

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS



**“CONCENTRAÇÃO DO LEITE POR NANOFILTRAÇÃO,
PRODUÇÃO DO QUEIJO TIPO COALHO E
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA”**

Henrique César da Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos.

Orientador: Dr. José Carlos Cunha Petrus.

Co-Orientador: Dr. Ricardo Targino Moreira.

Florianópolis-SC
Janeiro de 2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Silva, Henrique César da
Concentração do leite por nanofiltração : Produção do
queijo tipo coalho e caracterização tecnológica / Henrique
César da Silva ; orientador, José Carlos Cunha Petrus ;
co-orientador, Ricardo Targino Moreira. - Florianópolis,
SC, 2013.
132 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2. Membranas. 3.
Nanofiltração. 4. Leite. 5. Queijo de coalho. I. Petrus,
José Carlos Cunha . II. Moreira, Ricardo Targino. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

**"CONCENTRAÇÃO DO LEITE POR NANOFILTRAÇÃO,
PRODUÇÃO DO QUEIJO TIPO COALHO E
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA."**

Por

Henrique César da Silva

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Alimentos**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Targino Moreira
Co-orientador

Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Prof^ª Dr^ª Elane Schwinden
Prudêncio

Dr^ª Carla Maísa Camelini

Prof^ª Dr^ª Sandra Regina Salvador
Ferreira

Florianópolis, 24 de janeiro de 2013.

Dedico este trabalho a minha esposa Maiane e meus filhos Leandro e Gustavo, pelo incentivo, amor e companheirismo. À minha mãe Dona Lulu, meu pai Lourival (*in memoriam*) e a minha tia Irene, pela minha formação e educação, representando às raízes do meu caráter.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua benção e trilhar sempre meus caminhos.

A toda minha família (irmãos, avós, e tios) pelo apoio nas minhas escolhas, além dos ensinamentos e dos valores que guiam minha vida.

A UFSC e ao IF-Sertão-PE pela realização do Mestrado Interinstitucional, e a FACEPE pelo financiamento do projeto e bolsa parcial concedida.

Ao Professor Dr. José Carlos Cunha Petrus pela orientação e ensinamentos; além de incentivo, confiança e compreensão durante o trabalho.

Ao Professor Dr. Ricardo Targino Moreira pela co-orientação, generosidade e disponibilidade, além dos conhecimentos repassados no desenvolvimento do projeto.

A Dra. Luciana Cavalcanti Azevedo, Coordenadora do Programa MINTER/DINTER e Dra. Tatiana Neres de Oliveira, Coordenadora de Pesquisa e Inovação do IF Sertão PE- *Campus* Floresta, pelo incentivo e ajuda no decorrer do processo.

A aluna de pós-graduação (doutorado) Kátia Rezzadori, pelo grande empenho e orientações na parte experimental.

A Dra. Carla Maisa, bem como, as pesquisadoras e alunas do LABSEM – Leila, Mariane e Lara, pela contribuição nos experimentos com membranas.

Ao Professor Dr. Marco Di Luccio, pela contribuição nos ensaios de viscosidade e densidade.

Ao técnico em laticínio Carlos Roberto, do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos Laticínios, da UFPB, *Campus*–III, Bananeiras, por repassar as boas práticas de fabricação do queijo de coalho, anterior a esse trabalho.

A aluna de pós-graduação Jaqueline Moraes pelo auxílio e acompanhamento das análises reológicas, e a Carlise Fritzen pela colaboração nas análises de cor.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite e contribuições a este trabalho.

Enfim, a todos aqueles que realmente torceram e que de alguma forma contribuíram para a realização da pesquisa.

“O fator decisivo para vencer o maior obstáculo é, invariavelmente, ultrapassar o obstáculo anterior”

Henry Ford.

RESUMO

Esse trabalho consistiu em levantar dados que visam contribuir para o desenvolvimento de indústrias lácteas no que compete a uma melhor utilização do leite, na fabricação do queijo de coalho e na diminuição ao nível de 50,0 % diante da necessidade do transporte na captação. O objetivo principal é a caracterização tecnológica do leite concentrado, bem como, do queijo de coalho e seu soro, propondo o uso de um processo de separação por membranas para a pesquisa. Após os estudos de concentração e fluxo sob efeitos de temperatura e pressão, ficou estabelecido trabalhar com uma pressão de $6,0 \pm 0,2$ bar, temperatura de $40,0 \pm 1,0$ °C, e fator de redução volumétrico = 2; operados em uma unidade piloto de filtração tangencial, usando uma membrana orgânica de nanofiltração (NF). O coeficiente de retenção protéica foi de 96,23% contra 45,17% ao usado no processo de ultrafiltração. O leite concentrado-NF apresentou valores para a viscosidade aparente superiores à do leite pasteurizado (controle), em função da concentração de sólidos presentes, já na comparação para as densidades relativas, não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$). Foi realizada a determinação do tempo e força de coagulação, obtendo valores médios de 21,5 min; 3,0 min; 2,5 min; e 2,35 min, respectivamente, para o leite controle, e concentrados NF-2, NF-3 e NF-4, cujas quantidades adotadas de enzima foram de 100 µL, 100 µL, 162 µL e 200 µL, demonstrando que a quantidade de coagulante aliada à concentração do leite por nanofiltração, influenciou proporcionalmente a velocidade de coagulação e a firmeza da coalhada. O rendimento do queijo de coalho elaborado com o leite nanofiltrado (QC-NF) foi de 21,04 %, contra 12,36 % do QC-controle. As análises físico-químicas apresentaram valores próximos para os dois tipos de queijo. Houve variação entre o 1° e o 28° dia de fabricação dos queijos no estudo do armazenamento das três características avaliadas: pH, acidez em ácido láctico e análise de cor (ΔE^*), ficando este último perceptível ao olho humano apenas na superfície e não na camada interna. As análises microbiológicas ficaram dentro dos padrões estabelecidos pela Instrução Normativa de produtos lácteos em vigor. Nas análises de reologia o QC-NF apresentou maior grau de solidez e menor taxa de decaimento de força, aliada a uma menor tensão de ruptura (σ_r) e deformação de ruptura (ϵ_r). A quantidade de proteínas obtida no soro lácteo derivado do QC-NF foi superior em 40% em relação ao soro do QC-controle. Portanto, torna-se viável a produção do queijo de coalho com o leite

concentrado-NF, credenciando essa técnica para uma unidade industrial aliada ao beneficiamento de um produto secundário (o soro lácteo) mais rico nutricionalmente, ampliando a possibilidade de comercialização dentro de um espectro da indústria alimentícia.

Palavras-chave: membranas, leite, nanofiltração, queijo de coalho, soro lácteo.

ABSTRACT

The present work consisted of gathering data aimed contributing to the development of dairy industry for the better use of milk in making cheese curds and decreasing of 50% to the level before the need of conduction in the capture. The main objective is the technological characterization of concentrated milk as well as of milk curds and its serum, proposing the use of membrane separation for this research. After studying concentration and flow under the influence of temperature and pressure, it was established to work on with a pressure of $6,0 \pm 0,2$ bar, temperature of $40,0 \pm 1,0$ °C and volumetric retention factor = 2; operated in a pilot tangential filtration, using an organic nanofiltration membrane (NF). The protein retention coefficient was 96,23% versus 45,17% to the one used on the ultrafiltration process. The concentrated–NF milk presented values for apparent viscosity higher than pasteurized milk (control), depending on the concentration of solids present. On the comparison of relative density there was no significant changes ($p > 0,05$). Determination of time and strength of coagulation was performed obtaining average values of 21,5 min; 3,0 min; 2,5 min; e 2,35 min, respectively for the milk control, and concentrated NF-2, NF-3 and NF-4, which amounts of enzyme were taken from 100 μ L, 100 μ L, 162 μ L e 200 μ L, demonstrating that the amount of coagulant together with the concentration of milk by nanofiltration, proportionately influence the speed of coagulation curd firmness. The yield of cheese curd made from nanofiltered milk (QC-NF) was of 21,04 %, versus 12,36 % of QC-control. The physico-chemical analyzes showed similar values for the two types of cheese. There was variation between 1st and 28th day of cheese production in the study of the three storage characteristics evaluated: pH, acidity in lactic acid and color analysis (ΔE^*), keeping the latter noticeable to the human eye only on the surface, and not in the inner layer. Microbiological analyzes were within the standards set of Instructions dairy into force. In the analyzes of rheology QC-NF showed higher degree of robustness and lower rate of decay of force, combined with a lower tensile strain (σ_r) and breaking strain (ϵ_r). The amount of protein obtained from whey derived from QC-NF was superior on the rate of 40% related to the QC–control serum. Therefore, it becomes possible to produce cheese curds from the concentrated-NF milk, qualifying this technique for an industrial unit together with the processing of a side product (whey) nutritionally

richer, extending possibilities of marketing within the spectrum of food industry.

Keywords: membranes, milk, nanofiltration, cheese curds, whey.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	21
Capítulo I: Revisão bibliográfica	25
1. Membranas	27
1.1. Materiais das membranas	28
2. Processos de separação com membranas (PSM)	29
3. Nanofiltração (NF)	34
4. Aplicação dos PSM na indústria de laticínios	35
5. Equipamento e aplicações na indústria alimentícia	38
5.1. Área filtrante/volume dos módulos, turbulência e custos	41
6. Fenômenos envolvidos no processo	41
7. Leite	43
8. Coagulação do leite	47
9. Queijo	49
10. Queijo de Coalho	52
11. Soro Láteo	54
12. Reologia	56
12.1. Viscosidade	56
12.2 Relaxação	57
12.3 Compressão	58
13. Análise de cor nos alimentos	58
Referências bibliográficas	60
Capítulo II: Obtenção do concentrado de leite por processo de separação com membranas - PSM	73
1. Introdução	75
2. Material e Métodos	76
2.1 Material	76
2.2 Descrição das membranas utilizadas	76
2.3 Procedimentos experimentais no equipamento	77
2.3.1 Influência da temperatura e pressão no fluxo do permeado	78
2.3.2 Concentração do retentado	78

2.3.3 Limpeza das membranas	78
2.4 Parâmetros do processo	79
2.4.1 Fluxo de permeado (J)	79
2.4.2 Fator de redução volumétrico (FRV)	80
2.4.3 Índice de retenção (IR)	80
2.5 Densidade do leite	81
2.6 Viscosidade do leite	81
2.7 Coagulação do leite	81
3. Resultados e Discussões	82
3.1 Fator de redução volumétrico (FRV)	82
3.2 Índice de retenção (IR) do conteúdo proteico	83
3.3. Experimentos com membranas e fluxo de permeado (J) na NF	85
3.4 Densidade relativa do leite e do concentrado-NF	87
3.5 Viscosidade aparente do leite controle e do concentrado-NF	88
3.6 Coagulação (Tempo e Força)	89
3.6.1 Tempo de coagulação	91
3.6.2 Força de coagulação	92
4. Conclusões	94
Referências	95
Capítulo III: Produção do queijo de coalho usando leite concentrado por nanofiltração	99
1. Introdução	101
2. Material e Métodos	103
2.1 Material	103
2.2 Métodos	103
2.2.1 Descrição das etapas no procedimento operacional proposto para fabricação do queijo coalho controle	103
2.2.2 Descrição das etapas no procedimento operacional proposto para fabricação do queijo coalho-NF	105
2.3 Rendimento dos queijos	106
2.4 Análises reológicas	106
2.4.1 Compressão uniaxial	106
2.4.2 Teste de relaxação	106

2.5 Análises físico-químicas	109
2.6 Armazenamento	109
2.7 Análises microbiológicas	110
3. Resultados e discussões	110
3.1 Rendimento dos queijos	110
3.2 Análises reológicas nos queijos	111
3.3 Análises físico-químicas	113
3.3.1 Análises físico-químicas nos queijos	113
3.3.2 Análises físico-químicas no soro lácteo	116
3.4 Análises microbiológicas	117
3.5 Armazenamento	119
3.5.1 pH e acidez em ácido láctico	119
3.5.2 Análise de cor	120
4. Conclusões	124
Referências bibliográficas	126
Conclusões Finais do Trabalho	132

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1 - Morfologia de membranas sintéticas	28
Figura 2 - Configuração de escoamento em processos de filtração	30
Figura 3 - Exemplos de permeados e retentados nos PSM	34
Figura 4 - Espectro de aplicação dos PSM na indústria de laticínios	37
Figura 5 - Configurações dos sistemas de membranas	40
Figura 6 - Curva típica de fluxo permeado	42
Figura 7 - Curva típica de tensão versus deformação em queijos	58
Figura 8 - Coordenadas tridimensionais para medida instrumental da cor	59

Capítulo II

Figura 1 - Unidade piloto usada na concentração	77
Figura 2 - Partes moldáveis do equipamento piloto	79
Figura 3 - Leite, permeado e concentrado após a nanofiltração	84
Figura 4 - Comportamento do fluxo do permeado em função da pressão	86
Figura 5 - Comportamento do fluxo do permeado em função da temperatura	86
Figura 6 - Comportamento do fluxo do permeado em função do tempo	87
Figura 7 - Viscosidade aparente do leite concentrado-NF	88
Figura 8 - Viscosidade aparente do leite pasteurizado-controle	89
Figura 9 - Início da coagulação	90
Figura 10 - Coagulação	90
Figuras 11- Tempo de coagulação do leite	91
Figura 12 - Força de coagulação no leite	92
Figura 13 - Força corrigida de coagulação no leite	93

Capítulo III

Figura 1 - Procedimento experimental proposto para a produção do queijo de coalho-NF	106
Figura 2 - Curva típica de relaxação de materiais viscoelásticos	108
Figura 3 - Gráfico das curvas de relaxação para o QC-controle	111
Figura 4 - Gráfico das curvas de relaxação para o QC-NF	112
Figura 5 - Gráfico representativo (média) das curvas de relaxação para as duas amostras de queijo.	112
Figura 6 - Soros de queijo “NF e controle”	116

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela 1 - Polímeros utilizados nas membranas orgânicas	29
Tabela 2 - Características dos PSM	32
Tabela 3 - Configurações dos módulos	41

Capítulo II

Tabela 1 - Teor de proteína obtido	83
------------------------------------	----

Capítulo III

Tabela 1 - Dados dos testes de relaxação	113
Tabela 2 - Análises físico-químicas dos queijos de coalho	114
Tabela 3 - Análises físico-químicas de queijos de coalho pesquisados nos Estados de Pernambuco e Paraíba.	115
Tabela 4 - Lipídios (gorduras) e proteínas no leite e soros obtidos	117
Tabela 5 - Análises microbiológicas nos queijos produzidos	117
Tabela 6 - Análises microbiológicas em queijos de coalho pesquisados nos Estados de Pernambuco e Paraíba	118
Tabela 7 - pH dos queijos produzidos (armazenamento)	120
Tabela 8 - Acidez em ácido láctico dos queijos produzidos (armazenamento)	120
Tabela 9 - Variação de cor na parte interna dos queijos (armazenamento)	122
Tabela 10 - Variação de cor na parte externa dos queijos (armazenamento)	123

SIGLAS – NOMENCLATURA

- ◆ A_p = Área de permeação.
- ◆ C = Quantidade de coalho.
- ◆ C_{RH} = Curva de relaxação para a amostra leite.
- ◆ C_{RN} = Curva de relaxação para a amostra leite nanofiltrado.
- ◆ C_p = Concentração no permeado.
- ◆ C_R = Concentração no retido.
- ◆ D_F = Diafiltração.
- ◆ ΔE^* = diferença total da cor nos alimentos.
- ◆ ΔL^* = variação da coloração preta (0) a branca (100).
- ◆ Δa^* = variação do vermelho (+a*) ao verde (-a*).
- ◆ Δb^* = variação do amarelo (+b*) ao azul (-b*).
- ◆ ϵ_r = Deformação de ruptura.
- ◆ F = Força do coalho.
- ◆ $F_{(0)}$ = Força máxima inicial de relaxação.
- ◆ $F_{(t)}$ = Força instantânea durante o tempo de relaxação.
- ◆ FRV = Fator de redução (concentração) volumétrico.
- ◆ J = Fluxo de permeado ($L/h \cdot m^2$).
- ◆ L = quantidade de leite.
- ◆ μ = coeficiente de viscosidade.
- ◆ MF = Microfiltração.
- ◆ NF = Nanofiltração.
- ◆ NMP = Método do número mais provável.
- ◆ OI = Osmose inversa.
- ◆ P = Pressão (bar).
- ◆ PSM = Processo de Separação por Membranas.
- ◆ ρ = densidade relativa.
- ◆ IR = Índice de retenção.
- ◆ σ_r = tensão de ruptura.
- ◆ T = Temperatura ($^{\circ}C$).
- ◆ t = Tempo.
- ◆ UF = Ultrafiltração.
- ◆ UFC = Unidades Formadoras de Colônias.
- ◆ V_A = Volume inicial da alimentação.

- ◆ V_p = Volume do permeado.
- ◆ QC-controle = Queijo de coalho elaborado com leite pasteurizado.
- ◆ QC-NF = Queijo de coalho elaborado com leite concentrado pela nanofiltração.

INTRODUÇÃO

O leite é uma combinação de várias substâncias sólidas, algumas encontram-se dissolvidas e outras em suspensão na água, as quais participam com 12% a 13% do volume do leite. Consistem, sobretudo, em proteínas, gorduras, lactose, sais minerais e vitaminas, conferindo ao leite a propriedade funcional e aptidão ao processamento (Anualpec, 2011). Segundo as projeções do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística o Brasil, no ano de 2010 produziu 30,7 bilhões de litros de leite, 31 bilhões em 2011 e com uma produção total estimada em 32,3 bilhões de litros em 2012, ficando na terceira posição mundial (IBGE, 2012).

O leite fornece cerca de 62 a 70 kcal por 100 g de produto, sendo classificado como altamente nutritivo o que justifica a sua grande utilização na fabricação de derivados lácteos, como os queijos (MILLER, JARVIS, MCBEAN, 2000; ILCT, 2003).

Os queijos são alimentos derivados do leite, ricos em proteínas de alto valor biológico, cálcio, fósforo, zinco, iodo, selênio, vitaminas e oligoelementos, existindo em todo o mundo mais de 1.000 tipos, feitos a partir de diferentes leites e diferentes processos de produção, com uma produção que excede doze milhões de toneladas (LÁCTEA BRASIL, 2006; FREITAS FILHO *et al.*, 2009); entretanto, embora estes queijos se diferenciem em forma e estrutura, todos envolvem basicamente os quatro ingredientes (leite, coalho, micro-organismos e sal), sendo processados por meio das principais etapas: produção de ácido, formação do gel, expulsão de soro e período variável de maturação (BERESFORD *et al.*, 2001; FREITAS FILHO *et al.*, 2009).

O queijo de coalho é um dos produtos lácteos mais difundidos no Nordeste do Brasil. Em sua grande maioria é fabricado de forma caseira e artesanal, com tecnologia bem simples, transmitida através de gerações (BENEVIDES *et al.*, 2000), principalmente nos estados do Ceará, Pernambuco, Paraíba, e Rio Grande do Norte. A expansão do queijo de coalho tem sido notória, assim como os estudos em torno desse produto. Devido ao aumento de sua popularidade, vem ganhando mercado em outros territórios do Brasil (MAMEDE, 2008). Apesar de ser produzido há mais de um século, ainda hoje existe falta de padronização nas técnicas de elaboração do queijo de coalho, o que acarreta em diferenças nas características físico-químicas do produto (CARVALHO, 2007).

Com o moderado desenvolvimento tecnológico de sua produção, sugeriram, em nível nacional, muitas variedades, sendo algumas de expressão regional (Borges *et al.*, 2003). Apesar de sua importância econômica e grande popularidade, a fabricação de queijo de coalho não conta com tecnologia apropriada para a melhoria de sua qualidade. É necessário que o processo tradicional, geralmente artesanal e a partir de leite cru, acompanhe a evolução das técnicas queijeiras mediante modificações já utilizadas na tecnologia de outros queijos nacionais (FREITAS FILHO *et al.*, 2009).

Os processos de separação com utilização de membranas têm encontrado um campo muito vasto de aplicações nas indústrias químicas, farmacêuticas e agroalimentares. Em muitos casos, o baixo consumo de energia, a redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e maior qualidade do produto final, são os principais atrativos destes processos (PETRUS, 1998; LIRA, 2010).

As operações de separação por membranas são utilizadas para concentrar ou fracionar o líquido, obtendo-se duas soluções de composições distintas. Baseiam-se na permeabilidade seletiva, através de membrana, de um ou mais componentes. As moléculas de tamanho inferior ao do poro da membrana passam através dela, enquanto as de tamanho superior ficam retidas pelo efeito peneira ou por forças repulsivas da superfície da membrana. A alimentação separa-se, portanto, em duas correntes: o fluido que atravessa a membrana, chamado de filtrado ou permeado, e o que permanece ao lado da alimentação chamado de concentrado (retentato ou retido), que contém os solutos ou sólidos suspensos que foram rejeitados pela membrana (PEREDA *et al.*, 2005).

Os processos de separação por membranas (PSM), como a microfiltração (MC), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), que utilizam gradiente de pressão como força motriz são classificados de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas. Quanto menor o tamanho destas espécies, menor deve ser o tamanho de poro da membrana e, conseqüentemente, maior deve ser a diferença de pressão aplicada (MULDER, 1991, BORGES *et al.*, 1997, OLIVEIRA, 2007). A Nanofiltração é um nome de utilização mais recente, e define um processo com membranas situando-se entre o limite superior da OI e o limite inferior da UF (HABERT *et al.*, 2006).

Esse trabalho consistiu em levantar dados que podem contribuir para o processo tecnológico de laticínios, através da concentração do leite, bem como, no uso dessa matéria prima para a fabricação do queijo

tipo coalho, com o objetivo de melhorar o desempenho do processo de fabricação. Portanto, o estudo está apresentado em capítulos, correspondentes aos seguintes objetivos:

(a) Capítulo 1: Revisão bibliográfica abordando os principais temas envolvidos no trabalho, entre eles, processos de separação por membranas, leite, proteínas, viscosidade, coagulação, queijo de coalho, soro lácteo, reologia e cor dos alimentos.

(b) Capítulo 2: Obtenção do concentrado de leite por processo de separação com membrana – PSM. Nos experimentos com membranas, foi determinada a influência da temperatura e pressão no fluxo do permeado durante a concentração do leite, através do processo de nanofiltração. Foi realizada a análise protéica, para o balanço de massa em função da quantidade de proteínas no processo (retentado/permeado). Foram comparadas a densidade relativa e a viscosidade aparente do leite pasteurizado em relação ao produto lácteo concentrado pela nanofiltração. A coagulação (tempo e força) no leite pasteurizado (controle) e concentrado foi analisada usando diferentes proporções de enzima.

(c) Capítulo 3: Produção do queijo de coalho usando leite concentrado por nanofiltração, onde a finalidade foi adaptar um fluxograma para a produção dos queijos através do leite concentrado, procedendo com a determinação do rendimento, análises físico-químicas, microbiológicas, reológicas e de cor.

Capítulo 1
Revisão Bibliográfica

Revisão Bibliográfica

1. Membranas

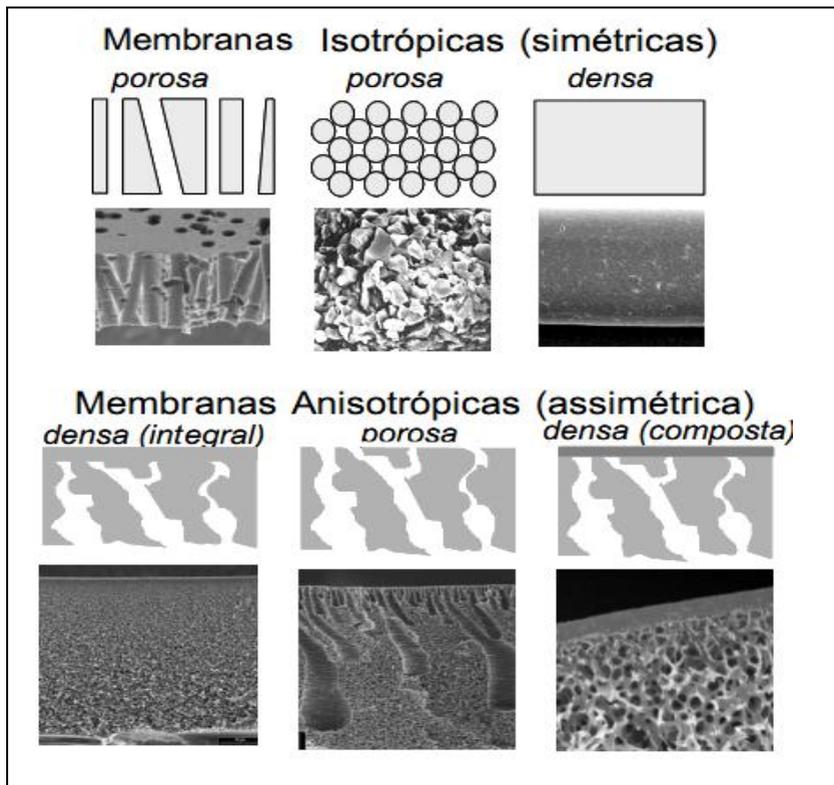
Uma membrana pode ser entendida como sendo uma barreira capaz de separar duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nessas fases (HABERT *et al.*, 2006; LIRA, 2010; PETRUS 2011).

A função da membrana é determinada pelas propriedades de transporte dos diferentes componentes presentes na mistura que será processada e das características morfológicas da membrana. O fluxo dos componentes é proporcional à força motriz aplicada, sendo o coeficiente de proporcionalidade denominado de permeabilidade. A permeabilidade de um componente em uma membrana é função de sua afinidade físico-química e mobilidade no material da membrana, no caso de membranas densas, e de parâmetros estruturais e características da mistura, nos processos com membranas porosas (MULDER, 1996).

Segundo Mulder (1996), a morfologia da membrana determina o mecanismo de separação e, portanto, sua aplicação. As membranas podem ser divididas em isotrópicas ou anisotrópicas. As duas classes podem ser subdivididas em porosas e densas, como mostra a (Figura 1).

As membranas porosas possuem poros superficiais de tamanhos variados, dependendo do processo ao qual se destinam. As membranas classificadas como densas não possuem poros e a permeação dos componentes ocorre através de espaços intermoleculares na matriz do material que constitui a membrana. Além disso, a membrana pode ser líquida, emulsionada ou na forma de um gel. As membranas anisotrópicas consistem de uma camada seletiva superior fina (denominada “pele”), densa ou com poros muito pequenos, suportada por um substrato poroso. A pele é responsável pela seletividade da membrana e o substrato tem a função de proporcionar resistência mecânica à pele e oferecer pouca resistência ao transporte através da membrana. Quando a pele e o substrato são formados do mesmo material, a membrana é dita anisotrópica integral, caso contrário, classifica-se de anisotrópica composta (RAMOS, 2008).

Figura 1: Morfologia de membranas sintéticas. Fonte: HABERT *et al.*, (1997); RAMOS, (2008). Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas.



1.1 Materiais das membranas

As membranas podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Membranas orgânicas (poliméricas) são mais amplamente utilizadas; membranas minerais são restritas aos processos de microfiltração e ultrafiltração. As Membranas inorgânicas apresentam maior estabilidade química e térmica em comparação aos polímeros; podem ser obtidas a partir dos seguintes tipos de materiais: Cerâmicos, Metálicos e Vítreos (PETRUS, 2011).

As primeiras membranas de acetato de celulose foram rapidamente substituídas pelas de polisulfona, por sua maior estabilidade química e térmica e maior resistência mecânica. Atualmente, são fabricadas a partir de polímeros orgânicos (principalmente por poliamidas, poliestireno, poliésteres e policarbonato); e de cerâmicas ou minerais depositados em um suporte cerâmico ou inerte (carbida de silicone, óxido de alumínio, óxido de zircônio, grafite ou aço inoxidável). Esses materiais ampliam as possibilidades de aplicação da separação por membranas, por serem esterilizáveis com vapor d'água, por tolerarem amplo espectro de pH e de temperaturas e por apresentarem resistência mecânica considerável. Este último é requisito importante para as membranas que serão submetidas à elevada pressão. Também é preciso levar em conta que, na indústria alimentícia, as membranas devem suportar as operações de limpeza e de desinfecção (PEREDA *et al*, 2005).

Tabela 1 - Polímeros utilizados nas membranas orgânicas. Fonte: PETRUS (2011).

Polímero	Membranas
Policarbonato (PC)	MF
Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)	MF e UF
Politetrafluoretileno (PTFE)	MF
Polipropileno (PP)	MF
Poliamida (PA)	MF e UF
Acetato de celulose (CA)	MF e UF
Polisulfona (PSf)	MF e UF
Poli-eterimida (Utem)	MF e UF
Poli-eter-etercetona (PEEK)	MF e UF
Poliacrilonitrila (PAN)	UF
Poli-imida (PI)	UF
Poli-etersulfona (PES)	UF

2. Processos de separação com membranas (PSM)

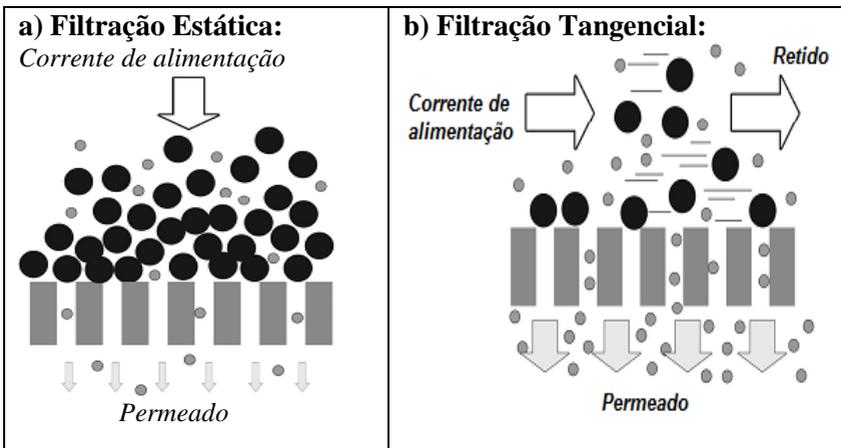
A partir da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa

de se imitar as membranas naturais, em particular quanto às suas características únicas de seletividade e permeabilidade.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma, que pode ser o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas em termos do gradiente de pressão e de concentração (HABERT *et al.*, 2006; SRIKANTH, 1999).

Dois tipos de configurações hidrodinâmicas podem ser utilizados no processo de separação por membranas (PSM); o método de filtração convencional, estática ou frontal, denominado “*dead-end*”, e a filtração tangencial “*cross flow*”, que podem ser observados na Figura 2. Na filtração convencional (Figura 2a), o permeado passa através da membrana e o soluto, ou os materiais em suspensão, são retidos, acumulando-se na superfície da membrana. Trata-se de um modo de operação fundamentalmente transiente, uma vez que a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo. Os sistemas de filtração tangencial são mais eficientes (Figura 2b), a solução ou suspensão escoam paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Esse fluxo não evita a formação da camada de polarização, mas ameniza o fenômeno, que será descrito posteriormente (HABERT *et al.*, 2006).

Figura 2: Configuração de escoamento em processos de filtração. Fonte: adaptado de PETRUS (2011).



O desenvolvimento de sistemas de fluxo tangencial (Figura 1b) tornou possível a implantação industrial em grande escala dessas operações de membrana. Na filtração com fluxo tangencial, a alimentação flui com mais velocidade, geralmente, é combinada com lavagens periódicas, invertendo a direção do fluxo, o que faz com que as partículas mais fortemente aderidas separem-se da superfície da membrana (PEREDA *et al.*, 2005).

As principais vantagens da filtração tangencial com membranas para as indústrias de alimentos são: a simplificação dos fluxogramas de processo (substituição de duas ou mais etapas da produção); melhora no desempenho do processo (clarificação); maior eficiência na separação; melhor qualidade do alimento (uso de baixas temperaturas); qualidade na separação ou fracionamento; tecnologia considerada limpa; desenvolvimento de novos produtos (queijos); possibilidade de automação completa da planta industrial; instalações compactas e, na maioria dos casos, redução significativa do consumo de energia; (PETRUS, 2011; DAUFIN *et al.*, 2001).

Os processos de separação que utilizam membranas tornaram-se alternativa aos outros processos de separação existentes e têm sido muito difundido nos últimos anos. Podem ser classificados de acordo com a natureza da força motriz que promove passagem dos componentes pela membrana. Os mecanismos que regem o transporte de massa nesse tipo de separação são complexos e dependem do tipo de membrana (tamanho médio e faixa de distribuição do tamanho do poro, espessura, composição e interação química com o líquido de alimentação), da pressão, da temperatura e da velocidade de fluxo da alimentação. (PEREDA *et al.*, 2005).

Tabela 2: Características dos PSM. Fonte: adaptado de PETRUS (2011)

Processos com membranas	Força motriz	Pressão (bar)	Funções e principais aplicações
Microfiltração	Diferença de pressão	0,5 a 2	Remover gordura e partículas em suspensão, incluindo micro-organismos. Clarificação e estabilização biológica de sucos.
Ultrafiltração	Diferença de pressão	2 a 6	Fracionar /concentrar macromoléculas. Clarificação e concentração de proteínas.
Nanofiltração	Diferença de pressão	5 a 15	Concentrar açúcares, corantes alimentícios e têxteis, sais bi e trivalentes. Abrandamento de águas.
Osmose Inversa	Diferença de pressão	10 a 60	Remover solutos de baixa massa molar. Dessalinizar água salobra e concentrar sucos de frutas.
Pervaporação	Pressão de vapor	–	Recuperar compostos aromáticos ou de baixa massa molar. Desalcoolização de bebidas e desidratação de alcoóis.
Díálise	Diferença de concentração	–	Permear solutos de baixa massa molar. Hemodíálise e recuperação de sais.
Eletrodíálise	Diferença de potencial elétrico	–	Separar íons. Desmineralização e purificação de águas.
Destilação osmótica	Diferença de potencial químico	–	Desidratar soluções. Concentração de sucos e extratos vegetais.
Separação de gases	Diferença de pressão e concentração	–	Recuperar e fracionar gases. Concentração de hidrogênio, oxigênio e fracionamento do ar.

De acordo com alguns autores (PEREDA *et al.*, 2005; SCHÄFER *et al.*, 2006; HABERT *et al.*, 2006; PETRUS, 2011), entre as principais operações de separação por membrana, dependendo do tamanho e do peso molecular dos componentes separados e levando em conta que não é possível fazer divisões rígidas entre eles, pode-se mencionar:

a) A **microfiltração (MF)** implica o uso de membranas com poro de 0,2 a 10 μm . Separa seletivamente partículas com peso molecular superior a 200 kDa, isto é, bactérias, mofos, leveduras, gordura emulsificada ou amido. A pressão aplicada é relativamente baixa, e os fluxos são altos.

b) A **ultrafiltração (UF)** requer membranas com poro de tamanho inferior (1nm a 0,2 μm). Permite separar partículas e moléculas na faixa de 1 a 200 kDa (proteínas, vírus, colóides, polissacarídeos), operando com pressão inferior a 1.000 kPa.

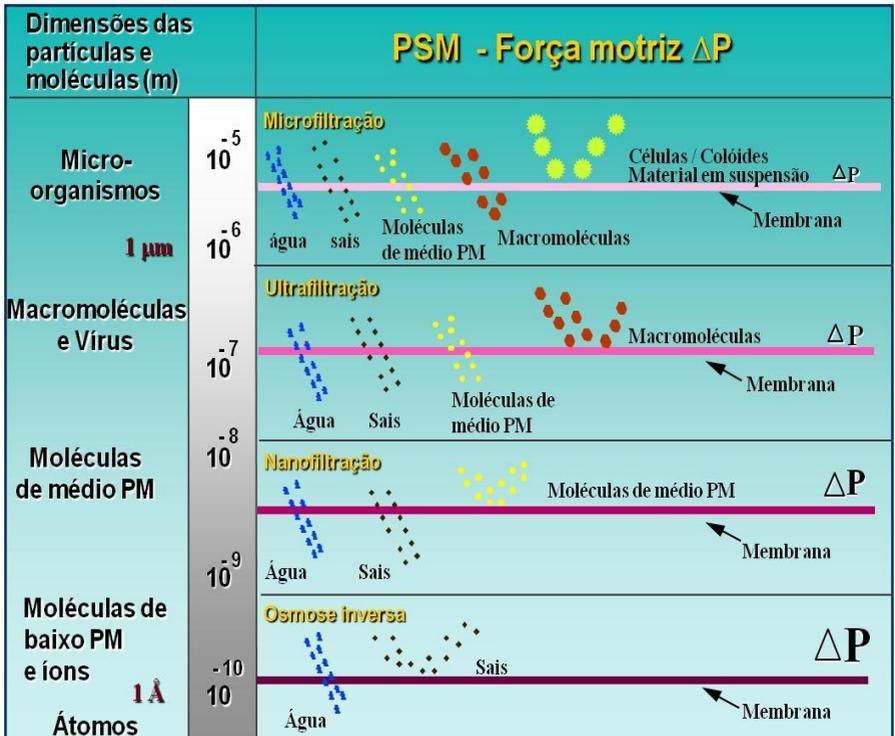
c) A **nanofiltração (NF)** separa partículas com pesos moleculares na faixa de 300 a 1.000 Da, permitindo eliminar íons, dependendo de sua carga e de suas características de difusão.

d) A **osmose inversa (OI)** ou hiperfiltração retém moléculas com tamanho inferior a 1 nm (cerca de 100 Da). As pressões empregadas, de 5 a 10 vezes superiores às da ultrafiltração, são necessárias para superar o aumento da pressão osmótica no concentrado. As moléculas de água passam de uma solução concentrada (alimentação) a uma solução diluída (permeado).

e) A **diafiltração (DF)** tem como propósito melhorar a recuperação de solutos permeáveis na ultrafiltração ou na microfiltração. Consiste basicamente em diluir o concentrado, geralmente com água, enquanto se realiza a separação, e continuar até obter a eliminação satisfatória do soluto.

Os processos de separação com membranas podem ser caracterizados em termos do fluxo permeado, retenção de solutos pela membrana, rendimento e posição (condição) das correntes de alimentação. A osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF) são os tipos mais comuns de processos que utilizam membranas filtrantes. Seus parâmetros de processamento são determinados pela pressão, reciclo na taxa de alimentação e temperatura (SRIKANTH, 1999; ATRA *et al.*, 2005). A Figura 3 ilustra esses processos de acordo com o tamanho de partícula retida ou permeada pelas membranas:

Figura 3- Exemplos de permeados e retentados nos PSM. Fonte: HABERT *et al.*, (2006).



3. Nanofiltração (NF)

A nanofiltração é um nome de utilização mais recente, embora este termo não tenha sido utilizado até a metade dos anos 80, essas membranas já existiam nos anos 60, sendo caracterizadas como OI aberta, OI/UF intermediária, OI seletiva ou UF fechada (LINDER, KEDEM, 2005; RAMOS, 2008). A NF define um processo com membranas capaz de efetuar separações de moléculas de massa molar média situando-se entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa. Trata-se, portanto, de um processo que utiliza uma membrana “fechada” de ultrafiltração ou uma membrana “aberta” de osmose inversa. As membranas utilizadas em nanofiltração permitem a passagem de espécies iônicas e moléculas de baixa massa

molar. O princípio básico é o mesmo dos demais processos com gradiente de pressão como força motriz, onde a solução a tratar circula sob pressão em contato com uma membrana microporosa. Sob o efeito da pressão o solvente, em geral água, atravessa a membrana e dá origem ao fluxo permeado, carregando sais e moléculas de baixa massa molar, enquanto as moléculas de maior massa molar não permeiam a membrana (HABERT *et al.*, 2006).

O processo de NF possui duas características importantes, que são a capacidade de fracionamento de ânions de baixa massa molar com tamanhos e valências diferentes através da exclusão iônica e o fracionamento de diferentes componentes orgânicos em solução aquosa, com peso molecular de corte (“*cut off*”) na faixa de 300 a 1000 g·mol⁻¹. Para íons multivalentes, as membranas de NF mostram uma rejeição comparável com as de OI, acima de 99%, mas diferem principalmente para os íons monovalentes como o Na⁺ e Cl⁻ (MULDER *et al.*, 2005).

Os mais importantes fatores que distinguem a nanofiltração dos demais processos de separação por membranas são (SCHÄFER *et al.*, 2006):

- ◆ A rejeição a íons negativos (ânions) multivalentes, como sulfatos (SO₄²⁻) e fosfatos (PO₄³⁻);
- ◆ A rejeição de cloreto de sódio (NaCl) varia entre 0 a 70% em sistemas de misturas complexas;
- ◆ A rejeição a partículas sem cargas, materiais dissolvidos e íons de cargas positivas em solução está relacionada ao tamanho e formato da molécula em questão. Portanto a eficiência de um processo de nanofiltração depende do tamanho das partículas presentes na solução e das cargas moleculares.

4. Aplicação dos PSM na indústria de laticínios

O segmento em que as operações de separação por membrana podem ser bem atreladas é a indústria láctea, visto que permitem processar e aproveitar dois subprodutos gerados em grandes quantidades: o soro de queijada e o leite desnatado. O primeiro costumava ser descartado, apesar da contaminação que isso supõe, enquanto o segundo era utilizado para alimentação animal ou para obter leite em pó desnatado (por evaporação e desidratação) para a elaboração de sorvetes, produtos de confeitaria, entre outros (PEREDA *et al.*, 2005).

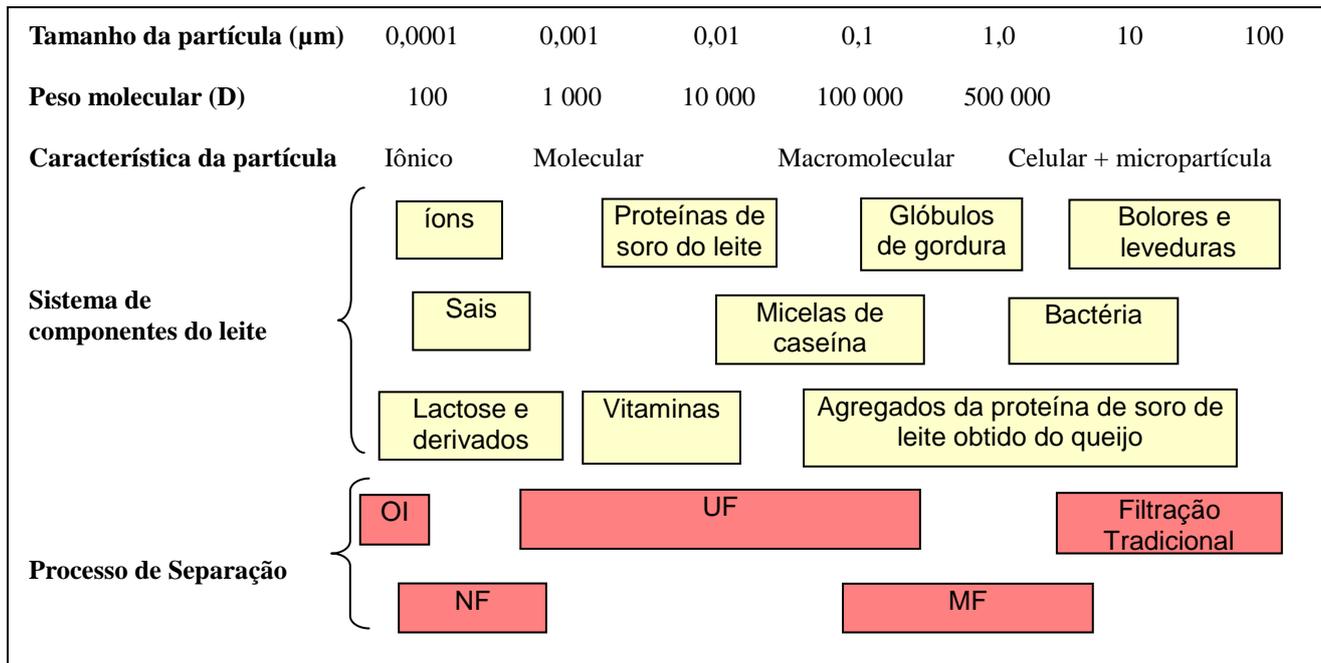
Os custos e o desempenho de cada um dos processos com membranas estão relacionados com a natureza da membrana, fluxo

permeado, eficiência na separação e na complexidade e automação do equipamento. Os parâmetros de processamento e propriedades do fluido têm influência sobre o fluxo e a concentração dos componentes do retentado e permeado. Portanto, ao desenvolver um projeto específico ou novo processo de separação, os dados de fluxo permeado, retenção e natureza físico-química do soluto e quantidade a ser processada, serão necessários para a escolha, dimensionamento e implantação do processo (RAVAZI *et al.*, 2003).

Segundo Pereda *et al.*,(2005), os principais usos da separação por membrana na indústria láctea são assim descritos: A **microfiltração** permite eliminar as células somáticas e reduzir substancialmente a carga de microrganismos, contudo, não pode ser considerada uma alternativa muito eficaz à pasteurização. A **ultrafiltração** é empregada principalmente para: concentrar leite desnatado ou integral destinado à elaboração de queijo, o que permite incorporar à coalhada proteínas de soro, minerais e vitaminas que normalmente se perdem; fracionar e concentrar o soro de queijaria, obtendo-se concentrados de soro com 35 a 80% de proteína, cujas propriedades funcionais são adequadas para aplicações muito diversas; ou eliminar seletivamente sais e lactose. A **nanofiltração** permite a separação e a concentração simultânea de minerais e de ácidos do soro. A **osmose inversa** tem utilidade mais limitada, destacando-se a concentração de leite integral ou desnatado, antes da evaporação ou da fermentação, para obter queijo e iogurte, e de nata, assim como a desmineralização e a recuperação de lactose do soro de queijaria. A **eletrodialise** também é útil para a desmineralização do soro e representa vantagem em relação à osmose inversa porque não modifica cor, sabor e aroma.

Na figura 4, é possível visualizar o espectro de aplicação dos PSM na indústria de laticínios, relacionando, o tamanho, o peso molecular e a característica da partícula, o sistema de componentes do leite.

Figura 4 - Espectro de aplicação dos PSM na indústria de laticínios. Fonte: Adaptado de PETRUS (2011).



5. Equipamento e aplicações na indústria alimentícia

De acordo com Pereda *et al.*,(2005), as diferentes configurações para conter e dar suporte às membranas podem ser assim conceituadas:

a) Elementos tubulares

Consistem de cilindros metálicos perfurados (13 a 25 mm de diâmetro, 1,5 a 6 m de comprimento) recobertos internamente pela membrana e contidos, por sua vez, em uma estrutura metálica de tamanho maior (da mesma forma que o trocador de calor de tubos) (Figura 5a). O líquido de alimentação passa pelo interior dos tubos recobertos por membranas, de modo que o filtrado sai radialmente ao espaço entre tubos e deste ao exterior por um conduto comum.

b) Placas e divisórias

São compostos de membranas de lâmina plana empacotadas de forma alternada com placas porosas de suporte que proporcionam a separação de 0,5 a 1 mm (Figura 5b). A alimentação é dividida para fluir em série pelo espaço existente entre as membranas. O permeado flui pelos canais de drenagem aos condutores de saída das placas de suporte.

c) Cartuchos espirais

Representam uma variação dos anteriores, nos quais as folhas de membrana estão enroladas em espiral (Figura 5c) A configuração mais comum na indústria é a disposição de várias camadas de membrana, material de suporte e material espaçador em torno de um tubo perfurado, onde se recolhe o permeado, tudo isso estando presente no interior de uma estrutura. O líquido de alimentação entra no cartucho e flui tangencialmente ao longo da membrana. O permeado passa ao tubo central, descarregando-se no outro extremo. Os espaçadores favorecem o fluxo turbulento.

d) Fibra oca

Consiste de cartuchos que contêm centenas de fibras de diâmetro pequeno dispostas longitudinalmente (Figura 5d). Conseguise, assim, grande superfície de membrana em pequeno volume. Para a microfiltração e a ultrafiltração, o diâmetro das fibras é de 0,5 a 1 mm; o líquido de alimentação flui pelo interior das fibras, e o permeado sai para o exterior. Para a osmose inversa, que é sua aplicação mais importante, as fibras são inclusive mais finas (40 μm), e a alimentação

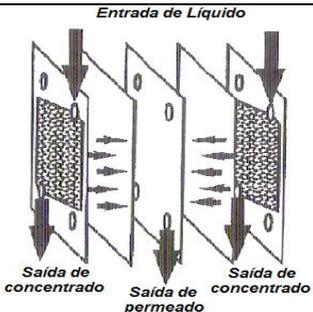
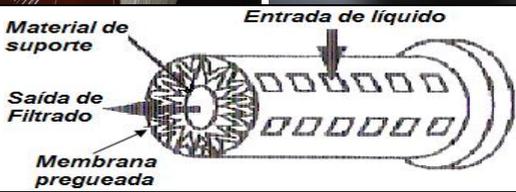
flui pelo exterior das mesmas, recolhendo-se o permeado de seu interior. Esta última configuração tem alto risco de embotamento.

e) Cartuchos pregueados

São úteis para soluções com uma baixa concentração de solutos (Figura 5e). Trata-se de uma membrana plana que está simplesmente pregueada para aumentar sua área e disposta em torno de um tubo oco poroso.

Todos esses sistemas, embora com diferentes configurações, são muito similares quanto ao funcionamento. O líquido de alimentação, procedente de um tanque de armazenamento, é impulsionado por pressão, mediante uma bomba, a um número adequado de módulos de membrana para obter a separação desejada. Embora os sistemas pudessem ser de um único passo, a superfície da membrana necessária para que ocorresse a separação seria muito grande. Para reduzir a área da membrana, costuma-se implantar sistemas de recirculação até obter a concentração desejada, ou ainda, várias etapas de separação. Do mesmo modo que em todos os equipamentos de processamento de alimentos, requer-se um modelo higiênico e a possibilidade de limpeza *in situ*.

Figura 5 - Configurações dos sistemas de membranas. Fonte: Adaptado de PEREDA *et al.*, (2005); PETRUS (2011).

<p>a) Elementos tubulares</p>	
<p>b) Placas e divisórias</p>	
<p>c) Cartuchos espirais</p>	
<p>d) Fibra oca</p>	
<p>e) Cartuchos pregueados</p>	

5.1. Área filtrante/volume dos módulos, turbulência e custo em relação à configuração.

Tabela 3- Configurações dos módulos. Fonte: PETRUS (2011).

Configuração do módulo	Área filtrante/volume dos módulos ($m^2 \cdot m^{-3}$)	Turbulência	Custo
Tubular	50 – 100	Muito boa	Muito alto
Placa plana	100 – 200	Pobre	Alto
Espiral	800 – 1200	Pobre	Baixo
Fibra-oca	10.000 – 20.000	Pobre	Baixo

6. Fenômenos envolvidos no processo

O fluxo permeado representa uma variável crítica para qualquer processo com membranas. Busca-se a maximização da taxa de permeação e o ajuste das características de seletividade desejadas ao processo. Entretanto, alguns aspectos inerentes à operação com membranas conduzem a uma redução significativa da taxa de permeação, podendo ser associados às interações entre a solução e a membrana e suas características. Para que não haja uma diminuição da produtividade, é importante minimizar a ocorrência dos fenômenos que limitam o fluxo de permeado, os quais são: a polarização de concentração, formação de camada polarizada e incrustação. (CHERYAN, 1998).

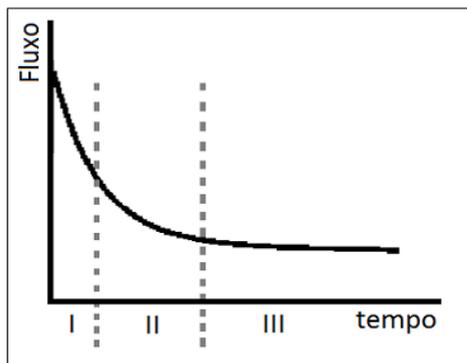
Durante a filtração, em nível molecular, aumenta a concentração de solutos e de moléculas retidas na proximidade da membrana, isso é conhecido como polarização por concentração. Tem como consequência a rápida redução da velocidade do fluxo porque essa camada supõe resistência adicional ao fluxo do soluto através da membrana, por aumento da viscosidade e da pressão osmótica. A concentração de solutos, especialmente de proteínas, na proximidade da membrana pode alcançar valores tão elevados que chega a se formar uma camada de gel, este pode decorrer também da adsorção de proteínas e do consequente bloqueio dos poros. O problema pode piorar se os géis são compressíveis e se a pressão é elevada com o propósito de aumentar o fluxo, fenômeno conhecido como ou “*fouling*” (incrustação severa,

também denominada de colmatagem). Enquanto a polarização por concentração costuma ser reversível, o “*fouling*” é irreversível (PEREDA *et al.*, 2005; PETRUS, 2001).

A curva do fluxo de permeado pelo tempo pode ser descrita em três estágios, conforme ilustra na Figura 6. O primeiro é caracterizado por MARSHALL e DAUFIN (1995) por uma queda brusca do fluxo nos primeiros minutos, conseqüente da polarização dos solutos por concentração. Nesse estágio, a perda do fluxo é reversível.

No segundo estágio, a variação do fluxo é decrescente, variando com o diâmetro do poro da membrana (GIRARD e FUKUMOTO, 2000). Inicia-se a precipitação dos solutos acumulados na polarização que leva ao bloqueio dos poros e à adsorção dos componentes na membrana, ocasionando a formação da camada polarizada e da incrustação. A diminuição do fluxo devido à incrustação é irreversível (MARSHALL; DAUFIN, 1995). O terceiro estágio é a consolidação da incrustação. O fluxo decresce contínua e lentamente.

Figura 6- Curva típica de fluxo permeado. Fonte: MARSHALL; DAUFIN (1995).



A incrustação é um fenômeno indesejável, relacionado às características da membrana e interações soluto-soluto e soluto-membrana, que provoca um declínio irreversível no fluxo de permeado, e só é recuperado com a limpeza química da membrana. Muitos fatores interferem na extensão da incrustação, dentre os quais (HABERT *et al.*, 2006):

◆ Propriedades físico-químicas e morfologia da membrana, tais como a natureza da membrana, a distribuição e o tamanho de poros;

- ◆ Propriedades físico-químicas da solução a ser filtrada, como o pH, a estrutura química e a concentração das espécies presentes;
- ◆ Parâmetros de operação, como a pressão aplicada à membrana, temperatura e velocidade tangencial superficial.

Portanto, a seleção das condições de operação é de fundamental importância para a minimização da incrustação e consequente melhoria da operação, com a maximização do fluxo de permeado e de seletividade do processo (HABERT *et al.*, 2006).

7. Leite

Entende-se por leite, sem outra especificação, o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas. O leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda. (IAL, 2004).

O leite é uma solução aquosa de proteínas, lactose, minerais e certas vitaminas que comporta glóbulos de gordura emulsificada e micelas de caseína na forma coloidal, consistindo de proteína junto com fosfato, citrato e cálcio (COULTATE, 2004). É considerado um dos alimentos mais completos por apresentar vários elementos importantes para a nutrição humana como matérias orgânicas e nitrogenadas, necessárias a constituição dos tecidos e sangue, sais minerais para a formação do esqueleto e ainda, vitaminas, certas diástases e fermentos lácticos, estes últimos muito favoráveis à digestão e que defendem o intestino da ação nociva de muitas bactérias patogênicas. (MESQUITA *et al.*, 2004).

As proteínas são os principais componentes do leite devido ao seu valor nutritivo, pois além de fornecer nitrogênio e aminoácidos essenciais para o organismo humano (principalmente crianças), possuem atividades fisiológicas importantes devido às seqüências bioativas (BAUMAN *et al.*, 2006). As principais proteínas do leite são as caseínas e as proteínas do soro, entre elas destacam-se: β -lactoglobulina, α -lactoalbumina, soroalbumina bovina, imunoglobulinas, entre outras (ANEMA; LEE; KLOSTERMEYER, 2006). Os cinco tipos de caseínas (α s1-, α s2-, β -, κ - e γ -caseína) representam cerca de 76 % das proteínas do leite, sendo o restante constituído principalmente pela β -lactoglobulina e α -lactoalbumina, perfazendo desta forma aproximadamente 9,5 % e 3,5 % do total das proteínas lácteas, respectivamente (THOMÁ-WORRINGER; SORENSEN; LÓPEZ-FANDIÑO, 2006). Outras proteínas, como, por exemplo, as enzimas, as imunoglobulinas e os hormônios são

encontrados em menores teores. Tanto a β -lactoglobulina como a α -lactoalbumina, com massas molares de 18 kDa e 16 kDa, respectivamente (CHATTERTON *et al.*, 2006), são consideradas excelentes sob o ponto de vista nutricional devido ao elevado teor de aminoácidos essenciais, como por exemplo, lisina, metionina e triptofano (ANEMA; LEE; KLOSTERMEYER, 2006). As micelas de caseína do leite são partículas a grosso modo esféricas com diâmetros de 50 a 300 nm. O leite apresenta aproximadamente 10^{15} micelas por dm^{-3} . Uma micela típica contém em torno de 2×10^4 moléculas de caseína (os pesos moleculares da α -, β - e k-caseína são respectivamente 2,35, 2,40 e $1,90 \times 10^4$). Durante muitos anos, os químicos buscaram compreender o arranjo estrutural das moléculas de caseína dentro da micela, mas apenas o modelo recente descrito por Slattery e Evard aproximou-se da explicação de todas as propriedades da caseína observadas. Agora se aceita que a micela é um agregado de submicelas, cada uma destas consistindo de 25 a 30 moléculas de α -, β - e k-caseína em proporções aproximadamente similares àsquelas do leite como um todo (COULTATE, 2004).

A fração lipídica do leite apresenta-se como pequenos glóbulos contendo principalmente triglicérides, envolvidos por uma membrana lipoprotéica, predominando na sua composição os ácidos graxos palmítico e oléico. A lactose é o glicídeo característico do leite, formada por glicose e galactose, sendo o constituinte sólido menos variável (PEREDA *et al.*, 2005).

A lactose é o mais simples e o mais constante açúcar em proporção no leite, além da glicose e galactose. O leite contém entre 45 e 50 g/litro de lactose (PEREDA *et al.*, 2005; FENAILLE *et al.*, 2006).

Sais englobam compostos não ionizáveis e os que se encontram no leite podem estar na forma de íons de baixa massa molar. Portanto, a referência não é apenas relativa a sais minerais ou inorgânicos, mas incluem-se também alguns compostos orgânicos. Os componentes majoritários são fosfatos, citratos, cloretos, sulfatos, carbonatos e bicarbonatos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Os componentes minoritários são representados por cobre, ferro, boro, manganês, zinco, iodo, entre outros (PEREDA *et al.*, 2005).

As enzimas do leite, apesar de serem encontradas em baixas concentrações, são representadas principalmente pelas lipases, proteases, fosfatases, oxidases, lactoperoxidases, xantina oxidase, catalase, superóxido dismutase, sulfidroxilase e transferases

(PEREDA *et al.*, 2005). De maneira geral, a presença dessas enzimas pode levar à hidrólise de alguns componentes ao serem empregadas para controlar os tratamentos térmicos, ou ainda indicativos de contaminação microbiológica (SPREER, 1991).

As vitaminas lipossolúveis (A, D e E) aparecem associadas à gordura do leite, enquanto as vitaminas hidrossolúveis podem ser isoladas a partir do soro do leite. O leite é ainda considerado excelente fonte de riboflavina, vitamina B12 e tiamina (FENNEMA, 2000; ORDÓÑEZ *et al.*, 2005).

Segundo Mezzadri (2012), existem variados processos industriais realizados com o leite fluído, que resultam em tipos de leite distintos. São estes:

◆ **Leite Cru:** É o leite sem tratamento térmico, obtido e comercializado sem controle sanitário.

◆ **Leite Pasteurizado:** É leite líquido que foi submetido ao tratamento térmico. Consiste no aquecimento do leite à temperatura de 72 a 75°C por 15 a 20 segundos, e refrigeração à temperatura entre 2 e 5°C, sendo envasado em seguida.

◆ **Leite Longa Vida:** Também denominado ultrapasteurizado ou UHT, é o leite líquido homogeneizado, que foi submetido durante 2 a 4 segundos, a uma temperatura entre 130 e 150° C, mediante um processo térmico de fluxo contínuo; imediatamente resfriado a uma temperatura inferior a 32° C, e envasado assepticamente.

◆ **Leite Tipo A:** É o leite obtido da ordenha completa e ininterrupta, com teor de gordura integral, padronizado, semi-desnatado ou desnatado, produzido, beneficiado (pasteurizado) e envasado em estabelecimento denominado Granja Leiteira. O Regulamento técnico exige: Teste qualitativo negativo para fosfatase alcalina; Teste positivo para peroxidase; Enumeração de coliformes a 30/35° menor que 0,3 NMP/mL.

◆ **Leite Tipo B:** É o leite obtido da ordenha completa e ininterrupta e refrigerado na propriedade rural leiteira a 4°C. É transportado para o estabelecimento industrial e submetido a pasteurização. O teor de gordura pode ser integral, padronizado, semi-desnatado ou desnatado. O Regulamento técnico exige: Teste qualitativo negativo para fosfatase alcalina; Teste positivo para peroxidase; Enumeração de coliformes a 30/35° menor que 3 NMP/mL.

◆ **Leite Tipo C:** É o leite obtido da ordenha completa e ininterrupta e que não foi resfriado na propriedade rural leiteira e entregue à indústria até as 10:00 horas do dia da sua obtenção. É transportado para o

estabelecimento industrial e submetido a pasteurização. O teor de gordura pode ser integral, padronizado, semi-desnatado ou desnatado.

♦ **Leite Esterilizado:** É pré aquecido a 70°C em fluxo contínuo, embalado e em seguida esterilizado na própria embalagem à temperatura de 109 a 120°C, de 20 a 40 minutos, sofrendo resfriamento numa temperatura de 20 a 35°C, pode ser integral ou desnatado.

♦ **Leite Homogeneizado:** Indica que o leite passou pelo processo chamado homogeneização, através deste, a gordura do leite é uniformemente distribuída, evitando a formação da nata e a separação da gordura.

♦ **Leite Evaporado:** É o leite que passa por um processo de redução de água de sua composição e resulta em um leite concentrado e rico em nutrientes.

♦ **Leite Funcional:** É o leite que além de fornecer os nutrientes para o organismo, contribui para melhorar a saúde das pessoas. São enriquecidos com substâncias capazes de reduzir os riscos de doenças e alterar funções metabólicas do corpo humano.

♦ **Leite integral:** contém no mínimo um teor de gordura de 3%.

♦ **Leite semi-desnatado:** contém teor de gordura de 0,6 a 2,9 %.

♦ **Leite desnatado:** contém no máximo um teor de gordura de 0,5%.

O Brasil é tradicionalmente um grande produtor de leite. A atividade que começou com características extrativistas, já ocupa posição de destaque no cenário econômico nacional, sendo, atualmente, um dos principais agronegócios do Brasil. A produção mundial de leite de tem crescido a taxas médias anuais de 2%, o que é maior que a taxa média de crescimento da população mundial (1,2% aa) na última década (EMBRAPA, 2010).

De acordo com o MAPA (2010), o País conta com 1519 estabelecimentos de captação de leite e produção de derivados lácteos. A maioria dos estabelecimentos de processamento de leite do País está localizada nas regiões Sudeste e Sul, ou seja, próximo dos maiores mercados consumidores. Dentre os principais produtos da indústria de laticínios brasileira estão: queijos, leite UHT e leite em pó. De acordo com USDA (2010), cerca de 25% do leite brasileiro vai para a produção de queijo e 2,5% vai para a produção de leite em pó.

Em 2008 foram consumidos 165 milhões de toneladas de leite e derivados no mundo, o que representa uma média de consumo de 24,5 kg per capita. Portanto, quando se fala de consumo de leite e derivados, os valores encontrados na maioria dos países ainda estão muito abaixo

dos níveis recomendados pela Food and Agriculture Organization (FAO), que são de 256 L/ano para crianças e de 183 L/ano para adultos.

De acordo com a Pesquisa de Orçamentos Familiares – POF de 2008-2009 do IBGE (2010), o brasileiro gasta em média 7,9% da sua renda mensal com leite e derivados, o que coloca este setor como segundo em importância, atrás apenas de carnes, que representam 15,1% das despesas das famílias brasileiras com alimentação.

Com os progressos econômicos que o Brasil tem alcançado nos últimos anos, o consumo de alimentos de um modo geral deve se elevar. Se a tendência dos últimos anos continuar, os maiores incrementos devem ocorrer nas categorias: leite fermentado, leite em pó e iogurte. Dentre os derivados lácteos comercializados mundialmente, os queijos merecem destaque visto que representam cerca de 40% do valor total das exportações de lácteos. Em seguida, vem o leite em pó com 27% das exportações (EMBRAPA, 2010)

8. Coagulação do leite

A etapa essencial da fabricação de queijos é a coagulação da caseína, principal componente protéico do leite que tem capacidade de formar gel, precipitar e aprisionar a gordura. A coagulação do leite pode ser obtida através de duas formas: proteólise limitada por proteinases selecionadas, especialmente a renina; e por acidificação do leite a pH 4,6, ponto isoelétrico da caseína. O poder coagulante da renina aumenta com a redução do pH. Desta forma, fatores que afetam o pH do leite, como mastite, estágio de lactação, quantidade e forma de adição da cultura láctica, tempo de maturação do leite ou ajuste do pH, afetam o poder coagulante do coalho (FOX *et al.*, 2000).

O agente coagulante convencional utilizado na produção de queijos é o coalho de bezerro, que é extraído do estômago de bezerras em lactação (YOUSIF *et al.*, 1996). Este coalho é composto pelas enzimas quimosina e pepsina, em proporção de cerca de 85-95% de quimosina para 5-15% de pepsina. A demanda de estômagos de bezerro para a extração de coalho é muito elevada, o que se torna um fator que dificulta a produção, devido não só ao alto custo, mas também à escassez da matéria-prima (USTUNOL, HICKS, 1990).

Microrganismos como *Rhizomucor miehei*, *R. pusillus*, *Endothia parasitica*, *Aspergillus oryzae* e *Irpex lactics* são extensivamente usados para a produção de proteinases para uso como coagulantes de leite. Os coagulantes microbianos são atualmente utilizados em cerca de 1/3 de toda a produção mundial de queijo. Como

uma outra alternativa para o coalho de bezerro, surgiu no mercado o chamado “coalho genético”, que é constituído de quimosina pura. A sua obtenção foi possível graças a tecnologia do DNA recombinante, que permitiu a clonagem do gene que codifica para a quimosina de bezerro em células de *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae*, *Kluyveromyces lactics*, *A. nidulans*, *A. niger* e *Trichoderma reesei* (NEELAKANTAN *et al.*, 1999).

Um importante fator a ser considerado com relação ao coagulante utilizado diz respeito ao seu efeito sobre o rendimento e sobre as características sensoriais do queijo, como sabor e textura, sendo a atividade proteolítica das enzimas quem exerce grande influência nesses fatores. Alguns autores citam que, em decorrência da proteólise não específica em níveis elevados, pode ocorrer diminuição do rendimento do queijo, bem como, alteração em suas propriedades reológicas e sensoriais. A diminuição do rendimento seria reflexo da perda de substâncias nitrogenadas e gordura para o soro. A maior taxa de proteólise seria responsável também pelo desenvolvimento de amargor durante a maturação, além de modificações indesejáveis na textura do queijo (USTUNOL, HICKS, 1990; EMMONS, 1990; LÓPEZ *et al.*, 1997).

A caseína do leite é semelhante, tanto na coagulação ácida como na enzimática; entretanto, o coágulo resultante apresenta características físico-químicas e tecnológicas bem diferentes. A primeira diferença reside na consistência do coágulo, de grande importância tecnológica; o coágulo ácido é inicialmente bastante frágil, dispersando-se facilmente em partículas finamente subdivididas. Todavia, se for fracionado cuidadosamente, o que provoca a dessora, resulta em um precipitado ressecado e firme, porém quebradiço. Já o coágulo enzimático desde o início é mais firme e elástico, semelhante a um gel de gelatina, o qual vai se tornando cada vez mais resistente e ao ser fracionado se contrai por sinérese, dando origem a um precipitado consistente e elástico, isto é, não quebradiço como no coágulo ácido (AQUARONE *et al.*, 2001).

A coagulação enzimática é a mais utilizada no processo de fabricação de queijos, devido, principalmente, ao maior rendimento obtido em relação à coagulação ácida (AQUARONE *et al.*, 2001). Sabe-se que na elaboração de queijos, os fermentos ou culturas lácticas desempenham papel importante, porque a acidez produzida facilita a ação do coalho e auxilia na expulsão do soro (FERREIRA, 2001).

A coagulação enzimática possui fases distintas: uma fase proteolítica em que as micelas de caseína se desestabilizam por hidrólise

da caseína-K formando-se micelas de para-K-caseína e uma fase secundária, mediada pelo cálcio, em que as micelas de paracaseína se agregam. Esta última fase requer condições de repouso e uma temperatura superior a 20° C (VARNAM, SUTHERLAND, 1995).

9. Queijo

Entende-se por queijo o produto fresco ou maturado que se obtém por separação parcial do soro do leite ou leite reconstituído (integral, parcial ou totalmente desnatado), ou de soros lácteos, coagulados pela ação física do coalho, de enzimas específicas, de bactéria específica, de ácidos orgânicos, isolados ou combinados, todos de qualidade apta para uso alimentar, com ou sem agregação de substâncias alimentícias e/ou especiarias e/ou condimentos, aditivos especificamente indicados, substâncias aromatizantes e matérias corantes. (MAPA, 2006).

Queijo é o nome genérico dado ao grupo de produtos fermentados de leite, produzidos em grande variedade de sabor e forma no mundo. É comumente aceito que o queijo surgiu no crescente fértil entre os rios Tigre e Eufrates há 8.000 anos durante a chamada revolução agrícola ocorrida com a domesticação de plantas e animais (FOX, 1993). A teoria mais provável do seu surgimento coincide com a criação de cabras e ovelhas, no momento em que pastores observaram que o leite naturalmente acidificado separava-se em massa e em soro. Essa massa moldada e mais seca resultava num alimento mais nutritivo e de fácil obtenção (MASUI, YAMADA, 1999).

O queijo constitui uma fonte protéica bastante adequada e normalmente contém todos os aminoácidos essenciais, além de quantidades apreciáveis de minerais e sais, sendo os mais importantes o cálcio (importante para a formação dos ossos e dentes), o ferro (para o sangue) e o fósforo (para ossos e dentes). O queijo também contém quase todas as vitaminas essenciais, exceto a vitamina C (ácido ascórbico) que é destruída após o processo de elaboração (SCOTT, 1995). O queijo é considerado ainda uma ótima fonte de vitamina A, a qual é retida na gordura do mesmo (OLIVEIRA, 1986; ANDRADE, 2006).

A manufatura do queijo é um exemplo clássico de preservação de alimentos. A preservação dos principais componentes do leite (gordura e proteína) na forma de queijo exemplifica dois dos principais princípios de conservação de alimentos: produção de ácido pela fermentação láctica e redução da atividade de água (A_w), que resulta da

remoção de água pela adição de sal. Além disso, o estabelecimento de um baixo potencial de oxirredução (E_h) e a presença de bacteriocinas produzidas pelos microorganismos responsáveis pela fermentação contribuem para a estabilidade do queijo e de sua vida de prateleira (FOX *et al.*, 1993).

Os queijos artesanais são produzidos em diversas regiões do mundo e apresentam grande variedade quanto as suas características físico-químicas, reológicas sensoriais e microbiológicas. Além das propriedades nutricionais importantes, pode ser consumido tanto como prato principal numa refeição ou como ingrediente alimentar (FOX *et al.*, 1993).

O processo de fabricação de queijos envolve essencialmente a concentração de gordura e caseína do leite através da coagulação da caseína enzimaticamente ou isoeletronicamente, induzindo a sinerese do coágulo a qual pode ser controlada por meio de várias combinações de tempo, temperatura, pH, agitação e pressão. Ao final da fase de processamento, toda a massa é similar, consistindo numa matriz de paracaseinato de cálcio contendo proporções de lipídeos cuja concentração varia de 35-50 % (FOX *et al.*, 1993).

A maturação de queijos é um processo complexo que envolve a degradação gradual de proteínas, carboidratos e lipídeos podendo ser dividida em dois principais eventos: 1) Formação de peptídeos e aminoácidos advindos da caseína, ácidos graxos da gordura, a conversão da lactose para o ácido láctico, ou outros produtos da fermentação como o CO_2 , etanol e ácido acético podendo também envolver a degradação do citrato. 2) Mudanças secundárias envolvem a conversão de produtos finais resultantes de mudanças primárias. Os aminoácidos com a formação de aminas, ácidos orgânicos, compostos sulfurados e CO_2 . Os ácidos graxos produzem compostos os quais podem incluir aldeídos, cetonas, lactonas e alcoóis secundários. Os ácidos orgânicos e CO_2 podem também ser resultados da fermentação de carboidratos (SODA, 1993).

De acordo com o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, Os queijos considerados brasileiros, por terem sido desenvolvidos localmente (mesmo que por imigrantes) são: Prato, Minas Frescal, Minas Padrão, Minas Meia Cura, Reino, Requeijão (cremoso e culinário) e Queijo de Coalho (SEBRAE, 2008).

Para melhor caracterizar os queijos no Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA criou uma classificação por categorias (frescos, maturados e processados), conforme descrição a seguir:

◆**Queijos Frescos:** estão prontos para o consumo, logo após sua fabricação; são queijos de massa crua (ou seja, não passam por processo de cozimento), exigem refrigeração a temperaturas baixas (a temperatura ideal de conservação vai de 7° a 10° C) e apresentam textura macia. Os queijos frescos são ainda subdivididos em brancos, filados ou cortados e cremosos.

◆**Queijos Maturados:** são os que passam pelo processo de maturação (amadurecimento). Têm sabor mais forte, texturas variáveis e suportam temperaturas mais elevadas, inclusive podendo ser mantidos em temperatura ambiente (até 25°C), dependendo do tipo. Segundo a consistência, apresentam a seguinte subdivisão: Duro, Semi-duro e Mole.

◆**Queijos Processados:** são queijos obtidos por trituração (redução a pequenos fragmentos/moagem), mistura, fusão (derretimento) e emulsão (resultado da dispersão tão fina quanto possível de um elemento em um meio onde ele é insolúvel, a fim de se obter uma massa homogênea), por meio de calor e agentes emulsionantes (compostos que favorecem a formação de uma emulsão e/ou sua conservação), de uma ou mais variedades de queijo, com ou sem adição de outros produtos lácteos e/ou sólidos de origem láctea (creme de leite, iogurte) e/ou temperos (sal, pimenta, orégano, erva-doce etc.) ou outras substâncias alimentícias na qual o queijo constitui o ingrediente lácteo utilizado como matéria-prima preponderante. Podem ser suaves ou de sabor forte, dependendo da origem do leite utilizado como matéria-prima e sua consistência pode variar em função do processo e dos ingredientes. São considerados processados os pasteurizados (esterilizados pelo calor), os fundidos e os molhos lácteos.

A classificação dos queijos também pode ser estabelecida em função de vários itens, tais como: **consistência** (duro, semi-duro e macio); **tratamento dado à massa** (massa cozida, massa semi-cozida, massa crua e a partir do soro – ricota); **teor de gordura no extrato seco** (magro < 25%, semi-magro 25% a 45%, integral 45% a 55%, cremoso 55% a 65% e gordo > 65%) (SEBRAE, 2008).

Segundo o Brasilalimento (2011), o Brasil é o terceiro maior produtor de queijo do mundo, ficando atrás da União Europeia (considerando os 27 países) e dos Estados Unidos. Estima-se, no entanto, que a produção informal chega a 40% desta produção. De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Queijo, a produção de queijos no Brasil em 2012 chega a 800 mil toneladas e o consumo per capita é de 4 kg por ano, número extremamente baixo, se

comparado com Uruguai e Argentina, com 12 kg per capita ou alguns países da Europa, que ultrapassam 20 kg. “A população gostaria de consumir mais queijo, mas nem todos podem porque ainda não é um produto acessível. Cerca de 96% da população brasileira é consumidor em potencial” (ABIQ, 2012).

10. Queijo de Coalho

O queijo de coalho é um queijo tipicamente brasileiro, originário da região Nordeste do Brasil, onde é bastante difundido. Trata-se de um produto de grande valor comercial, devido principalmente à simplicidade da tecnologia de fabricação e elevado rendimento do processo. Sua produção realizada, principalmente por pequenos e médios laticínios e propriedades do segmento da agricultura familiar, as quais movimentam, mensalmente, algo em torno de 10 milhões de reais, o que sinaliza essa atividade como importante para o âmbito social e econômico da região (CERRI, 2002; PERRY, 2004; BORGES, 2006). O início de sua produção remonta há mais de 150 anos, com a chegada do gado bovino, trazido pelos Portugueses. O nome Coalho advém do uso de coalho natural na sua fabricação (SEBRAE, 2008).

Em função do grande consumo deste queijo, em vários Estados do Nordeste já existe uma Legislação específica para este produto. Nacionalmente, já está estabelecida a sua identidade e os requisitos mínimos de qualidade que deverão ser cumpridos. De acordo com o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de Coalho (BRASIL, 2001), este é definido como o queijo que se obtém por coagulação do leite pasteurizado, ou tratamento térmico equivalente, para assegurar a fosfatase alcalina residual negativa, por meio do coalho ou outras enzimas coagulantes apropriadas, complementada ou não pela ação de bactérias lácticas selecionadas, e comercializado normalmente com até 10 (dez) dias de fabricação. É também classificado como um queijo de média a alta umidade, de massa semicozida ou cozida e apresentando um teor de gordura nos sólidos totais variável entre 35% e 60%. Deve apresentar, ainda, as seguintes características sensoriais: consistência elástica, textura compacta e macia, cor branco-amarelado uniforme, sabor brando, ligeiramente ácido, podendo ser salgado, odor ligeiramente ácido, lembrando massa coagulada, crosta fina e sem trinca, não sendo usual a formação de casca bem definida e algumas olhaduras pequenas ou sem olhaduras Ainda de acordo com esse Regulamento Técnico, as características distintivas do processo de

elaboração do queijo de coalho são: a) coagulação em torno de 40 minutos; b) corte e mexedura da massa; c) remoção parcial do soro; d) aquecimento da massa com água quente ou vapor indireto até obtenção de massa semicozida (até 45° C) ou cozida (entre 45°C e 55°C); e) adição de sal (cloreto de sódio) à massa, se for o caso; f) prensagem, secagem, embalagem e estocagem em temperatura média de 10-12°C, normalmente até 10 dias. Pode também ser elaborado a partir de massa crua (sem cozimento) (BRASIL, 2001).

O queijo coalho é largamente fabricado principalmente nos estados de Pernambuco, Paraíba, Ceará e Rio Grande do Norte. Nestes estados o queijo de Coalho está comprovadamente incorporado à cultura regional. A maior parte da fabricação ainda é artesanal, e o queijo é feito muitas vezes com leite cru (SEBRAE, 2008).

Ao contrário de sua forma simples de produção, a utilização do queijo de coalho é bastante variada, podendo ser consumido fresco, ou assado, tradicionalmente em fatias, ou na forma de espetinhos grelhados na brasa (ANDRADE, 2006). Destaca-se também como ingrediente importante na preparação de diversos pratos regionais, como o baião de dois, a tapioca, o mungunzá e a canjica, que são pratos típicos nordestinos muito consumidos e bastante apreciados pelos turistas (CAVALCANTE *et al.*, 2003)

Apesar de ser produzido há mais de um século, ainda hoje diferenças nas características físico-químicas do produto (CARVALHO, 2007).

Os queijos produzidos a partir do leite cru apresentam em geral, uma grande quantidade de microorganismos responsáveis pela deterioração e/ou redução da vida útil, indicadores de más condições higiênicas sanitárias do processamento, além da manipulação inadequada da matéria-prima, utensílios e equipamentos (MUNK, 2004). Dada a grande importância deste produto para os seus consumidores, estudos comprovaram que os mesmos elaborados com leites pasteurizados tornam-se mais seguros em relação à saúde. Uma vez que a pasteurização reside basicamente no fato de se aquecer o alimento a determinada temperatura, e por determinado tempo, de forma a eliminar os microorganismos patogênicos. Além de minimizar ao máximo o número de microorganismos em geral. (SCHIMITT, 2007).

A expansão do queijo de coalho tem sido notória, assim como os estudos em torno desse produto. Devido ao aumento de sua popularidade, vem ganhando mercado em outros territórios do Brasil, como, por exemplo, o Sudeste. No Estado de São Paulo, o queijo de coalho tem sido comercializado na forma fracionada em espetos para

churrasco, fabricados sempre a partir de leite pasteurizado e consumidos principalmente na forma grelhada (PEREZ, VIOTTO, 2008).

Com o aumento do consumo deste queijo em espeto para churrasco, é altamente desejável que o produto apresente baixa capacidade de derretimento, baixa liberação de óleo e que desenvolva coloração característica amarronzada com o tempo de grelha. Práticas comuns no processo de fabricação podem inibir parcialmente o coagulante e o fermento láctico adicionado, afetando a atividade proteolítica, o teor de umidade e, conseqüentemente, a capacidade de derretimento, característica mais requerida pelo mercado consumidor e determinante na compra do produto (PEREZ, VIOTTO, 2008).

11. Soro láteo

O soro lácteo é a porção aquosa do leite que se separa do coágulo durante a fabricação convencional de queijos ou da caseína. É um subproduto de importância relevante na indústria de laticínios, tendo em vista o volume produzido e sua composição nutricional; 10 litros de leite produzem cerca de 1 quilograma de queijo e 9 litros de soro; neste volume encontra-se cerca da metade dos sólidos do leite, sobretudo lactose, proteínas solúveis e sais minerais (BALDASSO, 2008). Antigamente, era considerado como um líquido residual inaproveitável ou utilizado para alimentação animal. Contudo, o conhecimento de sua composição e os avanços tecnológicos levaram a que se fosse considerado, atualmente, como uma fonte importante de componentes lácteos de grande valor para indústria alimentícia e farmacêutica (PEREDA *et al.*, 2005).

O soro representa 85% a 95% do volume total do leite e retém 55% dos nutrientes após coagulação da caseína no processamento do queijo. O mais abundante dos nutrientes encontrados é a lactose, seguindo de proteínas solúveis, minerais e lipídeos o que corresponde um total de 8 a 10% de extrato seco. O soro contém ainda quantidades consideráveis de outros componentes como o ácido láctico, ácido cítrico, compostos nitrogenados não protéicos e vitaminas do grupo B. Em cada mil litros de soro produzidos contêm, em média, 50 kg de lactose, 8 kg de sais minerais, 8 kg de proteínas de alto valor nutricional, 4 kg de gordura, além de outros componentes em baixa concentração. (GONZÁLEZ SISO; MOSQUIM, 1996). Conforme o procedimento utilizado para a separação da coalhada, distinguem-se dois tipos de soro, o ácido, procedente da coagulação ácida do leite e pH em torno de 4,5 e o soro doce, procedente da coagulação enzimática do leite com pH

próximo de 6,4 (PEREDA *et al.*, 2005). Pode-se, ainda, obter o soro pela separação física das micelas de caseína por microfiltração, obtendo-se um concentrado de micelas e as proteínas do soro, na forma de concentrado e isolado protéico. No Brasil, a produção de soro é constituída quase que exclusivamente de soro doce que, em geral, contém maior quantidade de peptídeos e aminoácidos livres resultantes da ação da renina sobre as caseínas (SGARBIERI, 1996; PAULA, 2005).

O soro de leite e seus derivados são muito usados para alimentação humana, na Europa e nos Estados Unidos, mas ainda encontrando resistência de uso em muitas cidades no Brasil e outros países, sendo usado, muitas vezes, na adulteração de produtos, ou apenas para alimentação animal (PAULA, 2005). Estima-se que a produção mundial de soro seja de 180 a 190 milhões de toneladas por ano, e que cerca da metade do soro é eliminado como efluente em sistemas hídricos ou como adubo diretamente no solo, resultando numa perda importante de energia alimentar, e, ao mesmo tempo, uma grande perda econômica. Quando incorporado às águas residuais dos laticínios, sem tratamento, o soro constitui a principal fonte poluidora do meio ambiente gerada por esse setor, a carga poluente, representada pela Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pode variar, geralmente, de 42.000 a 60.000 mg/L, contra cerca de 500 mg/L do esgoto doméstico (PAULA, 2005; BALDASSO, 2008). Uma fábrica com produção média de 10.000 L de soro por dia polui o equivalente a uma população de 5.000 habitantes. Quando descartado diretamente no solo compromete sua estrutura físico-química e diminui o rendimento da colheita (RICHARDS, 2002; PORTO *et al.*, 2005).

Descartar soro sem tratamento eficiente não é só crime previsto por lei, mas é também rejeitar um ingrediente que possui alta qualidade. Aliada a esse aumento está a necessidade de se criar alternativas para a utilização do soro (RICHARDS, 2002). Bebidas à base de soro de queijo constituem a forma racional e palatável de retorno desse composto à alimentação humana (CRUZ *et al.*, 2008).

Os produtos de soro são indicados para todos os produtos lácteos por possuírem propriedades funcionais como capacidade de formação de gel, viscosidade, poder emulsificante, capacidade de retenção de água, que conferem uma série de benefícios estruturais e nutricionais ao produto final (BELLARDE, 2006).

12. Reologia

A reologia é uma ciência que surgiu no início do século XX e tem como objetivo estudar a deformação e o escoamento dos materiais (LABA, 1993; LEONARDI et al., 2001). A importância do estudo da reologia, além de tecnológica, está relacionada com a parte econômica e comercial, já que os efeitos do transporte e da manipulação na integridade física dos alimentos, o seu comportamento durante o processo de fabricação e a qualidade da textura do produto acabado, dependem, em grande parte, da sua resposta frente à aplicação de forças externas (COSTELL; FISZMAN; DURÁN, 1997). Desta forma, cada alimento tem a sua característica reológica, sendo esta informação muito importante para um grande número de aplicações industriais (KULMYRZAEV *et al.*, 2005), influenciando também na aceitação do produto pelo consumidor (SZCZESNIAK, 2002; VIDAL-MARTINS et al., 2005).

12.1. Viscosidade

A viscosidade é a propriedade do fluido que descreve a magnitude da resistência devido às forças cisalhantes dentro do fluido (SHARMA *et al.*, 2000). O comportamento de um alimento durante o seu processo pode variar significativamente, pois a consistência e a composição do material podem ser alteradas devido a etapas de mistura, aquecimento, resfriamento, homogeneização, aeração, fermentação, cristalização; contribuindo, portanto, na modificação da viscosidade (BHATTACHARYA, 1997; LEWIS, 2003).

A viscosidade dos fluidos protéicos está diretamente relacionada com o diâmetro aparente das moléculas dispersas, que, por sua vez, depende das características próprias de cada proteína (massa, volume, estrutura, cargas elétricas, etc.), das interações proteína-água (determinam o inchamento das moléculas) e das interações proteína-proteína (influem no tamanho dos agregados). Portanto, a perda de viscosidade dos fluidos protéicos é sempre determinada pela diminuição do diâmetro aparente das moléculas. Quando são agitadas determinadas soluções protéicas, sua viscosidade diminui; contudo, após permanecerem por algum tempo em repouso, a viscosidade se recupera até seu estado inicial. Esse fenômeno, chamado de tixotropia, consiste na ruptura das pontes de hidrogênio entre as cadeias laterais quando o fluido é agitado; elas se restabelecem após repouso. O tempo pode influir na viscosidade dos fluidos protéicos, não apenas pela *tixotropia*,

mas também pelas mudanças que podem ocorrer quando os grupos tiol e dissulfeto estão em contato com o ar e porque os fenômenos de equilíbrio não se estabelecem instantaneamente. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso (MACHADO, 2002).

Segundo a lei de Hooke, para um sólido perfeitamente elástico a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa. Já um material viscoso ideal obedece a lei de Newton, a qual estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade (CASSU; FELISBERTI, 2005).

Os queijos apresentam comportamento tanto de sólido elástico como de fluido viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A viscoelasticidade dos queijos é resultante da sua composição, da microestrutura, do estado físico-químico e das interações de seus componentes, além da sua macroestrutura (presença de olhaduras, fissuras, entre outras) (KULMYRZAEV *et al.*, 2005; EVERETT, AUTY, 2008). Mudanças nestes fatores podem acarretar alterações no seu comportamento reológico (FOX *et al.*, 2000).

12.2. Relaxação

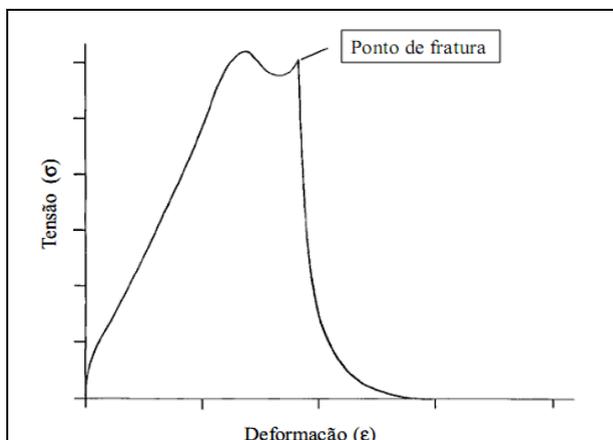
O teste de relaxação é uma das maneiras de medir o comportamento viscoelástico dos queijos (BUDIMAN; STROSHINE; CAMPANELLA, 2000). Este teste envolve a aplicação de uma deformação à amostra analisada e a sua manutenção ao longo do tempo (ANDRÉS; ZARITZKY; CALIFANO, 2008). Em uma curva de relaxação típica de materiais viscoelásticos (Figura 1) ocorre uma queda exponencial da força/tensão em função do tempo até um valor constante, mas diferente de zero (YADAV; ROOPA; BHATTACHARYA, 2006). A ausência de relaxação é observada em sólidos elásticos ideais, enquanto materiais viscosos ideais relaxam instantaneamente (STEFFE, 1996).

Na literatura, alguns modelos têm sido propostos para a descrição das curvas de relaxação e, conseqüentemente, predição dos parâmetros. Tradicionalmente, são utilizados modelos matemáticos (Maxwell) ou empíricos (Peleg) (RODRÍGUEZ-SANDOVAL; FERNÁNDEZ-QUINTERO; CUVELIER, 2009).

12.3. Compressão

Outra forma de avaliar as propriedades reológicas de queijos é o teste de compressão uniaxial. Neste teste, a deformação aplicada é suficientemente grande para causar a fratura do material (Figura 7), podendo ser obtidas propriedades como tensão de ruptura (σ_R) e deformação de ruptura (ϵ_R) (TUNICK, 2000). Estas propriedades podem ser correlacionadas com parâmetros sensoriais como firmeza e elasticidade, respectivamente (FOX *et al.*, 2000).

Figura 7 - Curva típica de tensão versus deformação em queijos. Fonte: TUNICK (2000).



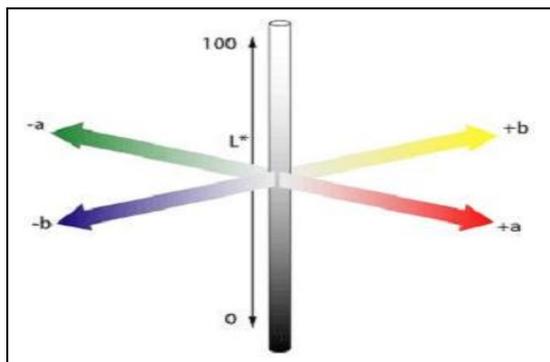
13. Análise de cor nos alimentos

A variável cor dos alimentos tem sido avaliada, tanto via análise instrumental (objetiva), como pela análise sensorial (subjetiva), pois sua mudança pode interferir na aceitabilidade dos produtos pelos consumidores (GONZALES; BURIN; BUERA, 1999). Além disso, a cor pode ser utilizada como parâmetro de qualidade de um produto in natura ou processado (GIMENO *et al.*, 2000), sendo um fator determinante da vida útil de um produto (GONZALES; BURIN; BUERA, 1999). Embora a visualização humana ainda seja considerada adequada, quando ocorrem mudanças na iluminação, torna-se subjetiva e muitas vezes variável. Desta forma é recomendável, neste caso, que a

análise seja feita através do uso de um instrumento de medida da cor (LEÓN *et al.*, 2006).

Em 1976, a *Commission Internationale d'Eclairage* (CIE) recomendou o uso da escala de cor CIE $L^*a^*b^*$, ou CIELAB (Figura 8), através de um equipamento que mede três variações colorimétricas. O parâmetro L^* varia de 0 a 100, indicando a variação da coloração preta a branca. Alto valor de L^* representa branco a claro (100), enquanto baixo valor representa coloração escura a preta (0) (LANCASTER *et al.*, 1997). Os eixos a^* e b^* não apresentam limites numéricos específicos, mas a coordenada a^* indica a variação do vermelho ($+a^*$) ao verde ($-a^*$), enquanto a coordenada b^* a variação do amarelo ($+b^*$) ao azul ($-b^*$). Os valores delta (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) indicam quanto a amostra diferiu do padrão para L^* , a^* e b^* , e são frequentemente utilizados no controle de qualidade e ajustes de formulação, além de serem utilizados para o cálculo da diferença total de cor (ΔE^*) (DUANGMAL; SAICHEUA; SUEEPRASAN, 2008).

Figura 8: Coordenadas tridimensionais para medida instrumental da cor.
Fonte: HUNTERLAB (1996).



Referências Bibliográficas

ABIQ – Associação Brasileira das Indústrias de Queijo. Seminário da Abiq. **Tecnologia e panorama de produção**. Disponível em: <<http://www.revistalaticinios.com.br>> Acesso em: 16/10/2012.

ABIQ – Associação Brasileira das Indústrias de Queijo. Disponível em: <<http://www.abiq.com.br>>. Acesso em: 20 Jul. 2006.

ANUALPEC - Anuário da Pecuária Brasileira. **Leite no Brasil**. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2011. Disponível em: <<http://www.farmpoint.com.br/busca.aspx?anualpec>> Acesso em: 20/10/2012.

ANDRADE, A. A. **Estudo do perfil sensorial, físico-químico e aceitação de queijo de coalho produzido no Ceará**. 2006. Dissertação de mestrado. Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

ANDRÉS, S. C.; ZARITZKY, N. E., CALIFANO, A. N. Stress relaxation characteristics of low-fat chicken sausages made in Argentina. **Meat Science**, v. 79, p. 589–594, 2008.

ANEMA, S. G.; LEE, S. K.; KLOSTERMEYER, H. Effect of protein, nonprotein-soluble components, and lactose concentrations on the irreversible thermal denaturation of β -lactoglobulin and α -lactalbumin in skim milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p. 7339-7348, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 14.140: **Teste de Análise Descritiva Quantitativa**. São Paulo: ABNT, 1998. 5 p.

ATRA, R.; VATAI, G.; BEKASSY-MOLNAR, E. E BALINT, A. Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. **Journal of Food Engineering**, v.67, n.3, p.325-332, 2005.

BAUMAN, D. E.; MATHER, I. H.; WALL, R. J.; LOCK, A. L. Major advances associated with the biosynthesis of milk. **Journal Dairy Science**, v.89, p.1235–1243, 2006.

BALDASSO, C. **Concentração, Purificação e Fracionamento das Proteínas do Soro Lácteo através da Tecnologia de Separação por Membranas.** - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul Química, 2008.

BARROS, S.T.D. **Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração:** Modelagem e Simulação do Fluxo permeado e Determinação dos Mecanismos de Fouling. UNICAMP/SP, p.2002, 239. Tese de doutorado.

BELLARDE, F. B. Elaboração de doce de leite pastoso com substituição parcial de sólidos do leite por concentrado protéico do soro. **Revista Uniara**, v. 1, n. 17/18, p. 249-255, 2006.

BENEVIDES S. D., TELLES F. J. S. Características microbiológicas, de armazenamento e de embalagens de queijos tipo “coalho” comercializados na cidade de Fortaleza, CE. **Higiene Alimentar**. 2002; 16 (95):44-7.

BERESFORD, T. P.; FITZSIMONS, N. A.; BRENNAN N. L.; COGAN, T. M. Recent advances in cheese microbiology. **International Dairy Journal**, v. 11, p. 259-274, 2001.

BHATTACHARJEE, S.; BHATTACHARJEE, C.; DATTA, S., Studies on the fractionation of β -lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography. **Journal of Membrane Science**, v.275, p.141–150, 2006.

BHATTACHARYA, S. N. **Rheology: fundamentals and measurements.** Australia: Royal Melbourne Institute of Technology, 1997.

BORGES, M.F. **Diagnóstico da contaminação por bactérias patogênicas em uma indústria processadora de queijo de coalho e detecção de genes associados a fatores de virulência.** [Tese de Doutorado]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2006.

BORGES, C.P., NOBREGA, R., HABERT, A. C. Escola Piloto em Engenharia Química, **Processos de Separação com Membranas**, 1997.

BRANS, G.; SCHROËN, C. G. P. H.; VAN DER SMAN, R. G. M. E BOOM, R. M. Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges. **Journal of Membrane Science**, v.243, n.1-2, p.263-272, 2004.

BRASIL. Instrução Normativa nº 146, de 07 de Março de 1996. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 1996.

BRASIL. Instrução Normativa nº 30 de 26 de junho de 2001. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de queijos**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001.

BUDIMAN, M.; STROSHINE, R. L.; CAMPANELLA, O. H. Stress relaxation and low field proton magnetic resonance studies of cheese analog. **Journal of Texture Studies**, v. 31, p.477-498, 2000.

CARVALHO, J. D. G.; VIOTTO, W.H.; KUAYE, A. Y. The quality of Minas Frescal cheese produced by different technological processes. **Food Control**. v.18, n.3, p.262-267, 2007.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**, v.28, p.255-263, 2005.

CAVALCANTE, J. F. M. **Sistema de apoio à decisão na produção de leite e queijo coalho com segurança alimentar**. Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de Doctor Scientiae, 2005.

CAVALCANTE, J. F. M.; ANDRADE, N. J.; FURTADO, M. M.; FERREIRA, C. L. L. F.; PINTO, C. L. O.; ELARD E. **Processamento do queijo coalho regional empregando leite pasteurizado e cultura láctica endógena**. Ciências e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 27(1): 205-214, jan.-mar. 2007.

CEERI, C. Artesãos do futuro. **Globo Rural** 2002; (200): p.36-49.

CHATTERTON, D. E. W.; SMITHERS, G.; ROUPAS, P.; BRODKORB, A. Bioactivity of b-lactoglobulin and a-lactalbumin- Technological implications for processing. **International Dairy Journal**, V.15, P.1229-1240, 2006.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration: Handbook**. Lancaster, Technomatic Publ. Co., USA, 1998.

COSTELL, E., FISZMAN, S. M., DURÁN, L. **Temas em Tecnologia de Alimentos**. Propiedades Físicas I, Reología de Sólidos y Textura. In: AGUILERA, J. M. (Ed.).

COULTATE, T. P. **Alimentos: a química de seus componentes**. 3. ed. Porto Alegre: ArtMed, 2004.

CRUZ, S.A.; FARAH, M.; ZANIN, M.; BRETÃS, R.E.S. Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.2, p.144-151, 2008.

CYTED – Programa Iberoamericano de Ciencia e Tecnologia para el desarrollo, 1997. Cap. 6, p. 213 – 259.

DAUFIN, G.; ESCUDIER, J. P.; CARRÈRE, H.; BÉROT, S.; FILLAUDEAU, L.; DECLoux, M. Recent and emerging applications of membrane processing in the food and dairy industry **Food and Bioproducts Processing**, v.79, n.C2, p.89-102, 2001.

DUANGMAL, K.; SAICHEUA, B.; SUEEPRASAN, S. Colour evaluation of freezefried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. **LWT- Food Science and Technology**, v.41, p. 1437 - 1445, 2008.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Estatísticas do Leite**. Disponível em: <<http://www.cnpqgl.embrapa.br>> Acesso em: 20 de março 2012.

EMBRAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Circular Técnica 104. **O mercado lácteo brasileiro no contexto mundial**. Juiz de Fora, MG Dezembro, 2010. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em: 16 Out. 2012.

EMMONS, D.B. Milk clotting enzymes. Estimating cheese yield losses from proteolysis during cheese making. **Journal of Dairy Science**, v. 73, n. 8, p. 2016 – 2021. 1990.

EVERETT, D. W.; AUTY, M. A. E. Cheese structure and current methods of analysis. **International Dairy Journal**, v.18, p.759-773, 2008.

FAO/WHO. **Evaluation of health and nutritional properties of probiotics in food including powder milk with live lactic acid bacteria**. Report of a Joint Expert Consultation, Córdoba, 2001. 34p. <http://www.who.int/foodsafety/publications/fs_management/en/probiotics.pdf>. Acesso em 20 novembro de 2011.

FARIA, E. V.; YOTSUYANAGI, K. **Técnicas de análise sensorial**. Campinas: ITAL/ LAFISE, 2002. 116p.

FENAILLE, F.; PARISOD, V.; VISANI, P.; POPULAIRE, S. ; TABET, J. C. ; GUY, P.A. Modifications of milk constituents during processing: A preliminary benchmarking study. **International Dairy Journal**, v. 16, p.728–739, 2006.

FREITAS FILHO, J. R. F.; SOUZA FILHO, J. S.; OLIVEIRA, H. B.; ANGELO, J. H. B.; BEZERRA, J. D. C. **Avaliação da qualidade do queijo “coalho” artesanal fabricado em Jucati – PE** Revista eletrônica de extensão – Extensio, Universidade Federal de Santa Catarina. v. 6 n. 8 dezembro de 2009, ISSN 1807-0221, <www.periodicos.ufsc.br>, Acesso em: 10/10/2012.

FOX, P. F. **Cheese: Chemistry, Physics and microbiology**. 2ª ed., London: Chapman & Hall, 1993, vol. 1, 577-600 p.

FOX, P. F.; GUINEE, T. P.; COGAN, T. M.; McSWEENEY, P. L. H. **Fundamentals of cheese science**. Gaithersburg: Aspen, 2000. 587p.

GIRARD, B., FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.40, n.2, p.91-157, 2000.

GONZALES, A. P.; BURIN, L.; BUERA, M. P. Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. **Food Research International**, v. 32, p. 185-191, 1999.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R, **Processos de Separação por Membranas**, Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Editora E-papers, 2006.

HEIN, K. A.; JAEGER, S. R.; CARR, B. T.; DELAHUNTY, C. M. Comparison of five common acceptance and preference methods. **Food Quality and Preference**, v.19, p. 651–661, 2008.

HOMEM, G. R. **Avaliação técnico-econômica e análise locacional de unidade processadora de soro de queijo em Minas Gerais**. Viçosa-MG, 2004, 230p. Tese de Doutorado, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Banco de dados agregados. Ano 2010. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela> Acessado em 23/12/2012.

Instituto Adolfo Lutz (São Paulo-Brasil). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**: Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4 ed. Brasília (DF): ANVISA; 2005.

JACK, F. R., PATERSON, A. & PIGGOTT, J. R. Relationships between rheology and composition of Cheddar cheeses and texture as perceived by consumers. **Int. Journal of Food Science and Technology**, 28: 293-302. 1993.

KOSIKOWSKI, F.U. Greater utilization of whey powder for human consumption and nutrition. **Journal of Dairy Science**, v.50, n.8, p.1343-1345, 1967.

KULMYRZAEV, A.; DUFOUR, É.; NOE, Y.; HANAFI, M.; KAROUI, R.; QANNARI, E. M.; MAZEROLLES, G. Investigation at the molecular level on soft cheese quality and ripening by infrared and fluorescence spectroscopies and chemometrics – relationships with rheology properties. **International Dairy Journal**, v.15, p.669-678, 2005.

LABA, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries**. New York: Marcel Dekker, 1993. P.09-33.

LANCASTER, J. E.; LISTER, C. E.; READY, P. F.; TRIGGS, C. M. Influence of pigment composition on skin color in a wide range of fruit and vegetables. **Journal of American Society of Horticultural Science**, v.122, p.594-598, 1997.

LEÓN, K.; MERY, D.; PEDRESCHI, F.; LEÓN, J. Color measurement in $L^*a^*b^*$ units from RGB digital images. **Food Research International**, v.39, p.1084–1091, 2006.

LEONARDI, G.R.; MAIA CAMPOS, P.M.B.G. Estabilidade de formulações cosméticas. **International Journal of Pharmaceutical Compounding**, v. 3, n.4, p. 154-156, 2001.

LEWIS, M. J. **Propriedades físicas dos alimentos y de los sistemas de processado**. 1ª Edição. Acribia: Zaragoza, 2003 .

LIRA, A. L. **Processo de esterilização comercial de água-de-coco verde por membranas cerâmica** – Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2010.

LÓPEZ, M. B.; JORDÁN, M.J.; HELLIN, P.; CASTILLO, M.; LAENCINA B, J. Kinetics of k-casein hydrolysis by different rennets and coagulant enzymes in Murciano-Granadina goat milk. **Milchwissenschaft**, v. 52, n.7, p. 370 – 373. 1997.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos: Ênfase na Indústria do Petróleo**. Editora Interciência, Rio de Janeiro. 2002, p.1-37.

MAMEDE, P. L. **Efeito da temperatura de cozimento sobre as propriedades tecnológicas do queijo coalho**. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas-SP, 2008.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Homepage do MAPA, Brasília, 2010. Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 10 ago. 2011.

MARSHALL, A. D., DAUFIN, G. Phusico-Chemical Aspects of Membrane Fouling by Dairy Fluids. **Fouling and Cleaning in Pressure Driven Membranes Processes**. International Dairy Federation. p. 8-29. 1995.

MASUI K., YAMADA, T. **Queijos Franceses**. Guia para mais de 350 tipos de queijos de todas as regiões da França. Rio de Janeiro: Ed. Ediouro, 1999.

MEHINAGIC, E.; ROYERA, G. Ê; BERTRAND, D.; SYMONEAUX, R.; LAURENS, F.; JOURJON, F. Relationship between sensory analysis, penetrometry and visible NIR spectroscopy of apples belonging to diferent cultivars. **Food Quality and Preference**, v. 14, p. 473-484, 2003.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**. 4. ed., Boca Raton, FL.: CRC Press, 2007. 448p.

MESQUITA, I. V. U.; COSTA, R. G.; QUEIROGA, R. C. R. E.; MEDEIROS, A. N. Efeito da dieta na composição química e características sensoriais do leite de cabras. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v.59, n.337, p.73-80, 2004.

MEZZADRI, F. P. **Leite - Análise da Conjuntura Agropecuária**. Estado do Paraná, Secretaria da Agricultura e do Abastecimento, Departamento de Economia Rural, 2012. Disponível em: <www.seab.pr.gov.br>. Acesso em: 5/12/2012.

MILLER, G. D.; JARVIS, J. K.; MCBEAN, L. D. **Handbook of Dairy Foods and Nutrition**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd Ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 564 p., 1996.

MUNCK, A.V. **Queijo de coalho – Princípios básicos da fabricação**. Rev. ILCT - Anais do XXI Cong. Nac. de Laticínios, Juiz de Fora, v. 59, n. 339, p.13-15, jul./ago. 2004.

NEELAKANTAN, S.; MOHANTY, A.K.; KAUSSIHIK, J.K. Production and use of microbial enzymes for dairy processing. **Current Science**, v. 77, n. 1, p. 143 – 148. 1999.

NELSON, F.E., BROWN, W. Corrosion whey utilization in fruit juice drinks. **Journal of Dairy Science**, v.52, n.6, p.901, 1969.

OLIVEIRA J. S. **Queijo: fundamentos tecnológicos**. 2ª Edição. São Paulo: Editora Unicamp, 1986. 146p.

OLIVEIRA, D. R. **Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando a microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas** - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química,) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia de alimentos** – Alimentos de origem animal. Porto Alegre: Artmed, 2005. Vol.2. 279p.

PAULA, J. C. J. **Elaboração e estabilidade de bebida carbonatada aromatizada à base de soro de leite**. – Tese (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, 2005.

PEREDA, J. A. O.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnologia de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre : Artmed, 2005. v. 1, 294 p.

PEREZ, R. M. **Perfil sensorial, físico-químico e funcional de queijo coalho comercializado no Município de Campinas, SP**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

PERRY, K.S.P. Queijos: aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. **Química. Nova**, v.27, p.293-300, 2004.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. 1997. 139f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

PETRUS, J. C. C. **Processos de Separação nas Indústrias de Alimentos**. Material didático do Programa de Pós Graduação MINTER/DINTER em Engenharia de Alimentos – UFSC, 2011.

PORTO, L.M.; SANTOS, R.C.; MIRANDA, T.L.S. **Determinação das melhores condições operacionais no processo de produção de ricota.** Boletim CEPPA, v. 23, n.1, p.173-182, 2005.

RAMOS, G. M. **Fibras Ocas Compostas para Osmose Inversa e Nanofiltração Baseadas em Poli(álcool vinílico) com Resistência a Agentes Oxidantes e Incrustações Orgânicas** - Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

RANI, M. & VERMA, N.S. Changes in organoleptic quality during ripening of cheese made from cows and soya milk blends, using microbial rennet. **Food Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 369 – 375. 1995.

RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R.; **Membranes Processes**, Wiley, 1989.

RAVAZI, M.A; MORTAZAVI, A.; MOUSAVI, M. Dynamic modeling of milk ultrafiltration by artificial neural network. **Journal of Membrane Science**, v.220, p.47-58, 2003.

RICHARDS, N.S.P.S. Soro Lácteo - **Perpectivas Industriais e Proteção ao Meio Ambiente.** Food Ingredients, n. 17, p. 20-27, 2002.

RODRÍGUEZ-SANDOVAL, E.; FERNÁNDEZ-QUINTERO, A.; CUVELIER, G. Stress relaxation of reconstituted cassava dough. **LWT-Food Science and Technology**, v.42, p.202-206, 2009.

SCHAFFER, A. I., ANDRITSOS, N., KARABELAS, A. J., HOEK, E. M. V., SCHNEIDER, R., NYSTROM, M., “Fouling in Nanofiltration”, IN: SCHAFFER, A. I., FANE, A. G., WAITE, T. D., **Nanofiltration – Principles and Applications**, chapter 8, 2005.

SCHMITT, A.; DURR, J.W.; SOARES, J. **Efeitos da estação do ano sobre a flora bacteriana do leite cru.** 2007. Disponível em: <<http://www.upf.br/pesquisa>>.

SCOTT, K. Handbook of Industrial Membranes. Introduction to Membranes Separations. **Elsevier**, 1995. cap.1, p.3-175.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Queijos Nacionais - Estudos de Mercado**, 2008.

SGARBIERI, VC. **Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações, modificações.** São Paulo: Varela; 1996.

SHARMA, S.K.; MULVANEY, S.J.; RIZVI, S.S.H. **Food processing engineering: theory and laboratory experiments.** United States of America: Wiley-Interscience. 2000. 348p.

SONDHI, R.; BHAVE, R.; JUNG, G. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, v.2003, n.11, p.5-8, 2003.

SPREER, E. **Lactologia industrial.** Zaragoza: Acribia, 1991.

SRIKANTH, G. Membrane separation processes: technology and business opportunities. **Chemical Engineering World**, v.34, n.5, p.55-66, 1999.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**, (2nd ed.). East Lansing, MI: Freeman Press, 1996. 418 p.

SZCZESNIAK, A. S. Texture is a sensory property. **Food Quality and Preference**, v.13, p. 215-225, 2002.

THOMÄ-WORRINGER, C.; SØRENSEN, J.; LÓPEZ-FANDIÑO, R. Health effects and technological features of caseinomacropéptide. **International Dairy Journal**, v.16, p.1324-1333, 2006.

TORRES, C.C. **Bebidas a base de soro de queijo: caracterização físico- química, microbiológica e sensorial.** Viçosa. MG, 1988, 117. Dissertação de Mestrado, Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.

TUNICK, M. H. Rheology of dairy foods that gel, stretch, and fracture. **Journal of Dairy Science**, v.83, p.1892-1898, 2000.

VARNAN, A. H., SUTHERLAND, J. P. **Milk and dairy products: Technology, chemistry and microbiology.** Zaragoza: Acribia. (1995).

VIDAL-MARTINS, A. M. C.; SALOTTI, B. M.; ROSSI JÚNIOR, O. D.; PENNA, A. L. B. Evolução do índice proteolítico e do comportamento reológico durante a vida de prateleira de leite

UAT/UHT. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.4, p.698-704, 2005.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Homepage do USDA, 2010. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov/psdonline>>. Acesso em: 21 jul. 2010.

USTUNOL, Z.; HICKS, C.L. Effect of calcium addition on yield of cheese manufactured with *Endothia parasitica* protease. **Journal of Dairy Science**, v. 73, n. 1, p. 17-25. 1990.

YADAV, N.; ROOPA, B. S.; BHATTACHARYA, S. Viscoelasticity of a simulated polymer and comparison with chickpea flour doughs. **Journal of Food Process Engineering**, v.29, p.234–252, 2006.

YOUSIF, B.H.; McMAHON, D.J.; SHAMMET, K.M. Milk clotting enzymes from *Solanum dobium* plant. **International Dairy Journal**, v. 6, n. 6, p. 637 – 644. 1996.

ZALL, R. R. Membrane processing of cottage cheese whey. New York, U. S. **Environmental Protection Agency**, 1977. 104 p.

Capítulo 2

Obtenção do concentrado de leite por processo de separação com membrana – PSM

1. Introdução

Os processos de separação que utilizam o gradiente de pressão como força motriz são empregados para concentrar, fracionar e purificar soluções diluídas ou dispersões coloidais. O tipo de processo a ser empregado, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, depende do tipo de solutos, presença ou não de partículas em suspensão e do tipo de membrana (MULDER, 1996).

As membranas podem ser consideradas como barreiras semi-permeáveis que controlam o transporte de matéria entre duas fases ou sistemas. As propriedades das membranas que determinam a separação que ocorrerá são: sua capacidade de transferência de massa, sua permeabilidade ou a velocidade de transporte do composto através delas e sua seletividade para discriminar diferentes partículas ou moléculas (PEREDA *et al.*, 2005).

O leite é o produto oriundo de ordenha completa, ininterrupta, em condições de higiene, de animais sadios, bem alimentados e descansados (BRASIL, 2008). Do ponto de vista físico-químico, o leite é uma mistura homogênea de grande número de substâncias (lactose, glicérides, proteínas, sais, vitaminas, enzimas), das quais algumas estão em emulsão como a gordura e as substâncias associadas, algumas em suspensão como as caseínas ligadas a sais minerais e outras em dissolução verdadeira como a lactose, vitaminas hidrossolúveis, proteínas do soro e sais (PEREDA, 2005).

Os fatores que determinam a ocorrência da coagulação no leite são: a dose do coalho, a temperatura, o pH, o conteúdo de Ca^{++} , o conteúdo de fosfato cálcico coloidal, a dimensão das micelas de caseína e o conteúdo de proteínas solúveis do leite (VEISSEYRE, 1998).

Outros fatores podem auxiliar na caracterização do leite, entre eles a densidade e a viscosidade. De acordo com a metodologia aplicada pelo Instituto Adolfo Lutz (2005), a determinação da densidade é, geralmente, feita em análise de alimentos que se apresentam no estado líquido. Pode ser medida por vários aparelhos, sendo os seguintes os mais usados: picnômetros e densímetros convencionais e digitais. Os picnômetros dão resultados precisos e são construídos e graduados de modo a permitir a pesagem de volumes exatamente iguais de líquidos, a uma dada temperatura. Da relação destes pesos (massas) e volumes resulta a densidade dos mesmos à temperatura da determinação. Usando água como líquido de referência, tem-se a densidade relativa à água ou peso específico.

A viscosidade é considerada um dos principais parâmetros reológicos e mede a resistência do fluido ao escoamento, quando uma taxa de deformação é aplicada (BHATTACHARYA, 1997; LEWIS, 1993). Expressa-se mediante o coeficiente de viscosidade (μ), que depende diretamente da força de fluxo (τ) e inversamente da velocidade relativa do fluxo (γ). Do mesmo modo que todas as propriedades funcionais influenciadas pela interação entre moléculas protéicas e água, a viscosidade é afetada pelo pH, pela temperatura, pela concentração protéica e salina, pois todos esses fatores implicam a ruptura de pontes de hidrogênio ou dissulfeto, modificando o diâmetro aparente. (PEREDA, 2005).

O objetivo deste trabalho foi obter um concentrado de leite por um processo de separação por membranas, e estudar o comportamento do fluxo de permeado com as respectivas influências de pressão e temperatura durante o processo. O produto líquido obtido após o processo de concentração, foi comparado ao leite pasteurizado inicial, conforme as caracterizações de viscosidade aparente, densidade relativa, tempo e força de coagulação.

2 Material e Métodos

2.1 Material

Leite pasteurizado integral homogeneizado (3,15 % de proteínas; 4,3 % de carboidrato; 3,00 % de gorduras totais; 1,60 % de gorduras saturadas; 0,27 % de cálcio e 0,09 % de sódio; 11,46 % de sólidos totais; 8,45 % de extrato seco desengordurado); envasado em embalagens plásticas de um litro, comercializado em supermercados da cidade de Florianópolis – SC. Para os experimentos realizados denominou-se o leite pasteurizado de “leite de controle”, e o concentrado lácteo pelo processo de nanofiltração de “leite-NF”.

2.2 Descrição das membranas utilizadas

Os experimentos de Nanofiltração do leite foram realizados em duplicata em uma unidade piloto de filtração, operando com fluxo tangencial (Figura 1). Utilizou-se uma membrana orgânica de polifluoreto de vinilideno com ponto molar de corte de $150\text{-}300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e área filtrante útil de $0,9\text{ m}^2$ (Modelo HL2521TF, GE Osmonics®, Filadélfia, EUA). Foram também realizados ensaios usando membrana

de Ultrafiltração na mesma unidade piloto. Utilizou-se membrana orgânica, de poliéter-sulfona, tipo fibra oca com massa molar de corte de $50.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e área nominal de permeação de $1,0 \text{ m}^2$.

Figura 1 - Unidade piloto usada na concentração.



2.3 Procedimentos experimentais no equipamento

Para os experimentos de concentração do leite com membranas orgânicas (Ultrafiltração e Nanofiltração), na unidade piloto citada anteriormente, foram realizados os seguintes estudos e procedimentos experimentais:

2.3.1 Influência da Temperatura e Pressão no fluxo do permeado

No processo de ultrafiltração foi utilizada uma temperatura de $40,0 \pm 1,0$ °C, tomando como referência temperatura próxima à usada em trabalhos anteriores, realizados no próprio laboratório - Labsem, por Jacobsen (2006), além de ser a temperatura ideal para a coagulação na fabricação de queijos. A influência da pressão no fluxo do permeado em sistema fechado foi analisada com variação de $0,5 \pm 0,2$ a $2,5 \pm 0,2$ bar, sendo inicialmente testada com água filtrada.

No processo de nanofiltração do leite, analisou-se o efeito da pressão em relação ao fluxo permeado em sistema fechado a uma temperatura de $40,0 \pm 1,0$ °C (idêntica ao processo anterior); foi aferido o fluxo do permeado a cada variação de pressão de $1,0 \pm 0,2$ bar até o valor de $6,0 \pm 0,2$ bar. Para o estudo da influência da temperatura no fluxo permeado, foi realizada a concentração no equipamento usando a pressão na qual obteve-se o maior fluxo ($6,0 \pm 0,2$ bar), variando a temperatura de $25,0 \pm 1,0$ °C até $45,0 \pm 1,0$ °C. Para cada gradiente de $5,0$ °C foi coletado o volume de permeado em uma proveta. Procedimentos idênticos foram realizados preliminarmente com água filtrada.

2.3.2 Concentração do retentado

Para a determinação da concentração do retentado no processo, foi calculado o fluxo do permeado, coletando amostras da solução láctea permeada com uma proveta em cada fator de redução volumétrico - FRV. Diante da decisão de qual processo de separação por membranas (ultrafiltração ou nanofiltração) utilizar na pesquisa com o leite, foi realizada a análise protéica no permeado e no retentado, tomando como parâmetro um $FRV = 2$. Optou-se por escolher o processo de **nanofiltração**, em virtude do maior teor de proteína concentrado, e grande quantidade que permeou pela membrana de ultrafiltração, conforme resultados demonstrados posteriormente.

2.3.3 Limpeza das membranas

Durante os ensaios foi realizado o seguinte programa de limpeza das membranas:

- ◆ Pré-lavagem com água morna - 30 min;
- ◆ Solução alcalina + Hipoclorito a $pH \approx 12$, a $45^\circ C$ / 30 min;

- ◆ Enxague com água até pH neutro;
- ◆ Manutenção da membrana em solução ácida (ácido cítrico) a $\text{pH} \approx 2$, durante 30 min;
- ◆ Enxague com água morna seguida por água fria até pH neutro;
- ◆ Por fim, o equipamento era desligado, a membrana retirada e guardada no módulo correspondente.

Após o uso de alguns ensaios com o mesmo produto, para evitar a contaminação microbiológica, desconectava-se as partes moldáveis do módulo para uma melhor lavagem ou desinfecção (Figura 2). Procedimento semelhante também deve ser usado diante da necessidade de filtrar outro produto.

Figura 2 - Partes moldáveis do equipamento piloto.



2.4 Parâmetros do processo

2.4.1 Fluxo de permeado (J)

Definido como a quantidade de permeado obtida, expressa geralmente em volume, por área de permeação da membrana por tempo (CHERYAN, 1998). O fluxo permeado ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) durante a

nanofiltração foi determinado em intervalos de cinco minutos, transcorridos até o tempo final de 100 minutos, e calculado de acordo com a Equação 1.

$$J = \frac{V_p}{t \cdot A_p} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde: V_p é o volume de permeado no tempo t e A_p é a área de permeação.

2.4.2 Fator de redução volumétrico (FRV)

O fator de redução ou concentração volumétrico foi calculado pela Equação 2, através da razão entre o volume inicial da alimentação e o volume final do retentado, este obtido a partir da diferença entre alimentação e permeado (GIRARD e FUKUMOTO, 2000).

$$FRV = \frac{V_A}{V_A - V_P} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde: V_A é o volume inicial na alimentação, e V_P é o volume de permeado.

2.4.3 Índice de retenção (IR)

O índice ou coeficiente de retenção fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter moléculas ou componentes específicos, sob determinadas condições de operação (GIRARD e FUKUMOTO, 2000). Este parâmetro é afetado por fatores como: tamanho e formato das partículas presentes, concentração dos compostos rejeitados, pH e força iônica da solução, tipo de material que constitui a membrana e configuração.

Para avaliar o grau de retenção do componente “proteína” pela membrana, foi utilizada a Equação 3.

$$IR = \left(1 - \frac{C_P}{C_R} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 3.}$$

Onde: C_P e C_R são respectivamente, as concentrações de proteína em g/100g no permeado e no retentado, e foram determinados conforme a Instrução Normativa nº68 (BRASIL, 2006).

2.5 Densidade do leite

Para o leite concentrado-NF e o controle, foram realizados em triplicata, ensaios da densidade relativa, usando água destilada como líquido de referência, com o auxílio de picnômetros, a uma temperatura de $20,0 \pm 0,1$ °C, procedendo com os cuidados preliminares conforme metodologia adaptada do Instituto Adolfo Lutz (2004) e César *et al* (2004).

2.6 Viscosidade do leite

O estudo da viscosidade aparente foi determinado em *mPa.s* no leite controle e concentrado por nanofiltração (FRV=2), realizado em triplicata. Foi usado o viscosímetro digital *Viscotester*, de marca *Thermo Haake* modelo 6L, procedendo com as medições para velocidade do *Spin* L1, em *rpm*, imergido em um béquer contendo aproximadamente 250 mL do produto; conforme a metodologia aplicada no Laboratório de Reologia do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.

2.7 Coagulação do leite

Para o estudo da coagulação (tempo e força) do leite, foram usados os seguintes critérios: uma alíquota de 100 mL de leite pasteurizado foi aferida em uma proveta e armazenada em um erlenmeyer, submetidos a uma temperatura de $40,0 \pm 1$ °C em um aquecedor elétrico. Esse recipiente foi numerado (1) e em seguida adicionou-se 100 µL de enzima coagulante (enzima quimosina para fabricação de queijos HÁ-LA[®], Chr. Hansen Ind. e Com. Ltda) medidos em uma micropipeta automática (Digipet Range, Volume 20-200 µL). Observou-se o tempo necessário para o aparecimento dos primeiros sinais de coágulo, considerando apenas, o tempo ideal que a massa coagulava de uma forma mais rígida, e que após leve agitação não conseguia mais apresentar fluidez, formando uma massa que aderiria a parede interna do erlenmeyer, além de produzir uma parte do soro lácteo.

Procedimentos idênticos foram realizados usando o leite concentrado-NF, no qual foram adicionados diferentes quantidades de enzima coagulante. Para o leite codificado como **Leite NF-2** foi adicionado 100 µL, atribuída para volume final da solução láctea

concentrada, semelhante ao indicado pelo fabricante para um leite comum (leite controle). No **Leite NF-3** foi introduzido 162 μL , essa quantidade foi considerada em função do teor de proteínas calculada no balanço de massa. No **Leite NF-4** foi adicionado 200 μL , a quantidade de coagulante foi considerada em função do volume de leite usado na alimentação do fluido no processo de nanofiltração com $\text{FRV}=2$.

O teste foi baseado na capacidade de coagulação do leite pela ação da quimosina, enzima proteolítica que promove a desestabilização da micela de caseína após hidrólise da ligação $\text{Phe}_{105} - \text{Met}_{106}$ da fração κ -caseína. O método consiste na observação visual da formação de uma floculação, para permitir medir o tempo de coagulação de um substrato de leite padrão, após a adição de produtos enzimáticos usados como fator de coagulação do leite.

A metodologia foi adaptada da proposta por Severinsen (1979) e pelo Instituto Adolfo Lutz (2004). A força (F) do coagulante no leite foi calculada de acordo com a seguinte representação matemática:

$$F = \frac{L \cdot 2400}{c \cdot t} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde: L representa o volume de leite utilizado, c é a quantidade de coagulante adicionado e t é o tempo gasto (em segundos) para a referida coagulação.

3. Resultados e Discussões

3.1 Fator de redução volumétrico (FRV)

Em todos os ensaios de concentração (filtração) foi usado um volume inicial de leite para a alimentação de 6 litros. Inicialmente os procedimentos foram manipulados usando um fator de concentração ou redução volumétrico de 1,5, obtendo 2 litros de permeado; e posteriormente usado um FRV de 2, obtendo 3 litros de permeado mais 3 litros de concentrado, ficando este último, o estabelecido para as demais pesquisas do trabalho, devido a obtenção de um gradiente de concentração mais elevado nas condições limite de operação, ou seja, que permitiram o andamento da pesquisa sem comprometer a membrana.

3.2 Índice de retenção (IR) do componente proteína

Foi realizada a análise físico-química do teor protéico no leite, bem como, no seu concentrado e permeado, obtendo os seguintes valores:

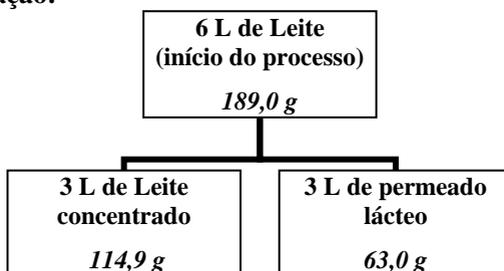
Tabela 1 - Teor de proteína obtido

Análise	Leite	Ultrafiltração (FRV=2)		Nanofiltração (FRV=2)	
		Concentrado	Permeado	Concentrado	Permeado
Proteína (g/100g)	3,15	3,83	2,10	5,31	0,20

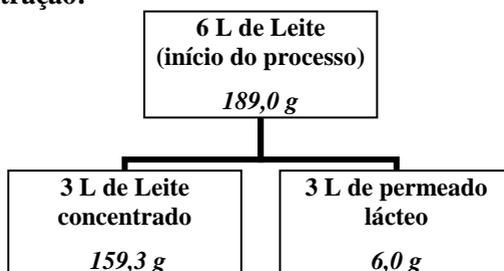
Proteína (N total x 6,38)

O índice ou coeficiente de retenção pelas membranas obtidas no FRV=2, foi calculado em função da quantidade de proteínas, detectando um valor de 45,17% no processo de ultrafiltração e 96,23% de no processo de nanofiltração. Foi calculado o balanço de massa averiguar a variação protéica.

a) Ultrafiltração:



b) Nanofiltração:



A quantidade de proteínas que variou entre a alimentação do fluido e o somatório do concentrado com o permeado foi de 11,1 g para processo de ultrafiltração e de 23,7 g para o processo de nanofiltração. Essa quantidade de proteínas provavelmente permaneceu na unidade piloto de filtração e principalmente na membrana, havendo maior variação na NF, em função do ponto molar de corte ser mais rigoroso (de 150 - 300 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), quando comparado ao ponto de corte da UF (aproximadamente 50.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Portanto, através do cálculo de índice de retenção e do balanço de massa, ficou comprovado que mesmo causando mais efeitos inconvenientes de polarização na membrana, a operação de NF concentrou uma quantidade bem superior de sólidos ou compostos de maior massa molar, ficando decidido, prosseguir com as demais pesquisas no trabalho usando apenas a membrana correspondente ao processo de nanofiltração.

Figura 3- Leite, permeado e concentrado após a nanofiltração.



A obtenção de um permeado de coloração praticamente translúcida (Figura 3), é caracterizada pela solução aquosa com baixos teores de sais, proteínas e gorduras que a membrana de nanofiltração permeou, o que implica na retenção de nutrientes, principalmente proteínas, sais multivalentes, gorduras, além de lactose no concentrado.

3.3 Experimentos com membranas e fluxo do permeado (J) na NF

As figuras 4, 5 e 6 representam graficamente o processo de nanofiltração, perante o comportamento do fluxo do permeado (J) durante a concentração do leite em função da pressão, da temperatura e do tempo, respectivamente.

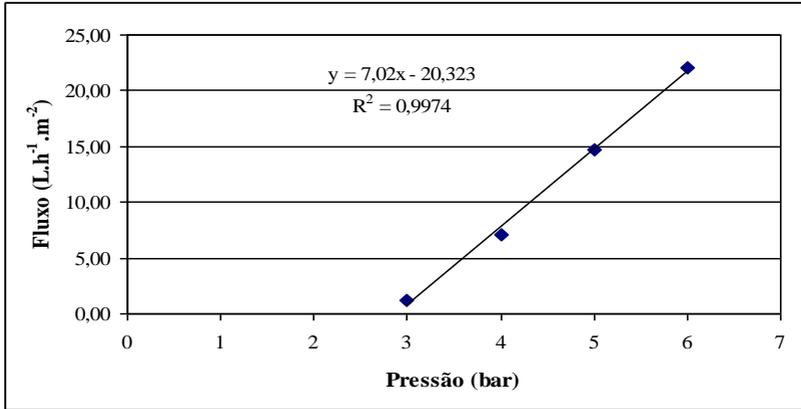
Houve um crescimento praticamente linear ($R^2 = 0,9974$) e ($R^2 = 0,9920$) no estudo do fluxo em função da pressão e da temperatura, respectivamente, nos experimentos de nanofiltração, comprovando que essas variáveis influenciam diretamente na passagem do fluido pela membrana (PEREDA *et al.*, 2005; PETRUS, 2011). Só houve o início da permeação no processo de nanofiltração do leite com uma pressão de $3,0 \pm 0,2$ bar, ficando estabelecido, portanto, continuar os experimentos nas seguintes condições físicas: uma pressão de $6,0 \pm 0,2$ bar, evidenciado pelo maior fluxo de permeado obtido; e com uma temperatura de $40,0 \pm 1^\circ\text{C}$, justificado por proporcionar um dos maiores fluxos estudados para o permeado, além de ser a temperatura ideal para a coagulação do leite.

O fluxo do experimento usando membrana de nanofiltração decresceu progressivamente nos 20 primeiros minutos, e permaneceu praticamente constante no intervalo de tempo de 65 min até 100 min. Poderia ter operado com um gradiente de pressão mais elevado, a fim de obter maiores fluxos de permeado em semelhantes variações de tempo, porém, após alguns minutos iria acarretar a incrustação progressiva (*fouling*) da membrana, e de acordo Cheryan (1998), é importante minimizar a ocorrência dos fenômenos que limitam o fluxo de permeado, os quais são: a polarização de concentração, formação de camada polarizada e incrustação, estes fenômenos seriam agravados pelo aumento da viscosidade do concentrado lácteo influenciado pelo teor de proteínas, gorduras e outros nutrientes.

Resultados sobre a diminuição progressiva do fluxo em função do tempo de operação, são análogos aos encontrados por com Makardij *et al.* (1999), Bowen *et al.* (2002), James *et al.* (2003) e Jacobsen Neto (2006) que apresentaram estudos durante a concentração de leite ao utilizarem a tecnologia de separação por membrana.

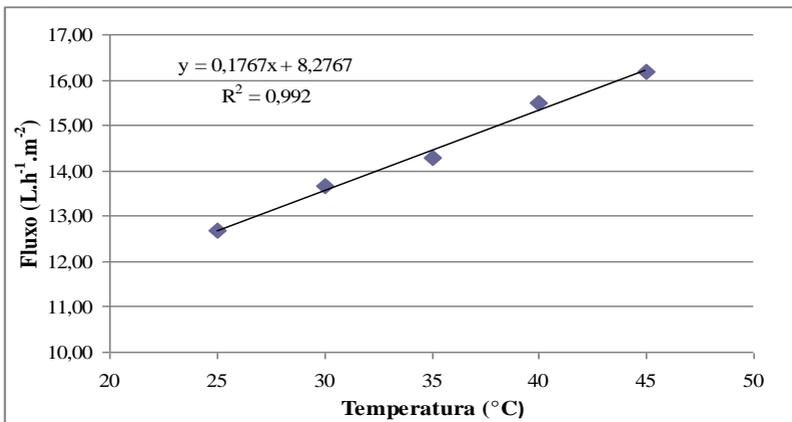
a) Experimento de nanofiltração realizado com leite (Fluxo x Pressão), usando um volume de leite inicial referente a 6 L, temperatura de $40,0 \pm 1$ °C e tempo de coleta do permeado de 60 s.

Figura 4 – Comportamento do fluxo do permeado em função da pressão.



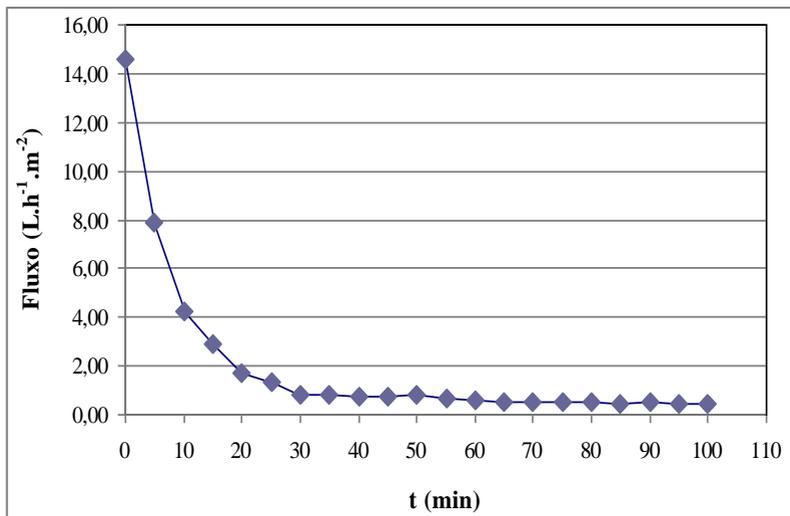
b) Experimento de nanofiltração realizado com leite (Fluxo x Temperatura), usando um volume de leite inicial referente a 6 L, uma pressão de $6,0 \pm 0,2$ bar e tempo de coleta do permeado de 60 s.

Figura 5 – Comportamento do fluxo do permeado em função da temperatura.



c) Experimento realizado com leite (Fluxo x Tempo), usando um volume de leite inicial referente a 6 L, uma pressão de $6,0 \pm 0,2$ bar, temperatura de $40,0 \pm 1^\circ\text{C}$ e tempo de coleta do permeado de 5 min.

Figura 6 – Comportamento do fluxo do permeado em função do tempo.



3.4 Densidade relativa do leite e do concentrado-NF

Para a determinação da densidade relativa a $20,0 \pm 0,1$ °C foi considerada a densidade da água nessa mesma temperatura, de acordo com o Perry's (1984), de $998,204 \text{ kg/m}^3$, ou seja, $0,99820 \text{ g/mL}$. O valor encontrado para a densidade relativa do concentrado lácteo-NF ($\rho = 1,04274 \text{ g/mL}$) foi levemente superior quando comparado ao do leite pasteurizado - controle ($\rho = 1,02185 \text{ g/mL}$), em virtude do aumento de sólidos como, por exemplo, os íons Ca^{++} e proteínas; todavia, através da análise de variância (ANOVA), verificou-se que esses valores, estatisticamente não apresentam diferença significativa ao nível de 5% ($p > 0,05$), fato esse que pode ser justificado devido o leite ser uma emulsão de gordura em água e de maneira geral um acréscimo de gordura provoca uma diminuição no valor da densidade, conforme as metodologias físico-químicas para análise de alimentos do Instituto Adolfo Lutz (2004). Os resultados encontrados são bem próximos aos

dos padrões físico-químicos normais do leite, segundo a Instrução Normativa N°51 (BRASIL, 2002) que estabelece valores para a variação de 1,028 a 1,034 g/cm³, sob temperatura de 15°C.

3.5 Viscosidade aparente do leite controle e do concentrado-NF

A viscosidade aparente determinada no viscosímetro digital, apresentou resultados sempre maiores em mPas para o leite concentrado-NF em todas as rotações analisadas, cujos valores, estatisticamente, apresentaram diferença significativa ao nível de 5 % ($p < 0,05$), quando comparadas em condições idênticas, nas mesmas rotações (rpm), sempre com o mesmo Spin L1. Esses resultados são atribuídos a um maior teor de sólidos, principalmente proteínas, existentes no leite concentrado.

Figura 7 - Viscosidade aparente do leite concentrado-NF

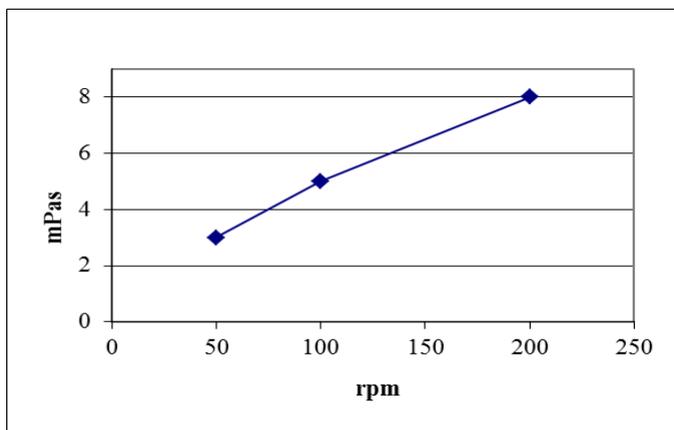
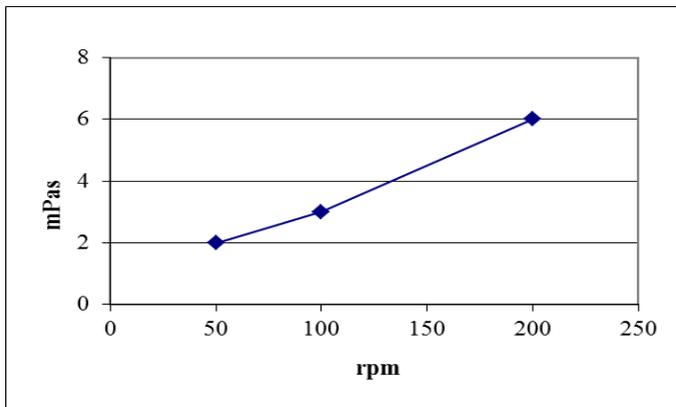


Figura 8 - Viscosidade aparente do leite pasteurizado controle

3.6 Coagulação (Tempo e Força)

Para discernir a relação existente entre: coagulante - leite - proteínas, conforme a metodologia proposta por Severinsen (1979) e pelo Instituto Adolfo Lutz (2004), foram usadas ponteiras semelhantes na micropipeta automática, aferindo o tempo de coagulação com um cronômetro digital, examinando o início e a coagulação completa, conforme as figuras 9 e 10.

Os leites foram rotulados usando os números 1, 2, 3 e 4, para relacionar, respectivamente: leite pasteurizado (controle), e concentrados NF-2, NF-3 e NF-4. Os recipientes contendo as soluções lácteas foram conservadas em idênticas condições físicas, mantendo-as em temperatura de $40,0 \pm 1^\circ \text{C}$, considerada como ótima condição para a ação do coalho.

Figura 9 - Início da coagulação

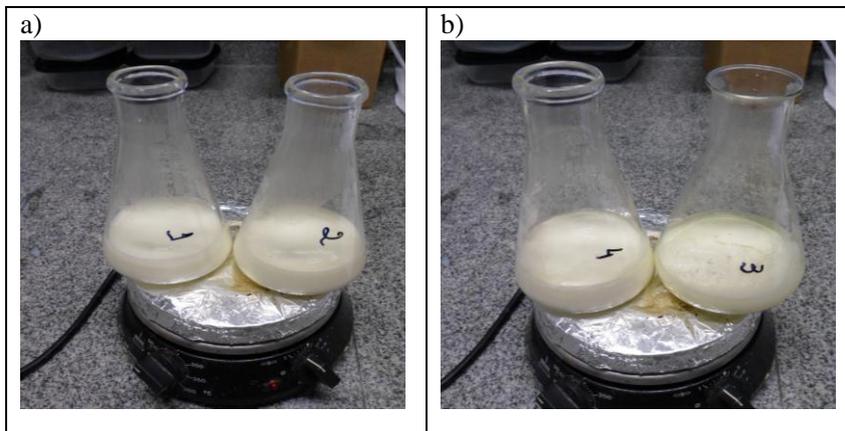
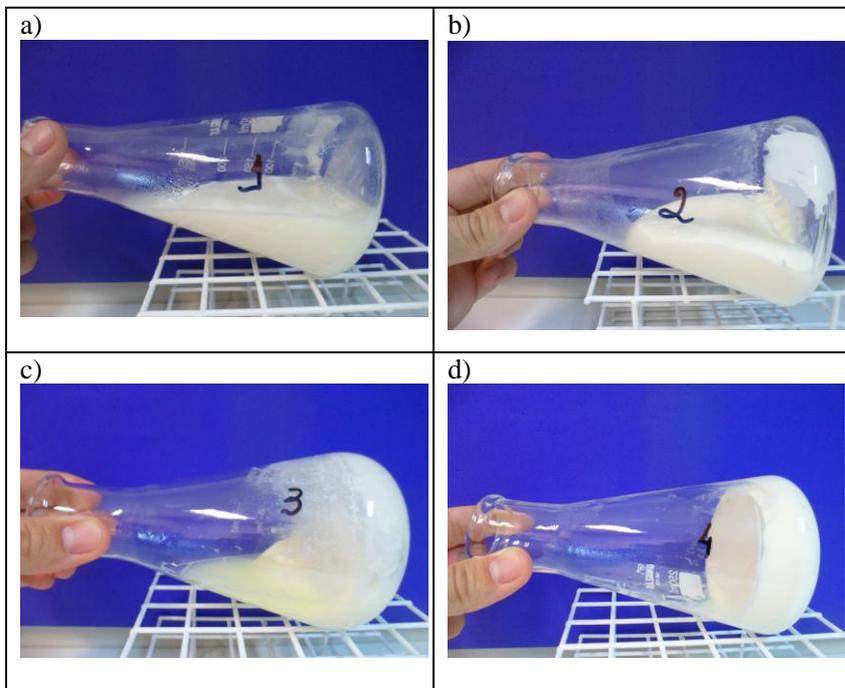


Figura 10 - Coagulação.

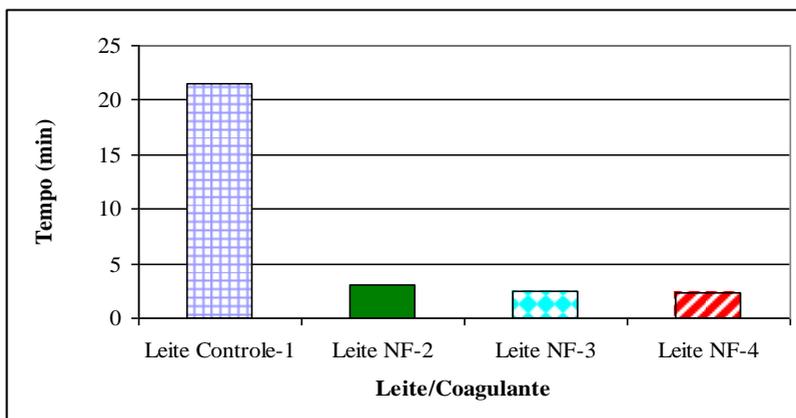


3.6.1 Tempo de coagulação

A média do tempo de coagulação (figura 11) que indica não o início, mas sim, uma massa com formação de coágulos mais rígidos no leite (controle) foi de 21,5 min (1290 ± 70 s), aproximadamente a metade do tempo recomendado para o início do corte da coalhada, quando já deve ficar a massa totalmente coagulada e descansada, para a fabricação de queijos que é na maioria dos procedimentos, de 40 a 60 minutos, dependendo do tipo de queijo produzido (QUEIROGA *et al.*, 2009; CAVALCANTE *et al.*, 2005).

Com o leite nanofiltrado (NF) os resultados foram muito expressivos no que concerne à diminuição do tempo gasto para a mesma coagulação, obtendo valores de 3,0 min (180 ± 10 s); 2,5 min (150 ± 8 s) e 2,35 min (141 ± 7 s), respectivamente, para os leites NF-2, NF-3 e NF-4.

Figura 11 – Tempo de coagulação do leite.



Os resultados podem ser comparados aos de Careche e Gigante (2008), quando analisou o Efeito da adição de dióxido de carbono ao leite pasteurizado sobre o poder coagulante do coalho de renina, onde foi usada a mesma metodologia proposta por Severinsen (1979). O tempo de coagulação do leite foi, em média, 131,16 s para o leite acidificado com CO_2 e 121,72 s para o acidificado com ácido láctico e diminuiu com a redução do pH que variou de 6,6, a 6,2; isso pode ser justificado já que um abaixamento de pH facilita a ação do coalho sobre a caseína, pois a acidez reduz sua carga elétrica, diminuindo a

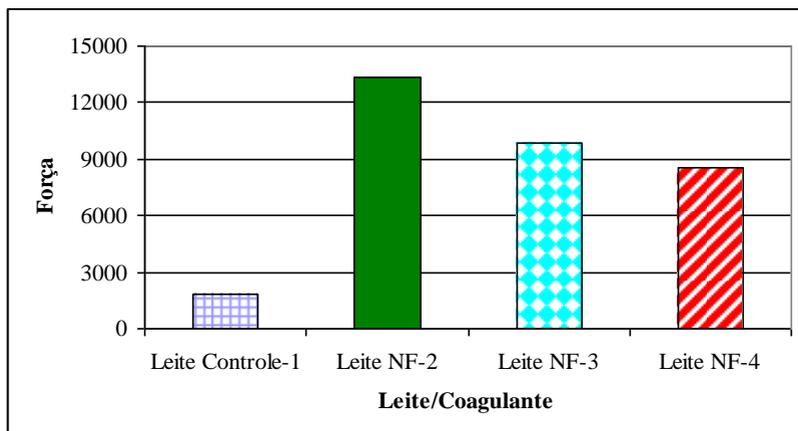
estabilidade da micela. Com pH do leite semelhante ao empregado pelo presente trabalho (pH = 6,8), o tempo de coagulação obtido na pesquisa dos autores citados foi maior, aproximadamente 300 segundos (5 minutos), devendo apresentar, portanto, menor força de coagulação nessas condições.

Os valores obtidos no tempo de coagulação, demonstrados na Figura 10, poderiam ser ainda menores, caso houvesse adicionado o cloreto de cálcio (CaCl_2) como é de costume na indústria, cuja finalidade é de estabelecer o equilíbrio fosfatocaseinato de cálcio, auxiliando assim na formação do coágulo de coalhada. Com relação ao leite NF-4, pode-se afirmar que apresentou o menor tempo de coagulação, produzindo, contudo, uma massa muito rígida, sendo de muita valia, além de prático e lucrativo para um fabricante que produz seu queijo já na embalagem de comercialização como o usado por Jacobsen Neto (2006), livrando-se do inconveniente soro do queijo (para algumas indústrias que ainda não conseguem aproveitar essa fonte protéica); porém, pouco atraente para alguns tipos de queijo onde se verifica a necessidade da expulsão do soro lácteo.

3.6.2 Força de coagulação

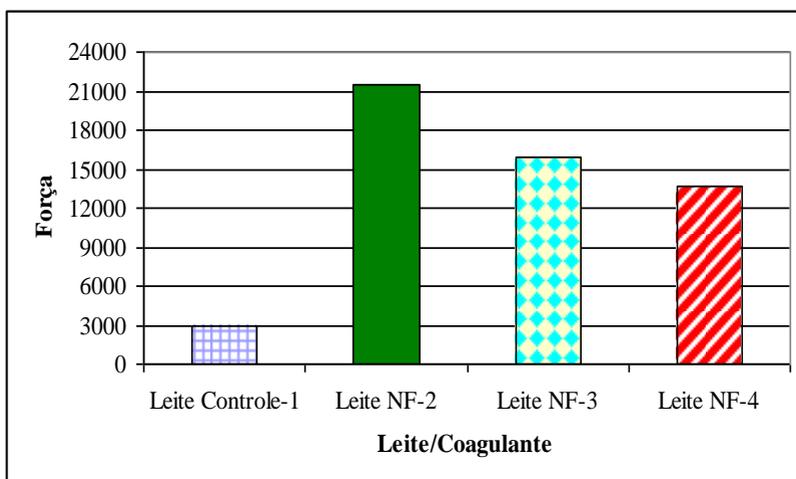
A força de coagulação provocada pelo efeito enzima *versus* leite, referente a uma massa mais consistente e viscosa foi calculada e expressa na Figura 12.

Figura 12 – Força de coagulação no leite.



O Fabricante do coagulante líquido usado, enzima quimosina para fabricação de queijos (HA-LA[®], Chr. Hansen Ind. e Com. Ltda), confere ao produto um poder coagulante de 1:3000 / 75 IMCU, porém, nos experimentos realizados foi observado não o tempo inicial de coagulação, mas sim, o tempo alcançado por uma massa coagulada mais consistente e viscosa. Foi então, em seguida, realizada a **correção** dessa força, em função do poder de coagulação referida pelo fabricante. Obtendo forças de 1:3000, 1:21499,94, 1:15925,88 e 1:13723,37; respectivamente, para o leite controle, NF-2, NF-3 e NF-4 (Figura 13).

Figura 13 – Força corrigida de coagulação no leite.



4. Conclusões

Com ênfase nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que maiores pressões e temperaturas influenciam diretamente na velocidade tangencial de um processo de separação por membranas, gerando maiores fluxos de permeado ao final do processo.

A tendência de usar o processo de concentração do leite por nanofiltração na pesquisa foi justificado pelo valor muito superior no tocante ao índice de retenção protéica (96,23%), quando comparado ao da ultrafiltração (45,17%), mesmo a UF já sendo mais usada amplamente em outros trabalhos envolvendo leite, queijos, e lactosoro.

Quanto às análises físico-químicas que podem contribuir para as características reológicas, já era esperado um leve aumento no valor da densidade relativa, porém o aumento da viscosidade aparente do leite NF (concentrado lácteo) para cada rotação do Spin foi bem maior quando comparado ao do leite pasteurizado controle, em função do aumento significativo de componentes do leite que apresentam massa molar maiores que $150\text{-}300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, onde se enquadram as proteínas, além de outros nutrientes retidos.

O leite concentrado-NF fica credenciado para a produção de vários produtos lácteos, onde o fabricante necessite partir de uma matéria prima com maior quantidade de nutrientes como proteína e cálcio, e menor quantidade de outros como a lactose e sais monovalentes, para uma mesma unidade de volume.

Como a quantidade de enzima adicionada ao leite influenciou proporcionalmente a velocidade de coagulação e as propriedades reológicas (firmeza) da coalhada, para a produção do queijo do tipo coalho, classificado como um queijo de média a alta umidade, e que há necessidade do dessoramento, sugere-se que ao usar um concentrado lácteo para a sua produção, deve-se seguir os procedimentos (quantidade de enzima para a coagulação) relatados para o leite concentrado NF-2, evitando que a massa fique muito rígida, havendo melhor expulsão do soro e menor consumo de matéria prima (coagulante), além de uma diminuição significativa no tempo de coagulação da massa em relação ao método tradicional. Na técnica proposta há um ganho cronológico que pode chegar até próximo de 30 minutos, já que nos ensaios mesmo após 21 min e 30 s a massa do leite controle já estava coagulada, porém, ainda se encontrava bem menos rígida que os demais leites concentrados, tornando-se semelhante em tempo próximo dos 32 min.

Referências Bibliográficas

BHATTACHARYA, S. N. **Rheology: fundamentals and measurements**. Austrália: Royal Melbourne Institute of Technology, 1997.

BRASIL. Instrução Normativa nº 30 de 26 de junho de 2001. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de queijos**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Decreto nº 30.691 de 29/03/1952 e alterado pela última vez pelo Decreto nº 6.385, de 27 de fevereiro de 2008. **Regulamento da inspeção industrial e sanitária de produtos de origem animal** – RIISPOA. Diário Oficial da União, Brasília, p.10785, 27 fev. 2008. Seção 1.

BRASIL. Instrução Normativa 51 de 18 de setembro de 2002. **Regulamentos Técnicos de Produção, Identidade, Qualidade, Coleta e Transporte de Leite**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

BOWEN, W. R.; DONEVA, T. A.; STOTON, J. A. G. Protein deposition during cross- flow membrane filtration: AFM studies and flux loss. **Colloids Surfaces B: Biointerf.**, v.27, p.103, 2002.

CARECHE, L. U.; GIGANTE M. L. **Efeito da adição de dióxido de carbono ao leite pasteurizado sobre o poder coagulante do coalho de renina**. Unicamp, 2008. disponível em: <<http://www.prp.unicamp.br/pibic/congressos>>. Acesso em: 20 de março setembro 2012.

CAVALCANTE, J. F. M. **Sistema de apoio à decisão na produção de leite e queijo coalho com segurança alimentar**. Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de Doctor Scientiae, 2005.

CÉSAR J; DE PAOLI M. C.; ANDRADE J. C. **Chemkeys, A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2004.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration: Handbook**. Lancaster, Technomatic Publ. Co., USA, 1998.

GIRARD, B., FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.40, n.2, p.91-157, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo-Brasil). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**: Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4 ed. Brasília (DF): ANVISA; 2005.

JACOBSEN NETO, R. **Avaliação tecnológica e físico-química de queijo tipo minas frescal obtido a partir do leite concentrado por ultrafiltração** - Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

JAMES, B. J.; JING, Y.; CHEN, X. D. Membrane colmatagem during filtration of milk –a microstructural study. **Journal of Food Engineering**, v.60, p.431, 2003.

LEWIS, M. J. **Propriedades físicas dos alimentos y de los sistemas de processado**. 1ª Edição. Acribia: Zaragoza, 1993.

MAKARDIJ, A.; CHEN, X. D.; FARID, M. M. Microfiltration and ultrafiltration of milk: some aspects of colmatagem and cleaning. **Trans. IChemE**, v.77, p.107, 1999.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd Ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 564 p., 1996.

ORDÓÑEZ, J. A.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnología de alimentos** – Alimentos de origem animal. Porto Alegre: Artmed, 2005. Vol.2. 279p.

PEREDA, J. A. O.; RODRÍGUEZ, M. I. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MINGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M. D. S. **Tecnología de alimentos**: componentes dos alimentos e processos. Porto Alegre : Artmed, 2005. v. 1, 294 p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical engineer's handbook**. 6ª ed. New York: McGraw-Hill, c1984. 1v. (McGraw-Hill chemical engineering series).

PETRUS, J. C. C. **Processos de Separação nas Indústrias de Alimentos**. Material didático do Programa de Pós Graduação MINTER/DINTER em Engenharia de Alimentos – UFSC, 2011.

QUEIROGA, R. C. R. E.; GUERRA, I. C. D.; OLIVEIRA, C. E. V.; OLIVEIRA, M. E. G.; SOUZA, E. L. Elaboração e caracterização físico-química, microbiológica e sensorial de queijo “tipo minas frescal” de leite de cabra condimentado. **Revista Ciência Agrônômica**, v.40, n.3, p.363-372, 2009.

SEVERINSEN, G.S. Analytical methods for rennet characterization. **Scienza e Tecnica Lattiero-Casearia**, v. 30, n. 2, p. 109-116. 1979.

VEISSEYRE, R. **Lactologia técnica**: composicion recogida, tratamiento y transformacio de la leche. Zaragoza: Acribia, 1998. p.1-10.

Capítulo 3

Produção do queijo de coalho usando leite concentrado por nanofiltração.

1. Introdução

A produção de queijo é uma forma de transformação de componentes do leite em um produto de fácil conservação, menor volume, alto valor nutritivo, sabor agradável e boa digestibilidade, porém, neste processo não há conversão de 100 % do leite em queijo. Seu rendimento varia geralmente entre 8,5 a 20 % em função da consistência do queijo, produzindo assim, além do queijo, um derivado denominado de soro (GIROTO e PAWLOWSKY, 2001).

O queijo de coalho é um dos produtos lácteos mais populares da região Nordeste do Brasil e sua produção é de grande importância econômica, sendo significativa na geração de renda para os produtores de leite e derivados. É produzido há mais de 150 anos, principalmente nos Estados de Pernambuco, Paraíba, Ceará e Rio Grande do Norte, a partir de leite de vaca cru e/ou leite pasteurizado; em alguns casos usa-se também o leite de cabra. (CAVALCANTE, 2005; PORTO FILHO, 2011). O queijo Coalho é fabricado com massa semicozida e tradicionalmente consumido fresco ou maturado, de forma *in natura* ou assado. Algumas microrregiões, no caso de grande parte de Pernambuco e Ceará, usam massa crua, denominando de queijo coalho tipo B. A maioria dos queijos de coalho é fabricada em fazendas ou em pequenas queijarias urbanas ou rurais. Atualmente outros estados brasileiros também fabricam essa iguaria a exemplo do Estado de São Paulo. (ESCOBAR, 2001; CAVALCANTE, 2005;)

Na literatura é possível encontrar propostas de processo de fabricação de queijo de coalho industrial, que geralmente, são empregados em laticínios de médio e grande porte (MARTINS, 2000; CHR HANSEN, 2004; FERMENTECH, 2005). Segundo Munck (2004), a tecnologia proposta é apresentada nas empresas interessadas usar uma tecnologia mais atual visando aos padrões microbiológicos e físico-químicos previstos na legislação vigente e a necessidade do consumidor que é de comer um queijo de coalho industrial saboroso. Modificações na composição, dentro de cada situação, podem ocorrer de acordo com as características desejadas de cada indústria no produto final.

Os queijos apresentam comportamento tanto de sólido elástico como de fluido viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A viscoelasticidade dos queijos é resultante da sua composição, da

microestrutura, do estado físico-químico e das interações de seus componentes na matriz protéica (LOBATTO-CALEROS *et al.*, 2007; EVERETT; AUTY, 2008), bem como do pH e da força iônica, além da sua macroestrutura - presença de olhaduras, fissuras, entre outras - (LUCEY; JOHNSON; HORNET, 2003; KULMYRZAEV *et al.*, 2005). Mudanças nestes fatores podem acarretar alterações no seu comportamento reológico (FOX *et al.*, 2000).

Estudos têm sido realizados em queijos, dentre outros alimentos, utilizando os testes de relaxação com o objetivo de investigar o efeito da adição de ingredientes ou de modificações no processo de fabricação sobre as suas propriedades viscoelásticas (RODRÍGUEZ-SANDOVAL; FERNÁNDEZ-QUINTERO; CUVELIER, 2009).

A cor dos alimentos deve-se principalmente à presença de pigmentos naturais. Estes pigmentos participam de diferentes reações e, em função disto, a alteração de cor de um alimento é um indicador das alterações químicas e bioquímicas possíveis de ocorrer durante o processamento e estocagem (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004). Os principais pigmentos responsáveis pela coloração dos queijos são a riboflavina e os carotenóides (MORTENSEN *et al.*, 2004). A riboflavina caracteriza-se como um composto hidrossolúvel de coloração verde, enquanto que os carotenóides, que apresentam comportamento lipossolúvel, determinam a coloração amarelada dos queijos, sendo uma função da concentração de lipídeos no produto (NOZIÈRI *et al.*, 2006). Além disso, a cor dos queijos é influenciada também por fatores como tempo de armazenamento, temperatura e exposição à luz (KRISTENSEN *et al.*, 2001; CHATELAIN *et al.*, 2003). Para a avaliação instrumental da cor utiliza-se normalmente um colorímetro triestímulo, o qual proporciona medições correlatas à percepção do olho humano.

Considerando-se a necessidade ampliar as tecnologias de fabricação do queijo Coalho e proteger a saúde do consumidor (padrões de segurança alimentar a partir de leite pasteurizado), o objetivo deste trabalho foi propor uma metodologia para a fabricação de queijo coalho, usando um processo de separação por membranas, partindo de um leite concentração por nanofiltração, visando diminuir pela metade grandes quantidades de transporte de leites pelos produtores até a indústria de beneficiamento de queijo, além de obter um produto secundário de alta qualidade (soro lácteo).

2. Material e Métodos

2.1 Material:

Na produção dos dois tipos de queijo de coalho de massa pré-cozida, o tradicional, chamado nesse trabalho de queijo controle produzido com leite pasteurizado comercializado na cidade de Florianópolis-SC (Leite Pasteurizado Integral Homogeneizado 3,15 % de proteínas; 4,3 % de carboidrato; 3,00 % de gorduras totais; 1,60 % de gorduras saturadas; 0,27 % de cálcio e 0,09 % de sódio; 11,46 % de sólidos totais; 8,45 % de extrato seco desengordurado); e o denominado queijo de coalho-NF, elaborado com esse mesmo tipo de leite, porém, retentado (concentrado) do processo de nanofiltração com um FRV = 2. Para a formação do floculação e coagulação da massa foi utilizado o coagulante líquido HA-LA[®], enzima quimosina para fabricação de queijos (Chr. Hansen Ind. e Com. Ltda), e como aditivos, o cloreto de cálcio (CaCl_2) de grau analítico (p.a.) e o cloreto de sódio (NaCl).

2.2 Métodos:

A metodologia proposta para a produção do queijo de coalho, foi adaptada dos procedimentos citados por Cavalcante (2005) sobre os tipos de processamentos do queijo coalho artesanal e industrial, bem como, da utilizada no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos Laticínios, da Universidade Federal da Paraíba, *Campus-III*, Bananeiras.

2.2.1 Descrição das etapas no procedimento operacional proposto para fabricação do queijo coalho controle.

I) Aquecimento

Em virtude de ter sido usado como matéria prima um leite já pasteurizado, foi descartada a etapa da pasteurização. O leite foi mantido em recipiente metálico sobre um agitador magnético com placa de aquecimento, até uma temperatura entre 40 e 43°C, temperatura ideal para a coagulação, verificado em um termômetro analógico.

II) Adição de ingredientes

Para um volume inicial de 5 L de leite foi adicionado 1,25 g de cloreto de cálcio, com a finalidade de auxiliar na coagulação do leite, corrigindo a insolubilidade de sais de cálcio decorrentes da austerização

formando uma solução 0,025% na relação $m_{(g)}/V_{(mL)}$ ($\text{CaCl}_2/\text{leite}$), mantendo a agitação branda para homogeneizar a matéria prima sob a temperatura descrita. Após 2 minutos, foi introduzido o volume de 5 mL de enzima quimosina, valor estipulado pelo fabricante que é de aproximadamente 1 mL por litro de leite.

III) Coagulação

Após a adição de enzima a mistura, foi iniciado o processo de coagulação com a formação da massa pastosa, deixada em repouso por um período de tempo de aproximadamente 45 min, cobrindo o recipiente metálico com papel alumínio, com objetivo de manter a temperatura e proteger o leite

IV) Corte da coalhada

Após tempo de coagulação, observou-se o ponto de corte, quando a coalhada apresentou aspecto firme e brilhante. A coalhada foi lentamente cortada com auxílio de uma lâmina de aço em linhas verticais e em seguida horizontais, para obter massa floculada em formato de cubos de aproximadamente 2,0 a 3,0 cm de aresta. O recipiente metálico estava sobre o aquecedor/agitador magnético, aumentando lentamente a temperatura até 45°C. Após 5 minutos, foram realizados movimentos rotacionais com o auxílio de uma espátula de aço, quebrando a coalhada para obter grãos floculados bem pequenos, com cuidado para uma melhor liberação do soro, ficando a massa em repouso por 5 min.

V) Dessoragem e cozimento da massa

Foi detectada a formação do soro com uma coloração amarelo-esverdeada, sendo iniciada a primeira dessoragem com o auxílio de béqueres de plástico e uma peneira de *nylon* para separar os grãos coagulados do soro lácteo. Foi dada a sequência com agitação seguida de repouso com aquecimento a uma temperatura próxima de 55°C, havendo a liberação de mais soro, onde após 5 minutos foi procedida uma segunda dessoragem. Procedimento semelhante foi seguido para a terceira e última dessoragem com a massa aquecida a 70°C.

VI) Salga

A salga foi realizada diretamente na massa, como é de costume para o queijo coalho, utilizando o sal de cozinha comercial de boa procedência na proporção de 0,7% na relação $m_{(g)}/V_{(mL)}$ (NaCl/leite), em

relação ao volume de leite usado na coagulação, sendo distribuído uniformemente sobre a massa e depois feita uma quebra na massa para separar os grãos, homogeneizando a mesma.

VII) Enformagem

A massa formada pelos grãos foi colocada em um dessorador de *nylon*, acoplado na fôrma retangular de polietileno com furos na superfície inferior e nas laterais para a liberação do soro. Cada fôrma de polietileno suportava em média 800 g de massa.

VIII) Prensagem

A prensagem tem por finalidade da saída quase total do soro da massa, reduzindo a quantidade de água e, conseqüentemente, melhorando a conservação do queijo. Nas fôrmas eram colocadas tampas adaptadas à prensa sob 10 kg, com o objetivo de compactar a massa, permanecendo nesse sistema por um período de 4 horas.

IX) Maturação

Depois da prensagem os queijos foram retirados das formas e colocados em câmara fria a uma temperatura que variou entre 1 e 3 °C por 24 horas. No processo de maturação o queijo coalho sempre perde um pouco da umidade superficial, ficando mais amarelado por fora e mais consistente.

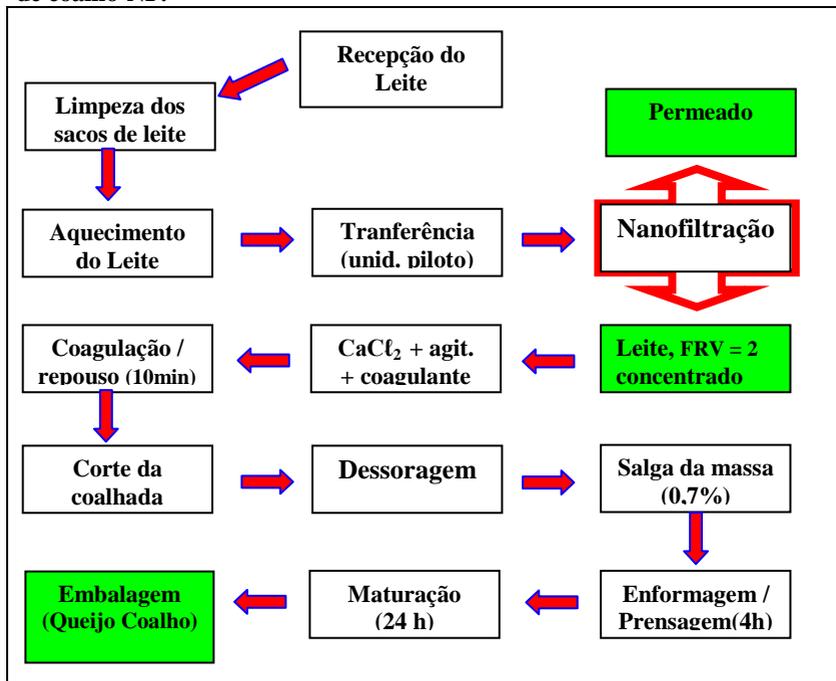
X) Embalagem

Após o processo de maturação cada queijo foi embalado à vácuo em saco plástico (polietileno), ficando pronto para as análises (físico-químicas, microbiológicas, reológicas), bem como para consumo.

2.2.2 Descrição das etapas no procedimento operacional proposto para fabricação do queijo coalho-NF.

Na produção do queijo coalho-NF foram seguidos procedimentos semelhantes ao do queijo coalho-controle, alterando apenas o uso do equipamento piloto com membrana de nanofiltração, e não houve a necessidade das 3 dessoragem, bastando apenas duas, além do tempo para o corte da coalhada, no qual foi usado de 10 min. Diagrama de blocos do procedimento operacional proposto para fabricação do queijo coalho usando o leite obtido no retentado da nanofiltração (FRV =2) é apresentado adiante:

Figura 1 - Procedimento experimental proposto para a produção do queijo de coalho-NF.



2.3 Rendimento dos queijos

O rendimento dos queijos de coalho foi calculado através da Equação 1, descrita abaixo:

$$\text{Rend}(\%) = \frac{m_{(g)}}{V_{(mL)}} \cdot 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Onde: m (g) é a massa de queijo obtida após a fabricação e V é o volume (mL) de leite inicial empregado. Esta análise foi realizada em triplicata.

2.4 Análises reológicas

As análises reológicas foram realizadas em texturômetro TA-XT2i (Stable Micro Systems Ltd., Surrey, Reino Unido) auxiliadas pelo programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems Ltd.,

Surrey, Reino Unido), equipado com célula de carga de 25 kg. As amostras de queijos, com 19 mm de diâmetro e 20 mm de altura, não lubrificadas, foram comprimidas por um probe cilíndrico de alumínio de 25 mm de diâmetro. Os cilindros de queijos foram mantidos em refrigeração ($5 \pm 1^\circ\text{C}$) até o momento do ensaio. Para cada tipo de queijo (NF e controle) foram realizadas onze medidas.

2.4.1 Compressão uniaxial

As amostras cilíndricas dos queijos foram comprimidas até 50 % de sua altura inicial a uma velocidade de 1 mm.s^{-1} . A tensão (σ) foi calculada através da Equação 2, conforme o proposto por Calzada e Peleg (1978).

$$\sigma_{(t)} = \frac{F_{(t)}}{A_{(t)}} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde: $\sigma(t)$ é a tensão no tempo t ; $F_{(t)}$ é a força no tempo t ; $A_{(t)}$ é a área da amostra no tempo t .

A deformação (ε) foi calculada de acordo com a Equação 3, também descrita por Calzada e Peleg (1978).

$$\varepsilon = \frac{\ln(H_0)}{H_0 - \Delta H} \quad \text{Equação 3.}$$

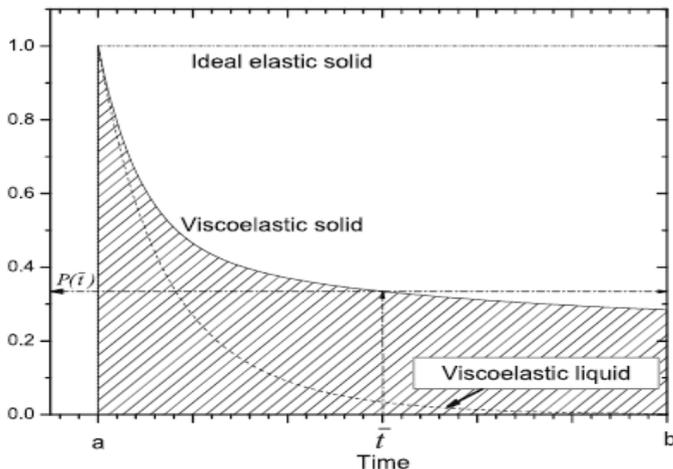
Onde H_0 é a altura inicial da amostra ; ΔH é a diferença entre a altura da amostra no tempo t e H_0 .

A tensão de ruptura (σ_r) e a deformação de ruptura (ε_r) foram calculadas a partir das curvas de tensão pela deformação, onde σ_r foi obtida no ponto máximo da curva e ε_r através da deformação correspondente, de acordo com Wium e Qvist (1997).

2.4.2 Teste de relaxação

O teste de relaxação é uma das maneiras de medir o comportamento viscoelástico dos queijos (BUDIMAN; STROSHINE; CAMPANELLA, 2000). Este teste envolve a aplicação de uma deformação à amostra analisada e a sua manutenção ao longo do tempo (ANDRÉS; ZARITZKY; CALIFANO, 2008). Em uma curva de relaxação típica de materiais viscoelásticos ocorre uma queda exponencial da força/tensão em função do tempo até um valor constante, mas diferente de zero (YADAV; ROOPA; BHATTACHARYA, 2006).

Figura2 – Curva típica de relaxação de materiais viscoelásticos. Fonte: Bellido e Hatcher (2009).



Os testes de relaxação dos queijos foram realizados medindo-se a queda da força durante 10 minutos após a deformação da amostra. A velocidade de compressão foi igual a 1 mm.s^{-1} e a deformação igual a 10 % da altura inicial da amostra.

Os resultados dos testes de relaxação foram normalizados e analisados através do modelo empírico proposto por Peleg demonstrado na Equação 4 (PELEG, 1980; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009), onde $F_{(t)}$ é a força instantânea durante o tempo de relaxação e F_0 é a força máxima inicial.

$$\frac{F_{(t)}}{F_0} = 1 - \frac{c_1 \cdot t}{c_2 + t} \quad \text{Equação 4.}$$

Os parâmetros c_1 e c_2 foram estimados por regressão não-linear usando o software STATISTICA versão 6.0 (STATSOFT INC., 2001). Neste modelo, $1-c_1$ e c_1/c_2 fornecem informações sobre as características viscoelásticas do material. O valor de $1-c_1$ pode ser visto como o “grau de solidez”, enquanto a razão de c_1/c_2 representa a taxa inicial de decaimento da força. Como o grau de solidez está associado ao comportamento global do material, foram levados em consideração todos os dados experimentais. Para se obter uma estimativa precisa da taxa inicial de decaimento, os dados foram ajustados utilizando os vinte primeiros pontos experimentais das curvas de relaxação,

adimensionalmente através da razão $F_{(t)}/F_0$ versus o tempo, como sugerido por Müller, Laurindo e Yamashita (2009).

2.5 Análises físico-químicas

Os dois tipos queijos coalho (controle e NF) foram analisados após 5 dias de fabricação quanto aos teores (g/100) de: Acidez em ácido láctico, Cloretos em NaCl, Lipídios (gordura), Nitrogênio total, Proteínas, Resíduo mineral fixo, Umidade e substâncias voláteis, Valor calórico total e pH. Foram pesquisados também, o teor de proteína e gordura no soro lácteo extraído dos dois tipos de queijo. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Análises – LABCAL da UFSC, e pelo Laboratório de Tecnologia de Alimentos da UFPB de acordo com os Métodos Analíticos Oficiais Físico-Químicos adotados pela IN n° 68 (BRASIL, 2006; IAL 2004).

Outras análises semelhantes em quatro amostras de queijos também de coalho, foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da UFPB, conforme a metodologia citada anteriormente; sendo dois queijos comercializados no Estado da Paraíba e dois em Pernambuco. Para cada Estado (dois grandes produtores desta iguaria) foi coletado um queijo oriundo de indústria devidamente registrada e com selo de inspeção e outro produzido por pequenos produtores rurais, ambos com 5 dias de fabricação, com o objetivo de comparar os resultados obtidos nos experimentos dos queijos de coalho produzidos de acordo com os procedimentos propostos por este trabalho: QC- NF e QC-controle.

2.6 Armazenamento

Foram selecionadas e armazenadas 15 amostras de ambos os queijos (controle e NF) medindo aproximadamente 10 x 5 x 5 cm, refrigeradas em temperatura de $1,5 \pm 0,2$ °C, para o estudo da vida de prateleira através da verificação das mudanças no pH, na acidez titulável e na cor dos queijos de coalho “controle e NF”. O monitoramento ocorreu nos dias 1, 7, 14, 21 e 28, após a produção e 24 h de cura.

O pH e a acidez em ácido láctico foram determinados de acordo com os métodos químicos e físicos para análise de alimentos Instituto Adolfo Lutz (2004).

A análise da cor das amostras de queijo foi determinada utilizando um colorímetro (Minolta Chroma Meter CR-400, Osaka, Japão), ajustado para operar com iluminante D65 e ângulo de

observação de 10°, previamente calibrado. A escala CIELab foi utilizada para calcular a diferença total da cor (ΔE^*) entre os valores observados no tempo final e inicial de armazenamento (Equação 5), segundo Capellas *et al.* (2001).

$$\Delta E^* = \left[(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Equação 5.}$$

Onde: ΔL^* é a diferença de luminosidade para a mesma amostra de queijo entre os dias 1 e 28 de armazenamento; assim como Δa^* é a diferença entre a intensidade da cor vermelha; e Δb^* a diferença de intensidade da cor amarela.

2.7 Análises microbiológicas

Os queijos propostos, QC-NF e QC-controle, foram analisados de acordo com a contagem de Coliformes totais (35°C), Coliformes termotolerantes (45°C), Estafilococos coagulase positiva, pesquisa de *Salmonella* sp, e pesquisa de *Listeria monocytogenes*, após 5 dias de fabricação, pelos Laboratório de Análises – LABCAL da UFSC, de acordo com os Métodos Analíticos Oficiais Microbiológicos adotados pela IN n° 62 (BRASIL, 2003) e APHA 4ª ed (2001). Essas análises nos mesmos queijos e nos 4 queijos adquiridos (Pernambuco e Paraíba), também foram realizadas pelo Laboratório de Tecnologia de Alimentos da UFPB, e pelo Laboratório de Microbiologia e Bioquímica de Alimentos da mesma Instituição de Ensino, conforme os Métodos Analíticos Oficiais Microbiológicos adotados pela IN n° 62 (BRASIL, 2003)

3. Resultados e Discussões

3.1 Rendimento dos queijos

Foram realizados em 5 testes envolvendo o rendimento dos queijos produzidos. Para o queijo de coalho controle o rendimento obtido foi $12,36 \pm 0,71$ %, enquanto que no queijo de coalho-NF foi detectado o rendimento de $21,04 \pm 0,58$ %, quando utilizado o volume de leite concentrado com fator de redução volumétrico de 2, pelo processo de nanofiltração. Essa diferença pode ser justificada em função da alta concentração de proteínas (em torno de até 96 % a mais que os contidos

no mesmo volume de um leite pasteurizado-controle), além de íons bivalentes (Ca^{++}) e compostos com massa molar superior a $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.2 Análises reológicas nos queijos

Foram realizados 11 testes de relaxação e de compressão com o recurso gráfico do Matlab (Figuras 3 e 4), em seguida calculada a média e determinada a curva de relaxação para o queijo-controle (C_{RH}) e para o queijo-NF (C_{RN}), conforme a Figura 5.

Figura 3 – Gráfico das curvas de relaxação para o QC-controle.

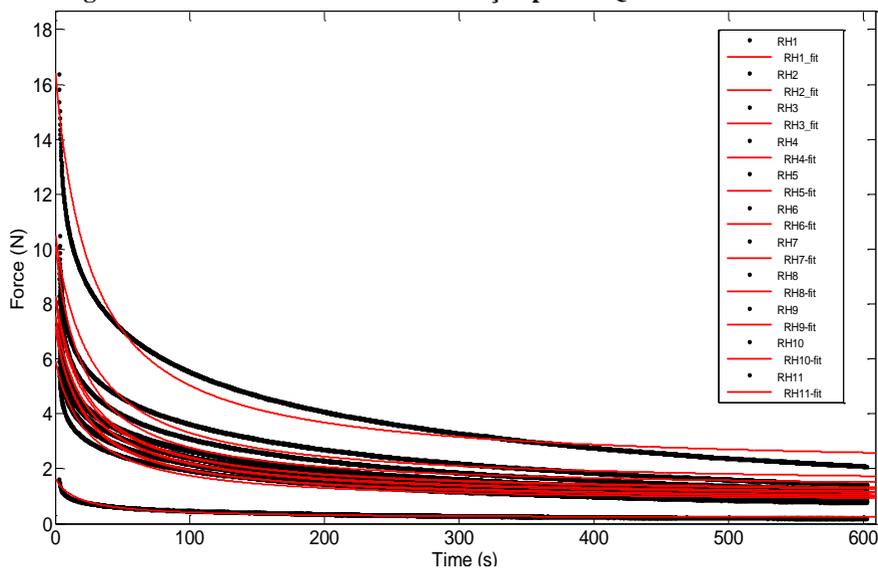


Figura 4 - Gráfico das curvas de relaxação para o QC-NF

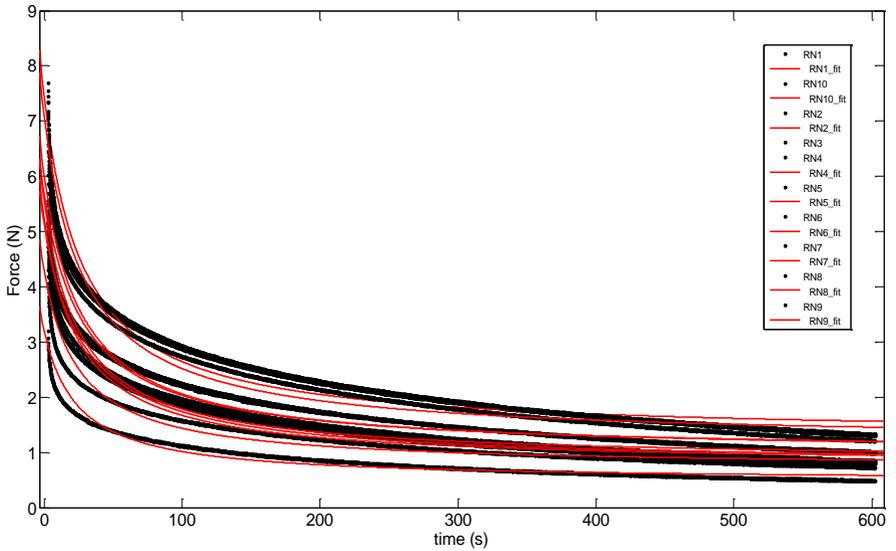


Figura 5 - Gráfico representativo (média) das curvas de relaxação para as duas amostras.

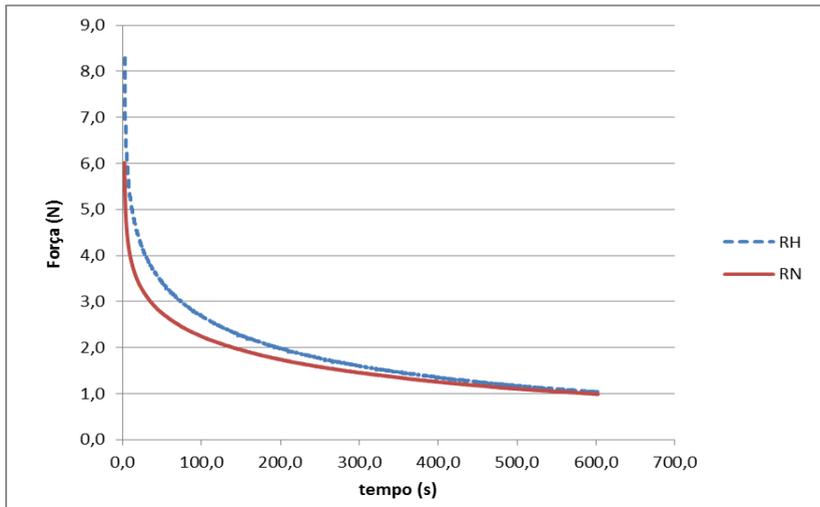


Tabela 1- Dados dos testes de Relaxação

Queijo de coalho	C2	C1	Grau de solidez (1 - C1)	Taxa inicial de decaimento da força (C1/C2)
Controle	23,6382 ± 2,6804	0,8799 ± 0,0060	0,1201	0,0372
NF	27,0010 ± 1,7941	0,8394 ± 0,0108	0,1606	0,0311

Como os testes de relaxação são utilizados para estudar o comportamento viscoelástico de queijos (TUNICK, 2000), verifica-se através dos resultados obtidos que os queijo “NF” apresenta maior grau de solidez e o queijo “controle” a maior taxa de decaimento de força; e ambos apresentam comportamento viscoelástico, como já se esperava, com maior contribuição da componente viscosa, já que os valores do grau de solidez ($1 - c_1$) ficaram mais próximos de zero. Seguindo o modelo empírico de Peleg (1980), quando $t \rightarrow \infty$, $F_{(t)}/F_0 \rightarrow 1 - c_1$, observa-se que o material relaxa totalmente se $c_1 = 1$ e $1 - c_1 = 0$, ou seja, $1 - c_1$ serve como um indicativo do grau de solidez do alimento, onde numa escala de 0 a 1, 0 é considerado um líquido e 1 um sólido elástico ideal. Estes resultados são próximos dos encontrados por FRITZEN-FREIRE (2009) no estudo das propriedades de queijo minas frescal.

A tensão de ruptura (σ_r) e a deformação de ruptura (ϵ_r) para o queijo “NF” foi respectivamente, de 37,80 kPa e 0,36; enquanto que no queijo “controle” os resultados obtidos foram de 44,53 kPa e 0,42. Este parâmetro mede a deformação que o queijo poderá sofrer antes da ruptura, sendo que altos valores numéricos indicam uma maior deformabilidade (JUAN *et al.*, 2007), portanto é possível diagnosticar que os queijos de coalho “NF” apresentaram menor resistência à ruptura.

3.3 Análises Físico-Químicas

3.3.1 Análises físico-químicas nos queijos

A coleta de amostras para avaliar a composição físico-química dos queijos produzidos (controle e NF) foi realizada no 5º dia após o

processamento, para a comparação do queijo-NF com o controle (Tabela 2). Pode-se afirmar que os valores encontrados são bem próximos, porém, apresentaram diferenças significativas ao nível de 5% ($p < 0,05$) no tocante aos cloretos em NaCl, onde houve aumento para o queijo controle. Embora se tenha usado uma mesma quantidade de cloreto de sódio, 0,7% na massa $m_{(g)}/V_{(mL)}$ (NaCl/leite), pode-se atribuir o fato que a membrana usada para a nanofiltração permeia os sais monovalentes, diminuindo sua quantidade, portanto, no concentrado utilizado para a elaboração do queijo NF.

Pode-se observar na Tabela 2, que o teor de umidade foi de 47,44% a 49,80% nos dois queijos produzidos, sendo assim, caracterizado como queijo de alta umidade ($46\% < \text{umidade} < 55\%$), segundo a legislação em vigor. O queijo de coalho é definido como semigordo (25,0 a 44,9%), os dois queijos obtiveram resultados levemente inferior quanto a gordura (lipídios), porém, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% ($p > 0,05$) e são semelhantes aos obtidos por Santos *et al.*(2008) que, ao analisarem queijos de coalho produzidos no estado de Sergipe, encontraram valor médio de 24,4% de gordura, e Andrade (2006) analisando diferente queijos de coalho no Ceará (20,99 a 29,87% de gordura). A legislação brasileira não estabelece padrões para os demais parâmetros físico-químicos avaliados nesta pesquisa, visto que ainda não existe uma padronização no processo de produção e a maioria desses queijos são produzidos artesanalmente.

Tabela 2 - Análises físico-químicas dos queijos de coalho.

Descrição	QC controle	QC NF
Acidez em ácido láctico (g/100g)	$0,06 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
Cloretos em NaCl (g/100g)	$1,60 \pm 0,10$	$1,30 \pm 0,02$
Lipídios (gordura) (g/100g)	$24,00 \pm 0,08$	$24,50 \pm 0,12$
Nitrogênio total (g/100g)	$3,07 \pm 0,02$	$3,19 \pm 0,02$
Proteínas (g/100g)	$19,59 \pm 0,13$	$20,35 \pm 0,13$
Resíduo mineral fixo (g/100g)	$3,85 \pm 0,10$	$4,05 \pm 0,12$
Umidade e subst voláteis (g/100g)	$49,80 \pm 0,14$	$47,44 \pm 0,19$
Valor calórico total (kcal/100g)	$304,60 \pm 0,23$	$317,34 \pm 0,18$
pH	$6,87 \pm 0,01$	$6,77 \pm 0,01$

Os queijos de coalho (QC) denominados de “PB-1” (queijo coalho industrializado com selo de inspeção federal) e “PB-2” (queijo coalho artesanal), foram produzidos e comercializados no Estado da Paraíba. Os queijos de coalho denominados de “PE-1” (queijo coalho industrializado com selo de inspeção federal) e “PE-2” (queijo coalho artesanal), foram produzidos e comercializados no Estado de Pernambuco, cujos resultados das análises físico-químicas estão dispostos na Tabela 3:

Tabela 3 - Análises físico-químicas de queijos de coalho pesquisados nos Estados de Pernambuco e Paraíba.

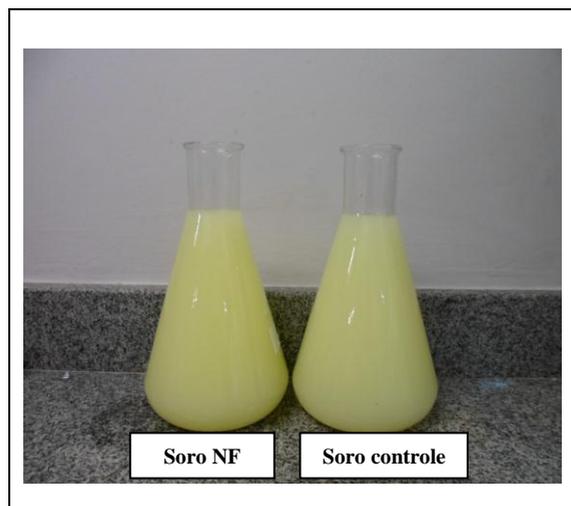
Descrição	QC PB-1	QC PB-2	QC PE-1	QC PE-2	Média
Acidez em ácido láctico (g/100g)	0,13	0,22	0,21	0,38	0,24 ± 0,10
Cloretos em NaCl (g/100g)	0,97	1,35	1,70	1,78	1,45 ± 0,37
Lipídios (gordura) (g/100g)	26,08	20,68	23,77	27,35	24,47 ± 2,93
Nitrogênio total (g/100g)	3,16	3,31	3,02	3,18	3,17 ± 0,12
Proteínas (g/100g)	20,16	21,12	19,26	20,28	20,21 ± 0,76
Resíduo mineral fixo (g/100g)	3,66	4,17	3,13	3,34	3,58 ± 0,45
Umidade e subst voláteis (g/100g)	47,05	48,16	48,33	48,40	47,99 ± 0,63
Valor calórico total (kcal/100g)	327,56	294,08	312,73	330,07	306,11 ± 16,56
pH	6,13	5,87	5,38	6,26	5,91 ± 0,39

A variabilidade encontrada nos resultados da caracterização físico-química das amostras também têm sido citada por outros autores ao pesquisar queijo de coalho produzidos não só na região Nordeste, mas em outros Estados como São Paulo (FEITOSA, 1984; NASSU *et al.*, 2001; SEBRAE, 1998, SENA *et al.*, 2001; PEREZ, 2005). Pode-se observar que a média da maioria dos parâmetros físico-químicos são próximos dos dois queijos propostos por esse trabalho, demonstrando

que o processo utilizado não apresentou mudança nas características próprias do queijo de coalho tradicional. Os valores superiores de acidez em ácido láctico nos queijos adquiridos na Paraíba e em Pernambuco corroboram com menores valores de pH, se assemelhando o que foi também estudado por Andrade (2006) no Ceará. Os resultados da média de cloreto (QC-PB e QC PE) foram medianos ao QC-NF e QC-controle e divergentes dos valores relatados por Nassu *et al.* (2001), que encontraram uma quantidade média de cloretos de 2,51% em amostras deste mesmo tipo de queijo, produzido no Rio Grande do Norte, que teoricamente deve ter adicionado grandes quantidades de cloreto de sódio a massa coagulada.

3.3.2 Análises físico-químicas no soro lácteo

Figura 6 - Soros de queijo “NF e controle”.



O soro de lácteo-NF apresentou uma coloração verde amarelada um pouco mais intensa, resultando num teor de proteínas com diferença significativa ao nível de 5% ($p < 0,05$) em relação ao soro lácteo controle; contendo um teor protéico de 40,00 % superior a este, e inclusive, 57,50% de proteínas a mais, para cada unidade de volume, que a composição média do soro de leite que o referenciado por Mello (1989), Fox (1997) e Walstra, *et al.* (1999), que relatam a média de 0,8 % de proteínas e 0,5 % de gorduras (lipídios) no soro, para um teor inicial no leite de 3,3 % de proteínas e 2,6% de gorduras; porém com

menores quantidades de lipídios para ambos os queijos produzidos, mesmo apresentando uma quantidade inicial de gordura maior, como mostra a tabela abaixo.

Tabela 4 - Lipídios (gorduras) e proteínas no leite e soros obtidos.

Descrição	Leite pasteurizado	Soro do QC Controle	Soro do QC conc. -NF
Lipídios (gordura) (g/100g)	3,30 ± 0,12	0,20 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Proteínas (g/100g)	3,15 ± 0,08	0,90 ± 0,02	1,26 ± 0,02

3.4 Análises microbiológicas

A qualidade higiênico-sanitária nos queijos pode conter uma ampla variedade e quantidade de micro-organismos que tem a capacidade de interferir na vida de prateleira e/ou causar doenças. Os valores máximos permitidos, descritos na Resolução - RDC nº 12, de 2 de janeiro de 2001 ou IN nº 62 (BRASIL, 2003) para queijos de alta umidade (46%–55%) são: $1,0 \cdot 10^4$ (UFC/g) para Coliformes a 35°C; $5,0 \cdot 10^3$ (UFC/g) para Coliformes a 45°C; $1,0 \cdot 10^3$ (UFC/g) para Estafilococos coagulase positiva e ausência para Salmonella (em 25 g). A pesquisa de Listeria monocytogenes (em 25 g) não é obrigatória pela Instrução Normativa vigente, porém, é importante quando se pretende analisar a sanidade do alimento, já que a Listeria monocytogenes é uma bactéria e suas características de patógeno vêm atraindo estudos nas últimas décadas. No período de 1983 a 1995 cerca de 1000 indivíduos da América do Norte e Europa foram acometidos por listeriose devido a ingestão de derivados de carne ou leite/derivados contaminados.

Tabela 5 - Análises microbiológicas nos queijos produzidos.

Análises	QC controle	QC NF
Coliformes a 35°C (UFC/g)	$1,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^3$
Coliformes a 45°C (UFC/g)	$1,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$
Estafilococos coag. positiva (UFC/g)	0,0	0,0
Salmonella (em 25 g)	Ausência	Ausência
Listeria monocyto-genes (em 25 g)	Ausência	Ausência

Após os resultados expressos na tabela anterior, e usando os valores máximos permitidos, descritos na IN n° 62 (BRASIL, 2003), observa-se que os queijos de coalho (QC-NF e QC-controle) propostos por este trabalho satisfazem todos os requisitos microbiológicos necessários.

Tabela 6 - Análises microbiológicas em queijos de coalho pesquisados nos Estados de Pernambuco e Paraíba.

Análises	QC PB-1	QC PB-2	QC PE-1	QC PE-2
Coliformes a 35°C (UFC/g)	$1,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^5$
Coliformes a 45°C (UFC/g)	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Estafilococos coag. positiva (UFC/g)	0,0	0,0	0,0	0,0
Salmonella (em 25g)	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência
Listeria monocyto- genes (em 25 g)	Ausência	Ausência	Ausência	Ausência

Para os queijos regionais, fabricados e comercializados em dois dos principais Estados produtores dessa especiaria, Paraíba e Pernambuco, ficou claro que necessitam melhorar a qualidade higiênico-sanitária, apresentando elevadas contagens de coliformes a 35°C e coliformes termotolerantes (45°C), inclusive nos dois queijos industrializados e com selo de inspeção federal; onde pela legislação a tolerância para amostra indicativa na umidade (46% – 55%) corresponde a: $1,0 \cdot 10^4$ UFC/g para coliformes a 35°C; $5,0 \cdot 10^3$ UFC/g para Coliformes a 45°C; $1 \cdot 10^3$ UFC/g para Estafilococos coagulase Positiva e ausência para Salmonella.

O queijo de coalho PE-2, ultrapassou o limite de coliformes a 35°C exigido pela legislação, foi produzido com leite cru sendo denominado de tipo B. Para a elaboração de um queijo de qualidade, a matéria-prima requer alguns cuidados, o leite, além de ser fonte de bactérias lácteas, se não for obtido sob condições adequadas de higiene,

pode ser veículo de micro-organismos patogênicos em queijos artesanais (GRAPPIN, BEUVIER, 1997; ANDRADE, 2009).

Duarte *et al.*, avaliaram a incidência de *Listeria sp.*, *Salmonella sp.*, e coliformes termotolerantes em amostras de queijos de coalho, comercializados no Estado de Pernambuco e constataram a presença de *Listeria sp.*, *Salmonella sp.*, e coliformes termotolerantes em 9,5% (12/127), 5,5% (7/127) e 44,1% (56/127), respectivamente, nas amostras avaliadas. Em outro estudo, Machado *et al.* (2007), avaliaram amostras de queijo de coalho, comercializados em Fortaleza-CE, e detectaram a presença de *Salmonella sp.* e Estafilococos coagulase positiva em 20,% (16/80) e 58,7% (47/80), respectivamente das amostras.

3.5 Armazenamento

3.5.1 pH e acidez em ácido láctico

Houve uma diminuição no pH para os dois queijos com a armazenagem e não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) até a medição no 7º dia, porém, são distintos a partir do 14º dia em diante. Quando analisado cada queijo separadamente, nota-se que no QC-controle o pH do 1º dia apresenta diferença ao nível de 5 % de significância em relação ao 28º dia, porém, os dias intermediários são semelhantes estatisticamente. No QC-NF o pH não apresenta diferença significativa ao nível de 5%, entre os dia 1 e 7, 14 e 21 e 21 e 28.

A acidez titulável, na comparação dos dois queijos propostos apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$), exceto no 1º dia após a fabricação. Sendo semelhantes estatisticamente entre o 7º e 14º dias para o QC-controle, diferentes ($p < 0,05$) em todos os dias para o QC-NF.

Através dos resultados constata-se o mesmo citado por Andrade (2006): a acidez, decorrente da produção de ácido láctico a partir da degradação da lactose pelas bactérias, têm influencia direta no pH e na expulsão de soro da massa durante a fabricação e na fase inicial de cura.

Tabela 7 - pH dos queijos produzidos (armazenamento)

Dia da análise	pH	
	QC controle	QC NF
1° dia	6,87 ^{aA} ± 0,01	6,77 ^{aA} ± 0,01
7° dia	6,75 ^{aAB} ± 0,02	6,51 ^{aA} ± 0,02
14° dia	6,69 ^{aAB} ± 0,04	6,03 ^{bB} ± 0,02
21° dia	6,66 ^{aAB} ± 0,05	5,87 ^{bBC} ± 0,02
28° dia	6,56 ^{aB} ± 0,03	5,71 ^{bC} ± 0,01

^{a,b} Médias seguidas de letras iguais minúsculas sobrescritas na mesma linha indicam que os dois queijos não diferem estatisticamente (5 % de significância) no mesmo período de armazenamento.

^{A,B,C} Médias seguidas de letras iguais maiúsculas sobrescritas na mesma coluna indicam que os diferentes períodos de armazenamento não diferem estatisticamente (5 % de significância) para cada queijo.

Tabela 8 - Acidez em ácido láctico dos queijos produzidos (armazenamento)

Dia da análise	Acidez em ácido láctico (g /100 g)	
	QC controle	QC NF
1° dia	0,06 ^{aA} ± 0,01	0,06 ^{aA} ± 0,01
7° dia	0,12 ^{aB} ± 0,01	0,18 ^{bB} ± 0,01
14° dia	0,13 ^{aB} ± 0,01	0,34 ^{bC} ± 0,02
21° dia	0,15 ^{aC} ± 0,01	0,39 ^{bD} ± 0,01
28° dia	0,18 ^{aD} ± 0,02	0,55 ^{bE} ± 0,02

^{a,b} Médias seguidas de letras iguais minúsculas sobrescritas na mesma linha indicam que os dois queijos não diferem estatisticamente (5 % de significância) no mesmo período de armazenamento.

^{A,B,C,D,E} Médias seguidas de letras iguais maiúsculas sobrescritas na mesma coluna indicam que os diferentes períodos de armazenamento não diferem estatisticamente (5 % de significância) para cada queijo.

3.5.2 Análise de cor

A variação ΔE^* , indica que ocorre mudança de coloração perceptível ao olho humano na superfície externa dos dois queijos, pois, resultou em $\Delta E^* = 6,90$ para o queijo controle e 5,19 para o NF, e de acordo com a metodologia aplicada, essa percepção ocorre com valores de gradiente superior a 3,00. Em relação à superfície interna, verifica-se que a variação não é perceptível, $\Delta E^* = 1,98$, ficando o queijo NF na

eminência, visto que sua variação foi 3,01, porém , ao usar o teste de Tukey ao nível de 5%, observa-se que não é significativo ($p > 0,05$), ficando, portanto, dentro do limite considerado.

Os valores de L^* demonstram que o queijo de coalho-controle é mais claro na parte interna, exceto no 1º dia de fabricação; e também mais claro durante todo o armazenamento na superfície externa. Os valores de b^* positivos que representam a intensidade de cor amarela variou entre as amostras, sendo que o QC-NF apresentou maior valor para o amarelo, o que está de acordo com a com a características específicas do queijo de coalho cuja cor é branco amarelada (BRASIL, 2001).

Tabela 9. Variação de cor na parte interna dos queijos (armazenamento)

Dia da análise	QC - NF			QC - controle		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1° dia	90,69 ± 0,30	-2,54 ± 0,07	18,03 ± 0,13	89,39 ± 1,65	-2,36 ± 0,13	17,67 ± 0,45
7° dia	90,67 ± 0,29	-3,12 ± 0,03	19,57 ± 0,29	91,40 ± 0,44	-2,78 ± 0,16	18,38 ± 0,50
14° dia	90,32 ± 0,49	-3,16 ± 0,15	19,62 ± 0,52	92,00 ± 0,25	-2,57 ± 0,15	18,14 ± 0,29
21° dia	90,25 ± 0,70	-2,93 ± 0,18	19,50 ± 0,63	91,28 ± 0,47	-2,85 ± 0,13	19,00 ± 0,47
28° dia	90,11 ± 0,99	-2,56 ± 0,61	19,92 ± 0,99	91,80 ± 0,18	-2,87 ± 0,19	19,40 ± 0,56
$\Delta E^* = 1,98$			$\Delta E^* = 3,01$			

Tabela 10. Variação de cor na parte externa dos queijos (armazenamento)

Dia da análise	QC - NF			QC - controle		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
1° dia	82,69 ± 2,41	-3,40 ± 0,52	25,48 ± 2,19	84,80 ± 0,97	-3,23 ± 0,46	20,47 ± 1,27
7° dia	89,82 ± 0,97	-3,64 ± 0,21	21,69 ± 0,80	91,01 ± 0,09	-3,12 ± 0,14	21,34 ± 0,36
14° dia	89,65 ± 0,56	-3,50 ± 0,11	21,60 ± 0,54	90,46 ± 0,27	-2,88 ± 0,11	20,66 ± 0,16
21° dia	89,48 ± 0,80	-3,43 ± 0,09	20,87 ± 0,86	89,92 ± 0,48	-2,63 ± 0,10	19,98 ± 0,14
28° dia	87,79 ± 1,03	-2,45 ± 0,43	20,92 ± 1,31	89,70 ± 0,82	-2,58 ± 0,22	22,06 ± 0,61
ΔE* = 6,90			ΔE* = 5,19			

4. Conclusões

Quando considerado o volume do concentrado lácteo utilizado para a fabricação do queijo concentrado “NF”, este apresentou um alto rendimento 21,04 %, quando comparado ao queijo controle (12,36 %). o que credencia o processo de filtração por membranas para fabricação do queijo coalho, viabilizando também, a redução no transporte do leite para cooperativas ou médios e grandes produtores, que transferem em caminhões-tanque seu leite para indústria de beneficiamento que fabricam queijos, podendo então, diminuir praticamente pela metade os custos com transporte.

As análises físico químicas demonstraram que os queijos produzidos nesse trabalho apresentam quantitativos semelhantes, com diferença significativa ($p < 0,05$), na quantidade de cloretos em NaCl, ambos com pH mais elevado e acidez em ácido láctico menor quando comparado com a média dos queijos de coalho industrializados e artesanais adquiridos nos Estados de Pernambuco e Paraíba. Todos os queijos pesquisados são considerados de alta umidade ($46\% < \text{umidade} < 55\%$). Na avaliação microbiológica ficou determinado que os dois queijos produzidos (controle e NF) apresentam qualidades higiênico-sanitárias satisfatórias, enquanto que os adquiridos em supermercados de Pernambuco e Paraíba devem melhorar seus procedimentos, no que concerne a quantidade de coliformes totais e termotolerantes, ficando o queijo PB-1 e PE-2 fora do limite máximo permitido pela legislação (coliformes totais). Pode-se justificar devido o PE-2 ser produzido com leite sem pasteurização e massa crua, sendo essa técnica permitida no estado de Pernambuco, já para o queijo PB-, industrializado e usando leite pasteurizado, deve ter ocorrido alguma contaminação após a fabricação ou mesmo de manipulação na embalagem. Os demais requisitos se enquadraram dentro dos parâmetros exigidos pela legislação vigente, embora com elevados índices.

As análise no armazenamento detectaram diminuição no pH e aumento da acidez em ácido láctico, onde o queijo-NF, obteve valores mais próximos dos queijos regionais pesquisado em Pernambuco e na Paraíba. Pela legislação o queijo de coalho deveria ser consumido em até 10 dias, porém o armazenamento foi estudado do 1° ao 28° dia, devido ao fato que os fabricantes de médio e grande porte conferem na embalagem de 25 a 30 dias para o consumo.

Após o estudo da variação (ΔE^*) para a mudança na coloração durante o armazenamento, pode-se concluir que houve uma mudança de coloração perceptível ao olho humano na superfície externa dos dois

queijos produzidos, devido à formação casca em função do tempo de produção, não ocorrendo o mesmo para a superfície interna. O queijo de coalho-controle se manteve com uma coloração mais clara e o QC-NF com uma coloração mais amarelada, porém, variando menos a sua coloração total (ΔE^*) quanto à superfície interna

No tocante ao soro lácteo concentrado (NF), apresentou teor de proteínas com diferença significativa ao nível de 5% ($p < 0,05$) em relação ao soro de leite controle; contendo, inclusive, 57,50% de proteínas a mais que a composição média do soro de leite de acordo com MELLO (1989), FOX (1997) e WALSTRA, et al. (1999), e 40,0% a mais que o soro lácteo oriundo do queijo controle, conferindo a esta solução (soro) amplas aplicações na indústria de alimentos, bem como, no desenvolvimentos de novos produtos lácteos, atrelando ao melhor uso de matéria-prima e adequação ambiental. Entretanto, O teor de gorduras em ambos os soros foi menor que o esperado, de acordo com a referência anterior, possivelmente em função de alguma operação na empresa que homogeneíza, pasteuriza e distribui esse leite utilizado (frescal).

Já era esperado e os testes de relaxação confirmaram o comportamento viscoelástico dos queijos (TUNICK, 2000), (FRITZEN-FREIRE, 2009); conferindo ao QC “NF” maior grau de solidez e ao queijo “controle” a maior taxa de decaimento de força. A tensão de ruptura (σ_r) e a deformação de ruptura (ϵ_r) para o queijo “NF” foram menores, apresentando menor resistência à ruptura, o que confere a queijo “controle” uma maior deformabilidade.

Referências Bibliográficas

- ANDRADE, A. A. **Estudo do perfil sensorial, físico-químico e aceitação de queijo de coalho produzido no Ceará.** 2006. Dissertação [dissertação de mestrado]. Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- ANDRADE A. P. C. **Identificação bioquímica, molecular e pesquisa de genes codificadores de enteroxinas de *Stafylococcus spp.* isolados de queijo de coalho.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2009.
- ANDRÉS, S. C.; ZARITZKY, N. E., CALIFANO, A. N. Stress relaxation characteristics of low-fat chicken sausages made in Argentina. **Meat Science**, v. 79, p. 589–594, 2008.
- APHA, 2001. **Compendium of Methods of the Microbiological Examination of Foods**, fourth ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 30 de 26 de junho de 2001. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Queijo de queijos.** Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2001.
- BRASIL. Instrução Normativa nº51, 18 de setembro de 2002. Aprova os regulamentos técnicos de produção, identidade e qualidade do leite tipo A, do leite tipo B, do leite tipo C, do leite cru refrigerado e o regulamento técnico da coleta de leite cru refrigerado e seu transporte a granel. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 de ago. 2005. Seção 1, p. 13.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 62 de 26 de Agosto de 2003. **Métodos Analíticos Oficiais para Análises Microbiológicas para Controle de Produtos de Origem Animal e Água.** Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2003.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 68 de 12 de dezembro 2006. **Métodos Analíticos Oficiais Físico-Químicos - Produtos Lácteos.** Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2006.

BEUVIER, E.; BERTHAUD, K.; CEGARRA, S.; DASEN, A.; POCHE, S.; BUCHIN, S.; DUBOZ, G. Ripening and Quality of Swiss-type Cheese Made from Raw, Pasteurized or Microfiltered Milk. **International Dairy Journal**, v.7, p.311-323, 1997.

BELLIDO, G. G.; HATCHER, D. W. Asian noodles: Revisiting Peleg's analysis for presenting stress relaxation data in soft solid foods. **Journal of Food Engineering**, v.92, p.29-36, 2009.

BUDIMAN, M.; STROSHINE, R. L.; CAMPANELLA, O. H. Stress relaxation and low field proton magnetic resonance studies of cheese analog. **Journal of Texture Studies**, v. 31, p.477-498, 2000.

CALZADA, J. F.; PELEG, M. Mechanical interpretation of compressive stress-strain relationships on solids foods. **Journal of Food Science**, v.41, p.1087-1092, 1978.

CAPELLAS, M.; MOR-MUR, M.; SENDRA, E.; GUAMIS, B. Effect of high-pressure processing on physico-chemical characteristics of fresh goats' milk cheese (*Mató*). **International Dairy Journal**, v.11, p.165-173, 2001.

CAVALCANTE, J. F. M. **Sistema de apoio à decisão na produção de leite e queijo coalho com segurança alimentar**. Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de Doctor Scientiae, 2005.

CAVALCANTE, J. F. M.; ANDRADE, N. J.; SILVA, R. F. N. **Valorização do queijo de artesanal brasileiro: caso do queijo de coalho**. Rev. ILCT, Juiz de Fora, v. 59, n. 339, p. 215-18, jul./ago. 2004.

CHATELAIN, Y.; ALOUI, J.; GUGGISBERG, D.; BOSSET, J. O. La couleur du lait et des produits laitiers et sa mesure – un article de systhèse. **Millelungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene**, v.94, p.461-488, 2003.

CHR. Hansen. Leites fermentados: parte I. Informativo Ha-La Biotec - Divisão Laticínios, Valinhos, n. 22, p. 1-2, jul. 1994.

DUANGMAL, K.; SAICHEUA, B.; SUEEPRASAN, S. Colour evaluation of freeze-fried roselle extract as a natural food colorant in a model system of a drink. **LWT- Food Science and Technology**, v.41, p. 1437 - 1445, 2008.

ESCOBAR, C. A. M. et al. **Avaliação dos pontos críticos na produção de queijo de coalho em Pernambuco**. Rev. ILCT, Juiz de Fora, v. 56, n. 321, p. 248-256, jul./ago. 2001.

EVERETT, D. W.; AUTY, M. A. E. Cheese structure and current methods of analysis. **International Dairy Journal**, v.18, p.759-773, 2008.

FEITOSA, T. **Estudos tecnológicos, físico-químicos, microbiológicos e sensoriais do queijo de coalho do Estado do Ceará**. 1984. 96f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

FRITZEN-FREIRE, B. C. **Efeito da adição de *Bifidobacterium* bb-12 e/ou do emprego da Acidificação direta sobre as propriedades de queijo minas Frescal**. Dissertação [dissertação de mestrado]. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

FOX, P. F. **Advanced dairy chemistry**. Ed. Chapman & Hall. Vol. 3, 519p. 1997.

FOX, P. F.; GUINEE, T. P.; COGAN, T. M.; McSWEENEY, P. L. H. **Fundamentals of cheese science**. Gaithersburg: Aspen, 2000. 587p.
GIMENO, O.; ANSORENA, D.; ASTIASARÁN, I.; BELLO, J. Characterization of Chorizo de Pamplona: Instrumental Measurements of Colour and Texture. **Food Chemistry**, v. 69, p.195- 200, 2000.

GIROTO, J.M.; PAWLOWSKY, U. **O soro de leite e as alternativas para o seu beneficiamento**. Brasil Alimentos, n.10, p. 43-46, 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo-Brasil). **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**: Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4 ed. Brasília (DF): ANVISA; 2005.

JUAN, B.; TRUJILLO, V.; GUAMIS, M.; BUFFA, M.; FERRAGUT, V. Rheological, textural and sensory characteristics of high-pressure treated semi-hard ewes' milk.

KRISTENSEN, D.; HANSEN, E.; ARNDAL, A.; TRINNDERUP, R. A.; SKIBSTED, L. H. Influence of light and temperature on the colour and oxidative stability of processed cheese. **International Dairy Journal**, v.11, p.837-843, 2001.

KULMYRZAEV, A.; DUFOUR, É.; NOE, Y.; HANAFLI, M.; KAROUI, R.; QANNARI, E. M.; MAZEROLLES, G. Investigation at the molecular level on soft cheese quality and ripening by infrared and fluorescence spectroscopies and chemometrics – relationships with rheology properties. **International Dairy Journal**, v.15, p.669-678, 2005.

LANCASTER, J. E.; LISTER, C. E.; READY, P. F.; TRIGGS, C. M. Influence of pigment composition on skin color in a wide range of fruit and vegetables. **Journal of American Society of Horticultural Science**, v.122, p.594-598, 1997.

LEÓN, K.; MERY, D.; PEDRESCHI, F.; LEÓN, J. Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. **Food Research International**, v.39, p.1084–1091, 2006.

LOBATO-CALLEROS C.; REYES-HERNÁNDEZ J.; BERISTAIN C. I.; HORNELAS-URIBE Y.; SÁNCHEZ-GARCÍA J. E.; VERNON-CARTER E.V. Microstructure and texture of white fresh cheese made with canola oil and whey protein concentrate in partial or total replacement of milk fat. **Food Research International**, v.40, p.529–537, 2007.

LUCEY, J. A.; JOHNSON, M. E.; HORNET, D. S. Invited Review: Perspectives on the basis of the rheology and texture properties of cheese. **Journal Dairy Science**, v.86, p.2725-2743, 2003.

MACHADO, TF. **Incidencia de patogenos e caracterizacao fisicoquimica do queijo de coalho artesanal e industrial**. In: Symposium on Food Safety – IAFP America Latina 2008. Anais: 30-31. São Paulo: ABRAPA; 2008.

MARTINS, E. **Manual Técnico na arte e princípios da fabricação de queijos**. Coalhopar, Alto Piquiri. 2000.cheese. **International Dairy Journal**, v.17, p.248-254, 2007.

MELLO, E. M. **Obtenção e caracterização de concentrado protéico de soro, por ultrafiltração**. Campinas: UNICAMP, 1989. P. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, 1989.

MORTENSEN, G.; BERTELSEN, G.; MORTENSEN, B. K.; STAPELFELDT, H. Light-induced changes in packaged cheeses -a review. **International Dairy Journal**, v.14, p.85–102, 2004.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers** (2009).

MUNCK, A.V. **Queijo de coalho – Princípios básicos da fabricação**. Rev. ILCT - Anais do XXI Cong. Nac. de Laticínios, Juiz de Fora, v. 59, n. 339, p.13-15, jul./ago. 2004.

NASSU R.T.; ANDRADE A. A.; SILVA G. J. F.; FERNANDES R. L. A. Caracterização físico-química de queijos regionais produzidos no estado do Rio Grande do Norte. **Rev Inst Latic Cândido Tostes**. 2006;61(351): 303-5.

NOZIÈRE, P.; GRAULET, B.; LUCAS, A.; MARTIN, B.; GROLIER, P.; DOREAU, M. Carotenoids for ruminants: From forages to dairy products. **Animal Fees Science and Technology**, v.131, p.418-450, 2006.

PELEG, M. Linearization of relaxation and creep curves of solid biological materials. **Journal of Rheology**, v.24, p.451–463, 1980.

PEREZ, R. M. Perfil sensorial, físico-químico e funcional de queijo coalho comercializado no Município de Campinas, SP. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005.

PORTO FILHO, J. M. Características físico-químicas e sensoriais do queijo coalho misto de leite caprino e bovino – Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Agroalimentar da Universidade Federal da Paraíba. Bananeiras, 2011

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 1.ed. São Paulo:Edgard Blücher LTDA, 2004.

RODRÍGUEZ-SANDOVAL, E.; FERNÁNDEZ-QUINTERO, A.; CUVELIER, G. Stress relaxation of reconstituted cassava dough. **LWT-Food Science and Technology**, v.42, p.202-206, 2009.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Queijos Nacionais - Estudos de Mercado**, 2008.

SENA, M.J.; CERQUEIRA, M.M.O.P.; MORAIS, C.F.A.; CORRÊA, E.S.; SOUZA, M.R. Características físico-químicas de queijo de coalho comercializado em Recife-PE. *Revista Higiene Alimentar*, v.14, n.74, p.41-44, 2000.

SEVERO, L.M.B. **Desenvolvimento de uma bebida láctea à base de soro de leite fermentado**. Londrina. PR, 1995. 74p. Dissertação de Mestrado, Ciências de Alimentos. Universidade Estadual de Londrina.

TUNICK, M. H. Rheology of dairy foods that gel, stretch, and fracture. **Journal of Dairy Science**, v.83, p.1892-1898, 2000.

WALSTRA, P., GEURTS, T. J., NOOMEN, A., JELLEMA, A., Van BOEKEL, M. A. J. S. **Principles of milk properties and processes**. 726p, Marcel Dekker Inc. 1999.

WIUM, H.; QVIST, K. B. Rheological properties of UF-Feta cheese determined by uniaxial compression and dynamic testing. *Journal of Texture Studies*, v.28, p.435-454, 1997.

YADAV, N.; ROOPA, B. S.; BHATTACHARYA, S. Viscoelasticity of a simulated polymer and comparison with chickpea flour doughs. **Journal of Food Process Engineering**, v.29, p.234-252, 2006.

CONCLUSÕES FINAIS DO TRABALHO

- ◆ A concentração do leite por nanofiltração, torna-se uma promissora alternativa de alimento a ser explorado pela indústria no desenvolvimento de novos produtos, em virtude do alto valor de proteína retida, além de sais bivalentes como o cálcio e menores teores de lactose no volume final. As principais desvantagens destes processos são relacionadas à redução do fluxo de permeado que as membranas podem sofrer no decorrer do tempo de operação.
- ◆ O processo de fabricação do queijo de coalho através do procedimento operacional proposto, usando o leite obtido no retentado da nanofiltração, pode contribuir gradualmente para indústria de laticínios, havendo uma menor demanda de transporte no volume final da matéria prima.
- ◆ Outra viabilidade para uma indústria se dá pela eficiência da coagulação reduzindo demasiadamente o tempo de espera para o corte da coalhada na fabricação de queijos.
- ◆ Após a produção do queijo metodologia proposta para o QC-NF, se obtém um produto secundário de qualidade bem superior (soro lácteo) em nutrientes retidos, ampliando as tendências de comercialização, além de evitar o desperdício e se adequar as políticas de uso de tecnologias limpas. A adição de soro de leite pode ser usada em formulações infantis (bebidas lácteas), ou mesmo dietas especiais que necessitem de uma quantidade maior de proteínas.