

ANGÉLICA RIBEIRO DA COSTA

**PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS, REOLÓGICAS E  
INTERFACIAS DE LEITE E SORO BOVINOS CONCENTRADOS  
EM EVAPORADOR A VÁCUO**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C837p  
2014

Costa, Angélica Ribeiro da, 1984-

Propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais de leite e soro bovinos concentrados em evaporador a vácuo / Angélica Ribeiro da Costa. – Viçosa, MG, 2014.

xii, 61f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.48-51.

1. Leite. 2. Soro de leite. 3. Reologia. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. II. Título.

CDD 22 ed. 637.1

ANGÉLICA RIBEIRO DA COSTA

**PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS, REOLÓGICAS E  
INTERFACIAS DE LEITE E SORO BOVINOS CONCENTRADOS  
EM EVAPORADOR A VÁCUO**

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

APROVADA: 13 de outubro de 2014.

---

Javier Telis Romero

---

Edwin Elard Garcia-Rojas

---

Rita de Cássia Superbi de Souza

---

Eduardo Basílio de Oliveira  
(Coorientador)

---

Jane Sélia dos Reis Coimbra  
(Orientadora)

*Dedico carinhosamente a minha família.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por me mostrar sua infinita bondade nos momentos em que achei que não fosse conseguir, pois nem sempre compreendi Teus critérios de tempo ou Teus caminhos, mas sei que nada me acontece que não seja do Teu conhecimento.

Aos meus pais que nunca mediram esforços para que eu estudasse. O amor, compreensão e dedicação de vocês foram a base para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos Juninho, Vinícius e Ana Júlia, meus eternos companheiros da vida. Nossos momentos juntos e as ótimas lembranças contribuíram para que eu sentisse leveza quando os obstáculos apareciam.

À professora Jane Sélia dos Reis Coimbra por todas as oportunidades de aprendizado que me proporcionou sendo minha orientadora. A cada encontro, ficava cada vez mais claro sua paixão pela pesquisa. Sua generosidade com o conhecimento também é uma de suas características marcantes, assim como sua gentileza e seu dom da escrita. Por meio dela, conheci alguns de seus colegas de profissão, e aprendi o quão importante são os parceiros de trabalho e, também, a forma como nos relacionamos com eles. Obrigada pela dedicação, paciência, pela amizade e por acreditar que seria possível a conclusão do trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) por ser umas das melhores universidades do país e ao Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFV pelo programa de pós-graduação que me deu a oportunidade de realizar meus estudos e contribuir com minha formação acadêmica.

Ao professor Ítalo Tuler Perrone pela disponibilidade e disposição em me ajudar nos experimentos. Fomos antes de tudo, colegas em disciplina na pós-graduação, sua dedicação era notável. Durante o tempo que trabalhamos juntos, aprendi que o comprometimento é uma ferramenta indispensável ao sucesso em qualquer área. Suas conversas eram sempre motivadoras, e perceptível sua vontade em contribuir para o meu trabalho, principalmente, com seus conhecimentos na área de lácteos concentrados. Uma pessoa inspiradora e amiga.

Ao professor Edwin Elard Garcia-Rojas, da Universidade Federal Fluminense (UFF), por ter permitido que eu fizesse parte dos meus experimentos na UFF com generosidade e dedicação. Sua coragem foi inspiradora, e a confiança que depositou em mim me ajudou a superar alguns desafios ao longo dessa jornada.

Ao professor Javier Telis Romero, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), por permitir que outra parte de meus experimentos fosse realizada na UNESP. Sua disponibilidade contribuiu para a realização desse trabalho, principalmente no que diz respeito a reologia, aquela ciência que nos encanta. Suas conversas me fizeram perceber a simplicidade de como as coisas podem ser resolvidas, mesmo elas exigindo bastante trabalho.

Ao professor Eduardo Basílio de Oliveira por sua disponibilidade, por compartilhar seu conhecimento cintilante, pelas conversas alegres e pelos conselhos doados.

A professora Rita de Cássia Superbi Vidal por todo incentivo, amizade e companheirismo.

A professora Vânia Regina Nocoletti Telis, da UNESP, por permitir que parte de meus experimentos fosse realizada no laboratório sob sua coordenação. Sua dedicação e paciência foram importantes no desenvolvimento do trabalho, despertou-me sua perícia em ficar atenta aos detalhes do funcionamento e operação dos equipamentos.

Ao professor Marcos Rogério Tótola por ter possibilitado o desenvolvimento deste trabalho, no laboratório sob sua coordenação em uma parte importante que foi a tensão superficial.

A Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de doutorado.

Ao Instituto de Laticínios Cândido Tostes (ILCT) onde a parte prática do meu trabalho se iniciava. Obrigada a professora Regina Célia Mancini por ter aberto as portas dessa escola e pela cordialidade de sempre. Ao Sebastião, um funcionário exemplar e dedicado do Instituto, pois, seu apoio foi essencial no início do trabalho. Compartilhou comigo seu tempo e seu conhecimento prático sobre laticínio, além de toda mão-de-obra, tudo com muita simplicidade e disposição.

A equipe do Laboratório de Operações e Processos (LOP): Adenilson, Luana, Renata, Bernardo, Sabrina, Hanser, Maurício, Toninho, Igor, Evaldo, Regina, Sarah, Camila, Karen, Narryelen, Ana Maria, Paula, Jovanny, Johnson e César, foi muito bom trabalhar com vocês amigos. Nunca me esquecerei das experiências vividas, nem tudo sempre deu certo, mas tenho que agradecer a paciência, o companheirismo e o sorriso de cada um, e tenho certeza que com vocês fui mais feliz.

Aos amigos que fiz na pós-graduação: Jussara, Brenda, Luciana, Humberto, Christiane, Germanna, dentre outros, pois com vocês dividi muitos momentos marcantes

e sem vocês todo esse tempo não teria sido melhor. Desejo bons reencontros a nós parceiros da vida.

Aos pais da Jussara, Aparecida e Seu Filhote, que foram meus pais em um momento de superação. Vocês foram luz em minha vida.

A todos os colegas das disciplinas, pois estivemos juntos no aprendizado das matérias, e guardo na memória o compartilhamento do conhecimento adquirido com muita alegria e saudade.

Às amigas e companheiras de casa: Julianne, Dani, Paty, Carlinha, Marcinha, Nívia e Lina.

Aos amigos que fiz por onde passei, Clitor, Thaís Mortimer, Harvey, Diana...

Ao Leonardo Frossard pelo tempo dedicado, confiança e carinho, e a toda sua família.

A todos que fizeram parte dessa importante fase da minha vida e contribuíram de alguma forma, mas não coube aqui nessas palavras, deixo meu muito obrigada.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>x</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
2.1 Leite .....	4
2.2 Soro de leite.....	5
2.3 Produtos lácteos concentrados .....	7
2.4 Propriedades termofísicas .....	8
2.5 Propriedades óticas.....	10
2.6 Propriedades interfaciais .....	11
2.7 Reologia de lácteos concentrados .....	12
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
3.1 Preparo das amostras de leite e soro de leite concentrados.....	17
3.2 Caracterização físico-química .....	18
3.2.1. Determinação do pH .....	18
3.2.2. Determinação da acidez total .....	18
3.2.3. Determinação do teor de sólidos totais .....	18
3.2.4. Determinação do conteúdo de proteína.....	19
3.2.5. Determinação do conteúdo de lipídeos .....	19
3.2.6. Determinação do conteúdo de cinzas.....	20
3.2.7. Determinação do conteúdo de lactose.....	20
3.3 Determinação das propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais .....	21
3.3.1 Massa específica e índice de refração .....	21
3.3.2 Condutividade térmica .....	21
3.3.3 Calor específico.....	23
3.3.4 Tensão superficial .....	24
3.3.5 Caracterização reológica .....	25
3.3.6 Análise estatística dos dados .....	26
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>27</b>
4 Caracterização físico-química .....	27
4.2 Propriedades termofísicas e óticas .....	29
4.2.1 Massa específica e índice de refração .....	29
4.2.2. Condutividade térmica .....	35
4.2.3. Calor específico.....	36

4.2.4.	Tensão superficial .....	39
4.2.5.	Comportamento reológico.....	42
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO 1</b>	<b>.....</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO 2</b>	<b>.....</b>	<b>53</b>
<b>ANEXO 3</b>	<b>.....</b>	<b>54</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Importação brasileira de soro de leite, entre janeiro de 2000 e julho de 2014. Fonte. (BRASIL, 2014).....	6
Figura 2. Modelo esquemático para o arranjo do sistema Unitherm 2022. ....	22
Figura 3. DSC 8000, Perkin Elmer .....	24
Figura 4. Sensor da Starch Pasting Cell .....	25
Figura 5. Variação do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do leite (▲) e soro (●).....	27
Figura 6. Variação do pH em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do leite. Leite in natura com pH = 6,62 (amarelo) e pH = 6,57 (azul).....	28
Figura 7. Variação do pH em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do soro de leite. Soro in natura com pH = 6,15 (amarelo) e pH = 5,15 (azul). ....	29
Figura 8. Massa específica de leite integral (▲) e soro integral (●) em diferentes temperaturas .....	31
Figura 9. Índice de refração de leite integral (▲) e soro integral (●) em diferentes temperaturas. ....	31
Figura 10. Massa específica de leite integral concentrado em função da temperatura e teor de sólidos totais. ....	34
Figura 11. Massa específica de soro concentrado em função da temperatura e teor de sólidos totais.....	34
Figura 12. Índice de refração de leite integral concentrado em função da temperatura e do teor de sólidos totais.....	34
Figura 13. Índice de refração de soro concentrado em função da temperatura e do teor de sólidos totais.....	35
Figura 14. Condutividade térmica aparente de soro de leite integral concentrado nas temperaturas de (25 e 50) °C.....	36
Figura 15. Calor específico de leite integral concentrado em função do teor de sólidos totais e da temperatura. ....	38
Figura 16. Calor específico de soro integral concentrado em função do teor de sólidos totais e da temperatura. ....	38
Figura 17. Tensão superficial das amostras de leite concentrado em função do teor de sólido totais. ....	39

Figura 18. Tensão superficial de soro de leite concentrado em função do teor de sólidos totais. ....	40
Figura 19. Reograma de soro concentrado centrifugado com diferentes teores de sólidos totais, sem os cristais de lactose, a 25°C. ....	43
Figura 20. Reograma obtido para amostras de soro concentrado sem cristais de lactose, a 25°C. ....	44
Figura 21. Fluxograma de obtenção do soro com a produção de queijo coalho .....	52
Figura 22. Curvas de escoamento do soro de leite concentrado utilizando a geometria de cilindros concêntricos. ....	53
Figura 23. Curvas de escoamento do soro de leite concentrado utilizando a geometria especial da célula de amido. ....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do soro de leite para diferentes tipos de processamento. ....	5
Tabela 2. Composição centesimal do soro de leite in natura e concentrado.....	27
Tabela 3. Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) dos modelos de regressão de segundo grau ajustados aos dados experimentais de massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração (n) para o leite (LI) e soro (SI) .....	30
Tabela 4. Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) dos modelos de regressão de segundo grau ajustados aos dados experimentais de massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração (n) para o leite concentrado (LC) e soro concentrado (SC). ....	33
Tabela 5. Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) dos modelos de regressão de segundo grau ajustados aos dados experimentais de calor específico ( $c_p$ ) para o leite concentrado (LC) e soro concentrado (SC). ....	37
Tabela 6. Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) do modelo de regressão linear ajustado aos dados experimentais de tensão superficial ( $\sigma$ ) para o soro concentrado (SC). ....	40
Tabela 7. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos ao comportamento reológico de soro de leite concentrado e centrifugado sem cristais de lactose. ....	43
Tabela 8. Indicadores $R^2$ , $\chi^2$ , RQMR e MAPE que descrevem a qualidade dos modelos ajustados aos dados experimentais de soro concentrado sem cristais de lactose. ....	45
Tabela 9. Valores experimentais para massa específica ( $\rho$ ), índice de refração (n) e condutividade térmica (k) de materiais lácteos em diferentes temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) e teor de sólidos totais (TST). ....	54
Tabela 10. Valores experimentais para calor específico ( $c_p$ ) de leite concentrado em evaporador à vácuo em diferentes temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) e teor de sólidos totais (TST). ....	57
Tabela 11. Valores experimentais para calor específico ( $c_p$ ) de soro concentrado em evaporador à vácuo em diferentes temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) e teor de sólidos totais (TST). ....	59
Tabela 12. Valores experimentais para tensão superficial ( $\sigma$ ) de materiais lácteos com diferentes teores de sólidos totais (TST), a $25^{\circ}\text{C}$ . ....	61

## RESUMO

COSTA, Angélica Ribeiro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, outubro de 2014. **Propriedades termofísicas, reológicas e interfacias de leite e soro bovinos concentrados em evaporador a vácuo.** Orientadora: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Coorientadores: Ítalo Tuler Perrone, Eduardo Basílio de Oliveira e Marcos Rogério Tótola.

O beneficiamento do soro de leite no Brasil está em franca expansão, e a obtenção de vantagens nesse ramo promissor passa pelo conhecimento das propriedades da matéria-prima e de seus produtos. O objetivo deste trabalho foi obter correlações de propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais de leite integral e concentrado e do seu respectivo soro integral e concentrado em função do teor de sólidos totais e em diferentes temperaturas, para a elaboração e disponibilização de um banco de dados. O leite e soro empregados neste estudo foram concentrados em evaporador a vácuo a placas de simples efeito. Foi determinada a composição centesimal do leite e soro integral e de seus concentrados, bem como as seguintes propriedades termofísicas: a massa específica com um densímetro de bancada, a condutividade térmica com um condutivímetro comercial e calor específico por meio da calorimetria diferencial de varredura. Foi avaliada a influência da presença de cristais de lactose nas medidas reológicas, e determinado o comportamento ao escoamento do soro concentrado. O índice de refração também foi medido. A tensão superficial do leite e soro e seus concentrados foi determinada pelo método da placa de Wilhelmy. Foram obtidas correlações matemáticas com bons ajustes para prever a massa específica, o índice de refração e o calor específico das matrizes analisadas, no entanto, os não foi possível obter modelos matemáticos com os dados de condutividade térmica. O soro concentrado apresentou o fenômeno de espessamento por tempo de permanência, sendo modelado matematicamente pela equação de Ostwald-de-Waele. As correlações obtidas neste trabalho são úteis ao monitoramento de concentração de leite e soro de leite em plantas de concentração, bem como para o projeto de equipamentos e simulação de processos para a indústria nacional.

## ABSTRACT

COSTA, Angélica Ribeiro, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, October, 2014. **Whey and milk vacuum evaporation: thermophysical, rheological, and, interfacial properties** Advisor: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Co-advisors. Ítalo Tuler Perrone, Eduardo Basílio de Oliveira and Marcos Rogério Tótola.

In Brazil, the production of whey from milk is in large growth, and gain advantages in this promising branch passes through the knowledge of the raw material properties and its products. The aim of this study was to obtain correlations of thermophysical, rheological and interfacial properties of whole and concentrated milk and their respective whole and concentrated whey depending on the total solids content and at different temperatures, for the creation and disponibilization of a database. The milk and whey used in this study were concentrated in a single-effect vacuum evaporator. The chemical composition of milk and whole whey and their concentrates were determined as well as the following thermophysical properties: specific weight with a bench densimeter, thermal conductivity with a commercial conductivity meter and specific heat by differential scanning calorimetry. It was evaluated the influence of lactose crystals in the rheological measurements and it was determined the flow behavior of the concentrated whey. The refractive index was also measured. The surface tension of milk and whey and its concentrates were determined by the Wilhelmy plate method. Mathematical models were obtained with good fits to predict the density, refractive index and specific heat of the samples, however, it was not possible to obtain mathematical models with the thermal conductivity data. The concentrated whey showed the thickening phenomenon by residence time. The model of Ostwald-de-Waele can be used to describe the rheological behavior of the concentrated whey. The correlations obtained in this work are useful for monitoring the concentration of milk and whey in the industry, as well as for the design of equipment and process simulation for the national industry.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

A indústria de lácteos é um dos mais importantes setores da economia de países industrializados e em desenvolvimento como o Brasil. A produção nacional de leite ocupa o quarto lugar no mundo, segundo dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2013). Para o processamento do leite, assim como para o soro, um valioso coproduto da indústria laticinista, a concentração por evaporação a vácuo é uma das operações unitárias utilizadas e utilizada devido as vantagens que apresenta, como eficiência, baixo custo energético para retirada de um quilograma de água quando comparado ao processo em *spray dryer* e baixa geração de resíduos.

Na indústria, a evaporação do leite tem como objetivos a obtenção de produtos prontos para o consumo, como o leite condensado e o leite evaporado, e a concentração para posterior secagem e obtenção do pó, assim como é para o soro de leite em pó.

Outras operações unitárias também consideradas como principais na produção de soro de leite em pó são a separação por membranas, cristalização e a secagem em *spray dryer* (PERRONE, 2010; PEREIRA; CARVALHO, 2011). A utilização dessas técnicas de beneficiamento, tem chamado a atenção para esse coproduto da fabricação de queijos. Antes considerado um resíduo, hoje é matéria-prima para produtos, como o concentrado e isolado proteicos, proteínas hidrolisadas, lactose, soro de leite em pó, bebidas lácteas e produtos derivados de fermentação como hidrogênio, ácido lático e etanol (ONWULATA; HUTH, 2008), diminuindo o descarte inapropriado e o alto custo de tratamento.

A produção brasileira de queijos inspecionada pelo Serviço de Inspeção Federal do Ministério de Agricultura (SIF) é de aproximadamente 500 mil toneladas segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Queijo (ABIQ) e dá origem a um volume estimado de 4,5 bilhões de litros de soro de leite. Este volume corresponde a cerca de 281 toneladas equivalentes do soro de leite em pó, sem retirada ou concentração de nenhum de seus nutrientes ou componentes (FARIAS, 2011). É evidente que todo o soro produzido no Brasil não é destinado a produção do composto lácteo em pó, haja vista a importação desse produto entre janeiro a julho de 2014, sendo de 14,97 mil toneladas, enquanto que as exportações foram de 45,96 toneladas (BRASIL, 2014). Além disso, tradicionalmente parte do soro produzido é destinado a produção de bebidas lácteas, ricota e misturas lácteas ou leites modificados (FARIAS, 2011).

O leite e o soro, quando submetidos a diversos processos na indústria, sofrem mudanças que são controladas por suas propriedades termofísicas (densidade, calor específico, condutividade e difusividade térmica), reológicas e interfaciais (tensão superficial). O conhecimento dessas propriedades, bem como o seu comportamento frente as mudanças na composição e temperatura são imprescindíveis na elaboração de projetos de engenharia e no controle do processo de fabricação.

Em âmbito nacional, a obtenção dos dados dessas propriedades do leite e soro concentrados, pode contribuir para que a indústria tenha condições de desenvolver equipamentos adequados às características do produto interno de laticínios, de forma que seja mais competitiva nos mercados nacional e internacional.

No Brasil, a produção de leite está presente em todos os estados da federação brasileira, e o estado de Minas Gerais aparece com destaque, apresentando em torno de 30% da produção nacional e com a maior produção de queijo do país, e por consequência, maior volume de soro de leite também. A qualidade, valorização e caracterização da matéria-prima e do soro são importantes para que seja criada uma identidade desses produtos. Os equipamentos na indústria de alimentos são escolhidos, muitas vezes, por características de outros produtos não alimentícios, e a obtenção de dados termofísicos, reológicos e interfaciais possibilitaria maior controle de suas propriedades quando utilizados equipamentos projetados e construídos para tais finalidades.

Há na literatura dados de propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais de produtos lácteos, além de modelos matemáticos que os descrevem, no entanto, a faixa de temperatura e a composição ainda são limitados. Além disso, é possível encontrar informações no NELFOOD, um site interativo que permite aos usuários visualizar, adicionar e modificar dados bibliográficos e experimentais sobre as propriedades físicas dos alimentos, mas por ser um banco de dados privado, é cobrado um valor para se ter acesso aos dados.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de correlações matemáticas que visam à predição das propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais de leite e soro de leite integral concentrados para a construção de um banco de dados.

Objetivos específicos:

- Obter as características físico-químicas (pH, acidez, teor de sólidos, lipídios, proteínas, carboidratos e cinzas) do leite *in natura* e do soro de leite integrais e

concentrados com diferentes teores de sólidos totais por evaporação a vácuo (-600 mm Hg);

- Determinar propriedades termofísicas do leite *in natura* e do soro de leite integrais e concentrados com diferentes teores de sólidos totais – massa específica ( $\rho$ ), calor específico ( $c_p$ ), condutividade térmica ( $k$ ) e difusividade térmica ( $\alpha$ ) –nas temperaturas de (5 a 85) °C;
- Determinar o comportamento reológico do leite *in natura* e do soro de leite integrais e concentrados com diferentes teores de sólidos totais;
- Determinar a tensão interfacial do leite *in natura* e do soro de leite integrais e concentrados com diferentes teores de sólidos totais;
- Estabelecer as correlações entre as propriedades termofísicas e a composição centesimal do leite e do soro de leite concentrados;

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Leite

O Brasil é um dos maiores produtores de leite do mundo segundo dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO, 2013), e a produção está presente em todos os estados da federação, estando Minas Gerais em destaque com aproximadamente 30% da produção nacional.

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 (Brasil, 2011). De acordo com os aspectos físico-químicos o leite é uma secreção de pH próximo a neutralidade (6,5 a 6,7), que se constitui de uma emulsão de lipídeos e água estabilizada por uma dispersão coloidal de proteína em uma solução de sais, vitaminas, peptídeos, lactose, oligossacarídeos, caseínas e outras proteínas. Possui também, enzimas, anticorpos, hormônios, pigmentos (carotenos, xantofila e riboflavina), células (epiteliais, leucócitos, bactérias e leveduras) e gases dissolvidos (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006).

No que diz respeito às principais classes de componentes, o leite é composto por 87,5 % de água, 3,9 % de lipídeos, 3,4 % de proteínas, 4,8 % de lactose e 0,8 % de minerais. As proteínas do leite são de elevado valor nutricional. Existem seis grupos genéticos majoritários da glândula mamária:  $\alpha_{S1}$ -caseínas,  $\alpha_{S2}$ -caseínas,  $\beta$ -caseínas,  $\kappa$ -caseínas,  $\beta$ -lactoglobulinas e  $\alpha$ -lactoalbuminas. As proteínas são classificadas como caseínas, que correspondem a 80 % do total, ou proteínas do soro. Todas as caseínas encontram-se unidas ao fosfato de cálcio em um complexo esférico altamente hidratado, conhecido como micela de caseína. A lactose é o carboidrato predominantemente, totalizando 50 % dos sólidos encontrados no leite desengordurado, e com mais ou menos um quinto da doçura da sacarose, ela contribui para o sabor característico do leite. O leite bovino tem os mais complexos lipídeos conhecidos. Os triacilglicerídeos representam, sem dúvida, a maior parte, correspondendo de 96 % a 98 % de seu total. Outros lipídeos presentes no leite incluem fosfolipídeos, colesterol, ácidos graxos livres, monoglicerídeos e diglicerídeos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006).

## 2.2 Soro de leite

O soro de leite, antes conhecido pelo seu potencial de poluição, tem se tornado um coadjuvante importante na indústria de alimentos de uma forma geral. A obtenção de soro se dá pela precipitação da caseína do leite no seu ponto isoelétrico, ou por coagulação da caseína pela quimosina na fabricação de queijos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

As variações na composição do leite durante o ano, bem como as diferentes tecnologias empregadas para a produção de queijos acarretam grande variação na composição físico-química do soro (PERRONE; PEREIRA; CARVALHO, 2011). A Tabela 1 apresenta as faixas para a composição do soro obtido por diferentes tipos de processamento.

**Tabela 1.** Composição do soro de leite para diferentes tipos de processamento.

Constituinte	Coagulação enzimática	Coagulação ácida	Queijo Cheddar
Sólidos totais (ST) ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de soro)	64-67	62-64	61-66
Proteína verdadeira ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	110-140	84-110	99-110
Razão NPN:TN	0,24-0,28	0,30-0,35	0,22-0,30
Cinzas ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	74-78	117-123	76-91
Lactose ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	750-810	620-690	744-810
Cálcio ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	6-8	24-27	6-7
Fosfato Inorgânico ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	41857	30-34	8-30
Potássio ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	18-26	20-24	19-25
Sódio ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	6-16	6-12	6-11
Cloretos ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de ST)	14-21	13-19	19-20

NPN = nitrogênio não proteico; TN = nitrogênio total; ST = sólidos totais

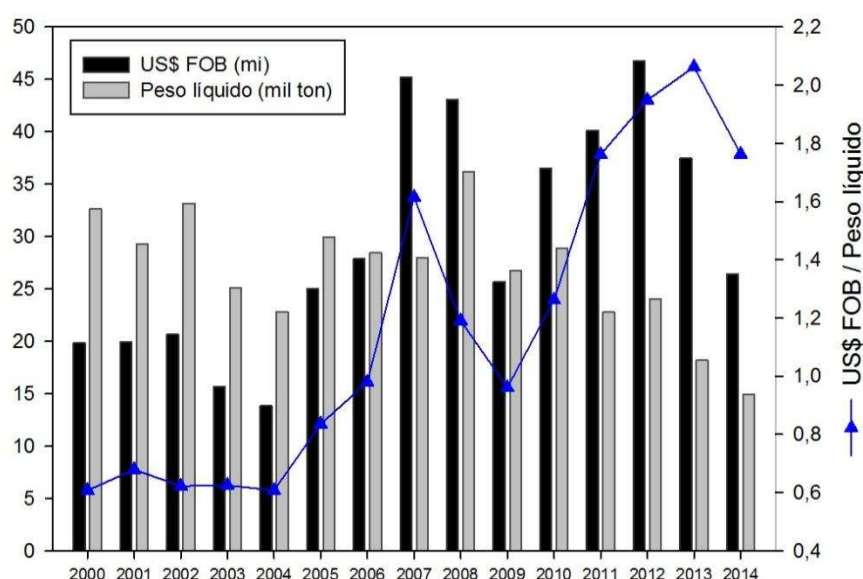
Fonte: (ZADOW, 1994) citado por Perrone et al., (2011).

Dados da FAO (2013) indicam que em 2010 a produção de queijos no mundo ultrapassou 20 milhões de toneladas. Considerando que cerca de 85 % do leite utilizado na fabricação do queijo é transformado em soro, pode-se estimar que a produção mundial gira em torno de 170 milhões de toneladas.

Por questões ambientais e econômicas, a maior parte das fábricas de queijo busca processos para o aproveitamento e recuperação de todos os sólidos lácteos. A importância da separação e purificação dos compostos encontrados no soro resulta do fato de que há muitos alimentos processados em que são incorporados o soro, a lactose e seus derivados, pois suas aplicações melhoram as características funcionais e nutricionais dos alimentos (COIMBRA; TEIXEIRA, 2010). No Brasil, boa parte da produção de soro é destinado a

produção de bebidas lácteas, ricota e misturas lácteas ou leites modificados (FARIAS, 2011).

No que se refere ao comércio exterior, uma análise dos dados do Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior (ALICEWEB 2), da Secretaria de Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), no intervalo de janeiro de 2000 até julho de 2014, permite inferir que o Brasil figura importador em todos os anos analisados, haja vista que a cifras de exportação ficaram em US\$ 0,372 milhões (FOB) representando um volume igual a 0,269 toneladas no mesmo período. Esses valores são muito inferiores aos de compra de soro, mesmo se comparado ano a ano de importação, ilustrado na Figura 1.



**Figura 1.** Importação brasileira de soro de leite, entre janeiro de 2000 e julho de 2014. Fonte. (BRASIL, 2014).

Esse cenário de importação, aos poucos vem sendo mudando em nosso país, pois já existem fábricas que não produzem queijos, mas fazem a captação do soro para seu beneficiamento, com a produção de soro em pó, concentrado proteico de soro, permeado de soro, dentre outros. Segundo Coimbra e Teixeira (2010), a concentração por evaporação é um dos estágios para o desenvolvimento de estratégias de purificação de componentes de origem biológica com elevado valor agregado como o soro.

### 2.3 Produtos lácteos concentrados

Na indústria laticinista, a evaporação é conhecida como a operação unitária em que produtos lácteos líquidos, contendo sólidos concentrados, são obtidos por meio da evaporação da água no ponto de ebulição (KESSLER, 2002). Para o leite e o soro de leite, a evaporação a vácuo (sob pressão reduzida) é aplicada na elaboração de produtos concentrados como o leite evaporado, leite condensado e iogurte concentrado, também como uma etapa intermediária na fabricação de lácteos em pó e para produzir lactose a partir da recristalização do soro (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006).

A concentração do leite e soro antes da desidratação em spray dryer é vantajosa porque o consumo específico de vapor em secadores é maior que evaporadores de simples efeito e muito mais significativo do que em sistemas de múltiplos efeitos. A evaporação a vácuo possibilita que o soro seja concentrado a teores de sólidos lácteos entre (52 e 60) % m/m, com um custo energético por quilograma de água evaporada até vinte vezes inferior em relação a retirada de água em spray dryer. Para produção de soro em pó, o teor de sólidos lácteos acima de 55% minimiza o gasto energético na câmara de secagem, e, principalmente visa a saturação do produto em relação à lactose, para favorecer a etapa posterior que é a cristalização (PERRONE; PEREIRA; CARVALHO, 2011). O leite integral e o desnatado geralmente tem o teor de matéria seca padronizada, pois o elevado conteúdo de sólidos causa baixo rendimento e menor estabilidade térmica. Uma padronização contínua em durante a fabricação é realizada por meio da densidade, ou alternativamente pela determinação do índice de refração (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006).

Algumas modificações são provocadas pela concentração do leite e do soro, como: a diminuição da atividade de água, aumento da higroscopicidade, mudanças no equilíbrio salino e na conformação de proteínas. Além disso, as propriedades físico-químicas como pressão osmótica, ponto de ebulição, condutividade elétrica, densidade e índice de refração sofrem um aumento, enquanto o ponto de congelamento diminui. Afeta também as propriedades reológicas e diminui os coeficientes de difusão (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006).

Uma mudança significativa que ocorre durante a concentração do soro por evaporação é a cristalização da lactose. A transferência de componentes do leite para a massa e para o soro durante a produção de queijos semiduros é denominada de cifra de transição (PERRONE; PEREIRA; CARVALHO, 2011). A cifra de transição da lactose para o soro é de 96 %, ou seja, quase toda lactose do leite vai para o soro durante a

fabricação de queijos. De acordo com Walstra et al., (2006), quando a concentração de lactose numa solução é 2,1 vezes o valor de saturação, se produz rapidamente a cristalização espontânea, provavelmente porque a nucleação primária é homogênea.

As mudanças que ocorrem pela retirada de água na concentração do soro são observadas nas suas propriedades físicas e químicas, e o entendimento dessas alterações ajudam em aplicações tecnológicas e de engenharia.

#### 2.4 Propriedades termofísicas

As propriedades termofísicas são todas as propriedades do material que afetam a transferência e o armazenamento de calor, que variam com as variáveis de estado como a temperatura, pressão e composição (misturas), sem alterar a identidade química do material. Essas propriedades são a condutividade e a difusividade térmica, capacidade calorífica, expansão térmica, e propriedades radioativas térmicas, bem como a viscosidade e os coeficientes de difusão mássico e térmico, velocidade do som, tensão superficial e interfacial e fluidos.

Todos os produtos lácteos, durante seu processamento, passam por mudanças de temperatura, sejam em operações que envolvam o aquecimento ou resfriamento. Para entender, modelar e controlar esses processos, bem como dimensionar os equipamentos, é necessário o conhecimento das propriedades termofísicas desses alimentos. Os balanços de massa e energia requerem que propriedades como a densidade dos produtos, assim como o calor específico de todas as correntes envolvidas sejam conhecidas, para que não haja perdas ou superdimensionamento no processo. Dados de condutividade térmica são importantes em qualquer operação que envolva transferência de calor, uma vez que os coeficientes globais e convectivos de troca térmica são estimados por essa propriedade. Tão importante quanto o conhecimento, a confiabilidade dos dados é um fator preponderante para que cálculos sejam bem elaborados e os custos de processos sejam minimizados.

A massa específica ( $\rho$ ) é uma propriedade física comumente utilizada em cálculos de processos, e depende da temperatura e composição do material alimentício. É calculada pela razão entre a massa e o volume de um produto:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

A faixa de densidade da maioria dos alimentos, bem como de materiais agrícolas e biológicos é cerca de  $(1200 \pm 300) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (FIGURA; TEIXEIRA, 2007). É bastante comum a determinação de densidade de matrizes lácteas como leite, creme de leite, leites concentrados e soro e de uma vasta quantidade de alimentos pela técnica da picnometria.

Há na literatura diversos dados de densidade para diferentes matrizes lácteas, incluindo leite e soro de leite in natura, creme de leite, leite UHT, leite integral e desnatado concentrados (KESSLER, 2002), leite integral e desnatado em pó (RAHMAN, 2009). Modernos medidores de densidade utilizam tubos oscilantes com formato U, que também são utilizados como sensores de densidade *in line* em sistemas contínuos de produção (FIGURA; TEIXEIRA, 2007).

A condutividade térmica ( $k$ ) de um material é definida pela lei de condução de calor de Fourier, em que a taxa de transferência de calor em um meio em determinada direção (na direção  $x$ , considerando as coordenadas retangulares e condução unidimensional) é proporcional à diferença de temperatura ao longo do meio e à área normal à direção da transferência de calor, mas inversamente proporcional à distância naquela direção. Sendo a condutividade térmica o coeficiente singular característico de cada material (FIGURA; TEIXEIRA, 2007):

$$Q = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

em que,  $Q$  é a taxa de transferência de calor (W),  $A$  a área de seção transversal e  $dT/dx$  o gradiente de temperatura. O calor é conduzido no sentido da diminuição de temperatura, portanto o gradiente de temperatura é negativo quando o calor é conduzido na direção positiva do eixo  $x$ . É classificada como uma propriedade de transporte e fornece uma indicação da taxa na qual a energia é transferida pelo processo de difusão (INCROPERA et al., 2008), ou seja, mede a habilidade de um material em conduzir calor. É uma propriedade intrínseca da matéria, variando com a quantidade de água, estrutura física, atômica e molecular. De uma maneira geral ela depende da composição e de qualquer fator que influencie a condução de calor, como a presença de cristais, fibras e porosidade nos alimentos (FIGURA; TEIXEIRA, 2007; RAHMAN, 2009).

Existem várias técnicas para determinação da condutividade térmica, e são divididas em três categorias: técnicas de medição em estado estacionário, técnicas em estado quase estacionário e técnicas em estado transiente (FIGURA; TEIXEIRA, 2007; RAHMAN, 2009). Em condições de estado estacionário, o fluxo de calor é medido usando resistência elétrica ou um indutor. As vantagens são a simplicidade do tratamento

matemático dos dados, a facilidade de controlar as condições experimentais e elevada precisão dos resultados, entretanto, longos períodos de tempo são requeridos para se alcançar o equilíbrio térmico. Exemplos desse tipo de técnica utilizadas para determinação de condutividade térmica em produtos lácteos são o método dos cilindros concêntricos, o método da placa quente protegida e o de disco paralelo (TAVMAN; TAVMAN, 1999). Os métodos mais utilizados para alimentos, no entanto, são em estado transiente devido a conveniência, medidas rápidas, baixo custo e reduzido tamanho de amostra (FIGURA; TEIXEIRA, 2007; RAHMAN, 2009). O método da sonda de aquecimento linear (MURAMATSU et al., 2011; REDDY; DATTA, 1994) e o método do fio quente (TAVMAN; TAVMAN, 1999) foram utilizados para determinar a condutividade térmica de diferentes matrizes lácteas. Esses autores propuseram equações matemáticas para descrever a condutividade térmica em função da temperatura e teor de sólidos ou água. A condutividade de leite concentrado, e dos alimentos de uma forma geral, aumenta com o aumento da temperatura e diminui com decréscimo do conteúdo de água. Valores típicos da condutividade térmica de lácteos concentrados variam entre (0,4 a 0,6)  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (KESSLER, 2002).

O calor específico ou capacidade térmica específica é definido como a quantidade de energia necessária para aumentar a temperatura de 1 kg de massa em 1 K a uma dada temperatura. Os métodos de determinação de calor específico são classificados, segundo Figura e Teixeira (2007) como: equações empíricas, métodos de mistura, métodos de comparação calorimétrica, método adiabático e por calorimetria de varredura diferencial (DSC). O método de mistura juntamente com a DSC são os mais utilizados para determinações de calor específico em alimentos. O primeiro tem a vantagem de ser simples e exato, mas a DSC é uma técnica direta, que requer pequenas quantidades de amostra e permite a determinação do calor específico como função da temperatura. Como desvantagem, os equipamentos DSC são muito caros, limitando sua utilização (FIGURA; TEIXEIRA, 2007; RAHMAN, 2009).

## 2.5 Propriedades óticas

As propriedades óticas dos alimentos são aquelas que governam como os materiais alimentícios respondem a absorção de radiação eletromagnética na faixa de comprimentos e frequências óticas. Essas incluem a luz visível e colorida, e também a transmissão, reflexão e refração da luz visível (FIGURA; TEIXEIRA, 2007).

O índice de refração,  $n$ , de um líquido transparente é definido como a proporção entre a velocidade da luz no ar e no líquido. É dependente do comprimento de onda da luz e diminui com o aumento de temperatura. O índice de refração do leite é cerca de 1,338 e partículas maiores que 0,1  $\mu\text{m}$  não contribuem com o índice de refração (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006).

## 2.6 Propriedades interfaciais

Uma fase pode ser definida como um domínio delimitado por uma superfície em que os parâmetros tais como composição, temperatura, pressão e índice de refração são constantes, mas mudam bruscamente na interface. As principais fases do leite são o soro e fase lipídica e as interfaces mais importantes são ar/soro e lipídios/soro. Se uma das fases é o ar, geralmente a interface denomina-se superfície. Quando presentes, as bolhas de ar, e cristais de gelo, gordura e lactose, também constituem fases (FOX; McSWEENEY, 1998). As moléculas ou partículas no seio da fase experimentam as mesmas forças, ou seja, elas são atraídas igualmente em todas as direções, enquanto que na interface as forças de atração atuam para o interior da fase. Esta atração atua minimizando a área interfacial e a força necessária para minimizar essa área é denominada de tensão interfacial. A tensão interfacial ou superficial, pode ser expressa como força por unidade de comprimento ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) ou a energia necessária para aumentar a superfície em uma unidade de área ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ), sendo escrita termodinamicamente como:

$$\sigma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T,P,n} \quad (3)$$

em que,  $G$  é a energia livre de Gibbs do sistema (J) e  $A$  a área ( $\text{m}^2$ ).

A tensão superficial é uma propriedade física fundamental relacionada a estabilidade de aerossóis, espumas, emulsões, bolhas, gotículas e filmes, assim como afeta várias separações industriais, fracionamento e processos de concentração (KRISTENSEN et al., 1997; ROEHL; JELEN, 1988)

Atualmente, quase todas as unidades de evaporação utilizam evaporadores de filme descendente na concentração de produtos lácteos (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006). No projeto e modelagem desses evaporadores, o conhecimento das características do escoamento e do comportamento da evaporação é importante por várias razões. Dentre elas, principalmente, é a determinação de quais fatores que controlam a transferência de calor e a molhabilidade da superfície assegurando não somente produtos de qualidade, mas também estimando a perda de pressão de vapor (GOURDON et al.,

2015). Nesses evaporadores, um filme completo, ou seja, um filme que molhe toda a superfície é necessário para assegurar a eficiência do processo e evitar o aparecimento de incrustações, por adsorção de uma monocamada de proteína ou por deposição de minerais na superfície. A taxa de escoamento mínimo requerida para estabelecer ou manter um filme completo é conhecida como a taxa de molhagem mínima definida como o fluxo mássico por unidade de circunferência do tubo, e depende tanto das condições de operação como das características do produto como viscosidade e tensão superficial (MORISON; WORTH; O'DEA, 2006; SILVEIRA et al., 2013). Na caracterização do escoamento em filmes descendentes, um parâmetro adimensional denominado Kapitza ( $Ka$ ) compara as forças de tensão superficial com as forças de inércia (GOURDON et al., 2015).

$$Ka \equiv \frac{\rho^{1/3} \sigma}{\mu^{4/3} g^{1/3}} \quad (4)$$

A tensão superficial de fluidos lácteos foi determinada por diferentes métodos como: o método dinâmico da placa de Wilhelmy (KRISTENSEN et al., 1997; MUKHERJEE; BANSAL; CHEN, 2005; WILLIAMS et al., 2005), método dinâmico do anel Du Nouy (DUNKLEY, 1951; WATSON, 1958) e método estático de ascensão capilar (MUKHERJEE; BANSAL; CHEN, 2005), dentre outros (WHITNAH, 1959). Roehl e Jelen (1988) compararam dados de tensão superficial de leite desnatado e soro integral disponíveis na literatura e observaram valores muito diferentes para um mesmo produto. A variabilidade dos dados de tensão pode ser devido ao tipo de técnica utilizada, a composição e o histórico de processamento do material.

## 2.7 Reologia de lácteos concentrados

Reologia pode ser definida como a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria, ou seja, como que os materiais se comportam quando submetidos a alguma tensão ou deformação. O estudo do comportamento reológico da matéria se dá pela importância das propriedades reológicas em projetos de equipamentos como tubulações, bombas, trocadores de calor e evaporadores, no desenvolvimento de novos produtos e ingredientes, bem como sua funcionalidade, controle de qualidade e vida de prateleira, além poder relacionar as características de textura de um produto com seu perfil sensorial (STEFFE, 1996).

Matrizes lácteas como leite e soro *in natura* ou concentradas apresentam diferentes comportamentos reológicos influenciados por diversos fatores, incluindo a

temperatura, conteúdo de proteínas, lipídeos, sólidos totais, minerais, pré-tratamento térmico e tempo de retenção do concentrado no evaporador (BIENVENUE; JIMÉNEZ-FLORES; SINGH, 2003a, 2003b; TRINH; HAISMAN; TRINH, 2007; VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998). A viscosidade de produtos lácteos é uma importante propriedade que restringe a concentração máxima em operações tais como a evaporação e ultrafiltração, e é o fator que mais afeta o tamanho das partículas durante a atomização em spray dryer, e portanto a taxa de secagem e a distribuição de tamanho de partícula final do pó (BIENVENUE; JIMÉNEZ-FLORES; SINGH, 2003a; MORISON; PHELAN; BLOORE, 2013).

Do ponto de vista reológico, os fluidos podem ser classificados em diferentes categorias. Os fluidos que apresentam uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento são denominados de fluidos Newtonianos. A viscosidade desses materiais é uma medida da sua resistência ao escoamento, ou seja, quanto maior a viscosidade, maior a resistência ao escoamento e é influenciada pela temperatura e sua composição. Leite e soro *in natura* são exemplos de fluidos Newtonianos e algumas matrizes lácteas concentradas também apresentam tal comportamento: leite integral evaporado com 19,6 % de sólidos (VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998), leite desnatado com 17,2% de sólidos totais (VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2000) e leite desnatado microfiltrado com 15,9 % de sólidos totais (SOLANKI; RIZVI, 2001). Matematicamente, são descritos pela seguinte equação 5:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

em que,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ) e  $\eta$  a viscosidade do fluido (Pa.s).

Quando a taxa de deformação e, ou o tempo de aplicação da taxa influenciam o comportamento do fluido, esses materiais são classificados como não Newtonianos, e da qual faz parte a maioria dos fluidos alimentícios. A concentração contribui para modificar a natureza Newtoniana do leite *in natura*, obtendo fluidos alimentícios lácteos não Newtonianos, que podem apresentar dependência com o tempo ou não no seu comportamento ao escoamento (ENRÍQUEZ-FERNÁNDEZ; CAMARILLO-ROJAS; VÉLEZ-RUIZ, 2013). Para esses materiais a viscosidade é denominada de viscosidade aparente e é dependente da taxa de deformação aplicada, sendo denominados de fluidos pseudoplásticos ou dilatantes. A pseudoplasticidade é bastante comum em leites concentrados, tal comportamento é caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação aplicada, devido a orientação das moléculas

dispersas com o plano de aplicação da força, reduzindo a resistência friccional (VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998). Vários estudos mostraram esse comportamento para matrizes lácteas concentradas, como leite integral e desnatado e soro de leite (CHANG; HARTEL, 1997; ENRÍQUEZ-FERNÁNDEZ; CAMARILLO-ROJAS; VÉLEZ-RUIZ, 2013; MORISON; PHELAN; BLOORE, 2013; SCHUCK et al., 2005; SOLANKI; RIZVI, 2001; VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2000, 1998).

Outra classificação de fluidos não Newtonianos independentes do tempo são os fluidos dilatantes, caracterizados pelo aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Esse fenômeno pode ser explicado pela existência de partículas densamente empacotadas que, sob a aplicação de tensões cisalhantes, ocorre o acréscimo de atrito interno entre as partículas e aumento da viscosidade do fluido. Esse tipo de fluido é pouco comum na indústria de alimentos, mas como exemplo típico tem-se as suspensões de amido concentradas (STEFFE, 1996).

Fluidos dilatantes e pseudoplásticos são matematicamente descritos pelo modelo de Ostwald De Waelle Lei da potência:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (6)$$

em que,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ),  $K$  o coeficiente de consistência ( $Pa \cdot s^n$ ), e  $n$  o índice de comportamento ao escoamento. Para fluidos pseudoplásticos,  $n < 1$ , enquanto para fluidos dilatantes,  $n > 1$ .

Em sistemas dependentes do tempo, a viscosidade dos fluidos pode diminuir ou aumentar com o tempo de aplicação da taxa de deformação, e esses fluidos podem ser classificados como tixotrópicos ou reopéticos. A tixotropia refere-se à diminuição reversível na viscosidade aparente com o tempo de aplicação a uma taxa de deformação constante. Dado tempo suficiente, a estrutura alcançará um estado de equilíbrio, em que a taxa de “quebra” na estrutura do material será igual a taxa de reestruturação, não resultando em mudanças na estrutura com o tempo. A existência de uma condição de equilíbrio faz com que haja mudanças estruturais reversíveis. O comportamento reopético é o inverso do tixotrópico (BARNES, 1997).

Muitos sistemas alimentares, como leites concentrados e reconstituídos passam por mudanças estruturais reversíveis. Quando colocados em repouso sob condições apropriadas, a viscosidade aumenta com o tempo, e a esse fenômeno dá-se o nome de espessamento por tempo de permanência (*age thickening*). A estocagem por um longo tempo pode levar a gelificação que é uma mudança irreversível na estrutura do material (BIENVENUE; JIMÉNEZ-FLORES; SINGH, 2003a; MORISON; PHELAN; BLOORE,

2013; TRINH; HAISMAN; TRINH, 2007; VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998). Os modelos matemáticos que descrevem a mudança de comportamento reológico assumem mudanças estruturais reversíveis ou empregam técnicas experimentais que analisam somente a taxa de decaimento na estrutura sob taxa de deformação constante (TRINH; HAISMAN; TRINH, 2007)

Outra classificação de fluido são os denominados plásticos. Esse tipo de material apresenta uma tensão residual ou crítica (*yield stress*), de forma que só escoar quando é excedida. Emulsões alimentícias como margarina e manteiga fazem parte dessa classificação de fluidos. Bienvenue et al., (2003b) avaliaram as propriedades de leite desnatado concentrado com 45 % sólidos e diferentes teores de minerais, estocado a 50 °C, e observaram que a viscosidade aumenta significativamente depois de 4 horas de estocagem apresentando comportamento plástico. Segundo os autores, a aparência da tensão residual sugeriu a presença de reversível flocculação devido a fracas interações entre das micelas de caseína, passando a irreversível agregação durante a estocagem. Em outro estudo, avaliou-se o comportamento de leite concentrado até 45 % de sólidos, com posterior aquecimento a 90 °C e estocagem a 50 °C. Também foi observado o comportamento plástico do concentrado com tensões residuais maiores para o leite tratado termicamente (BIENVENUE; JIMÉNEZ-FLORES; SINGH, 2003a). Matematicamente, o comportamento dessas amostras de leite foi descrito pelo modelo plástico de Bingham (equação 7), o qual apresenta comportamento linear para tensões acima da tensão residual

$$\tau = \tau_0 + \eta_{PL} \dot{\gamma} \quad (7)$$

em que,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\tau_0$  a tensão residual,  $\eta_{PL}$  a viscosidade plástica e  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ).

Muitos produtos alimentícios têm comportamento plástico, mas não apresenta relação linear entre a taxa de deformação e tensão cisalhante depois de ultrapassada a tensão residual. Esses materiais são descrito pelo modelo de Herschel-Bulkley (equação 6), exemplos de matrizes lácteas que apresentam esse comportamento, mais especificamente o fenômeno de espessamento por tempo de permanência são: leite integral evaporado com 45 % a 48% (VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998), leite desnatado evaporado com 41,8 % a 46,7 % de sólidos (VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 2000), leite integral reconstituído com 48 % de sólidos (TRINH; HAISMAN; TRINH, 2007) e leite desnatado reconstituído (XIANG et al., 2011).

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (8)$$

em que,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\dot{\gamma}$  a taxa de deformação ( $s^{-1}$ ),  $K$  o coeficiente de consistência ( $Pa \cdot s^n$ ), e  $n$  o índice de comportamento ao escoamento.

Para avaliar o efeito da temperatura no comportamento reológico de diferentes matérias alimentares, uma equação do tipo Arrhenius tem sido aplicada com sucesso para vários sistemas alimentícios como leites reconstituídos e concentrados (REDDY; DATTA, 1994; VÉLEZ-RUIZ; BARBOSA-CÁNOVAS, 1998), proteínas – glicomacropéptido (AHMED; RAMASWAMY, 2003), suco de frutas (TELIS-ROMERO; TELIS; YAMASHITA, 1999) e gema de ovo (TELIS-ROMERO et al., 2006), dentre outros (RAO, 2007).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Preparo das amostras de leite e soro de leite concentrados

O leite integral utilizado foi obtido de um laticínio localizado no Distrito Industrial do município de Juiz de Fora – MG. O transporte do leite cru ocorreu em caminhão refrigerado até o local de execução do experimento, o Instituto de Laticínios Cândido Tostes, no Laboratório de Tecnologias da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG).

Antes de ser concentrado, o leite foi tratado por pasteurização lenta (65°C/30 min) em tanque encamisado.

O soro utilizado foi proveniente da fabricação de queijo de coalho sem adição de fermento e cloreto de sódio, utilizando a mesma amostra de leite integral em estudo. Inicialmente o leite pasteurizado (200 L) foi resfriado a 34 °C, e adicionado cloreto de cálcio 50 % (100 mL), nitrato de sódio 50 % (100 mL) e o coágulo em quantidade indicada pelo fabricante. Depois de 30 min de coagulação, fez-se o corte dos grãos (nº 04) e primeira mexedura lenta por 20 min. Em seguida, fez-se a segunda mexedura com aquecimento (50°C/15 min, com taxa de 1°C/2-3 min), e a dessoragem total, obtendo-se cerca de 180 L de soro. As outras etapas para produção do queijo de coalho estão ilustradas no Anexo 1.

O leite e o soro foram preaquecidos (65 – 70) °C antes de serem submetidos a evaporação, que ocorreu por batelada em evaporador a vácuo (580 kgf·cm<sup>-2</sup>) de único efeito a placas (APV, modelo Júnior). Foram utilizados 150 L e 350 L de leite e soro, respectivamente. O volume de soro utilizado foi definido com base nos ensaios descritos por Perrone (2010). Foi constatado que volumes inferiores a 300 L acarretavam em grande incorporação de ar e formação de espuma no separador líquido vapor, dificultando o término da concentração. A adição no evaporador foi feita de forma vagarosa até atingir o volume especificado para cada fluido. A partir desta etapa, alíquotas dos concentrados foram retirados do evaporador na temperatura de 45°C, em intervalos de tempo não regulares. Imediatamente após a coleta, foram medidos o teor de sólidos solúveis (°Brix) em refratômetro digital (Reichert, modelo AR200) e o pH. As amostras foram colocadas em frascos devidamente identificados e mantidas sob refrigeração. Para evitar o crescimento microbiano foi utilizado trinitrogeneto de sódio – NaN<sub>3</sub> (azida de sódio), 0,2 % (m/v). Foram feitas duas repetições.

## 3.2 Caracterização físico-química

### 3.2.1. Determinação do pH

O pH das amostras foi medido utilizando pHmetro (HI 2221, Hanna, EUA), a 25 °C.

### 3.2.2. Determinação da acidez total

A acidez total titulável foi determinada por titulação de uma alíquota das amostras com solução padronizada de NaOH ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Foram medidos 20 mL da amostra de leite e soro in natura, utilizando uma pipeta volumétrica e 5 g das amostras concentradas, transferidos para um erlenmeyer de 125 mL, e então, diluídos com 40 mL de água livre de gás carbônico. Foram adicionados 2 mL de solução alcoólica 1% de fenolftaleína, em seguida, titulados com solução de hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) até aparecimento de coloração rosa. A acidez total (*ATT*) foi expressa em percentual de ácido láctico na amostra, dado pela seguinte equação 9:

$$ATT = \frac{V \times f \times 0,9}{m_a} \quad (9)$$

em que, *V* é o volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação, em mL, *f* o fator de correção da concentração da solução de hidróxido de sódio, 0,9 o fator de conversão do volume de solução alcalina para ácido láctico e *m<sub>a</sub>* a massa da amostra (g).

### 3.2.3. Determinação do teor de sólidos totais

Para a determinação do teor de sólidos totais das amostras foi utilizado o método gravimétrico. Cerca de 5 g de amostra foram pesados em balança analítica (AY220, Shimatzu, Japão, precisão  $\pm 0,1 \text{ mg}$ ). Foram utilizadas placas de vidro previamente lavadas e secas a mesma temperatura de análise. A amostra seca em estufa com circulação forçada (Quimis, Brasil) a  $(102 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  e posteriormente resfriada em dessecador foi pesada até massa constante. O conteúdo de sólidos totais (*TST*) foi calculado com a seguinte equação 10:

$$TST = \frac{M_s}{M_a} \times 100 \quad (10)$$

em que, *M<sub>a</sub>* é a massa (g) da inicial amostra e *M<sub>s</sub>* a massa (g) da amostra seca.

### 3.2.4. Determinação do conteúdo de proteína

A quantificação de proteínas no leite foi obtida pelo conteúdo de nitrogênio total usando o método de Kjeldahl. Cerca de 2 g de amostra foram pesados (Shimatzu AY220, Japão, precisão  $\pm 0,1$  mg) e transferidos para o tubo de Kjeldahl, foram adicionados 7,5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 2,5 g de mistura catalítica composta por sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e sulfato de cobre penta hidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) atendendo à proporção de (10+1). A amostra foi aquecida em bloco digestor gradativamente até atingir  $400^\circ C$ . Após a digestão, a amostra foi alcalinizada com cerca de 20 mL hidróxido de sódio (50 % m/m) e destilada. A amônia liberada foi recolhida em 20 mL de ácido bórico a 4% (m/v), em seguida contra titulada e o sal formado foi titulado diretamente com solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol}\cdot L^{-1}$ . O volume de ácido usado na titulação foi relacionado ao conteúdo de  $N$  da amostra pela seguinte relação abaixo:

$$N = \frac{V \times C \times f \times 14}{M_a \times 1000} \times 100 \quad (11)$$

em que,  $V$  é o volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação (mL),  $C$  a concentração da solução ( $\text{mol}\cdot L^{-1}$ ),  $f$  o fator de correção da concentração da solução de ácido clorídrico e  $M_a$  a massa pesada da amostra (g). O conteúdo de proteína ( $Pta$ ) foi obtido utilizando o fator de correção de nitrogênio em proteína de 6,38 para produtos lácteos.

$$Pta = N \times 6,38 \quad 1(12)$$

### 3.2.5. Determinação do conteúdo de lipídeos

O conteúdo de lipídeos foi determinado pelo método de Röse-Gottlieb. Foram pesados cerca de 5 g (Shimatzu AY220, Japão, precisão  $\pm 0,1$  mg) em um frasco de Mojonnier e misturado com 1 mL de amônia concentrada. Em seguida, 10 mL de etanol foram adicionados e misturados cuidadosamente. Posteriormente, foram adicionados 25 mL éter etílico seguido de agitação vigorosa por 1 minuto e 25 mL éter de petróleo agitado por 30 segundos. Após repouso de 30 minutos, a camada de solvente contendo os lipídeos foi transferida cuidadosamente para um béquer previamente seco e pesado. A extração foi repetida três vezes com omissão ao uso do álcool na terceira vez. O solvente foi evaporado em estufa a  $(102 \pm 2)^\circ C$  e o peso do resíduo lipídico determinado, sendo expresso em percentagem do peso da amostra.

$$Lip = \frac{M_{Lip}}{M_a} \times 100 \quad (13)$$

em que,  $Lip$  é o teor de lipídeos da amostra,  $M_a$  a massa da inicial amostra (g) e  $M_{Lip}$  a massa final do resíduo lipídico (g). Depois de pesado, o resíduo foi dissolvido em éter de petróleo e descartado para verificação da matéria graxa.

### 3.2.6. Determinação do conteúdo de cinzas

O conteúdo de cinzas foi determinado pelo método gravimétrico. Cerca de 5 g de amostra foi pesada em cadinho de porcelana previamente preparado. Em seguida, o conjunto foi levado a chapa aquecedora (TE 0851, Tecnal, Brasil), até completa carbonização e, a seguir, ao forno mufla, a 550 °C, até que a cinza estivesse uniformemente branca ou cinza claro. O cadinho foi resfriado em dessecador, pesado e o conteúdo de cinzas ( $Cin$ ) determinado:

$$Cin = \frac{M_c}{M_a} \times 100 \quad (14)$$

em que,  $M_a$  é a massa (g) da inicial amostra e  $M_c$  a massa (g) da amostra incinerada.

### 3.2.7. Determinação do conteúdo de lactose

O conteúdo de lactose foi determinado pelo método cromatográfico. Um cromatógrafo de íons (850 Professional IC, Metrohm, Suíça) equipado como bomba isocrática, sistema de diálise e detector amperométrico (896 Professional Detector) foi utilizado para a quantificação da lactose. Inicialmente, cerca de 1 g das amostras foi pesado (Shimatzu, AY220, Japão, precisão  $\pm 0,1$  mg) e diluído em aproximadamente 20 mL água à 45 °C. Em seguida, o volume foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e adicionado 1 mL de solução de ferrocianeto de potássio 15% (m/v) e 1 mL de solução de acetato de zinco 30% (m/v). O conteúdo foi agitado para que ocorresse a precipitação das proteínas, e após completar o volume do balão com água deionizada (Direct-Q®3, Millipore, EUA;  $R \geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), a amostra foi misturada por inversão e filtrada em papel de filtro quantitativo e, posteriormente, em membrana 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore, EUA). A solução aquosa de NaOH 0,1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  foi usada como eluente numa vazão de 1  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . O volume de injeção da amostra foi de 10  $\mu\text{L}$  e a coluna Metrosep Carb 1 (150×4 mm) foi utilizada com temperatura controlada (25 °C). A aquisição e

tratamento dos dados foram realizados usando o programa MagIC Net 3.0 (Metrohm). Uma curva analítica com concentrações conhecidas de lactose (Sigma-Aldrich, EUA) foi preparada previamente.

### 3.3 Determinação das propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais

A massa específica ( $\rho$ ), o índice de refração ( $n$ ) e a condutividade térmica foram realizadas na Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica, no Laboratório de Engenharia e Tecnologia Agroindustrial da Universidade Federal Fluminense. O leite e o soro foram cuidadosamente transportados para que não houvesse mudanças bruscas de temperatura.

#### 3.3.1 Massa específica e índice de refração

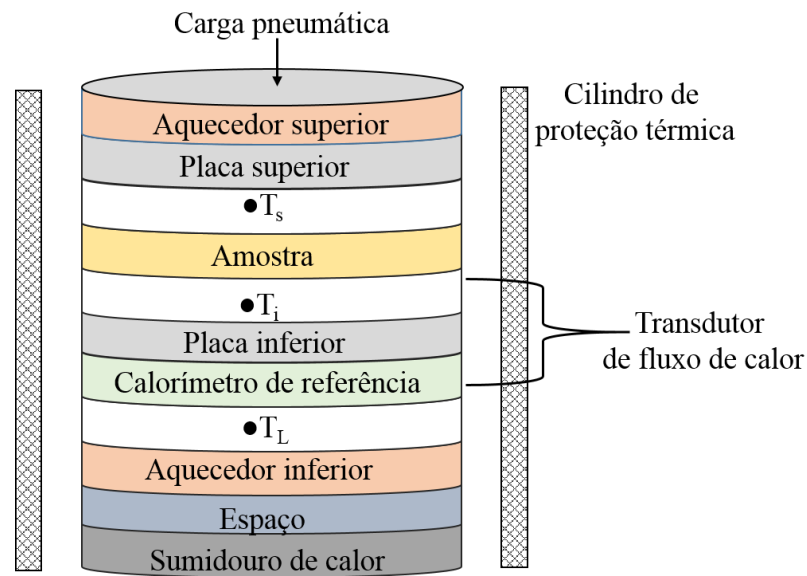
As medidas massa específica e índice de refração foram determinadas conforme Costa et al., (2014). Foram utilizados um densímetro de tubo vibratório (DMA 4500, Anton Paar, Austria) e um refratômetro digital (Abbemat RXA170 AntonPaar, Austria) controlado termostaticamente a 0,001 °C. Os dois instrumentos foram conectados a um amostrador automático (Xsample 122 Anton Paar, Graz, Austria). Água deionizada e ar foram usados como substâncias de referência para calibrar os instrumentos a pressão atmosférica. A precisão das medidas do densímetro foi de  $\pm 1,0 \cdot 10^{-5}$  e a precisão do refratômetro foi de  $\pm 4,0 \cdot 10^{-5}$ . As medidas foram feitas em duplicata, usando uma programação de temperatura (15 a 60) °C, com passo de 5°C.

#### 3.3.2 Condutividade térmica

As medidas de condutividade térmica foram determinadas pelo método de placa quente protegida em um condutivímetro (Unitherm 2022, Anter Corporation, EUA).

O diagrama esquemático é mostrado na Figura 2. Os aquecedores superior e inferior ajudam a manter a transferência de calor em estado estacionário através da amostra, e duas superfícies polidas com baixa resistência térmica na parte superior e inferior ficam em contato com a amostra. Um calorímetro de referência é disposto sob a placa inferior e atua como um transdutor de fluxo de calor, e um dissipador de calor (sumidouro) fica na parte inferior evitando aquecimento excessivo do sistema. A amostra é comprimida com uma carga pneumática entre as superfícies polidas, cada placa com uma temperatura diferente e controlada. Uma solução aquosa de etileno glicol (40% m/m)

foi utilizada como refrigerante através do dissipador de calor. Um anel de isolamento para baixas temperatura é colocado ao redor da pilha inferior para conter a perda calor para o meio ambiente. Todo o sistema é mantido numa câmara metálica de porta acrílica com isolamento térmico. Para a transferência em estado estacionário, pode-se dividir o teste em diferentes faixas de temperatura, denominadas de *set point temperature*. Neste experimento, foram utilizadas as temperaturas de 15 e 40 °C.



**Figura 2.** Modelo esquemático para o arranjo do sistema Unitherm 2022.

#### Princípio de operação

A condutividade térmica é a propriedade do material que descreve a taxa com que o calor flui em um corpo devido a uma diferença de temperatura. Para a condução unidimensional, a transferência de calor regida pela lei de Fourier, pode ser descrita da seguinte forma:

$$Q = kA \frac{T_s - T_i}{x} \quad (15)$$

em que,  $Q$  é a taxa de transferência de calor (W),  $k$  a condutividade térmica ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $A$  a área transversal ( $\text{m}^2$ ),  $T_s - T_i$  a diferença de temperatura (K) e  $x$  a espessura da amostra (m). O valor da espessura entre as placas onde a amostra fica é de 2,15. A resistência térmica da amostra pode ser escrita como:

$$R = \frac{T_s - T_i}{q/A} \quad (16)$$

em que,  $R$  é a resistência da amostra entre as superfícies quente e fria ( $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ ). Das equações anteriores, pode-se obter:

$$k = \frac{x}{R} \quad (17)$$

### 3.3.3 Calor específico

O calor específico ( $c_p$ ,  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ) das amostras foi determinado na faixa de temperatura de (5 – 85) °C por calorimetria diferencial de varredura com temperatura modulada (TMDSC) com um equipamento DSC (modelo 8000, PerkinElmer, EUA), ilustrado na Figura 3. O equipamento DSC foi calibrado inicialmente com índio (p.f 156,6 °C,  $\Delta H_f = 28,45 \text{ kJ kg}^{-1}$ ) a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Gás nitrogênio com 99.5 % de pureza foi usado como gás de purga a um fluxo de  $\sim 20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Cadinhos de alumínio para líquidos voláteis  $24,01 \pm 0,04 \text{ mg}$  (ref 0219-0062, Perkin Elmer, EUA) foram usados para obtenção da linha de base e como porta amostra para o material de estudo (cerca de 5 mg). Assim, a linha de base e as amostras foram submetidas ao seguinte programa térmico pelo método *StepScan*: isotérmico em 2 °C por 1 min, aquecimento térmico por 3 °C e repetição dos passos anteriores por 84 vezes (CASSEL; ROBERT, 2010; LIESEBACH; LIM; RADES, 2004). O critério de estabilidade do equipamento foi mantido constante a 0,01 mW e o número de pontos coletados por minutos foi de 1000. Os dados do  $c_p$  foram determinados por integração da área sob a curva utilizando o programa computacional Pyris (ES v11, Perkin Elmer, EUA).

O método *StepScan*, da TMDSC, consiste em ciclos de aquecimento linear múltiplos em uma faixa de temperatura, seguida por um período isotérmico até o fluxo de calor torna-se estável abaixo de um critério determinado. Este critério de estabilidade de fluxo de calor está relacionado ao período isotérmico e existe para eventualmente encurtar o passo isotérmico, verificando o fluxo de calor para, ou a partir da amostra durante o intervalo de tempo especificado. O *StepScan* é uma abordagem aplicável em equipamentos DSC com energia controlada, devido ao controle de temperatura preciso e à capacidade única para equilibrar-se rapidamente para quantidades de amostra pequenas dentro do forno, mostrando uma alta precisão na análise (PERKINELMER, 2013). O TMDSC é uma técnica que combina sinal senoidal e taxa de aquecimento ou resfriamento linear e tem a capacidade de distinguir eventos termodinâmicos (sinal reversível) e cinéticos (sinal não reversível) sob o modo de modulação. Foi proposta para obter melhor

entendimento de transição térmica de fases, fornecendo medições precisas de calor específico com alta resolução e sensibilidade.



**Figura 3.** DSC 8000, Perkin Elmer

#### 3.3.4 Tensão superficial

As medidas de tensão superficial das amostras foram realizadas pelo método da placa de Wilhelmy, utilizando um tensiômetro (DCAT 11EC, Data Physics, Alemanha), do Laboratório de Biotecnologia Ambiental e Biodiversidade da UFV. Uma placa de platina ( $19,9 \times 10,0 \times 0,2$ ) mm foi usada para as medidas. Devido a adsorção do material à superfície, houve flutuação entre as leituras de uma mesma amostra, para evitar a propagação dos erros, a placa foi devidamente lavada com água destilada e flambada depois de cada medida. Os experimentos foram realizados a temperatura de  $(29 \pm 1) ^\circ\text{C}$  em triplicata. A balança do tensiômetro foi calibrada internamente pelo programa SCAT.

As leituras de tensão superficial por este método ocorrem por meio da verificação das variações de peso da placa em contato com a superfície do líquido. As medidas ocorrem seguindo os seguintes passos: adição da amostra líquida a uma cuba de vidro lavada e esterilizada, posterior deslocamento da cuba até a proximidade da placa que fica suspensa no braço de uma balança; deslocamento lento da cuba de forma que ocorra o contato entre o líquido e a placa até a detecção do ponto de profundidade zero; em seguida, a cuba é levantada até que a placa é imersa numa profundidade em que fique completamente mergulhada e, então o recipiente é gradativamente abaixado para que a placa volte a posição de profundidade zero; nesse momento surgem as forças de tensão superficial que dificultam a remoção da placa, causando variação no seu peso, que é a variável medida nesse experimento. Dessa forma, a tensão superficial pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{F}{l \times \cos \theta} \quad (18)$$

em que,  $\sigma$  é a tensão superficial ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $F$  a força de Wilhelmy (N),  $l$  o comprimento molhado da placa (m) e  $\theta$  o ângulo de contato.

### 3.3.5 Caracterização reológica

A avaliação do comportamento reológico do leite e soro concentrados foi realizada em duas etapas. A primeira teve como objetivo identificar o comportamento ao escoamento do soro de leite concentrado devido a presença de cristais de lactose em suspensão. Esses ensaios foram realizados em um reômetro sob tensão e temperatura ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) controladas (AR G2, TA Instruments, EUA) no Laboratório de Medidas Físicas do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (Ibilce - UNESP). Foram utilizadas duas geometrias: cilindros concêntricos e um rotor (célula de amido) do conjunto especial do equipamento (*Starch Pasting Cell*) ilustrado na Figura 4. A faixa de taxa de deformação foi de  $0,01$  a  $500\text{ s}^{-1}$  para a geometria de cilindros concêntricos e de  $0,01$  a  $300\text{ s}^{-1}$  para a célula de amido. Foram realizadas rampas de subida, descida e subida de taxa de deformação. Por meio desses testes, foi possível observar que os cristais de lactose influenciaram no comportamento do soro concentrado, de forma que não houve padrão de escoamento, provavelmente pelo deslizamento dos cristais nos sensores e posterior sedimentação, pois foi observado ao final das medidas que os cristais se depositaram no fundo do copo do reômetro. Os gráficos estão ilustrados no Anexo 2.



**Figura 4.** Sensor da Starch Pasting Cell

Na segunda etapa, o soro foi centrifugado  $160 \times g$ , durante 10 minutos, a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MIMOUNI et al., 2007) para a retirada dos cristais de lactose e o sobrenadante foi utilizado para as medidas reológicas. Foi utilizado um reômetro rotacional de cilindros concêntricos, tipo Searle (Rheotest RN 2.1, Alemanha) no Laboratório CFD BIO do Departamento de Engenharia Agrícola (UFV). A temperatura da amostra foi mantida

constante (25 °C) durante o experimento com o auxílio de um banho termostático. O equipamento possui dois sistemas de medidas que diferem entre si no raio do cilindro interno, e foi utilizado o sistema H1, que serve medir parâmetros reológicos de fluidos com viscosidade baixa. A quantidade de amostra utilizada foi 30 mL e os ensaios foram conduzidos em duplicata a taxas de deformação de 8 a 500 s<sup>-1</sup>. Os dados foram analisados no programa SigmaPlot versão 11.0, e os modelos de Ostwald-de-Waele, Bingham e Hurschel-Bukley foram ajustados aos dados experimentais. A análise de variância da regressão foi realizada para a estimativa dos parâmetros dos modelos.

### 3.3.6 Análise estatística dos dados

Todas as análises estatísticas foram realizadas no programa estatístico Statistical Analysis System, versão 9.0 (SAS Institute Inc., Cary, NC). Modelos polinomiais das propriedades termofísicas como função da temperatura para o leite e soro integrais e também do teor de sólidos totais para os lácteos concentrados foram ajustados aos dados experimentais pelo modelo quadrático geral, equações 19 e 20, respectivamente. Os critérios para a escolha dos modelos foram a falta de ajustamento não significativo, significância do modelo pelo teste F (Fisher), significância dos coeficientes pelo teste t (Student) e por fim o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), adotando o valor de *p* menor que 0,05.

Os gráficos apresentados foram elaborados no programa SigmaPlot versão 11.0.

$$\psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (19)$$

$$\psi = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST + \beta_3 T^2 + \beta_4 TST^2 + \beta_5 T * TST \quad (20)$$

Em que  $\psi$  é a propriedade termofísica e  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  e  $\beta_5$  são as constantes do modelo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4 Caracterização físico-química

A Tabela 2 apresenta a composição centesimal das amostras de soro de leite integral *in natura* e seus respectivos concentrados (S1 - S8) e o desvio padrão para cada medida.

**Tabela 2.** Composição centesimal do soro de leite *in natura* e concentrado.

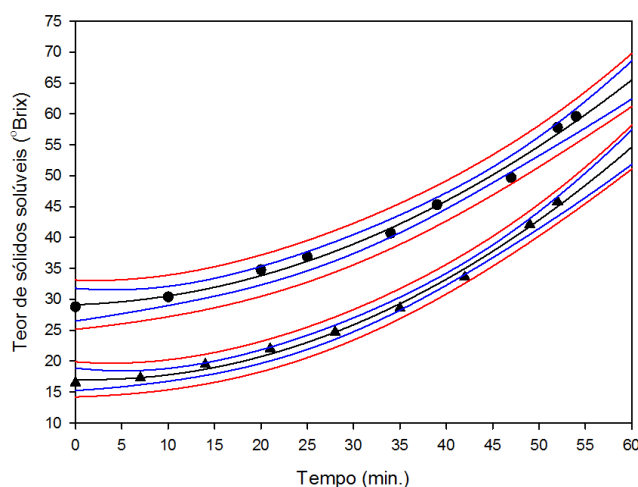
Amostra	pH <sup>a</sup>	°Brix <sup>a</sup>	Acidez <sup>b</sup>	TST <sup>c</sup>	Lipídeos <sup>c</sup>	Cinzas <sup>c</sup>	Proteínas <sup>c</sup>	Lactose <sup>c</sup>
<i>In natura</i>	6,15	-	0,15 ± 0,00	6,90 ± 0,04	0,22 ± 0,07	0,59 ± 0,06	1,25 ± 0,02	4,95 ± 1,43
S1	5,19	27,20	0,90 ± 0,03	27,77 ± 0,03	1,63 ± 0,10	1,93 ± 0,06	3,99 ± 0,09	15,68 ± 0,93
S2	5,15	32,50	1,07 ± 0,01	31,53 ± 0,30	2,07 ± 0,40	2,07 ± 0,08	4,32 ± 0,04	18,81 ± 1,35
S3	5,13	37,00	1,21 ± 0,00	37,48 ± 0,14	2,53 ± 0,03	2,19 ± 0,17	5,10 ± 0,11	22,84 ± 2,71
S4	5,10	41,60	1,38 ± 0,03	41,36 ± 0,33	2,92 ± 0,34	2,36 ± 0,04	5,76 ± 0,05	25,76 ± 6,36
S5	5,09	45,80	1,47 ± 0,02	45,99 ± 0,47	3,03 ± 0,02	2,85 ± 0,79	6,42 ± 0,03	28,56 ± 7,06
S6	5,06	49,50	1,64 ± 0,02	49,68 ± 0,12	3,53 ± 0,03	3,65 ± 0,26	6,72 ± 0,06	31,53 ± 6,42
S7	5,06	55,50	2,00 ± 0,02	49,68 ± 0,52	4,37 ± 0,01	3,63 ± 0,17	6,44 ± 0,21	32,53 ± 1,53
S8	5,05	59,50	1,98 ± 0,03	59,12 ± 0,28	4,97 ± 0,03	4,13 ± 0,32	7,88 ± 0,10	36,85 ± 0,04

<sup>a</sup>Variáveis medidas quando as alíquotas foram retiradas do evaporador;

<sup>b</sup> Expresso em % (m/m) de ácido láctico;

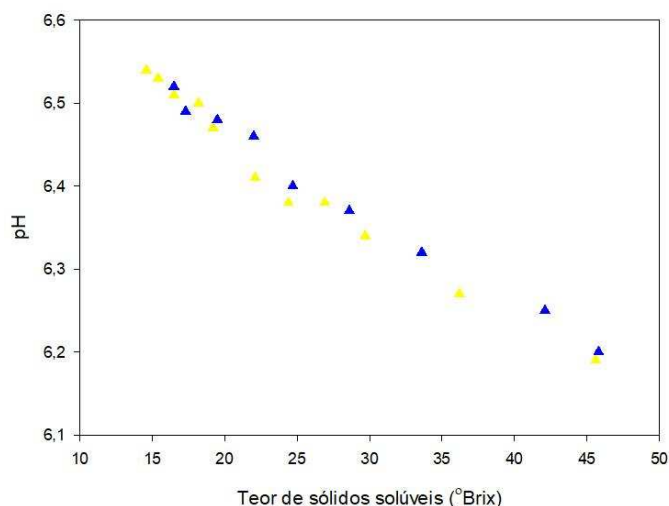
<sup>c</sup> Expresso em % (m/m).

A Figura 5 apresenta a variação do teor de sólidos solúveis do leite e do soro durante a concentração, com o intervalo de confiança de 95 %.

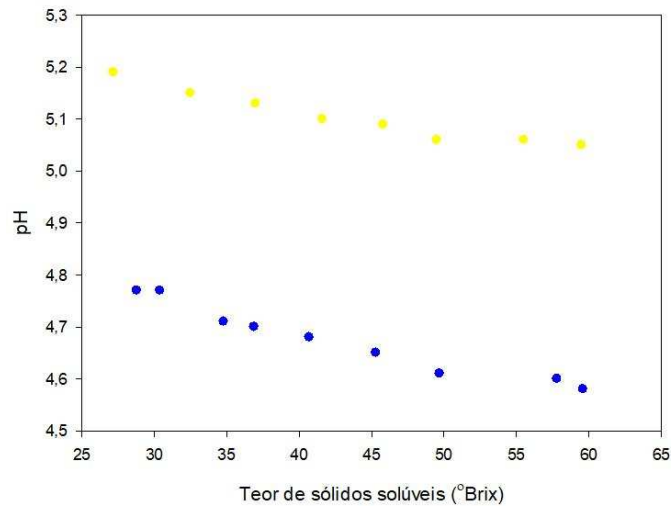


**Figura 5.** Variação do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do leite (▲) e soro (●).

As Figuras 6 e 7 apresenta a variação do pH em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do leite integral e do soro de leite, respectivamente. Pode-se observar (Figura 6) somente uma leve alteração no pH do leite in natura durante sua concentração (pH final = 6,20 para as duas amostras de leite). Com a pasteurização e o preaquecimento do leite antes da concentração, ocorre aumento irreversível da quantidade de fosfato de cálcio coloidal, em detrimento do cálcio solúvel e ionizado. Provavelmente, a liberação de prótons dos fosfatos primário e secundário faz com que o pH do leite diminua (WALSTRA et al., 2006; FOX; BRODKORB, 2008). Já, para o soro, a alteração no valor do pH foi maior em comparação ao soro in natura (Figura 7), evidenciando o efeito tamponante das micelas de caseínas no leite. Este fato deve-se à presença dos resíduos de fosfoserina e histidina, cujos pK são iguais a 6,0 e 6,5, respectivamente (SALAÜN; MIETTON; GAUCHERON, 2005). Possivelmente, a contribuição dos constituintes do leite na capacidade tamponante é de 35 % para caseínas, 5 % para as proteínas do soro, 40 % para minerais solúveis e 20 % para o fosfato de cálcio coloidal (SALAÜN; MIETTON; GAUCHERON, 2005). Na Figura 7, o pH de uma das amostras do soro concentrado foi inferior a 4,8, possivelmente devido a alguma contaminação inicial do soro in natura.



**Figura 6.** Variação do pH em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do leite. Leite in natura com pH = 6,62 (amarelo) e pH = 6,57 (azul).



**Figura 7.** Variação do pH em função do teor de sólidos solúveis (°Brix) durante a concentração do soro de leite. Soro in natura com pH = 6,15 (amarelo) e pH = 5,15 (azul).

## 4.2 Propriedades termofísicas e óticas

### 4.2.1 Massa específica e índice de refração

A massa específica de leite (LI) e soro de leite (SI) integral foi medida em diferentes temperaturas (15 a 60) °C, e para seus respectivos concentrados com diferentes teores de sólidos totais (TST). Para o leite concentrado, o TST variou de 16 % a 34 %, e para o soro concentrado variou de 27,7 % a 45,9 %. A massa específica variou de (1008,26 a 1033,06)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e (1006,12 a 1027,32)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e o índice de refração de (1,3415 a 1,3490) e (1,3366 a 1,3418) para o leite e soro integrais, respectivamente. Como esperado, a massa específica e o índice de refração diminuíram com o aumento da temperatura, mas não de forma linear. Por meio da análise de variância da regressão, o melhor ajuste para a massa específica e o índice de refração do leite e soro integrais foi obtido com um modelo quadrático, descrita pelas equações 21-24 a seguir, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 3. Para os modelos de massa específica, o coeficiente linear de temperatura não foi significativo ( $p > 0,05$ ) pelo teste  $t$  (Student), mas permaneceu no modelo porque o coeficiente do efeito quadrático foi significativo. Todos os coeficientes para o modelo do índice de refração foram significativos pelo teste  $t$  (Student). As Figuras 8 e 9 ilustram o comportamento da massa específica do leite e soro integral como função da temperatura.

$$\rho_{LI}(T) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (21)$$

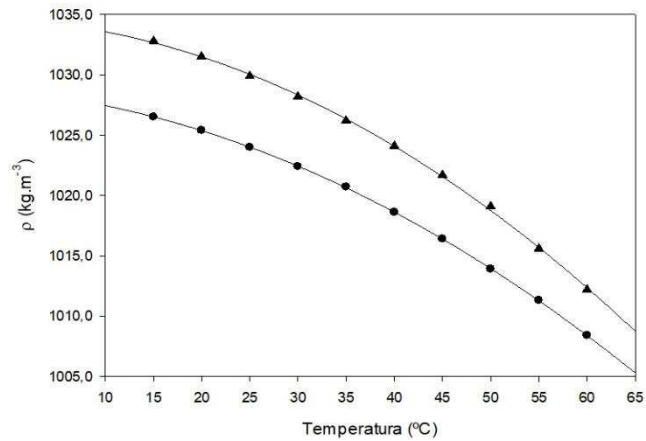
$$n_{LI}(T) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (22)$$

$$\rho_{SI}(T) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (23)$$

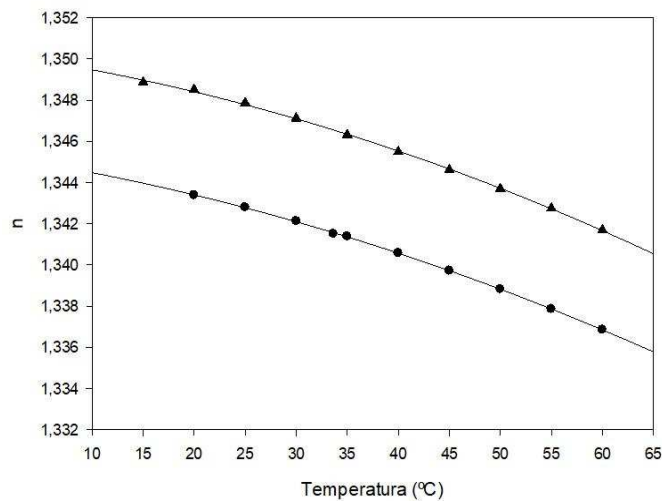
$$n_{SI}(T) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (24)$$

**Tabela 3.** Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) dos modelos de regressão de segundo grau ajustados aos dados experimentais de massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n$ ) para o leite (LI) e soro (SI)

Parâmetro	Valor estimado	<i>t</i>	<i>p</i>	$R^2$
$\rho_{LI} \text{ (kg}\cdot\text{m}^3\text{)}$				
$\beta_0$	1034,54243	784,03	< 0,0001	0,97
$\beta_1$	-0,04479	-0,58	0,5644	
$\beta_2$	-0,00542	-5,35	<0,0001	
$n_{LI}$				
$\beta_0$	1,35030	6762,96	< 0,0001	0,99
$\beta_1$	-0,00007	-5,97	<0,0001	
$\beta_2$	-0,000001	-8,08	<0,0001	
$\rho_{SI} \text{ (kg}\cdot\text{m}^3\text{)}$				
$\beta_0$	1028,53009	753,2	< 0,0001	0,96
$\beta_1$	-0,07109	-0,89	0,3783	
$\beta_2$	-0,00441	-4,21	0,0002	
$n_{SI}$				
$\beta_0$	1,34139	2087,27	< 0,0001	0,93
$\beta_1$	0,000121	3,24	0,0025	
$\beta_2$	-0,000004	-6,84	<0,0001	



**Figura 8.** Massa específica de leite integral (▲) e soro integral (●) em diferentes temperaturas



**Figura 9.** Índice de refração de leite integral (▲) e soro integral (●) em diferentes temperaturas.

Para o leite concentrado, o modelo que melhor se ajustou aos dados de massa específica e o índice de refração foi um polinomial de quatro termos descrito pelas equações 25 e 26, com os parâmetros estimados apresentados na Tabela 4. Os valores variaram de (1025,13 a 1114,57)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e (1,3491 a 1,4017) para LC e SC, respectivamente. O coeficiente linear do teor de sólidos totais não foi significativo ( $p > 0,05$ ) pelo teste  $t$  (Student), mas ele permaneceu no modelo porque o coeficiente quadrático foi significativo. As Figuras 10 e 11 abaixo ilustram o comportamento do leite e soro concentrados em função do teor de sólidos totais e da temperatura. É possível observar que a massa específica diminuiu com o aumento de temperatura e com menor teor de sólidos totais, sendo mais afetada pela concentração do que pela mudança de temperatura. Esse comportamento, relativo a temperatura, provavelmente é devido à

expansão volumétrica do fluido causada pela redução da força das ligações intermoleculares.

A massa específica do soro concentrado apresentou o mesmo comportamento do leite concentrado (equação 27), e os valores variaram de (1094,92 a 1227,77) kg·m<sup>-3</sup>. Para o índice de refração, o melhor modelo que se ajustou aos dados de índice de refração foi o modelo linear, descrito pela equação 28, e os valores variaram de (1,3724 a 1,4234). As Figuras 12 e 13 ilustram o comportamento do índice de refração para o leite e soro concentrados.

Os dados experimentais de massa específica e índice de refração encontram-se no Anexo 3 deste trabalho.

$$\rho_{LC}(T, TST) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST + \beta_4 TST^2 \quad (25)$$

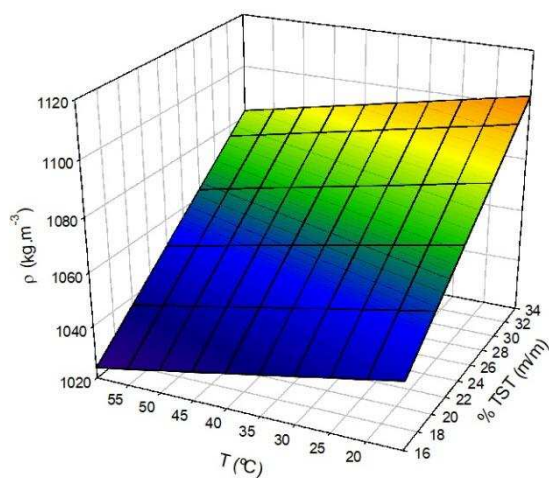
$$n_{LC}(T, TST) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST + \beta_4 TST^2 \quad (26)$$

$$\rho_{SC}(T, TST) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST + \beta_4 TST^2 \quad (27)$$

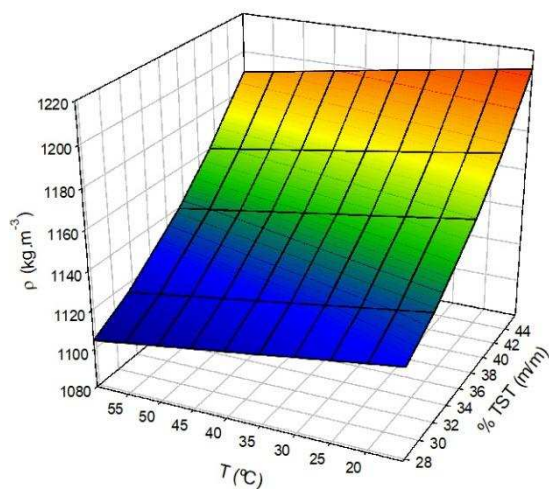
$$n_{SC}(T, TST) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST \quad (28)$$

**Tabela 4.** Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) dos modelos de regressão de segundo grau ajustados aos dados experimentais de massa específica ( $\rho$ ) e índice de refração ( $n$ ) para o leite concentrado (LC) e soro concentrado (SC).

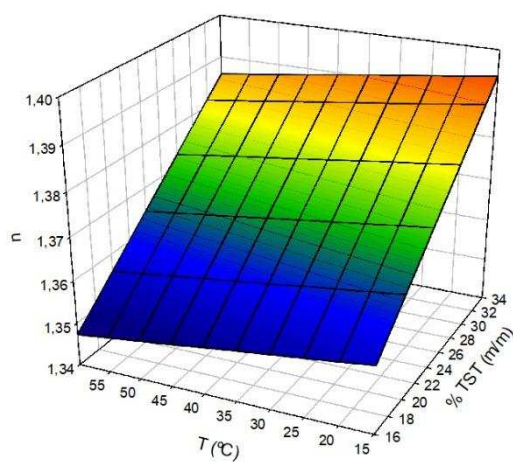
Parâmetro	Valor estimado	$t$	$p$	$R^2$
$\rho_{LC}$ (kg·m <sup>-3</sup> )				
$\beta_0$	1030,97645	126,95	< 0,0001	0,96
$\beta_1$	-0,47092	0,96	0,3402	
$\beta_2$	0,64194	-15,98	<0,0001	
$\beta_4$	0,05161	3,89	0,0002	
$n_{LC}$				
$\beta_0$	1,35200	295,07	< 0,0001	0,97
$\beta_1$	-0,00018	-0,61	0,5445	
$\beta_2$	-0,00023	-11,11	<0,0001	
$\beta_4$	0,00005	6,29	<0,0001	
$\rho_{SC}$ (kg·m <sup>-3</sup> )				
$\beta_0$	1161,62874	22,98	< 0,0001	0,86
$\beta_1$	-0,48353	-5,37	< 0,0001	
$\beta_2$	-4,42641	-1,57	0,1186	
$\beta_4$	0,12299	3,23	0,0017	
$n_{SC}$				
$\beta_0$	1,34816	322,57	< 0,0001	0,64
$\beta_1$	-0,00011	-2,42	0,0173	
$\beta_2$	0,0013	12,78	<0,0001	



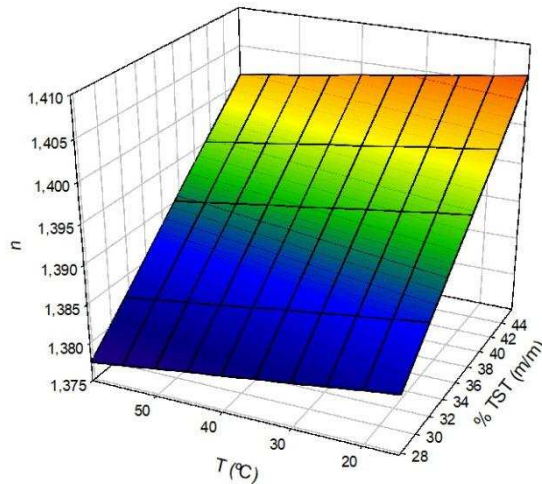
**Figura 10.** Massa específica de leite integral concentrado em função da temperatura e teor de sólidos totais.



**Figura 11.** Massa específica de soro concentrado em função da temperatura e teor de sólidos totais.



**Figura 12.** Índice de refração de leite integral concentrado em função da temperatura e do teor de sólidos totais.



**Figura 13.** Índice de refração de soro concentrado em função da temperatura e do teor de sólidos totais.

Por meio das equações de massa específica e índice de refração apresentadas, é possível obter de forma simples o conteúdo de sólidos totais do leite e soro concentrados. Em plantas de evaporação, essas propriedades são utilizadas para essa finalidade (WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006), uma vez que o conteúdo de sólidos é um fator limitante para que operações posteriores, como a secagem, não sejam comprometidas. Com o aumento do beneficiamento do soro de leite no Brasil, essas equações são úteis para o monitoramento das características do produto nacional.

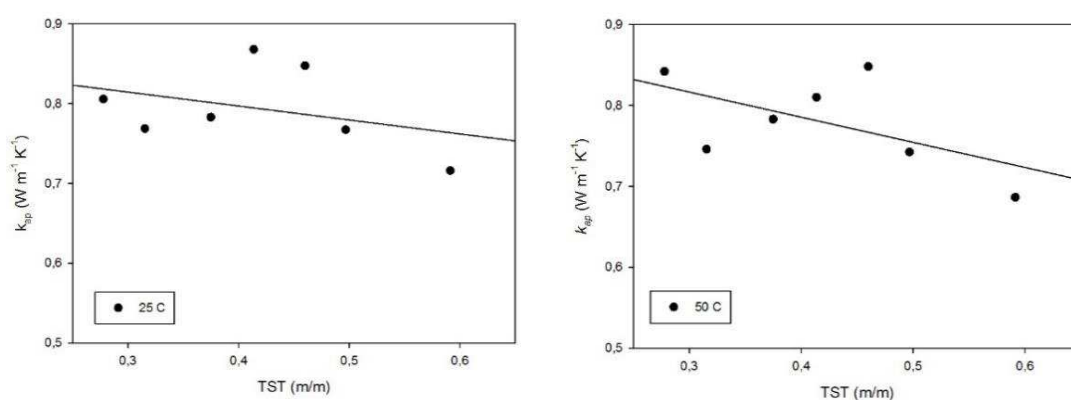
#### 4..2.2. Condutividade térmica

A condutividade térmica de leite concentrado foi medida nas temperaturas de (25, 35, 45, 55 e 65) °C em função do teor de sólidos totais e para o soro concentrado nas temperaturas de 25 °C e 50 °C. A condutividade térmica para o leite concentrado variou de (0,492 a 0,775)  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ . Os valores medidos neste trabalho estão dentro da faixa dos valores encontrados na literatura (KESSLER, 2002; MURAMATSU et al., 2011; REDDY; DATTA, 1994), no entanto, por meio da análise dos dados, não foi possível ajustar nenhum modelo matemático que descrevesse o comportamento da condutividade térmica do leite concentrado nas condições medidas.

Devido às características do soro concentrado, com a presença de cristais de lactose, a condutividade térmica foi denominada de condutividade térmica aparente. A Figura 14 ilustra o comportamento da condutividade térmica aparente do soro concentrado em função do teor de sólidos totais para cada temperatura (25 e 50) °C. É

possível observar a diminuição dos valores de condutividade térmica com o aumento do TST. Muramatsu et al., (2011) determinaram a condutividade térmica de soro reconstituído e encontram valores entre (0,49 e 0,62)  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  na faixa de temperatura de (10 a 50)  $^{\circ}\text{C}$ . Os valores determinados neste trabalho (0,687 a 0,848)  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  são superiores aos encontrados por esses autores, mas em sistemas contendo sólidos e líquido, como é o soro concentrado, a condutividade térmica aparente é maior que a condutividade térmica pura de qualquer substância que compõe o sistema (FIGURA; TEIXEIRA, 2007).

Os dados experimentais de condutividade térmica encontram-se no Anexo 3 deste trabalho.



**Figura 14.** Condutividade térmica aparente de soro de leite integral concentrado nas temperaturas de (25 e 50)  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.3. Calor específico

O calor específico do leite (LC) e soro concentrados (SC) foi determinado em diferentes temperaturas (5 a 85)  $^{\circ}\text{C}$ , e diferentes TST, 15 % a 44 % e 11 % a 50 %, respectivamente. Os valores de calor específico para o LC variaram de (2,299 a 3,658)  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , e são próximos aos encontrados na literatura (KESSLER, 2002; MATTAR et al., 2004; REDDY; DATTA, 1994), mas inferiores aos relatados por (OGUNTUNDE; AKINTOYE, 1991).

O modelo que melhor se ajustou aos dados de  $c_p$  para o LC foi um polinomial de cinco termos descrito pela equação 29, com os parâmetros estimados na Tabela 5. É possível observar que a temperatura tem pouca influência no calor específico do leite concentrado, embora seu efeito seja significativo, aumentando com a elevação da temperatura. O TST afeta fortemente o calor específico do leite concentrado, de forma que ocorre um decréscimo no valor da propriedade com o aumento da concentração. Para

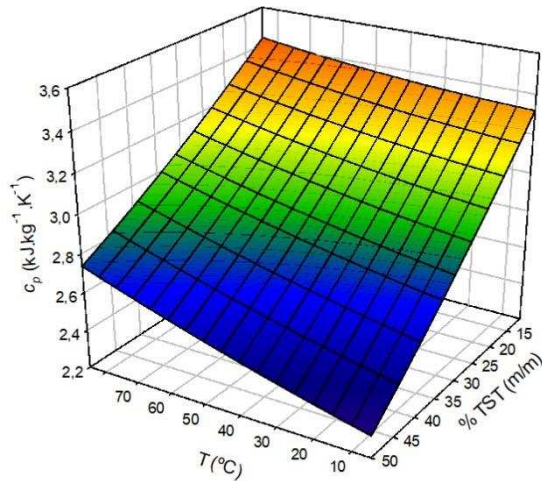
o SC o melhor ajuste foi obtido por um modelo polinomial com seis termos (equação 30), embora o coeficiente linear do efeito temperatura não tenha sido significativo ( $p > 0,05$ ) pelo teste  $t$  (Student). Nesse modelo a interação entre os fatores temperatura e TST foi significativa ( $p < 0,05$ ). Assim como para o LC, o  $c_p$  do SC sofreu maior influência da concentração que da temperatura. As Figuras 15 e 16 abaixo ilustra o comportamento do calor específico de leite e soro integral concentrados. Os valores de  $c_p$  para o SC variaram de (2,271 a 3,513)  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

$$c_{pLC}(T, TST) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST + \beta_3 T^2 + \beta_4 TST^2 \quad (29)$$

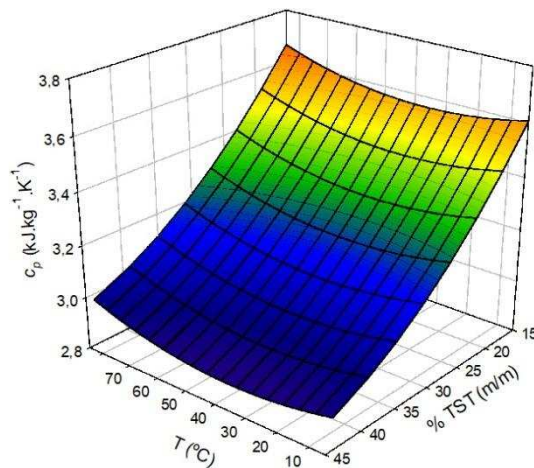
$$c_{pSC}(T, TST) = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 TST + \beta_3 T^2 + \beta_4 TST^2 + \beta_5 T * TST \quad (30)$$

**Tabela 5.** Valores de probabilidade do teste  $t$ , coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) dos modelos de regressão de segundo grau ajustados aos dados experimentais de calor específico ( $c_p$ ) para o leite concentrado (LC) e soro concentrado (SC).

Parâmetro	Valor estimado	$t$	$p$	$R^2$
$c_{pLC} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$				
$\beta_0$	4,26905	46,53	< 0,0001	
$\beta_1$	-0,00328	-2,24	0,0270	
$\beta_2$	-0,04983	-7,84	<0,0001	0,85
$\beta_3$	0,00004	2,82	0,0055	
$\beta_4$	0,00044	4,14	<0,0001	
$c_{pSC} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$				
$\beta_0$	3,65219	141,82	< 0,0001	
$\beta_1$	-0,00070	-1,13	0,2594	
$\beta_2$	-0,03147	-21,42	<0,0001	0,98
$\beta_3$	0,00001	2,17	0,0313	
$\beta_4$	0,00008	3,75	0,0002	
$\beta_5$	0,00010	9,23	<0,0001	



**Figura 15.** Calor específico de leite integral concentrado em função do teor de sólidos totais e da temperatura.



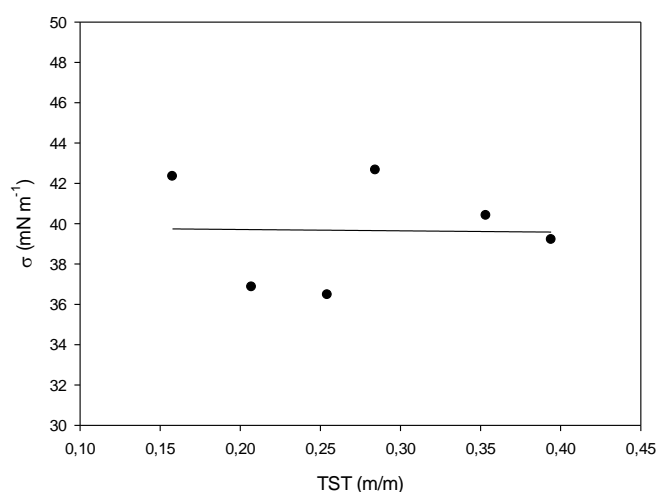
**Figura 16.** Calor específico de soro integral concentrado em função do teor de sólidos totais e da temperatura.

A disponibilidade de equações que determinem propriedades como o calor específico para o leite e, principalmente, para o soro de leite concentrado, é importante para que o processo seja bem controlado, e para o projeto de equipamentos pela indústria nacional, haja vista, os equipamentos utilizados em nossas plantas de evaporação e secagem de leite e soro são geralmente importados. Já é sabido que o Brasil tem elevado potencial para o beneficiamento do soro de leite nas suas diversas possibilidades, entretanto é ainda destinado, em sua maioria, para produtos com baixa valorização, como bebidas lácteas e outros (FARIAS, 2011).

Os dados experimentais de calor específico encontram-se no Anexo 3 deste trabalho.

#### 4.2.4. Tensão superficial

A Figura 17 abaixo apresenta os dados de tensão superficial para o leite integral e leite concentrado. Observa-se que não houve variação nos valores de tensão superficial, indicando que um valor médio pode representar os dados obtidos. Para o leite integral, a tensão superficial média foi de  $(38,265 \pm 2,804) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Não houve variação dos valores de tensão com a concentração do leite concentrado e o valor médio foi de  $(39,383 + 2,131) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Valores de tensão interfacial entre o leite e o ar variando de 40 a 60  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , com um valor médio de 52  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  a 20 °C foram descritos por Fox e McSweeney (1998). Quando comparados aos dados obtidos neste trabalho, observam-se valores de tensão superficial menores quando comparados aos encontrados na literatura. Os valores estão mais próximos da tensão superficial do creme do leite com 25 % de lipídeos de acordo com Fox e McSweeney (1998) que foi de 42 a 45  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . A amostra de leite mais concentrada apresentou um teor de lipídeos em torno de 10,47 %, embora seja um valor bem abaixo de 25 %. Possivelmente, as mudanças de temperatura e o manuseio da amostra propiciaram mudanças bioquímicas no leite, pela ação de lipases, pois a liberação de ácido graxos diminui a tensão superficial do leite. Dunkley (1951) estudou o efeito da acidez e tensão superficial para determinação da rancidez hidrolítica do leite e observou que a tensão interfacial diminui com o aumento da rancidez das amostras.



**Figura 17.** Tensão superficial das amostras de leite concentrado em função do teor de sólido totais.

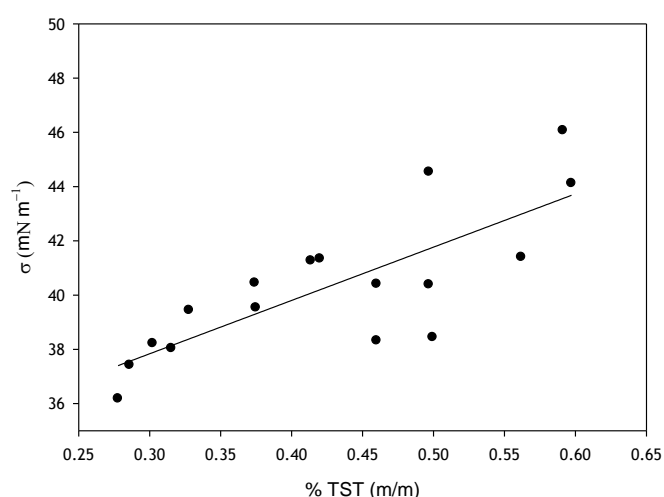
O valor médio da tensão superficial do soro de leite integral foi de  $(42,157 \pm 1,267) \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , embora seja próximo ( $41,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) ao encontrado por Roehl e Jelen (1988) usando o mesmo método de determinação, difere de outros valores apresentados na literatura,  $56,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (KESSLER, 2002) e  $48 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (FOX; MCSWEENEY, 1998).

A tensão superficial das amostras de soro concentrado foi determinada em função do TST. A Figura 18 ilustra o comportamento da variável medida em função do TST. Observa-se que houve aumento linear da tensão superficial com o aumento do TST. Por meio da análise de regressão, foi possível obter um modelo linear (equação 25) para explicar esse comportamento. O modelo ajustado apresenta  $R^2$  igual a 0,61. Esse valor é satisfatório, considerando o tipo de amostra e ao histórico de temperatura a que foi submetida.

$$\sigma(TST) = \beta_0 + \beta_1 TST \quad (25)$$

**Tabela 6.** Valores de probabilidade do teste t, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e parâmetros estimados ( $\beta_i$ ) do modelo de regressão linear ajustado aos dados experimentais de tensão superficial ( $\sigma$ ) para o soro concentrado (SC).

Parâmetro	Valor estimado	$t$	$p$	$R^2$
	$\sigma (\mu\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$			
$\beta_0$	31,9400	17,88	< 0,0001	0,61
$\beta_1$	0,19658	4,83	0,0002	



**Figura 18.** Tensão superficial de soro de leite concentrado em função do teor de sólidos totais.

Para melhor discussão dos resultados obtidos, a tensão superficial também foi analisada em função de todos os outros componentes majoritários do soro (proteína,

lipídeos, lactose e cinzas). Um modelo linear se ajustou aos dados de tensão superficial. Todos os coeficientes foram significativos pelo teste t de Student ( $p < 0,05$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,76.

$$\sigma = 9,699 + 282,336a + 364,021b - 72.342c \quad (26)$$

em que  $a$  é o conteúdo de proteína,  $b$  é lipídios e  $c$  é lactose. Observa-se que o conteúdo de lipídios, proteína e lactose teve efeito significativo na tensão superficial, sendo que a matéria proteica e a graxa influenciaram positivamente, enquanto o aumento do conteúdo de lactose diminuiu o valor da tensão superficial. Embora o teor de cinzas no soro concentrado, em comparação com o soro *in natura* integral, tenha um fator de concentração maior que os outros componentes, não houve influência significativa na variável medida.

A tensão superficial de sistemas lácteos é muito influenciada pelo tipo e concentração de agentes ativos de superfície. Os principais surfactantes no leite são as proteínas, fosfolipídios, mono e diglicerídeos e sais de ácidos graxos livres (FOX; MCSWEENEY, 1998). Comumente, o aumento desses componentes diminui a tensão superficial. Neste trabalho, a tensão superficial aumentou com a elevação do conteúdo de proteína. Esse comportamento pode ser devido à desnaturação das proteínas do soro ao longo do histórico de temperatura a que foi submetido: resfriamento ( $\sim 12^\circ\text{C}$ ), preaquecimento ( $\sim 65^\circ\text{C}$ ), concentração ( $\sim 45^\circ\text{C}$ ), resfriamento ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ), e por fim aquecimento para as medidas de tensão superficial ( $30^\circ\text{C}$ ). Segundo Williams et al., (2005), a desnaturação das proteínas na superfície dos glóbulos de gordura aumenta a tensão superficial, pois elas perdem a capacidade de adsorção a superfície. Na desnaturação térmica, as proteínas se agregam na superfície dos glóbulos de gordura devido às pontes dissulfídicas entre elas. A formação de uma película devido a agregação micelar é, provavelmente, mais rápida em elevada concentração de sólidos e lipídios. Embora a desnaturação seja retardada em altas concentrações de lactose, ainda pode ocorrer permitindo a agregação (ANEMA, 2000; WILLIAMS et al., 2005).

Os valores de tensão superficial obtidos (36,1 a 46,0)  $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$  são comparáveis aos encontrados por Roehl e Jelen (1988) para o permeado e o retido de soro ultrafiltrado submetidos ou não a tratamento térmico. Os mesmos autores determinaram a tensão superficial de diferentes soros de leite e compararam com dados da literatura, observando que os valores variaram de (40,1 a 56)  $\text{dyna}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Essa variabilidade pode ser devido às técnicas de determinação utilizadas, a composição, o histórico de temperatura, tempo de

armazenamento e manuseio da amostra (ex. agitação) (FOX; MCSWEENEY, 1998; ROEHL; JELEN, 1988; WILLIAMS et al., 2005).

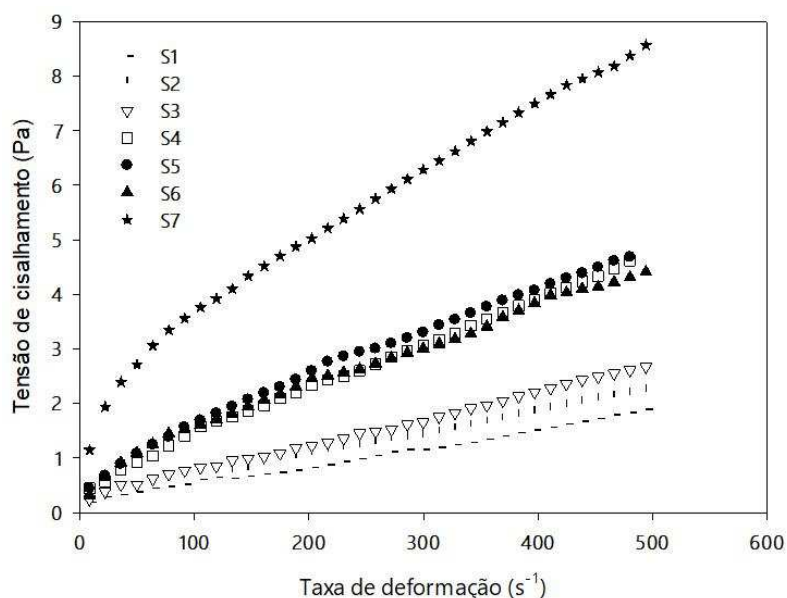
Mukherjei et al., (2005), relataram que a tensão superficial de diferentes tipos de leite foi menor utilizando o método da placa de Wilhelmy em comparação com o método de acessão capilar. Kristensen et al., (1997) relataram também que o método dinâmico do número da gota dá maiores valores que o método estático do anel Du Nouy devido ao tempo de difusão dos surfactantes na interface.

Dados de tensão superficial e equações que modelam a tensão em função da composição dos fluidos são importantes para o projeto e a modelagem de evaporadores de filme descente, os mais utilizados na indústria de lácteos. Esses projetos requerem o conhecimento das características do escoamento e do comportamento da evaporação. Assim, a determinação de fatores que controlam a transferência de calor e a molhabilidade das superfícies podem assegurar a qualidade dos produtos e também a estimativa da queda de pressão de vapor.

Os dados experimentais de tensão superficial encontram-se no Anexo 3 deste trabalho.

#### 4.2.5. Comportamento reológico

Foram obtidos neste trabalho reogramas de soro de leite concentrado e centrifugado, sem a presença de cristais de lactose na temperatura de 25 °C. Os reogramas relacionam a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. Analisando-se o a Figura 19, é possível observar que as amostras de soro concentradas ficaram mais viscosas a medida que o teor de sólidos totais do soro aumentou (sem os cristais de lactose).



**Figura 19.** Reograma de soro concentrado centrifugado com diferentes teores de sólidos totais, sem os cristais de lactose, a 25°C.

De forma visual, não é possível descrever o comportamento de escoamento das amostras, assim, alguns modelos reológicos (Ostwald-de-Waele, Bingham e Herschel-Bulkley) foram ajustados aos dados para representar matematicamente os dados de soro concentrado. Os ajustes dos modelos reológicos testados foram avaliados por meio da comparação dos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ), qui-quadrado ( $\chi^2$ , equação 27), raiz quadrado médio residual (RQMR, equação 28) e média percentual absoluta do erro (MAPE, equação 29). Os maiores valores de  $R^2$  e os menores valores de  $\chi^2$ , RQMR e MAPE indicam os melhores ajustes dos modelos.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - p} \quad (27)$$

$$RQMR = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2} \quad (28)$$

$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_i - \hat{Y}_i}{Y_i} \right| \quad (29)$$

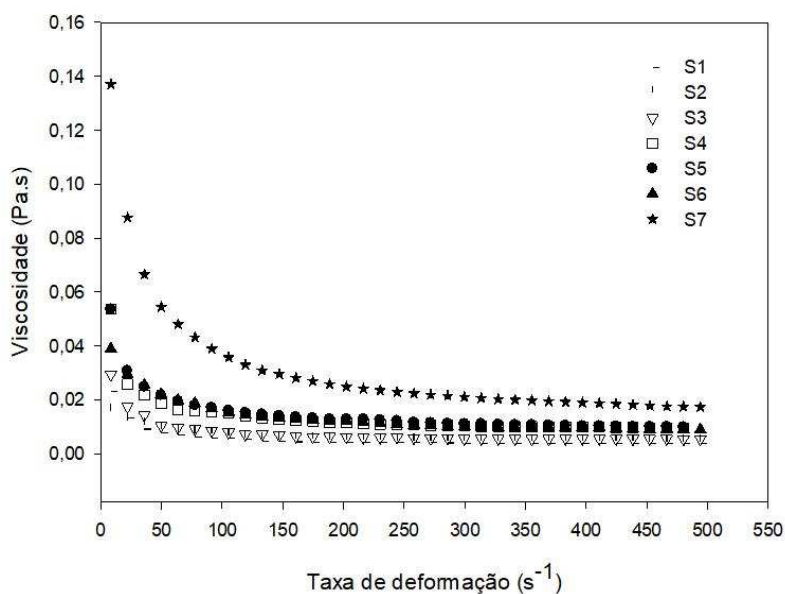
em que:  $Y_i$  é o valor experimental,  $\hat{Y}_i$  é o valor predito,  $n$  é o número de observações e  $p$  é o número de parâmetros do modelo. Os parâmetros das equações ajustadas aos dados estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros de ajuste de diferentes modelos ao comportamento reológico de soro de leite concentrado e centrifugado sem cristais de lactose.

Modelo	Parâmetros	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Ostwald-de-Waele	K (Pa·s <sup>n</sup> )	0,013	0,018	0,020	0,047	0,059	0,077	0,322
	n	0,790	0,77	0,786	0,736	0,708	0,651	0,525
Bingham	$\sigma_0$ (Pa)	0,194	0,232	0,276	0,551	0,639	0,728	2,129
	$\eta_{\alpha\pi}$ (Pa·s)	0,003	0,004	0,005	0,008	0,009	0,008	0,014
Herschel-Bulkley	$\sigma_0$ (Pa)	0,249	0,199	0,318	0,368	0,255	0,305	0,976
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	0,002	0,005	0,003	0,018	0,033	0,038	0,121
	n	1,110	0,953	1,055	0,884	0,793	0,754	0,665

É possível observar que para o modelo Ostwald-de-Waele, o índice de comportamento de escoamento (n) variou de 0,525 a 0.790. Com o valor de n menor que a unidade pode-se caracterizar a soro concentrado sem cristais de lactose como um fluido não newtoniano pseudoplástico. As amostras de soro concentrado ficaram mais

pseudoplásticas com o aumento da concentração de sólidos, o índice de consistência (K) tendeu a aumentar e o índice de comportamento de escoamento (n) tendeu a diminuir com o aumento da concentração. A Figura 20 apresenta esse comportamento pseudoplástico, com a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de deformação. Esse comportamento do soro pode ser explicado pelas mudanças que ocorrem pela remoção de água durante a concentração e estocagem do concentrado, como o aumento da fração volumétrica das partículas dispersas, o aumento da força iônica do meio e diminuição do pH. Essas mudanças interferem nas interações proteína-solvente, modificando a solubilidade, e nas interações proteína-proteína, afetando o tamanho dos agregados formados. (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010; FOX; MCSWEENEY, 1998; WALSTRA; WOUTERS; GEURTS, 2006). Embora seja mais pronunciado no leite, o espessamento por tempo de permanência (*age thickening*), causado pelas mudanças citadas anteriormente, e principalmente pela interação das  $\beta$ -lactoglobulinas com as  $\kappa$ -caseínas, é um fenômeno governado primariamente pela taxa de construção estrutural que dá origem ao aumento de viscosidade (TRINH; HAISMAN; TRINH, 2007).



**Figura 20.** Reograma obtido para amostras de soro concentrado sem cristais de lactose, a 25°C.

A Tabela 8 apresenta o  $R^2$ ,  $\chi^2$ , RQMR e o MAPE dos modelos reológicos. Todos os modelos obtiveram  $R^2$  superiores a 0,98. O modelo de Ostwald-de-Waele pode ser usado para descrever o comportamento do soro concentrado sem os cristais de lactose,

pois os indicadores usados para comparar as amostras apresentaram valores semelhantes, e o modelo é mais simples e mais indicado em termos de projetos de engenharia.

**Tabela 8.** Indicadores  $R^2$ ,  $\chi^2$ , RQMR e MAPE que descrevem a qualidade dos modelos ajustados aos dados experimentais de soro concentrado sem cristais de lactose.

		$R^2$	$\chi^2$	RQMR	MAPE
Ostwald-de-Waele	S1	0,984	3,98E-03	0,061	9,078
	S2	0,991	3,02E-03	0,053	6,495
	S3	0,988	6,07E-03	0,076	7,953
	S4	0,995	7,23E-03	0,083	4,779
	S5	0,997	2,60E-03	0,050	2,694
	S6	0,994	7,94E-03	0,087	3,631
	S7	0,994	2,60E-03	0,153	3,418
Bingham	S1	0,996	1,07E-03	0,032	3,755
	S2	0,996	1,46E-03	0,037	5,581
	S3	0,997	1,30E-03	0,035	3,193
	S4	0,997	4,42E-03	0,065	4,082
	S5	0,993	1,30E-02	0,111	6,159
	S6	0,989	1,47E-02	0,118	7,986
	S7	0,984	6,58E-02	0,249	5,958
Herschel-Bulkley	S1	0,997	8,16E-04	0,027	3,430
	S2	0,996	1,42E-03	0,036	5,164
	S3	0,998	1,19E-03	0,033	3,428
	S4	0,999	2,26E-03	0,045	2,153
	S5	0,998	8,76E-04	0,028	0,963
	S6	0,996	5,76E-03	0,073	3,920
	S7	0,998	9,87E-03	0,095	2,196



## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi realizado um estudo das propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais de leite e soro integral *in natura* e de seus respectivos concentrados. Ambos foram concentrados em evaporador a vácuo.

Modelos polinomiais foram obtidos para descrever os dados de massa específica, índice de refração e calor específico dos materiais estudados.

A massa específica variou de (1008,26 a 1033,06)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e (1006,12 a 1027,32)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e o índice de refração de (1,3415 a 1,3490) e (1,3366 a 1,3418) para o leite e soro integrais, respectivamente. Os valores variaram de (1025,13 a 1114,57)  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e (1,3491 a 1,4017) para leite e soro concentrados, respectivamente. Essa propriedade sofreu maior influência da concentração que da temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura e menor conteúdo de sólidos totais.

O calor específico do leite concentrado variou de (2,299 a 3,658)  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e (2,271 a 3,513)  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para o leite e o soro concentrados. Foram significativos os efeitos da temperatura e do teor de sólidos totais nos dados, sendo que a concentração apresenta maior efeito sobre essa propriedade termofísica.

Não foi possível ajustar nenhum modelo aos dados de condutividade térmica, indicando que a metodologia utilizada na determinação pode não ser a mais adequada para o tipo de amostra utilizada neste trabalho. Os valores de condutividade térmica variaram de (0,492 a 0,775)  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e (0,687 a 0,848)  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para o leite e soro concentrados, respectivamente.

A tensão superficial do leite concentrado não variou em função do teor de sólidos totais, no entanto, foi possível obter um modelo matemático que descrevesse o comportamento da tensão superficial do soro concentrado em função do teor de sólidos totais e também dos componentes majoritários, lactose, lipídeos e proteína.

A presença de cristais de lactose interfere na determinação do comportamento reológico do soro concentrado, no entanto a fase dispersa apresentou comportamento pseudoplástico e pode ser descrita matematicamente pelo modelo de Ostwald-de-Waele.

Finalmente, as correlações obtidas neste trabalho serão úteis no desenvolvimento de projetos que envolvam a evaporação de leite e soro para a obtenção de concentrados, bem como o monitoramento das etapas do processo.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S. Effect of high-hydrostatic pressure and temperature on rheological characteristics of glycomacropeptide. **Journal of Dairy Science**, v. 86, n. 5, p. 1535–1540, 2003.

ANEMA, S. G. Effect of Milk Concentration on the Irreversible Thermal Denaturation and Disulfide Aggregation of  $\beta$ -Lactoglobulin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 9, p. 4168–4175, 2000.

BARNES, H. A. Thixotropy—a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, n. 1–2, p. 1–33, 1997.

BIENVENUE, A.; JIMÉNEZ-FLORES, R.; SINGH, H. Rheological properties of concentrated skim milk: influence of heat treatment and genetic variants on the changes in viscosity during storage. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 51, n. 22, p. 6488–94, 2003. a.

BIENVENUE, A.; JIMÉNEZ-FLORES, R.; SINGH, H. Rheological properties of concentrated skim milk: importance of soluble minerals in the changes in viscosity during storage. **Journal of dairy science**, v. 86, n. 12, p. 3813–21, 2003. b.

BRASIL. **Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC)** [Importação de soro de leite modificado ou não, mesmo concentrado, adoc]. 2014. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em: 26 ago. 2014.

CASSEL, B.; ROBERT, P. **Differential Scanning Calorimetry**, PerkinElmer, Inc., 2010.

CHANG, Y.; HARTEL, R. W. Flow Properties of Freeze-concentrated Skim Milk. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 31, p. 375–386, 1997.

COIMBRA, J. S. R.; TEIXEIRA, J. A. **Engineering Aspects of Milk and Dairy Products**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2010.

COSTA, B. S.; GARCIA-ROJAS, E. E.; COIMBRA, J. S. R.; TEIXEIRA, J. A.; TELIS-ROMERO, J. Density, Refractive Index, Apparent Specific Volume, and Electrical Conductivity of Aqueous Solutions of Poly(ethylene glycol) 1500 at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 59, n. 2, p. 339–345, 2014.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DUNKLEY, W. L. Hydrolytic Rancidity in Milk. I. Surface Tension and Fat Acidity as Measures of Rancidity. **Journal of Dairy Science**, v. 34, n. 6, p. 515–520, 1951.

ENRÍQUEZ-FERNÁNDEZ, B. E.; CAMARILLO-ROJAS, C. R.; VÉLEZ-RUIZ, J. F. Physical Properties of Concentrated Milk and Its Influence on Powder Milk Characteristics and Spray Dryer Design Parameters. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 1, p. 87–94, 2013.

FAO. **FAO Statistical Yearbook: PART 3 Feeding the world. Food and Agriculture Organization of the United Nations**, [s. l.], 2013.

FARIAS, O. A. C. **Soro de Leite em Pó: Brasil caminha para autossuficiência**. 2011. Disponível em: <<http://www.milkpoint.com.br/cadeia-do-leite/espaco-aberto/soro-de-leite-em-po-brasil-caminha-para-autossuficiencia-71038n.aspx>>.

FIGURA, L. O.; TEIXEIRA, A. A. **Food Physics: Physical Properties - Measurement and Application**. Berlin: Springer-Verlag, 2007.

FOX, P. F.; MCSWEENEY, P. L. H. **Dairy Chemistry and Biochemistry**. 1. ed. London: Blackie Academic & Professional, 1998.

GOURDON, M.; INNINGS, F.; JONGSMA, A.; VAMLING, L. Qualitative investigation of the flow behaviour during falling film evaporation of a dairy product. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 60, p. 9–19, 2015.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

KESSLER, H. G. **Food and Bio Processing Engineering: Dairy Technology**. Munich: House A Kessler, 2002.

KRISTENSEN, D. et al. Rheology and Surface Tension of Selected Processed Dairy Fluids : Influence of Temperature. **Journal of Dairy Science**, v. 80, n. 10, p. 2282–2290, 1997.

LIESEBACH, J.; LIM, M.; RADES, T. Determination of unfrozen matrix concentrations at low temperatures using stepwise DSC. **Thermochimica Acta**, v. 411, n. 1, p. 43–51, 2004.

MATTAR, H. L. et al. Modeling Thermal Conductivity, Specific Heat, and Density of Milk: A Neural Network Approach. **International Journal of Food Properties**, v. 7, n. 3, p. 531–539, 2004.

MIMOUNI, a et al. The formation of calcium lactate crystals is responsible for concentrated acid whey thickening. **Journal of dairy science**, v. 90, n. 1, p. 57–65, 2007.

MORISON, K. R.; PHELAN, J. P.; BLOORE, C. G. Viscosity and Non-Newtonian Behaviour of Concentrated Milk and Cream. **International Journal of Food Properties**, v. 16, n. 4, p. 882–894, 2013.

MORISON, K. R.; WORTH, Q. A. G.; O'DEA, N. P. Minimum Wetting and Distribution Rates in Falling Film Evaporators. **Food and Bioproducts Processing**, v. 84, n. 4, p. 302–310, 2006.

MUKHERJEE, N.; BANSAL, B.; CHEN, X. D. Measurement of Surface Tension of Homogenised Milks. **International Journal of Food Engineering**, v. 1, n. 2, 2005.

MURAMATSU, Y. et al. Simultaneous Estimation of the Thermophysical Properties of Selected Liquid Dairy Products by a Transient Heat Flow Probe Method. **International Journal of Food Properties**, v. 14, n. 3, p. 557–569, 2011.

OGUNTUNDE, A. O.; AKINTOYE, O. A. Measurement and comparison of density, specific heat and viscosity of cow's milk and soymilk. **Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 3, p. 221–230, 1991.

- ONWULATA, C. I.; HUTH, P. J. **Whey Processing, Functionality and Health Benefits**. USA: Wiley-Blackwell, 2008.
- PERKINELMER. **Technical Specifications for the DSC 8000 / 8500 Differential Scanning Calorimeters**. [s.d.]. Disponível em: <[http://las.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/SpecificationSheets/SPC\\_8000and8500.pdf](http://las.perkinelmer.com/content/RelatedMaterials/SpecificationSheets/SPC_8000and8500.pdf)>.
- PERRONE, I. T. **Soro de leite: Concentração, Cristalização da Lactose e Secagem**. 2010. Tese - Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.
- PERRONE, I. T.; PEREIRA, J. P. F.; CARVALHO, A. F. De. ASPECTOS TECNOLÓGICOS DA FABRICAÇÃO DE SORO EM PÓ : UMA REVISÃO. **Rev. Inst. Latic. “Cândido Tostes”**, v. 380, n. 66, p. 23–30, 2011.
- RAHMAN. **Food Properties Handbook**. 2nd. ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- RAO, M. A. **Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications**. 2nd. ed. Washinton: Springer, 2007.
- REDDY, C. S.; DATTA, A. K. Thermophysical Properties of Concentrated Reconstituted Milk during Processing. **Journal of Food Engineering**, v. 21, p. 31–40, 1994.
- ROEHL, D.; JELEN, P. Surface Tension of Whey and Whey Derivatives. **Journal of Dairy Science**, v. 71, n. 12, p. 3167–3172, 1988.
- SALAÜN, F.; MIETTON, B.; GAUCHERON, F. Buffering capacity of dairy products. **International Dairy Journal**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 95–109, 2005.
- SCHUCK, P.; MÉJEAN, S.; DOLIVET, A.; BEAUCHER, E.; FAMELART, M. Pump amperage : a new method for monitoring viscosity of dairy concentrates before spray drying. **Lait**, v. 85, p. 361–367, 2005.
- SILVEIRA, A. C. P. et al. Pilot-scale investigation of effectiveness of evaporation of skim milk compared to water. **Dairy Science & Technology**, v. 93, n. 4–5, p. 537–549, 2013.
- SOLANKI, G.; RIZVI, S. S. Physico-chemical properties of skim milk retentates from microfiltration. **Journal of Dairy Science**, v. 84, n. 11, p. 2381–2391, 2001.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2nd. ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.
- TAVMAN, I. H.; TAVMAN, S. Measurement of thermal conductivity of dairy products. **Journal of Food Engineering**, v. 41, n. 2, p. 109–114, 1999.
- TELIS-ROMERO, J.; THOMAZ, C.E.P.; BERNARDI, M.TELIS, V.R.N. GABAS, A.L.. Rheological properties and fluid dynamics of egg yolk. **Journal of Food Engineering**, v. 74, n. 2, p. 191–197, 2006.
- TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; YAMASHITA, F. Friction factors and rheological properties of orange juice. v. 40, p. 101–106, 1999.
- TRINH, B.; HAISMAN, D.; TRINH, K. T. Rheological characterisation of age thickening with special reference to milk concentrates. **The Journal of dairy research**,

v. 74, n. 1, p. 106–15, 2007.

VÉLEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Flow and Structural Characteristics of Concentrated Milk. **Journal of Texture Studies**, v. 31, n. 3, p. 315–333, 2000.

VÉLEZ-RUIZ, J. F.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Rheological Properties of Concentrated Milk as a Function of Concentration , Temperature and Storage Time. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 177–190, 1998.

WALSTRA, P.; WOUTERS, J. T. M.; GEURTS, T. J. **Dairy Science and Technology**. Second ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

WATSON, P. D. Effect of Variations in Fat and Temperature on the Surface Tension of Various Milks. **Journal of Dairy Science**, v. 41, n. 12, p. 1693–1698, 1958.

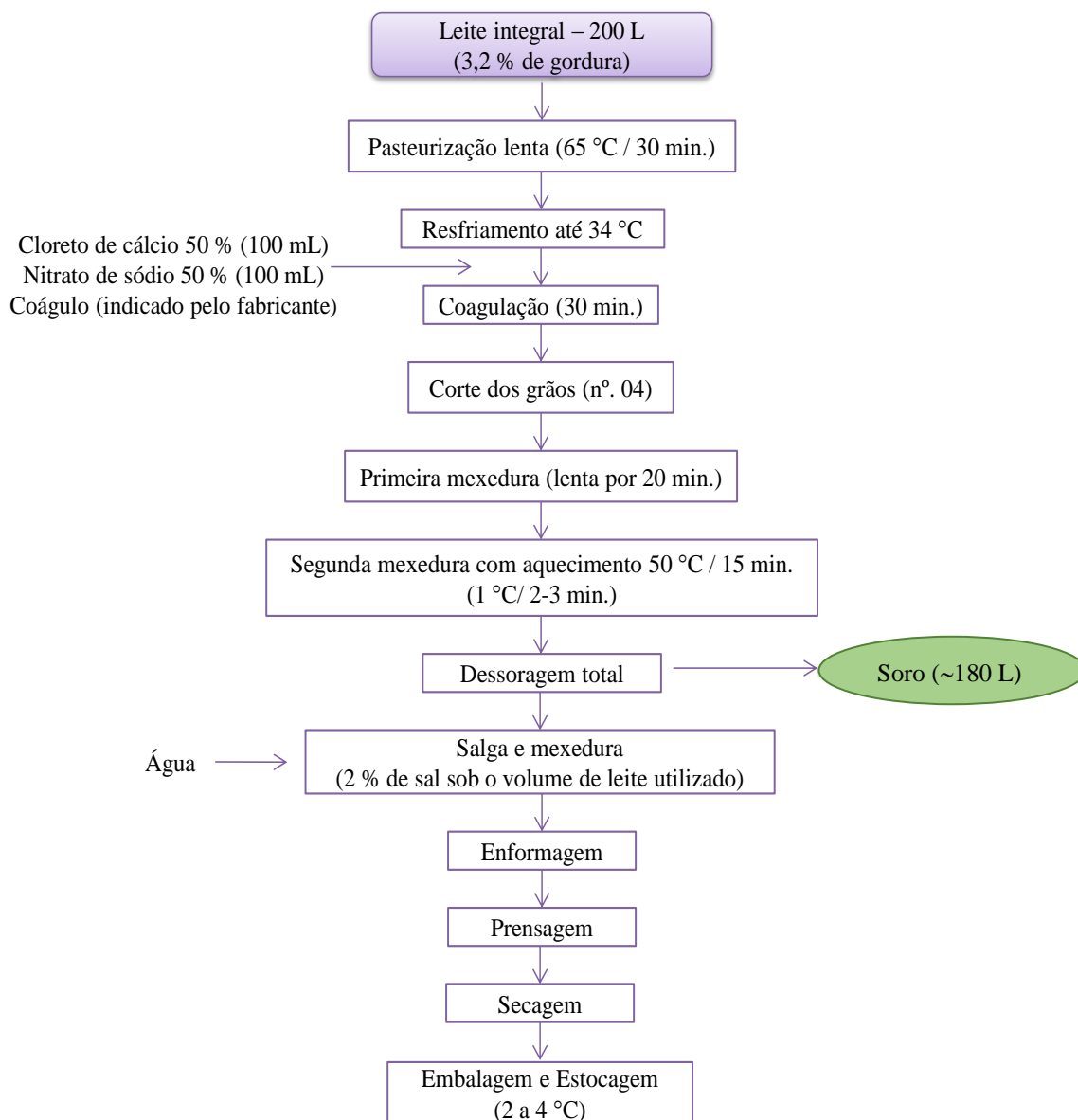
WHITNAH, C. H. The Surface Tension of Milk. A Review. **Journal of Dairy Science**, v. 42, n. 9, p. 1437–1449, 1959.

WILLIAMS, A. M. et al. Milks and Milk Concentrates: Surface Tension Measurement. **International Journal of Food Engineering**, v. 1, n. 1, 2005.

XIANG, B. Y. et al. Flow behaviour and viscosity of reconstituted skimmed milk treated with pulsed electric field Discharger Treatment chamber. **Biosystems Engineering**, v. 109, n. 3, p. 228–234, 2011.

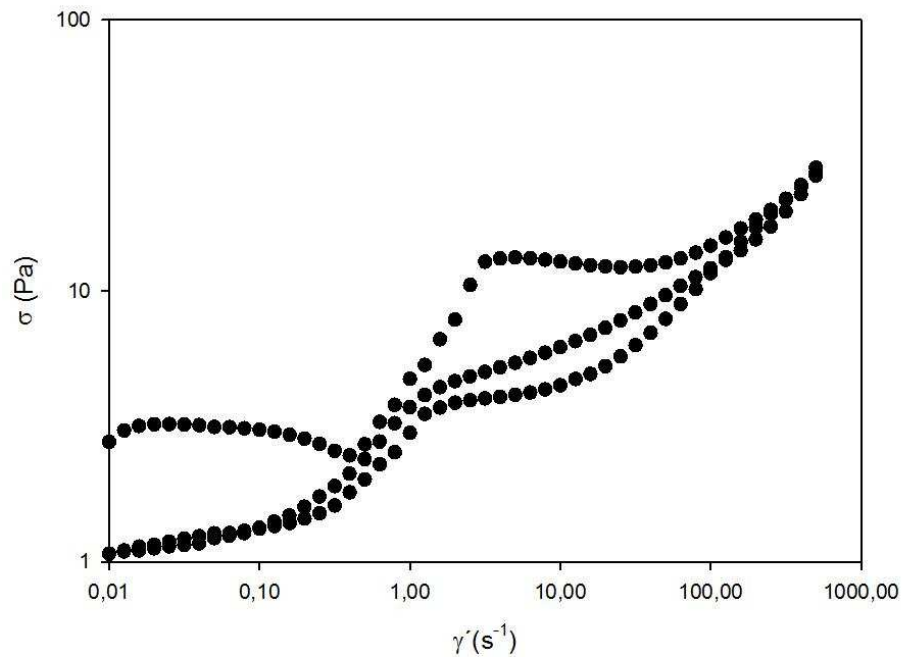
ZADOW, J. G. Utilisation of Milk Components: Whey. In: **Modern Dairy Technology**. p. 313–373.

## ANEXO 1

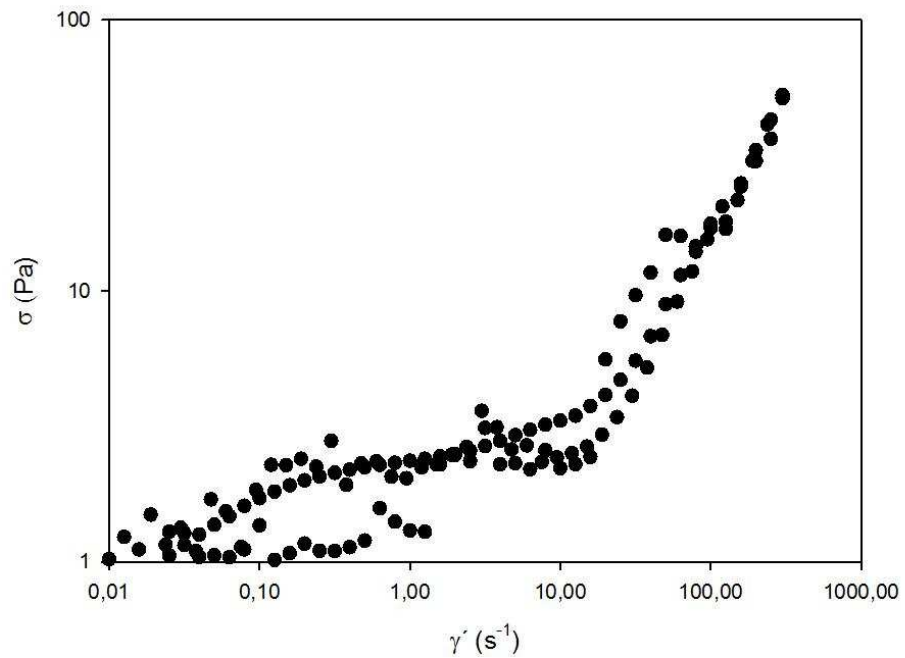


**Figura 21.** Fluxograma de obtenção do soro com a produção de queijo coalho

## ANEXO 2



**Figura 22.** Curvas de escoamento do soro de leite concentrado utilizando a geometria de cilindros concêntricos.



**Figura 23.** Curvas de escoamento do soro de leite concentrado utilizando a geometria especial da célula de amido.

### ANEXO 3

**Tabela 9.** Valores experimentais para massa específica ( $\rho$ ), índice de refração (n) e condutividade térmica (k) de materiais lácteos em diferentes temperaturas (°C) e teor de sólidos totais (TST).

Material	TST (%)	T (°C)	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	n	k (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Leite integral pasteurizado	11,72	15	1032,795	1,3489	
		20	1031,468	1,3485	
		25	1029,913	1,3479	
		30	1028,190	1,3471	
		35	1026,228	1,3463	
		40	1024,068	1,3455	
		45	1021,733	1,3446	
		50	1019,055	1,3437	
		55	1015,578	1,3428	
Soro de leite integral	6,90	60	1012,208	1,3417	
		15	1026,453	1,3415	
		20	1025,353	1,3434	
		25	1024,010	1,3428	
		30	1022,445	1,3421	
		35	1020,653	1,3414	
		40	1018,605	1,3406	
		45	1016,393	1,3397	
		50	1013,930	1,3388	
Leite concentrado em evaporador à vácuo	16	55	1011,303	1,3379	
		60	1008,385	1,3369	
		15	1045,445	1,3570	
		20	1044,030	1,3566	
		25	1042,410	1,3560	0,619
		30	1040,580	1,3552	
		35	1038,560	1,3543	0,607
	20	40	1036,420	1,3534	
		45	1034,130	1,3525	0,616
		50	1031,685	1,3515	
		55	1029,030	1,3505	0,631
		60	1026,290	1,3494	
		65			0,586
		15	1055,405	1,3623	
		20	1053,875	1,3620	
20	25	1052,195	1,3613	0,553	
	30	1050,310	1,3605		
	35	1048,290	1,3596	0,578	
	40	1046,125	1,3586		
	45	1043,800	1,3576	0,539	
	50	1041,325	1,3566		
	55	1038,700	1,3556	0,547	

(continua)

Material	TST (%)	T (°C)	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	n	$k$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Leite concentrado em evaporador à vácuo	24	60	1035,940	1,3545	
		65			0,502
		15	1068,405	1,3705	
		20	1066,705	1,3701	
		25	1064,865	1,3695	0,732
		30	1062,840	1,3687	
	28	35	1060,635	1,3678	0,703
		40	1058,325	1,3669	
		45	1055,905	1,3659	0,724
		50	1053,370	1,3648	
		55	1050,705	1,3638	0,758
		60	1047,925	1,3627	
	32	65			0,725
		15	1080,815	1,3783	
		20	1078,965	1,3783	
		25	1076,965	1,3777	0,673
		30	1074,805	1,3770	
		35	1072,475	1,3761	0,579
	34	40	1070,070	1,3751	
		45	1067,555	1,3740	0,648
		50	1064,940	1,3729	
		55	1062,225	1,3717	0,674
		60	1059,410	1,3705	
		65			0,646
	27,77	15	1098,820	1,3902	
		20	1096,610	1,3895	
		25	1094,390	1,3887	0,747
		30	1092,000	1,3877	
		35	1089,535	1,3871	0,715
		40	1087,025	1,3862	
27,77	45	1084,435	1,3853	0,734	
	50	1081,805	1,3841		
	55	1078,765	1,3835	0,772	
	60	1075,425	1,3834		
	65			0,751	
	15	1105,180	1,3949		
Soro concentrado em evaporador à vácuo	27,77	20	1103,025	1,3948	
		25	1100,755	1,3944	
		30	1098,410	1,3944	
		35	1095,920	1,3930	
		40	1093,330	1,3912	
		45	1090,635	1,3895	
		50	1087,855	1,3877	
		55	1084,965	1,3868	
		60	1081,945	1,3859	
		15	1107,820	1,3812	

(continua)

Material	TST (%)	T (°C)	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	n	$k$ (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )			
Soro concentrado em evaporador à vácuo	27,77	20	1109,635	1,3806	0,806			
		25	1109,765	1,3798				
		30	1109,235	1,3789				
		35	1107,865	1,3780				
		40	1106,545	1,3770				
		45	1104,925	1,3760				
		50	1102,995	1,3750		0,842		
		55	1100,790	1,3739				
		60	1098,320	1,3728				
	31,53	15	15	1153,325	1,3943	0,769		
			20	1151,540	1,3935			
			25	1149,385	1,3926			
		30	30	1147,085	1,3917			
			35	1144,615	1,3908			
			40	1142,095	1,3898			
		45	45	1139,620	1,3889			
			50	1137,015	1,3880		0,746	
			55	1134,295	1,3868			
		60	1131,465	1,3857				
		37,48	15	15	1160,730		1,3968	0,783
				20	1158,700		1,3968	
				25	1156,575		1,3960	
			30	30	1154,285		1,3950	
				35	1151,850		1,3940	
	40			1149,345	1,3930			
	45		45	1146,745	1,3920			
			50	1144,050	1,3910	0,783		
55			1141,255	1,3899				
60	1138,355		1,3889					
41,36	15		15	1169,195	1,3898	0,868		
			20	1167,955	1,3884			
			25	1165,485	1,3876			
	30		30	1162,720	1,3868			
			35	1159,515	1,3868			
		40	1156,100	1,3876				
	45	45	1152,465	1,3895				
		50	1148,555	1,3923	0,810			
		55	1144,130	1,3955				
	60	1139,095	1,3975					
	45,99	15	15	1218,135	1,4130		0,848	
			20	1216,160	1,4113			
			25	1213,970	1,4101			

(continua)

(conclusão)						
Material	TST (%)	T (°C)	$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	n	k (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	
Soro concentrado em evaporador à vácuo		30	1211,700	1,4088		
		35	1209,045	1,4075		
		40	1206,525	1,4060		
		45	1203,930	1,4051		
		50	1201,360	1,4047	0,848	
		55	1198,410	1,4049		
		60	1194,420	1,4059		
			25			0,767
		49,68	50			0,743
			25			0,716
		59,12	50			0,687

**Tabela 10.** Valores experimentais para calor específico ( $c_p$ ) de leite concentrado em evaporador à vácuo em diferentes temperaturas (°C) e teor de sólidos totais (TST).

TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
15,0	5	3,550	27,0	45	3,016
19,0		3,364	31,0		2,299
23,0		3,301	35,0		2,793
27,0		3,293	39,0		2,867
31,0		3,032	44,0	50	3,562
35,0		2,996	15,0		3,389
39,0		2,816	19,0		3,307
44,0		2,841	23,0		3,286
15,0	10	3,551	27,0		3,035
19,0		3,381	31,0		3,018
23,0		3,316	35,0		2,810
27,0		3,307	39,0		2,885
31,0		3,045	44,0	55	3,572
35,0		3,027	15,0		3,406
39,0		2,860	19,0		3,311
44,0		2,969	23,0		3,298
15,0	15	3,584	27,0		3,046
19,0		3,385	31,0		3,036
23,0		3,351	35,0		2,831
27,0		3,371	39,0		2,903
31,0		3,170	44,0	60	3,594
35,0		3,036	15,0		3,425
39,0		2,853	19,0		3,334
44,0		3,118	23,0		3,316
15,0	20	3,581	27,0		3,066
19,0		3,401	31,0		3,062
23,0		3,352	35,0		2,845
27,0		3,377	39,0		2,926

(conclusão)

TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
31,0		3,174	44,0	65	3,594
35,0		3,055	15,0		3,429
39,0		2,873	19,0		3,343
44,0		3,077	23,0		3,324
15,0	25	3,578	27,0		3,079
19,0		3,435	31,0		3,072
23,0		3,361	35,0		2,868
27,0		3,357	39,0		2,942
31,0		3,045	44,0	70	3,618
35,0		3,114	15,0		3,461
39,0		2,938	19,0		3,373
44,0		2,997	23,0		3,345
15,0	30	3,553	27,0		3,110
19,0		3,441	31,0		3,101
23,0		3,314	35,0		2,890
27,0		3,294	39,0		2,971
31,0		3,035	44,0	75	3,640
35,0		3,142	15,0		3,477
39,0		2,968	19,0		3,391
44,0		3,023	23,0		3,369
15,0	35	3,558	27,0		3,139
19,0		3,425	31,0		3,143
23,0		3,314	35,0		2,919
27,0		3,306	39,0		3,000
31,0		3,068	44,0	80	3,651
35,0		3,109	15,0		3,486
39,0		2,913	19,0		3,401
44,0		3,015	23,0		3,381
15,0	40	3,545	27,0		3,144
19,0		3,364	31,0		3,143
23,0		3,289	35,0		2,936
27,0		3,267	39,0		3,012
31,0		3,018	44,0	85	3,658
35,0		2,988	15,0		3,419
39,0		2,778	19,0		3,416
44,0		2,852	23,0		3,389
15,0	45	3,555	27,0		3,160
19,0		3,382	31,0		3,165
23,0		3,294	35,0		2,940
27,0		3,277	39,0		3,027

**Tabela 11.** Valores experimentais para calor específico ( $c_p$ ) de soro concentrado em evaporador à vácuo em diferentes temperaturas (°C) e teor de sólidos totais (TST).

TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
11	5	3,311	31	45	2,841
15		3,202	34		2,886
19		3,070	39		2,725
23		2,940	44		2,593
27		2,892	50		2,464
31		2,730	11	50	3,379
34		2,794	15		3,271
39		2,573	19		3,143
44		2,460	23		3,023
50		2,271	27		3,000
11	10	3,326	31		2,865
15		3,217	34		2,907
19		3,087	39		2,768
23		2,941	44		2,629
27		2,913	50		2,546
31		2,751	11	55	3,397
34		2,801	15		3,279
39		2,596	19		3,169
44		2,487	23		3,035
50		2,298	27		3,017
11	15	3,335	31		2,888
15		3,218	34		2,920
19		3,089	39		2,813
23		2,964	44		2,664
27		2,930	50		2,625
31		2,764	11	60	3,410
34		2,830	15		3,289
39		2,616	19		3,186
44		2,500	23		3,050
50		2,312	27		3,020
11	20	3,338	31		2,899
15		3,226	34		2,940
19		3,108	39		2,837
23		2,970	44		2,710
27		2,937	50		2,671
31		2,776	11	65	3,428
34		2,842	15		3,305
39		2,632	19		3,201
44		2,518	23		3,064
50		2,325	27		3,037
11	25	3,347	31		2,910
15		3,227	34		2,952
19		3,116	39		2,859

(conclusão)

TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	TST (%)	T (°C)	$c_p$ (kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
23		2,976	44		2,726
27		2,952	50		2,674
31		2,792	11	70	3,448
34		2,852	15		3,316
39		2,648	19		3,216
44		2,536	23		3,084
50		2,339	27		3,057
11	30	3,356	31		2,943
15		3,242	34		2,986
19		3,122	39		2,880
23		2,970	44		2,753
27		2,968	50		2,675
31		2,808	11	75	3,465
34		2,864	15		3,343
39		2,663	19		3,242
44		2,553	23		3,107
50		2,367	27		3,071
11	35	3,356	31		2,963
15		3,247	34		2,994
19		3,128	39		2,896
23		2,988	44		2,772
27		2,966	50		2,671
31		2,818	11	80	3,489
34		2,868	15		3,351
39		2,680	19		3,257
44		2,562	23		3,123
50		2,386	27		3,078
11	40	3,354	31		2,977
15		3,243	34		3,014
19		3,136	39		2,911
23		2,990	44		2,790
27		2,977	50		2,671
31	40	2,826	11	85	3,513
34		2,874	15		3,375
39		2,703	19		3,277
44		2,568	23		3,136
50		2,404	27		3,110
11	45	3,369	31		2,992
15		3,250	34		2,982
19		3,148	39		2,926
23		2,998	44		2,807
27		2,986	50		2,673

**Tabela 12.** Valores experimentais para tensão superficial ( $\sigma$ ) de materiais lácteos com diferentes teores de sólidos totais (TST), a 25°C.

Material	TST (%)	T (°C)	$\sigma$ (mN·m <sup>-1</sup> )
Leite integral pasteurizado	11,72	25	38,625
Soro de leite integral	6,90		42,157
Leite concentrado em evaporador à vácuo	15,77		42,350
	20,70		36,867
	25,43		36,476
	28,43		42,412
	35,33		40,412
	39,41		39,213
Soro concentrado em evaporador à vácuo	27,77		36,185
	31,53		38,037
	37,48		39,535
	41,36		41,267
	45,99		40,409
	49,68		40,386
	49,68		44,539
	59,12		46,069
	28,59		37,421
	30,21		38,220
	32,77		39,443
	37,41		40,449
42,00		41,340	
45,99		38,320	
49,94		38,443	
56,18		41,399	
59,72		44,123	