lactose (SP0,1). Os leites em pó foram adquiridos em supermercados de Juiz de Fora, enquanto que os soros foram produzidos no Instituto de Laticínios Cândido Tostes, localizado na mesma cidade. Empregou-se um evaporador a placas marca APV modelo Júnior para a concentração do soro a (57 ± 2) °Brix, constando de 3 fabricações para cada tratamento. Após a concentração o soro foi resfriado a 30 °C e transferido para cristalizador industrial onde foi mantido por 210 minutos. O cristalizador consiste de um tacho de aço inox com camisa dupla e com frequência de agitação de 80 rotações por minuto. Ao sair do cristalizador o soro foi mantido a 4 °C por 12 horas antes do processo de secagem, realizado em spray dryer de único estágio modelo MINOR da marca NIRO. As isotermas foram construídas a partir do equilíbrio entre os leites e soros desidratados e soluções de sais com atividade de água conhecida. Os sais e as respectivas atividades de água (a_w) das soluções saturadas empregadas foram: LiCl (0,113), MgCl₂ (0,331), K₂CO₃ (0,432), Mg(NO₃)₂ (0,544) e NaCl (0,755). O equilíbrio foi alcançado por meio da determinação da massa constante após 21 dias a temperatura média de 25 °C. Empregou-se o equipamento Aqualab Série 3 para determinação da atividade

de água. O teor de umidade foi determinado pelo método Karl-Fisher, pois foi considerado o método que apresenta melhor reprodutibilidade para determinação da umidade em lácteos desidratados, principalmente os que possuem lactose cristalizada (Westergaard, 2001; Furmaniak et al., 2009). As análises de teor de proteínas, lactose e gordura foram realizadas segundo Perreira et al. (2000). Os dados obtidos foram aplicados ao modelo proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET), equação número 1 expressa por:

$$aw/m(1-aw) = (C_b - 1/m_1 C_b) aw + 1/ (m_1 C_b) \quad (1);$$

Sendo: aw = valor da atividade de água da solução salina, m = massa de água em gramas por massa de sólidos em gramas, C_b = constante de energia de BET que é relacionada logaritmicamente com a diferença de energia entre as moléculas de água no estado puro e na monocamada, m_1 = massa de água em gramas por massa de sólidos em gramas na região de sorção primária. Empregando o método dos mínimos quadrados para os dados experimentais, ao estabelecer que os valores de Y foram representados por $aw/m_1(1-aw)$ e os valores de X foram representados por aw , foi possível determinar os valores de m_1 e C_b . O valor da constante C_b é aproximadamente igual a $(\Delta(H_1-H_v) / RT)$, onde R é a constante dos gases ideais e possui valor de 8,314 J/mol.K, T é a temperatura na escala Kelvin e $\Delta(H_1-H_v)$ é a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água entre as moléculas de água no estado puro e na monocamada na temperatura de equilíbrio T . Desta forma, por meio do valor obtido para a constante C_b foi possível determinar o valor de $\Delta(H_1-H_v)$.

Empregou-se o modelo de GAB na forma da equação 2, a saber:

$$aw/(m(1-kaw)) = 1/(m_{1g}C_gk) + ((C_g-1)/(m_{1g}C_g))aw \quad (2);$$

Sendo: m_{1g} = massa de água em gramas por massa em gramas de sólidos na monocamada, C_g e k são constantes de energia.

O modelo de GAB ajustado a um polinômio de segunda ordem é descrito conforme pela equação 3, representada por

$$aw/m = \alpha(aw)^2 + \beta(aw) + \gamma \quad (3),$$

Sendo: m é a massa de água (gramas) por massa de sólidos (gramas), α , β e γ são constantes do modelo. Estas constantes são relacionadas com a equação original por meio das equações 4, 5 e 6, a saber:

$$C = (\beta - (1/m_{1g})) / (-2\gamma) \quad (4);$$

$$k = 1 / (m_{1g} C \gamma) \quad (5);$$

$$m_{1g} = (-1 / (4\alpha\gamma - \beta^2))^{1/2} \quad (6).$$

As equações 3, 4, 5 e 6 foram empregadas para o ajuste dos dados ao modelo de GAB. No intuito de avaliar o ajuste aos modelos de BET e GAB foram determinados os coeficientes de correlação dos modelos ajustados (R^2), os coeficientes de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre as variáveis (CCP) e os coeficientes de significância estatística dos modelos propostos (P), sendo considerados, no escopo deste trabalho, os coeficientes de correlação cujo nível de significância seja igual ou menor do que 0,05. A análise estatística dos resultados foi conduzida por intermédio do software Microcal Origin 5.0 (1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição centesimal e o valor da atividade de água dos lácteos desidratados empregados no experimento são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição e atividade de água para os lácteos desidratados (n=3)

Produto	Água (% m/m)	Gordura (% m/m)	Proteínas (% m/m)	Lactose (% m/m)	aw
LPD	4,8	1,5	33,8	42,4	0,167
SPNP	4,4	8	10,6	68,8	0,222
LPSD	5,1	12,5	29,8	40,9	0,224
LPI	5,3	26,3	23,8	39,1	0,316
SP0,05	4,3	6,5	10,7	66,9	0,230
SP0,1	4,7	8	10,4	66,7	0,241

Sendo: LPI = leite em pó integral instantâneo; LPD = leite em pó desnatado instantâneo, LPSD = leite em pó semidesnatado, SPNP = soro em pó cristalizado por nucleação primária, SP0,05 = soro em pó cristalizado por adição de 0,05 % de lactose; SP0,1 = soro em pó cristalizado por adição de 0,1 % de lactose.

A massa de água por 100 g de sólidos nas diferentes condições de equilíbrio é apresentada na Figura 1.

Conforme a Figura 1 os lácteos desidratados apresentaram um comportamento durante a busca pelo equilíbrio com as soluções salinas saturadas que pode ser descrito por uma curva com formato sigmoidal, fato este que é esperado para a maioria dos alimentos (Damodaran et al., 2007; Fox & McSweeney, 1998). Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de BET e GAB, e o ajuste ao modelo de BET é apresentado na Figura 2.

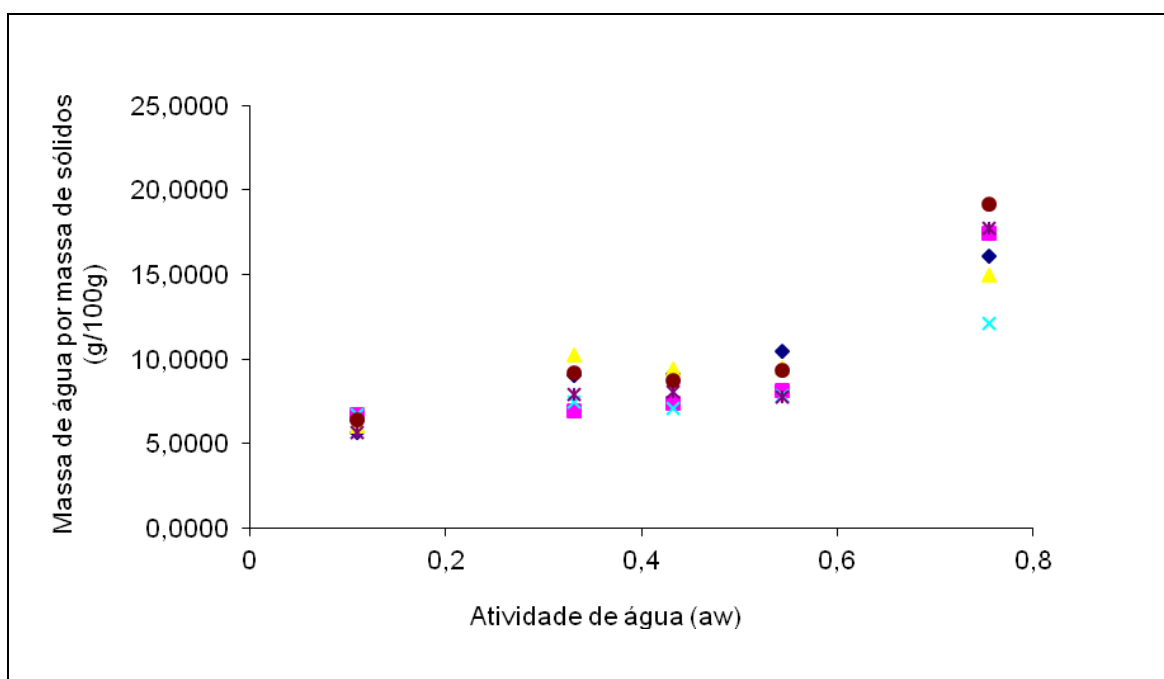


Figura 1 – Isotherma a 25 °C para diferentes produtos lácteos desidratados

Sendo: losango azul = leite desnatado; quadrado rosa = soro nucleação primária; triângulo amarelo = leite smidesnatado; cruz azul = leite integral; asterisco roxo = soro nucleação secundária 0,05 %; círculo marrom = soro nucleação secundária 0,1 %.

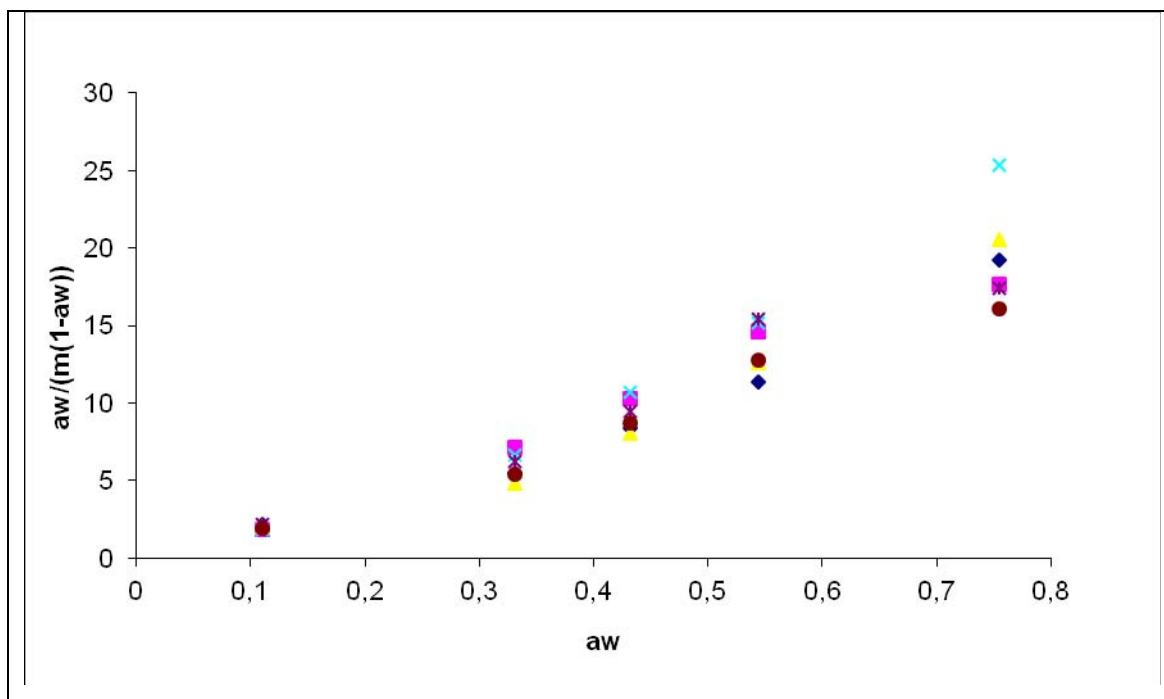


Figura 2 – Aplicação do modelo de BET aos dados de equilíbrio de lácteos desidratados.

Sendo: losango azul = leite desnatado; quadrado rosa = soro nucleação primária; triângulo amarelo = leite smidesnatado; cruz azul = leite integral; asterisco roxo = soro nucleação secundária 0,05 %; círculo marrom = soro nucleação secundária 0,1 %.

Na Tabela 2 são apresentados os coeficientes do modelo linear e os parâmetros estatísticos, e, na Tabela 3 são apresentadas as previsões que advêm das equações ajustadas.

Tabela 2 – Coeficientes das equações lineares do ajuste ao modelo de BET

Produto	a	b	R ²	CCP	P
LPD	26,458	-2,1842	0,9599	0,9797	0,00345
SPNP	25,594	-0,8096	0,9788	0,9893	0,00132
LPSD	29,406	-3,1598	0,9459	0,9726	0,00542
LPI	36,808	-4,0422	0,9682	0,9839	0,00244
SP0,05	25,532	-0,9600	0,9423	0,9707	0,00598
SP0,1	23,200	-1,1084	0,9724	0,9861	0,00196

Sendo: a = coeficiente angular da reta; b = coeficiente linear da reta; LPI = leite em pó integral instantâneo; LPD = leite em pó desnatado instantâneo, LPSD = leite em pó semidesnatado, SPNP = soro em pó cristalizado por nucleação primária, SP0,05 = soro em pó cristalizado por adição de 0,05 % de lactose; SP0,1 = soro em pó cristalizado por adição de 0,1 % de lactose.

Tabela 3 – Atributos calculados a partir das equações ajustadas ao modelo de BET

Produto	Massa de água na monocamada (g/100g de sólidos)	$\Delta(H_1-H_v)$ (kJ.mol ⁻¹)
LPD	4,12	5,97
SPNP	4,03	8,48
LPSD	3,81	5,25
LPI	3,05	5,18
SP0,05	4,07	8,04
SP0,1	4,53	7,42

Sendo: $\Delta(H_1-H_v)$ = diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água entre as moléculas de água no estado puro e na monocamada; LPI = leite em pó integral instantâneo; LPD = leite em pó desnatado instantâneo, LPSD = leite em pó semidesnatado, SPNP = soro em pó cristalizado por nucleação primária, SP0,05 = soro em pó cristalizado por adição de 0,05 % de lactose; SP0,1 = soro em pó cristalizado por adição de 0,1 % de lactose.

Os dados de equilíbrio dos lácteos desidratados ajustaram-se bem ao modelo de BET, o que é evidenciado pelos coeficientes da análise estatística e pelos valores de água na monocamada e a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água que estão de acordo com a literatura (Timmermann et al., 2001). Todos os lácteos desidratados analisados encontram-se com valores de umidade acima dos valores para a quantidade de água na monocamada, garantindo que os grupos químicos estão totalmente envolvidos pela água, que exerce efeito protetor evitando o desenrolar de reações químicas, principalmente oxidação.

Aos valores previstos por BET de massa de água na monocamada e da diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de

condensação da água foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson para a análise paramétrica de correlação entre estas variáveis e a composição centesimal. As correlações estatisticamente significativas são apresentadas na Tabela 4.

A correlação negativa entre o teor de gordura e a massa de água na monocamada pode ser explicada pelo efeito repulsivo que a gordura exerce na água, principalmente quando no leite ou no soro houve grande exposição de ácidos graxos pelo rompimento parcial ou total da membrana lipoprotéica que envolve o glóbulo de gordura. A composição da superfície das partículas de leite em pó integral possuem em média 55 % de gordura segundo Thomas et al. (2004).

A elevada correlação negativa entre o teor de umidade do pó e a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água da água era esperada, indicando que quanto maior a quantidade de água no pó menor será a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água. O teor de lactose nos lácteos desidratados correlaciona-se positivamente com a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água, indicando que a água na monocamada estará realizando interações químicas mais intensas e/ou de maior aumento de entropia do que faria estando no solvente puro.

Tabela 4 – Correlações significativas entre os atributos físico químicos dos lácteos desidratados.

Variável	Massa de água na monocamada (g/100g de sólidos)	$\Delta\mu$ (kJ.mol ⁻¹)
Gordura (% m/m)	- 0,866 (p=0,026)	-
Água (% m/m)	-	- 0,943(p=0,005)
Lactose (% m/m)	-	0,972(p=0,001)

Este resultado possui importante aplicação prática, pois demonstra que lácteos desidratados que sejam obtidos com elevados teores de lactose são mais propensos a absorção de umidade durante o armazenamento, uma vez que a água buscará fazer interações químicas termodinamicamente mais favoráveis. Este comportamento causa uma depressão acentuada na isoterma na faixa entre 0,35 e 0,50, atribuída a cristalização da lactose e sendo mais perceptível e intensa em soros onde a lactose não fora previamente cristalizada.

Na Figura 1 esta depressão aparece de forma branda nos soros em pó e não difere do comportamento observado para os leites desidratados estudados, indicando que a cristalização prévia do soro foi eficiente na estabilização do produto. Resultado contrário foi obtido no artigo 3 deste trabalho de tese, onde observou-se que a elevação gradativa na quantidade de lactose, devido ao aumento do teor de soro não cristalizado das misturas dos lácteos desidratados, impacta no distanciamento das isotermas em relação ao eixo X (atividade de água), indicando maior absorção de água para o mesmo valor de atividade de água, e, deslocamento da depressão na isoterma em relação ao leite em pó desnatado para valores de atividade de água mais baixos, o que pode ser atribuído a uma cristalização precoce da lactose. Os dados de equilíbrio ajustados ao modelo de GAB são apresentados na Figura 3 e na Tabela 5.

Apesar das equações apresentarem boa correlação estatística entre os dados e o modelo de GAB para LPD, LPI e SPNP os valores das constantes encontradas e do teor de água na monocamada diferem consideravelmente dos valores mais atuais descritos na literatura (Furmaniak et al., 2009), indicando desta forma, que os dados do experimento não se ajustaram ao modelo de GAB em nenhum dos pós analisados.

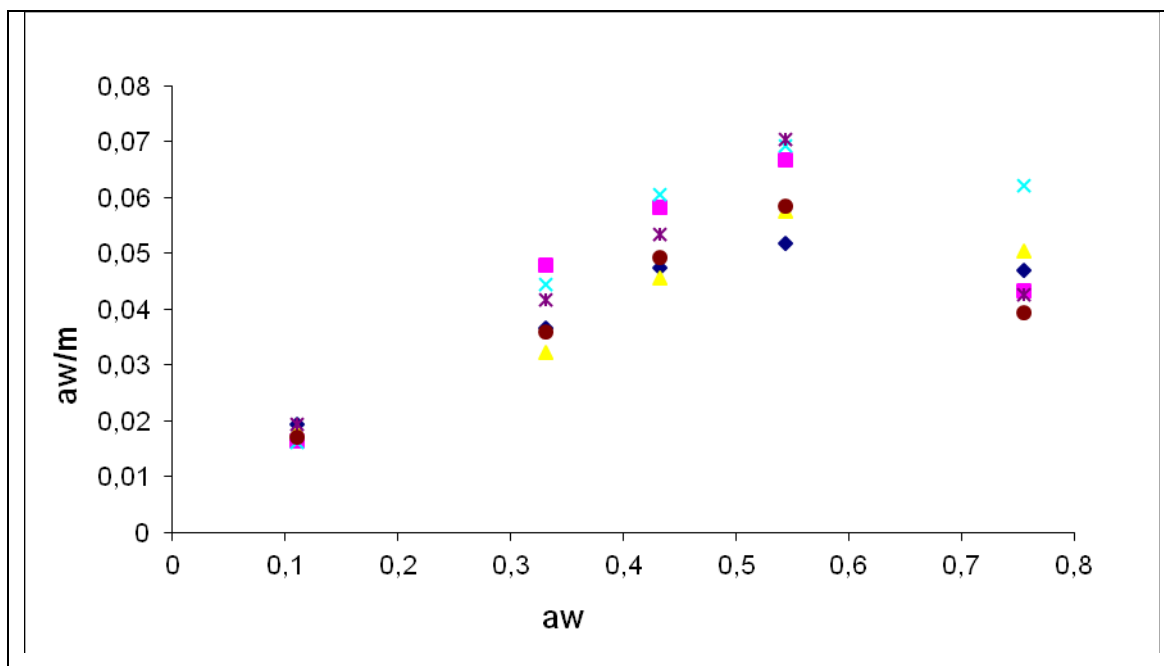


Figura 3 – Aplicação do modelo de GAB aos dados de equilíbrio de lácteos desidratados.

Sendo: losango azul = leite desnatado; quadrado rosa = soro nucleação primária; triângulo amarelo = leite semidesnatado; cruz azul = leite integral; asterisco roxo = soro nucleação secundária 0,05 %; círculo marrom = soro nucleação secundária 0,1 %.

Tabela 5 - Valores calculados a partir das equações ajustadas ao modelo de GAB

Produto	α	β	γ	R^2	CCP	P
LPD	-0,1251	0,1539	0,0029	0,9707	0,8438	0,02935
SPNP	-0,2841	0,2924	- 0,0138	0,9641	0,5865	0,03592
LPSD	- 0,1103	0,1521	0,0007	0,9003	0,8719	0,09966
LPI	- 0,1935	0,2431	- 0,0096	0,9727	0,8593	0,02730
SP0,05	- 0,2440	0,2570	- 0,0088	0,8373	0,5947	0,16268
SP0,1	- 0,2002	0,2147	- 0,0062	0,8861	0,6456	0,11391

4.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir dos resultados encontrados neste trabalho que:

- as isotermas dos lácteos desidratados estudados se ajustaram ao modelo de BET e os teores de umidade estão acima dos calculados para a monocamada, indicando que os lácteos foram desidratados até um teor de água seguro;
- a massa de água na monocamada calculada pelo modelo de BET apresenta correlação negativa estaticamente significativa com os teores de gordura dos pós;
- a diferença entre a entalpia de adsorção na monocamada camada e a entalpia de condensação da água entre as moléculas de água na monocamada e no solvente puro apresentou correlação positiva estatisticamente significativa com os teores de lactose e correlação negativa com os teores de umidade dos pós;
- as isotermas dos soros analisados não apresentam comportamento distinto das isotermas dos leites em pó, indicando que o processo de cristalização do soro integral concentrado foi efetivo na estabilização do produto;
- os dados das isotermas dos lácteos desidratados analisados não se ajustaram ao modelo de GAB.

5. REFERÊNCIAS

DAMORAN, S.; PERKIN, K.L.; FENNEMA, O.R. **Fennema's Food Chemistry**. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. 1160p.

FOX, P.F., McSWEENEY, P.L.H. **Dairy Chemistry and Biochemistry** 1ed. London: Thomson Science, 1998, 461p.

FURMANIAK, S.; TERZYK, A. P.; GOŁEMBIEWSKI, R.; GAUDEN, P. A.; CZEPIRSKI, L. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. **Food Research International**, 42, p.1203-1214, 2009.

HYND. J. Drying of whey. **Journal of The Society of Dairy Technology**, Wembley, v.33,n.2,p.52-55Apr.1980.

JOUPPILA, K., ROOS, Y. H. Water Sorption and Time-Dependent Phenomena of Milk Powders. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.77, p.1798-1808, fev.1994.

KNIPSCHILDT, M.E., ANDERSEN, G.G. In: ROBINSON, R.K., **Advances in Milk Processing**, London: Chapman & Hall, 1994. v.1. p159-254.

PEREIRA, D. B. C.; OLIVEIRA, L. L.; COSTA JÚNIOR, L. C. G.; SILVA, P.H.F. da **Físico-química do leite e derivados – Métodos Analíticos** 2ed. Juiz de Fora: Oficina de Impressão Gráfica e Editora, 2000, 190p.

TIMMERMANN, E.O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H.A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, 48, p.19-31, 2001.

THOMAS, M.E.C.; SCHER, J.; DESOBRY-BANON, S.; DESOBRY, S. Milk powders ageing: effect on physical and functional properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. London: 44, p. 297-322, 2004.

VUATAZ, G. The phase diagram of milk: a new tool for optimizing the drying process. **Le Lait**, Rennes, v.82, p.485–500, 2002.

WESTERGAARD, V. **Tecnología de La Leche en Polvo** – Evaporación y Secado por Atomización. Copenhague: Niro A/S, 2001. 166 p.

5. CONCLUSÃO GERAL

Determinaram-se as equações que relacionam o teor de lactose em solução e o teor de sólidos solúveis, do soro integral concentrado, com o tempo de cristalização. A partir destas equações é possível a previsão do tempo mínimo para atingir um percentual de cristalização desejado, funcionando como importante ferramenta para o controle e padronização da produção de soro em pó integral pelas indústrias de laticínios.

A cristalização do soro concentrado integral por meio da nucleação secundária possibilitou uma cristalização da lactose superior a 70 %, o que é fundamental para a obtenção de soro em pó pouco higroscópico.

A adição gradativa de soro ao leite desnatado anteriormente a secagem em spray dryer de bancada impacta na obtenção de pós com maior dificuldade de conservação e armazenamento, o que pode ser verificado por meio da análise das isotermas de sorção. Esta informação indica a necessidade de modificações na tecnologia tradicional de produção de lácteos desidratados, oriundos de misturas de leite e soro, como os leites em pó modificados.

Os atributos tecnológicos empregados para a concentração a vácuo, cristalização e secagem possibilitaram a obtenção de soro em pó integral, em escala semi industrial, com boas características de conservação e armazenamento, enfatizadas pelo comportamento dos pós nas isotermas de sorção. Estes atributos tecnológicos estudados podem auxiliar as indústrias de laticínios na implantação das tecnologias para concentração a vácuo, cristalização e secagem do soro integral, tornando-se mais uma alternativa para o processamento e aproveitamento do soro.