

PEDRO HENRIQUE SILVA CALHAU

**PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E DE SUPERFÍCIE DE LEITE E DE
SORO DE LEITE EM PÓ RECONSTITUÍDOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Magister Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2018

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

T

C152p
2018

Calhau, Pedro Henrique Silva, 1992-

Propriedades termofísicas e de superfície de leite e de soro
de leite em pó reconstituídos / Pedro Henrique Silva Calhau. –
Viçosa, MG, 2018.

xix, 132 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Jane Sélia dos Reis Coimbra.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 121-132.

1. Calorimetria. 2. Massa (Física). 3. Leite. 4. Soro de leite.
5. Tensão superficial. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 541.36

PEDRO HENRIQUE SILVA CALHAU

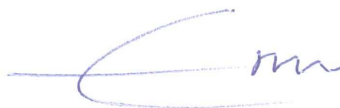
**PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS E DE SUPERFÍCIE DE LEITE E DE SORO DE
LEITE EM PÓ RECONSTITUÍDOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 28 de março de 2018.



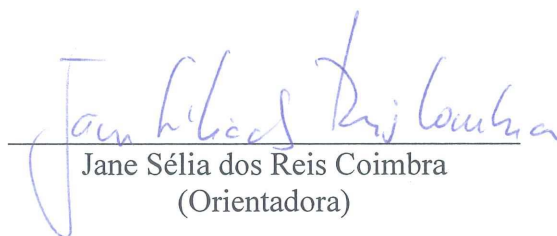
Rita de Cássia Superbi de Souza
(Coorientadora)



Eduardo Basílio de Oliveira
(Coorientador)



Angélica Ribeiro da Costa



Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Orientadora)

Dedico carinhosamente aos meus familiares e amigos,
sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser a fonte de todas as minhas forças e esperanças, a Luz que me guia no escuro, meu Norte, meu Mestre e a quem devo tudo que tenho.

A minha família, em especial aos meus pais e meu irmão, por serem meu porto seguro e por sempre me apoiarem e me incentivarem a buscar os meus sonhos. Sem vocês, minhas conquistas não seriam possíveis. Meu muito obrigado de todo o meu coração. Agradeço em especial também à minha avó, que sempre foi minha segunda mãe e nos deixou no meio desta jornada para ir morar junto ao Pai. Obrigado por sempre ter olhado e por ainda continuar olhando por mim.

Aos meus amigos, pela companhia e bons momentos que sempre levarei comigo. Obrigado por dividirem o fardo nas horas difíceis por sempre estarem por perto quando precisei. Agradeço em especial ao Nós e aos amigos do LOP/LEMA, por terem me aturado durante todo esse tempo, por terem rido das minhas piadinhas sem graça e dos meus infinitos vídeos do YouTube. Com vocês eu aprendi que o que a gente leva de mais importante da Universidade não é o conhecimento que adquirimos dentro da sala de aula e sim o que aprendemos do lado de fora: que as amizades que fazemos são nossas principais conquistas.

A Bruna, minha namorada, pelo amor, companheirismo e motivação durante toda esta jornada, ainda que distante sempre está em meus pensamentos. Obrigado por tornas os dias menos pesados com sua leveza de bailarina.

A professora Jane Sélia dos Reis Coimbra, pela oportunidade, pelos ensinamentos, companheirismo, paciência, generosidade, amizade e confiança. Seu amor pelo trabalho e sua atenção para com todos nós, seus orientados, são uma de nossas fontes de inspiração. Um dos méritos da realização deste trabalho é a honra de ter sido seu aluno e ter aprendido com ela que ser uma boa pessoa é o primeiro passo para se tornar um bom profissional.

Aos meus coorientadores, professor Eduardo Basílio e professora Rita Superbi, pela amizade, companheirismo, incentivo, pelos conhecimentos compartilhados e por sempre terem estado de portas abertas para me receber.

A professora Edimar Fontes e ao professor Marcos Tótola, e ao Centro Nacional de Pesquisa e Energia em Materiais (CNPEM) pela disponibilidade em nos receber em seus

laboratórios e pelo empréstimo dos equipamentos. Agradeço também aos técnicos Abelardo, Aloirta, José Flávio, Mateus, Pio, Talita e ao sr. Silvério, por terem me ajudado diretamente na realização deste trabalho.

Por fim, agradeço a dona Ana, por todo o carinho e amizade durante todos esses anos em Viçosa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e não foram aqui citados, meus sinceros agradecimentos.

*“Words are our most inexhaustible source of magic,
capable of both inflicting injury and remedying it.”*
(Albus Dumbledore – Harry Potter e as Relíquias da Morte)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Produção total de leite dos maiores exportadores (em milhares de toneladas): U.E., E.U.A., Nova Zelândia, Austrália e Argentina.....	6
Figura 2.2: Exportação de leite dos 5 maiores exportadores de leite no mundo.....	7
Figura 2.3: Fluxograma de produção de leite em pó.....	10
Figura 2.4 - Fluxograma ilustrando a produção de soro de leite em pó.....	14
Figura 2.5: a) Esquema genérico de um equipamento para a calorimetria exploratória diferencial; b) DSC por fluxo de calor; c) DSC por compensação de potência.....	21
Figura 2.6: Termograma para o ácido benzoico.....	21
Figura 2.7: Ilustração do método desenvolvido por Dickerson para a determinação da difusividade térmica.....	25
Figura 3.1: Massa específica do leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos.....	48
Figura 3.2: Calor específico médio das amostras de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos.....	49
Figura 3.3: Difusividade térmica do leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos.....	51
Figura 3.4: Condutividade térmica do leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos.....	53
Figura 4.1: Massa específica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.....	81
Figura 4.2: Calor específico médio das amostras de soro de leite em função do seu teor de sólidos.....	82
Figura 4.3: Difusividade térmica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.....	84
Figura 4.4: Condutividade térmica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.....	86
Figura 4.5: Tensão superficial do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.....	87
Figura 5.1: Obtenção dos soros de leite doce e ácido.....	107

Figura 5.2: Obtenção de soro de leite ácido a partir de soro doce pela fabricação de queijo ricota.....	107
Figura 5.3: Composição aproximada do soro de leite em porcentagem mássica.....	108
Figura 5.4: Crescimento do volume de exportação de derivados do soro de leite no ano entre junho de 2015 e junho de 2016.....	116
Figura 5.5 - Volume de exportação de derivados do soro de leite em junho de 2016.....	116
Figura 5.6 - Volume de produção de queijos no Brasil de 2005 a 2015.....	116

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 2.1: Principais técnicas utilizadas para a concentração de leite.....	9
Quadro 2.2: Tipos de massa específica e principais métodos utilizados para determiná-las.....	16
Quadro 2.3: Estudos disponíveis na literatura sobre a massa específica de sistemas lácteos.....	17
Quadro 2.4: Estudos disponíveis na literatura sobre a condutividade térmica de sistemas lácteos.....	30
Quadro 2.5: Equações disponíveis na literatura para a estimativa da condutividade térmica em alimentos.....	31
Quadro 3.1: Modelos para a predição das propriedades termofísicas – massa específica (ρ), difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura (T , °C).....	44
Quadro 3.2: Modelos empíricos propostos por diversos autores para a predição de propriedades termofísicas dos alimentos em função da fração mássica de água (x_w) e da temperatura.....	45
Quadro 4.1: Modelos para a predição das propriedades termofísicas – massa específica (ρ), difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura (T , °C).....	78
Quadro 4.2: Modelos empíricos propostos por diversos autores para a predição de propriedades termofísicas dos alimentos em função da fração mássica de água e da temperatura.....	79
Quadro 5.1: Produtos obtidos a partir do soro de leite e processos envolvidos na sua obtenção.....	110
Quadro 5.2: Propriedades tecno-funcionais dos produtos obtidos a partir do soro de leite.....	112
Quadro 5.3: Resumo de patentes utilizando soro de leite e/ou algum dos seus componentes no período 2006-2016.....	113
Quadro 5.4: Maiores laticínios no Brasil. Fonte: Leite Brasil, 2016.....	118
Tabela 2.1: Volume acumulado de importação de produtos derivados de soro de leite...	12

Tabela 2.2: Massa específica dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura.....	18
Tabela 2.3: Equações disponíveis na literatura para a predição do calor específico (c_p , em $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) em função da fração mássica de água x_w ou sólidos totais x_s	22
Tabela 2.4: Equações de Choi e Okos para a predição do calor específico dos principais componentes dos alimentos.....	23
Tabela 2.5: Difusividade térmica dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura.....	29
Tabela 2.6: Difusividade térmica dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura.....	32
Tabela 3.1: Valores de teor de sólidos e temperatura determinados para os níveis do planeamento em estrela, utilizado para a avaliação da tensão superficial.....	44
Tabela 3.2: Composição do leite em pó e dos concentrados utilizados nos experimentos.....	47
Tabela 3.3: Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de calor específico.....	50
Tabela 3.4 – Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de difusividade térmica.....	52
Tabela 3.5: Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de condutividade térmica.....	54
Tabela 3.6: Valores de tensão superficial encontrados para os concentrados de leite.....	54
Tabela 4.1: Composição do soro de leite em pó e do soro de leite reconstituído com diferentes teores de sólidos.....	80
Tabela 4.2: Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de calor específico.....	83
Tabela 4.3: RMSE para os modelos de Choi e Okos, Riedel, Martens e para a equação 14.....	84
Tabela 4.4: RMSE para os modelos de Choi e Okos, Riedel, Sweat e Parmelee e para a equação 15.....	85
Tabela 5.1: Comparação entre as composições típicas dos soros de queijo ácido e doce	109
Tabela 5.2: Proteínas de soro de leite doce.....	109
Tabela A.1: Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) do leite reconstituído em função do seu teor de sólidos e temperatura.....	56

Tabela A.1: Massa específica do soro de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos e temperatura.....	89
Tabela A.2: Estimativas dos parâmetros do modelo 12 de regressão e teste t.....	57
Tabela A.2: Estimativas dos parâmetros do modelo 12 de regressão e teste t.....	90
Tabela A.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo 12, corrigida para a média das observações.....	57
Tabela A.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo 12, corrigida para a média das observações.....	90
Tabela A.4: Valores de massa específica do leite reconstituído estimados pelas equações de Choi e Okos e seus respectivos erros, em função do seu teor de sólidos e temperatura.....	57
Tabela A.4: Valores de massa específica para o soro de leite estimados pelas relações de Choi e Okos.....	90
Tabela B.1: Calor específico do leite reconstituído em função do seu teor de sólidos....	59
Tabela B.1: Calor específico do soro de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos.....	91
Tabela B.2: Estimativa dos parâmetros do modelo 13 de regressão e teste t.....	59
Tabela B.2: Estimativa dos parâmetros do modelo 13 de regressão e teste t.....	91
Tabela B.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo descrito pela equação 13.....	60
Tabela B.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo descrito pela equação 13.....	91
Tabela B.4: Estimativa dos calores específicos dos concentrados de leite a partir das equações de Siebel, Dickerson e Lamb com seus respectivos erros.....	60
Tabela B.4: Estimativa dos calores específicos dos concentrados de leite a partir das equações de Siebel, Dickerson e Lamb com seus respectivos erros.....	92
Tabela C.1: Difusividade térmica do leite em pó reconstituído em função do teor de sólidos e temperatura.....	61
Tabela C.1: Difusividade térmica do soro de leite em pó reconstituído em função do teor de sólidos e temperatura.....	93
Tabela C.2: Estimativa dos parâmetros do modelo 14 de regressão e teste t.....	62
Tabela C.2: Estimativa dos parâmetros do modelo 14 de regressão e teste t.....	94
	62

Tabela C.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo 14, corrigida para a média das observações.....	
Tabela C.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo 14, corrigida para a média das observações.....	94
Tabela C.4: Difusividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo modelo de Riedel.....	62
Tabela C.4: Difusividade térmica do soro de leite reconstituído, estimada pelo modelo de Riedel.....	95
Tabela C.5: Difusividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo modelo de Martens.....	63
Tabela C.5: Difusividade térmica dos concentrados de soro de leite estimada pelo modelo de Martens.....	96
Tabela C.6: Difusividade térmica do leite reconstituído estimada pelo modelo de Choi e Okos.....	64
Tabela C.6: Difusividade térmica do soro de leite reconstituído estimada pelo modelo de Choi e Okos.....	97
Tabela D.1: Condutividade térmica dos concentrados de leite em função do seu teor de sólidos e temperatura.....	65
Tabela D.1: Valores estimados para a condutividade térmica dos concentrados de soro de leite em pó.....	98
Tabela D.2: Estimativa dos parâmetros do modelo 15 de regressão e teste t.....	65
Tabela D.2: Estimativa dos parâmetros do modelo 15 de regressão e teste t.....	98
Tabela D.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo 15, corrigida para a média das observações.....	66
Tabela D.3: Análise de variância (ANOVA) do modelo 15, corrigida para a média das observações.....	99
Tabela D.4: Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelo modelo de Sweat.....	66
Tabela D.4: Condutividade térmica dos concentrados de soro de leite, estimada pelo modelo de Riedel.....	99
Tabela D.5: Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelo modelo de Sweat e Parmelee.....	66
Tabela D.5: Condutividade térmica dos concentrados de soro de leite, estimada pelo modelo de Sweat e Parmelee.....	99

Tabela D.6: Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelas equações de Riedel.....	66
Tabela D.6: Condutividade térmica dos concentrados de soro de leite, estimada pelas equações de Choi e Okos.....	100
Tabela D.7: Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelas equações de Choi e Okos.....	67
Tabela E.1: Estimativa dos parâmetros de regressão e teste t para o modelo ajustado aos dados de tensão superficial.....	68
Tabela E.1: Valores estimados para a tensão superficial do soro de leite reconstituído.	101
Tabela E.2: Análise de variância do modelo, corrigida para a média das observações...	68
Tabela E.2: Estimativas dos parâmetros do modelo 16 de regressão e teste t.....	101
Tabela E.3: Análise de variância do modelo, corrigida para a média das observações...	102

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Massa específica
c_p	Calor específico
α	Difusividade térmica
k	Condutividade térmica
τ	Tensão superficial
x_i	Fração mássica do componente i
v_i	Fração volumétrica do componente i
T	Temperatura
P	Pressão

RESUMO

CALHAU, Pedro Henrique Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2018. **Propriedades termofísicas e de superfície de leite e de soro de leite em pó reconstituídos.** Orientadora: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Coorientadores: Eduardo Basílio de Oliveira e Rita de Cássia Superbi de Souza.

Grandes volumes de leite e soro de leite são beneficiados no Brasil e no mundo, dando origem a uma vasta gama de produtos. Apesar disso, dados sobre as propriedades termofísicas e superficiais dessas matérias-primas são restritas a bancos de dados ou, quando presentes na literatura, são esparsas e incompletas. O objetivo deste trabalho foi obter dados de massa específica, calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica e tensão superficial de leite e soro de leite reconstituídos em diferentes concentrações de sólidos e temperaturas e ajustar um modelo matemático que correlacione estas variáveis às propriedades estudadas. O leite e o soro utilizados neste trabalho foram obtidos a partir da dispersão de leite e soro de leite em pó (com composição centesimal previamente determinada) em água destilada. A massa específica das amostras foi determinada pelo método gravimétrico, utilizando-se picnômetros, seu calor específico médio foi determinado por meio de um calorímetro de mistura, a difusividade térmica foi determinada pelo método de Dickerson e sua condutividade térmica foi estimada por meio de uma correlação matemática entre estas propriedades. A tensão superficial das amostras foi medida utilizando-se um tensiômetro digital, pelo método da placa de Wilhelmy. Os modelos matemáticos ajustados para prever a massa específica e o calor específico das matérias-primas estudadas apresentaram bons ajustes, assim como as equações ajustadas para estimar a difusividade térmica e a condutividade térmica do leite reconstituído. Entretanto, os modelos ajustados aos dados de difusividade e condutividade térmica do soro de leite reconstituído não apresentaram bons ajustes. Ainda assim, todos os modelos ajustados foram capazes de fazer melhores previsões das propriedades termofísicas quando comparados aos modelos disponíveis na literatura. Em relação à tensão superficial, um modelo matemático ajustou-se bem aos dados para o soro de leite, entretanto, nenhum modelo ajustou-se aos dados de tensão superficial para o leite reconstituído. Os dados e os modelos obtidos neste trabalho são úteis para o design, projeto, controle e simulação de processos e equipamentos utilizados no processamento de leite e soro de leite.

ABSTRACT

CALHAU, Pedro Henrique Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2018.
Thermophysical and surface properties of reconstituted milk and whey powders.
Adviser: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Co-advisers: Eduardo Basílio de Oliveira and Rita de Cássia Superbi de Souza.

Large amounts of milk and whey are manufactured around the globe, giving rise to a wide range of products. Despite of it, thermophysical and surface data of these goods are restricted to databanks and, when available in literature, they are scattered and incomplete. The aim of this study was to obtain density, specific heat, thermal diffusivity, thermal conductivity and surface tension data for reconstituted milk and reconstituted whey with different solids concentrations in different temperatures and fit equations to correlate these two variables with the studied properties. Milk and whey used in this study were obtained from the dispersion of milk and whey powder (with compositions previously determined) in distilled water. Density was determined by gravimetric method, using pycnometers, specific heat was determined using a mix calorimeter, thermal diffusivity was measured using Dickerson's method and thermal conductivity was estimated by a mathematical correlation of these properties. Surface tension was measured by a digital tensiometer using Wilhelmy plate method. Mathematical models fitted to data do predict density and specific heat presented good fit, as well as the equations adjusted to estimate thermal diffusivity and thermal conductivity of reconstituted milk. The models fitted to thermal diffusivity and thermal conductivity of reconstituted whey didn't present a good fit, despite of that, all of the empirical models were capable of making better predictions of the thermophysical properties than the ones available in literature. Regarding surface tension, a mathematical model was fitted with a good correlation coefficient to reconstituted whey data, but any model could be fitted to reconstituted milk data. The data and correlations obtained in this study are useful to design, project, control and simulation of process and equipment used in milk and whey processing.

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	1
Capítulo 2.....	5
2.1 Leite.....	5
2.1.1 Dados sobre a produção de leite.....	5
2.1.2 Concentração e secagem de leite.....	7
2.2 Soro de Leite	11
2.2.2 Concentração e secagem de soro de leite	13
2.3 Propriedades de transporte, térmicas e interfaciais	15
2.3.1 Massa Específica.....	15
2.3.2 Calor Específico	18
2.3.3 Difusividade Térmica.....	24
2.3.4 Condutividade Térmica	29
2.3.5 Tensão Superficial.....	32
Capítulo 3.....	34
1 Introdução	35
2 Materiais e Métodos	36
2.1 Materiais.....	36
2.2 Caracterização do material	37
2.2.1 Determinação do extrato seco a 103 °C.....	37
2.3 Preparo das amostras.....	40
2.4 Determinação da massa específica	40
2.5 Determinação do calor específico	41
2.6 Determinação da difusividade térmica	42
2.7 Estimativa da condutividade térmica	43
2.8 Determinação da tensão superficial.....	43
2.9 Tratamento dos dados.....	44
3 Resultados e discussão	46
3.1 Caracterização do leite em pó	46
3.2 Massa específica.....	47
3.3 Calor Específico	49
3.4 Difusividade térmica	50

3.5 Condutividade térmica	52
3.6 Tensão superficial	54
4. Conclusões	55
Agradecimentos.....	55
Anexo A	56
A.1 Valores de massa específica obtidos experimentalmente.....	56
A.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais	56
A.3 Valores de massa específica das amostras, estimadas pelas equações de Choi e Okos	57
Anexo B	59
B.1 Valores de calor específico obtidos experimentalmente.....	59
B.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais.....	59
B.3 Valores de calor específico dos concentrados, estimados pelas equações de Chen, de Dickerson e de Singh e Heldman	60
Anexo C	61
C.1 Valores de difusividade térmica obtidos experimentalmente	61
C.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais.....	61
Anexo D	65
D.1 Valores de condutividade térmica obtidos como resultado	65
D.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais	65
D.3 Valores de condutividade térmica dos concentrados, estimados pelas equações de Riedel, de Sweat, de Sweat e Parmelee e de Choi e Okos	66
Anexo E.....	68
Capítulo 4.....	69
1 Introdução	70
2 Materiais e Métodos	71
2.1 Materiais.....	71
2.2 Caracterização do soro de leite em pó.....	71
2.3 Determinação da massa específica	75
2.4 Determinação do calor específico	75
2.5 Determinação da difusividade térmica	76
2.6 Estimativa da condutividade térmica dos concentrados	77
2.7 Medida da tensão superficial.....	77
2.7 Tratamento dos dados experimentais	77
3 Resultados e discussão	79

3.1 Caracterização do soro de leite em pó.....	79
3.1 Massa Específica	80
3.2 Calor específico.....	82
3.3 Difusividade térmica	83
3.4 Condutividade Térmica	85
3.5 Tensão Superficial.....	86
4 Conclusão	87
5. Agradecimentos.....	88
Anexo A	89
A.1 Valores de massa específica obtidos experimentalmente.....	89
A.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais	89
A.3 Valores de massa específica do soro de leite reconstituído, estimados pelas equações de Choi e Okos.....	90
Anexo B	91
B.1 Valores de calor específico obtidos experimentalmente.....	91
B.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais.....	91
B.3 Valores de calor específico dos concentrados, estimados pelas equações de Siebel, Dickerson e Lamb.....	92
Anexo C	93
C.1 Valores de difusividade térmica obtidos experimentalmente	93
C.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais.....	94
C.3 Valores de difusividade térmica do soro de leite reconstituído, estimados pelas equações de Riedel, de Martens e de Choi e Okos	95
Anexo D	98
D.1 Dados complementares relativos ao estudo da condutividade térmica	98
D.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais	98
D.3 Valores de condutividade térmica dos concentrados, estimados pelas equações de Riedel, de Sweat e Parmelee	99
Anexo E.....	101
E.1 Dados complementares relativos ao estudo da tensão superficial	101
E.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais	101
Capítulo 5.....	103
1 Introdução	104
2 Definição e métodos de obtenção.....	106
3 Composição.....	108

4 Produtos obtidos a partir do soro de leite	110
5 Mercado de soro de leite e derivados	112
6 Considerações finais.....	117
Considerações finais.....	119
Referências Bibliográficas	121

Capítulo 1

Introdução, justificativa e objetivos

O leite é uma das principais fontes de nutrientes do mundo, contendo proteínas, gorduras, sais minerais e demais componentes. Com o crescimento da população mundial um pouco acima de 1 % ao ano (The World Bank, 2017), a demanda por alimentos, o que inclui os produtos lácteos, também é crescente. Segundo a Food and Agriculture Foundation of the United Nations (FAO, 2013), a produção de leite no mundo cresceu aproximadamente 50 % em trinta anos (1983 – 2013), atingindo cerca de 816 milhões de toneladas em 2016, tendo o Brasil como um dos maiores produtores. De acordo com os dados reportados atualmente, o crescimento da produção de leite ainda persiste. Os cinco maiores exportadores de leite do mundo tiveram um aumento de produção maior que 2% no final de 2017 após um ano de queda, e esta mesma taxa de crescimento é esperada para a primeira metade de 2018 (USDEC, 2017). Segundo o IBGE, a aquisição de leite cru no Brasil por estabelecimentos que atuam sob algum tipo de inspeção sanitária aumentou 3,7 % no total dos dois primeiros trimestres de 2017, quando comparada ao mesmo período de 2016.

O soro de leite é um coproduto obtido a partir da fabricação de alguns alimentos lácteos, como queijo e caseína. O aumento da produção de leite faz com que o volume de soro produzido também cresça, uma vez que a produção destes alimentos também é estimulada. Esse coproduto é composto principalmente por água, lactose, sais minerais e proteínas; a partir dele podem ser produzidos isolados e concentrados proteicos, soro de leite em pó, bebidas a base de sucos de frutas, lactose e derivados de fermentação, como hidrogênio, álcool e ácido láctico (FAGNANI, 2015; ONWULATA, HUTH, 2008). O mercado de derivados do soro de leite também aponta crescimento. Segundo um relatório da USDEC (2016), as exportações de concentrado proteico de soro de leite (CPS) aumentaram cerca de 52 % de junho de 2015 a junho de 2016. O relatório de outubro de 2017 indica que as importações de lactose e demais derivados do soro por países asiáticos, como China, Japão e Nova Zelândia também apresentaram aumento em relação ao mesmo período do ano anterior.

Este aumento deve-se, principalmente, ao crescimento da produção de fórmulas infantis no leste asiático nos últimos anos, que possuem lactose e CPS em sua composição (LAGRANGE, WHITSETT, BURRIS, 2015).

O beneficiamento destas matrizes lácteas (leite e soro) para a fabricação de produtos com alto valor agregado requer a utilização de diversos processos que englobam operações unitárias, como pasteurização, evaporação, separação por membranas, secagem, bombeamento, dentre outros. O entendimento e controle destes processos, assim como o dimensionamento dos equipamentos neles utilizados, e a qualidade dos produtos requer o conhecimento de valores precisos das propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais das matérias-primas, como sua massa específica, calor específico, condutividade e difusividade térmicas, viscosidade e a tensão superficial. Estes parâmetros são utilizados, por exemplo, para determinar os números adimensionais que regulam os fenômenos de transferência, quais sejam, de momento, massa e calor. Dentre eles pode-se citar o número de Reynolds (Re), que expressa a razão entre as forças de inércia e as forças de viscosidade que atuam sobre um fluido e, assim, define seu regime de escoamento. O número de Prandtl (Pr) é a razão entre as taxas de difusividade viscosa e difusividade térmica em um fluido, expressando assim a relação entre a difusão de quantidade de movimento e a difusão de quantidade de calor. O número de Nusselt (Nu) é a razão entre as taxas de transferência de calor por convecção e por condução em um fluido, e é uma função dos números de Reynolds e Prandtl.

A partir dos números adimensionais e demais parâmetros e condições de operação é possível calcular, por exemplo, o coeficiente global de troca térmica em trocadores de calor, o fator de atrito e, conseqüentemente, a perda de carga no escoamento em tubulações, dentre diversas outras aplicações. A falta destes dados pode levar a um design de processo mal estruturado, assim como ao super ou subdimensionamento dos equipamentos e sua má operação, resultando em um produto final de baixa qualidade e um processo com pouca eficiência (ALCÂNTARA et al., 2012; RAO et al., 2014; MOURA, FRANÇA, LEAL, 2003; SOUZA JR et al., 2012).

Propriedades termofísicas são aquelas que medem a resposta de um sistema a estímulos térmicos e mecânicos. Esta definição inclui as propriedades termodinâmicas e as propriedades de transporte. As propriedades termodinâmicas descrevem a variação de um sistema entre seus estados de equilíbrio inicial e final, enquanto as propriedades de transporte descrevem o fluxo de calor ou matéria a partir do equilíbrio estável (SENGERS, KLEIN, 1980). Tais propriedades dos alimentos são fortemente influenciadas por sua composição

química e temperatura. Como, durante seu beneficiamento, os materiais estão sujeitos a grandes variações destes dois parâmetros, estes devem ser levados em consideração durante o projeto de suas linhas de processamento (GUIMARÃES, COELHO JÚNIOR, ROJAS, 2009).

Ao longo do tempo, vários métodos para a medida das propriedades termofísicas de alimentos foram desenvolvidos, o que resultou na constante acumulação de equações e bancos de dados de materiais agroalimentares. O banco de dados da União Europeia possui mais de 11.000 registros bibliográficos contendo tabelas e equações, dividido em cinco categorias principais de tipos de dados. Está disponível em <http://www.nelfood.com>, porém o acesso é restrito. É possível, também, encontrar informações em bancos de dados como o EVITHERM (The Virtual Institute for Thermal Metrology), que se baseia no banco de dados desenvolvido pela Universidade de Stuttgart (Alemanha) e o CINDAS LLC (Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis), um centro de disseminação de dados sobre materiais utilizados em engenharia, coletados e analisados pela Universidade de Purdue (EUA). Há uma grande quantidade de dados sobre as propriedades dos alimentos presentes na literatura, entretanto, elas são esparsas e, geralmente não contém dados sobre aspectos como a composição, origem, estrutura e condições de processamento dos alimentos (RAO et al., 2014; REDGROVE et al., 2007).

Apesar de serem estudados desde o século XIX, os dados sobre as propriedades termofísicas, reológicas e interfaciais de matrizes lácteas e a previsão de seus valores para grandes faixas de temperatura e composição ainda são limitados (ALCÂNTARA et al, 2012; MOURA, FRANÇA, LEAL, 2003; SOUZA JUNIOR et al, 2012). Desta forma, a determinação das propriedades do leite e do soro brasileiros se faz importante, haja vista o crescimento do mercado de derivados destes produtos nos últimos anos e o benefício que estas informações trarão ao processamento destas matérias-primas.

O conhecimento exato destes dados permitirá uma melhoria no beneficiamento dos derivados de leite e soro, além de ser precursor para o desenvolvimento de novos processos no setor lácteo. Com tais dados pode-se utilizar, com mais eficiência, softwares de simulação e controle de processos, aproximando ao máximo o modelo simulado do comportamento real. Tais softwares são capazes de calcular balanços de massa, energia e quantidade de movimento em operações unitárias utilizando pacotes termodinâmicos adequados em associação com dados experimentais, e, desta forma, realizar a otimização e a análise técnica e econômica de um processo por completo (RIVA et al., 2016; NICODEMOS, RODRIGUES, ASSIS, 2014).

O objetivo geral deste trabalho é dar início a construção de um banco de dados de propriedades termofísicas e superficiais de leite e soro de leite, em função do seu teor de sólidos (12 % a 45 % para o leite e 7% a 45 % para o soro) e temperatura (5 °C a 70 °C). Os valores 12 % e 7 % correspondem ao teor de sólidos médio do leite e do soro de leite “in natura”, enquanto 45 % é o teor de sólidos mínimo em que ambos são concentrados antes de serem secos em spray dryer. Em relação às temperaturas selecionadas, 5 °C corresponde à temperatura de estocagem do leite e do soro, enquanto 70 °C é um valor um pouco acima da temperatura de pasteurização lenta (65 °C) a qual os alimentos são submetidos.

Neste contexto, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Caracterizar o leite e de soro de leite estudados, em relação a acidez total titulável, teor de sólidos, lipídeos, proteínas, lactose e cinzas;
- Obter leite e soro de leite reconstituídos por meio da dispersão de leite em pó e soro de leite em pó, respectivamente, em água destilada, nas concentrações de sólidos totais 12 %, 20 %, 30% e 45 % para o leite e 7 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 45% para o soro;
- Determinar as propriedades termofísicas – massa específica, condutividade térmica e difusividade térmica – do leite e do soro de leite reconstituídos, nas temperaturas 5 °C, 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C;
- Determinar o calor específico médio do leite e do soro de leite reconstituídos;
- Determinar a tensão superficial dos concentrados de leite e soro, em temperaturas distintas;
- Obter modelos matemáticos empíricos correlacionando as propriedades medidas e as variáveis avaliadas, quais sejam, teores de sólidos totais e temperatura, e comparar com modelos disponíveis na literatura.

Este trabalho possui quatro capítulos. O capítulo um trata-se de uma revisão de literatura sobre leite e soro de leite, além das propriedades de transporte, térmicas e interfaciais estudadas. O segundo capítulo trata-se de um manuscrito contendo uma revisão bibliográfica mais aprofundada sobre soro de leite, com informações mais detalhadas sobre suas propriedades e aplicações como matéria prima. Nos capítulos três e quatro são apresentados dois manuscritos abordando as propriedades estudadas para o leite e para o soro, respectivamente.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica e Estado da Arte

2.1 Leite

Segundo o regulamento técnico de identidade e qualidade de leite cru refrigerado, leite é o produto da ordenha, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas. Caso proveniente de outros animais, deve ser denominado segundo a espécie da qual precede (BRASIL, 2002). É composto majoritariamente por água (88,0 %), lactose (4,7 %), proteínas (3,3 %), gorduras (3,3 %) e cinzas (0,7 %). Entretanto, sua composição química pode variar devido à influência de vários fatores, como a época do ano e a região em que foi produzido, a alimentação e o estágio de lactação do animal, dentre outros.

2.1.1 Dados sobre a produção de leite

Segundo a FAO (2013), a produção de leite mundial apresentou um crescimento maior que 50 % no período entre 1983 e 2013, que se deve, principalmente, ao aumento da produção de leite nos países em desenvolvimento. O consumo per capita de leite nos países subdesenvolvidos aumentou nas últimas décadas, ainda que em velocidades diferentes. Em países do Oriente Médio e do norte da África, a taxa de crescimento anual do consumo per capita de leite é cerca de 0,4%, enquanto na China o crescimento chega a 9,7%. A América Latina apresenta o maior nível de consumo regional de leite do mundo, sendo o Brasil o país que apresenta a maior taxa de crescimento anual per capita de consumo de leite, bem acima da média dos demais países. Este aumento, em associação com o crescimento populacional, tem

como consequência a elevação das taxas de consumo de produtos derivados do leite, como queijo e manteiga (FAO, 2013).

Os cinco maiores exportadores de leite do mundo são a União Européia, os Estados Unidos, a Nova Zelândia, a Austrália e a Argentina. Segundo relatórios do Conselho de Exportação de Laticínios dos Estados Unidos (USDEC – U.S. Dairy Export Council), a produção de leite destes países teve uma queda no ano de 2016, quando comparada ao ano anterior. Entretanto, a produção voltou a crescer e aumentou mais de 2 % no final de 2017, como observado na Figura 2.1, com expectativas que essa taxa se mantenha durante a primeira metade de 2018.

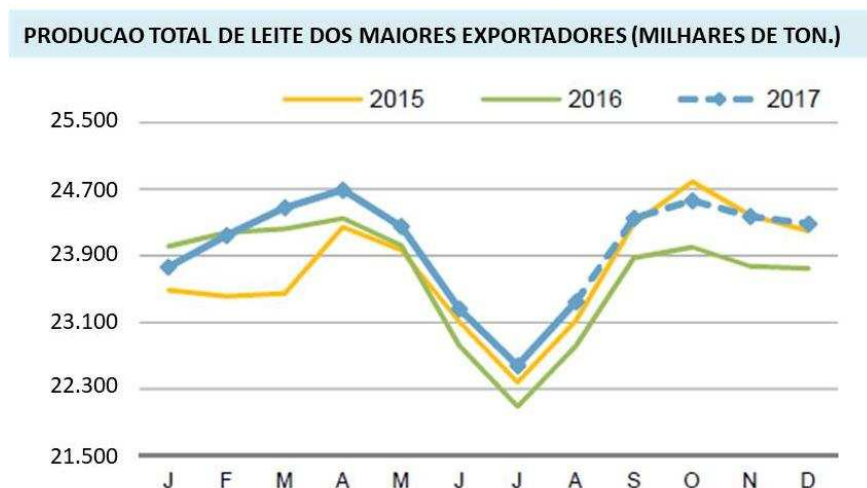


Figura 2.1: Produção total de leite dos maiores exportadores (em milhares de toneladas): U.E., E.U.A., Nova Zelândia, Austrália e Argentina. Os meses de setembro a dezembro são estimativas feitas pela USDEC. Fonte: USDEC (2017).

Ao observar os dados de produção de leite destes cinco maiores exportadores de 2009 a 2016 (Figura 2.2), percebe-se uma tendência de crescimento da produção, e que flutuações, como as que ocorreram em meados de 2016, são comuns, assim como ocorrido entre meados de 2012 e 2013.



Figura 2.2: Exportação de leite dos 5 maiores exportadores de leite no mundo. Fonte: USDEC (2016).

No Brasil, segundo relatório do IBGE, o total acumulado de leite cru adquirido por laticínios de janeiro a junho de 2017 foi de cerca de 11,5 bilhões de litros, o que corresponde a um aumento de 3,7 % em relação ao mesmo período do ano anterior. No segundo trimestre de 2017, Minas Gerais foi o estado da União que adquiriu o maior volume de leite cru, cerca de 24,4 % do total, seguido pelo Rio Grande do Sul (13,5 %) e por São Paulo (12,35 %).

A maior fração do leite cru produzida no Brasil é captada por laticínios de grande porte, que adquirem um volume maior que 50 mil litros de leite por dia. No segundo trimestre de 2017, estes laticínios captaram cerca de 83 % do volume de leite cru contabilizado pelo IBGE, representando, entretanto, apenas cerca de 13 % do total de estabelecimentos que participaram da pesquisa.

2.1.2 Concentração e secagem de leite

A concentração e a secagem de leite dão origem a uma vasta gama de produtos dele derivados, além de trazer vantagens como a diminuição dos custos de armazenamento e transporte (devido à redução de sua massa e volume), melhoria da usabilidade na formulação de produtos alimentícios e aumento da vida de prateleira. Apesar de alguns produtos, como o leite condensado e o leite em pó instantâneo, serem vastamente conhecidos e utilizados diretamente pelos consumidores, a maioria dos produtos lácteos concentrados no Brasil é

utilizada como ingrediente na indústria de alimentos. O leite evaporado (sem a adição de açúcar) é um produto comum em alguns países onde a produção interna de leite é baixa (NIEUWENHUIJSE, 2011; VARNAM e SUTHERLAND, 1996; WEBB e WHITTIER, 1970).

Antes da concentração, o leite passa pelas etapas de padronização e tratamento térmico e, após concentrado, sofre homogeneização. Enquanto a padronização visa ajustar o teor de gordura do produto para o valor desejado, o objetivo do tratamento térmico é aumentar a estabilidade térmica do leite concentrado. No tratamento comumente utilizado, aquece-se o leite a uma temperatura de 110 a 130 °C por 1 a 3 minutos, o que lhe confere estabilidade térmica máxima. O método de aquecimento a 90-95 °C por 10 a 15 minutos também é utilizado. A homogeneização ocorre após a concentração e objetiva prevenir a coalescência dos glóbulos de gordura e a taxa de formação de creme durante o período de armazenamento do produto (NIEUWENHUIJSE, 2011).

A concentração de leite fluido pode ser feita a partir de métodos como a evaporação e a filtração por membranas (onde se destacam a ultrafiltração e a osmose reversa), dentre outros, sendo a evaporação a técnica mais antiga e a mais utilizada (NIEUWENHUIJSE, 2011; VARNAM e SUTHERLAND, 1996; WEBB e WHITTIER, 1970). O Quadro 2.1 traz os principais métodos utilizados para concentração de leite, assim como suas condições de operação, vantagens e desvantagens.

A secagem pode ser vista como uma continuação do processo de concentração do leite, visando à obtenção de um produto estável, com baixo teor de umidade (2 a 5 %) e diferenças mínimas das propriedades organolépticas da matéria prima. Para a secagem de leite desnatado, o concentrado deixa os evaporadores com o teor de sólidos de 45 a 55 %, enquanto para o leite integral, a concentração de sólidos varia entre 45 e 50 %. Em nível industrial, a secagem do leite concentrado é feita por meio de dois processos distintos: evaporação ou vaporização, aplicando-se calor a temperaturas acima da temperatura ambiente (VARNAM e SUTHERLAND, 1996). A evaporação é o princípio físico utilizado nos secadores de tambor rotativo, que para a finalidade de secagem de leite foram suplantados pelo uso dos spray dryers, cujo princípio de funcionamento é a vaporização da água (VARNAM e SUTHERLAND, 1996; WEBB e WHITTIER, 1970).

Quadro 2.1: Principais técnicas utilizadas para a concentração de leite.

Técnica de concentração	Equipamento	Condições de operação	Vantagens	Desvantagens	Referências
Evaporação à pressão atmosférica	Taxo aberto	• Pressão atmosférica; • Alta temperatura de ebulição (cerca de 100 °C).	• Simplicidade e baixo custo;	• Alto consumo de vapor; • Alto dano térmico às proteínas.	• VARNAM e SUTHERLAND, 1996; • WEBB e WHITTIER, 1970.
Evaporação à pressão reduzida	Evaporador de película descendente com múltiplos efeitos	• 40 – 70 °C; • 0,94 – 0,50 atm.	• Relativo baixo custo de capital; • Alta eficiência operacional; • Baixo tempo de exposição ao calor; • Baixo dano térmico ao produto;	• Alto consumo de vapor e água de resfriamento.	• VARNAM e SUTHERLAND, 1996; • WEBB e WHITTIER, 1970.
Osmose reversa	Módulo de filtração por membranas	• Baixas temperaturas (10 a 60 °C); • Altas pressões (4 -10 atm, podendo chegar a 70 atm em alguns processos); • Baixas viscosidades (< 10 mPa·s)	• Baixo dano térmico ao produto; • Em associação com a evaporação à vácuo, pode resultar em economia de energia;	• Baixo limite de concentração (até 25 % de sólidos totais, aproximadamente) devido ao aumento da viscosidade; • Limitado ao leite desnatado, uma vez que altas pressões causam lipólise, deixando o produto susceptível a oxidações; • Alto custo de capital e operação.	• FAGNANI, 2016; • MENDES, FURTADO e PERRONE, 2011.

A secagem por spray dryer ocorre por meio da mistura entre ar quente e o leite atomizado em uma câmara de secagem, onde o ar fornece calor e retira a água das partículas de leite. A entrada do ar pode ser feita de maneira co-corrente ou contracorrente em relação à alimentação e, enquanto sua temperatura de entrada varia de 150 a 220 °C, a temperatura da alimentação oscila entre 40 e 50 °C. A partícula de leite deve entrar na câmara de secagem com diâmetro entre 10 e 100 µm, preferencialmente, e o atomizador pode ser de três tipos: disco, bico de pressão ou bico de dois fluidos, sendo os dois primeiros mais comuns. Usualmente, a secagem é feita em spray dryers de dois ou três estágios, onde o primeiro estágio é realizado na câmara de secagem e o processo é concluído em secadores de leito fluidizado. Este design traz vantagens como a redução do consumo de energia e aumento na qualidade e nos tipos de pó produzidos. Enquanto as partículas de pó mais pesadas saem pela base da câmara de secagem, as partículas leves que ficam em suspensão são removidas por meio de filtros de tecido ou ciclones, e retornam para a corrente de alimentação ou são destinadas aos leitos fluidizados (VARNAM e SUTHERLAND, 1996; WEBB e WHITTIER, 1970). A Figura 2.3 traz um fluxograma apresentando as principais etapas de produção de leite em pó por spray dryer.

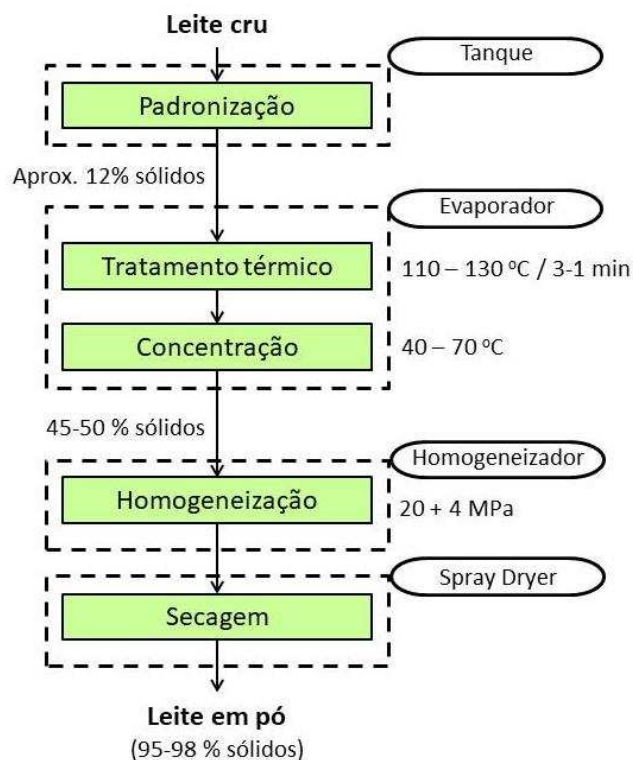


Figura 2.3: Fluxograma de produção de leite em pó.

2.2 Soro de Leite

Define-se, comumente, como soro de leite o líquido resultante da produção de queijos, caseína e caseinatos (DE WIT, 2001; ONWULATA, HUTH, 2008). Pode ser obtido por processos distintos, gerando soros com composições e características físico-químicas próprias. Para a fabricação de queijos do tipo Minas ou Cheddar, por exemplo, utiliza-se a coagulação enzimática do leite feita pela renina, obtendo-se assim o soro de leite doce. Queijos como ricota ou cottage são produzidos por coagulação ácida do leite, realizada através da adição de agentes acidulantes, gerando desta forma o soro de leite ácido. Pode ser obtido, ainda, pela separação física das micelas de caseína usando a microfiltração, onde o concentrado é rico em caseína enquanto o permeado é composto pelas proteínas globulares do soro (SGARBIERI, 2004).

Assim como observado no leite, a composição química do soro varia conforme a influência de alguns fatores, como o tipo de soro obtido (ácido ou doce), o tipo de leite, a alimentação do animal e seu processo de obtenção, dentre outros (PESCUMA, VALDEZ, MOZZI, 2015). O soro de leite ácido possui pH abaixo de 4,6 enquanto o pH do soro doce fica acima deste valor. Ademais, enquanto o soro doce apresenta maiores concentrações de lactose, o soro ácido apresenta maiores níveis de cálcio e lactato. Em geral, o soro contém aproximadamente 50 % dos sólidos totais presentes no leite; sua composição média, em porcentagem de massa seca, é de 77,8 % de lactose, 12,7 % de proteínas, 7,9 % de cinzas e 1,6 % de gordura (CARVALHO, 2010).

Cada quilograma de queijo produzido resulta em aproximadamente nove litros de soro de leite, o que torna este coproduto um material abundante nas indústrias de laticínios. Devido ao grande volume produzido, o soro já foi considerado como um efluente industrial oneroso por parte das queijarias e sua finalidade era, em grande parte, a alimentação animal ou a disposição em redes de esgoto, rios e lagos. Entretanto, devido à sua carga orgânica, o soro possui um alto valor de DBO (35 – 45 kg/L), o que o torna um agente poluente em potencial. Devido à implementação de rigorosas leis ambientais e crescentes estudos sobre as propriedades tecno-funcionais dos derivados de soro, desenvolveu-se tecnologias para o aproveitamento deste coproduto como ingrediente ou precursor de ingredientes na indústria de alimentos (ALVES, et al ,2014; ONWULATA, HUTH, 2008).

2.2.1 Mercado

A partir do soro podem ser obtidos subprodutos como concentrados proteicos de soro (CPS) e isolados proteicos de soro (IPS), proteínas hidrolisadas, lactose, soro de leite em pó, bebidas lácteas e produtos derivados de fermentação como hidrogênio, ácido lático e etanol (ONWULATA, HUTH, 2008). O desenvolvimento do mercado de fórmulas infantis, especialmente na China e demais países do leste asiático, fez com que o comércio de derivados do soro de leite crescesse expressivamente nos últimos anos (LAGRANGE, WHITSETT, BURRIS, 2015), o que pode ser comprovado pelos dados da Tabela 2.1, que traz o volume de importação de produtos derivados do soro em 2017 dos maiores importadores destes produtos no mundo. Como é possível observar, dos países asiáticos mencionados, China, Indonésia, Japão e Tailândia tiveram um aumento no volume de importação em relação a 2016.

Tabela 2.1 – Volume acumulado de importação de produtos derivados de soro de leite. Fonte: USDEC, 2017.

Volume acumulado de importação de derivados de soro de leite (toneladas)				
	Mês de referência	2016	2017	Variação (%)
China	Setembro	387.370	413.321	+7
Indonésia	Julho	63.460	69.456	+9
Japão	Agosto	42.933	47.766	+11
Tailândia	Setembro	47.002	49.243	+5
Malásia	Julho	43.280	40.832	-6
México	Julho	26.178	28.897	+10

A expectativa é que, como consequência ao crescimento do processamento de leite, a oferta de soro no mercado mundial também se amplie, aumentando assim o beneficiamento desta matéria-prima e o volume de produtos dela derivados (LAGRANGE, WHITSETT, BURRIS, 2015). Desta forma, estudos com o leite e o soro são necessários para atender a uma demanda crescente por produtos lácteos. Para tanto, é necessário conhecer as propriedades físicas, químicas e biológicas dessa classe de lácteos.

2.2.2 Concentração e secagem de soro de leite

Assim como o leite, o soro é um produto volumoso e altamente perecível, devido à sua grande quantidade de água e nutrientes. Portanto, sua concentração e secagem são realizadas com o objetivo de melhorar sua conservação e reduzir custos de transporte e estocagem, além de gerar produtos com alto teor de proteínas que conferem propriedades tecno-funcionais desejáveis aos alimentos, como emulsificação, gelificação, aumento na viscosidade e formação de espuma (ALVES et al., 2014; ONWULATA, HUTH, 2008; WEBB e WHITTIER, 1970).

A concentração e secagem do soro podem ser feitas por diversos métodos, como a evaporação em tachos aquecidos, concentração por meio de separação por membranas, evaporação à pressão reduzida, secagem em tambores rotativos ou por spray dryer. Os métodos mais comumente utilizados na indústria para a produção de soro em pó, à semelhança do beneficiamento do leite, são a concentração em evaporadores de película descendente e a secagem em spray dryer, devido ao relativo baixo custo e a vantagens tecnológicas, como menor exposição do material ao calor (ALVES et al., 2014; ONWULATA, HUTH, 2008; WEBB e WHITTIER, 1970). A separação por membranas pode ser de cinco tipos: ultrafiltração (UF), microfiltração (MF), eletrodialise (ED), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), dependendo do peso molecular que se deseja obter no permeado e no retentado. Combinações destas técnicas, seguidas de secagem em spray dryer, são utilizadas para a produção de concentrados e isolados proteicos, com teores de proteínas diferentes (ONWULATA, HUTH, 2008).

A concentração do soro nos evaporadores geralmente ocorre em dois efeitos e, devido à ausência de caseína, este pode ser condensado a um maior teor de sólidos do que o leite sem que a viscosidade aumente a ponto de inviabilizar a operação, que varia de 45 a 60% em massa (WEBB e WHITTIER, 1970). Entretanto, a secagem do soro concentrado imediatamente após a saída dos evaporadores resulta em um produto altamente higroscópico devido à presença de lactose amorfa. Para solucionar este problema, ao sair do evaporador o concentrado é resfriado e semeado com α -lactose cristalina, com o objetivo de formar α -lactose monoidratada, não-higroscópica. O concentrado é então seco em spray dryer, geralmente, de múltiplos efeitos. Enquanto o pó que deixa a câmara de secagem possui teor de umidade entre 10-14%, o produto que sai dos leitos fluidizados possui cerca de 3-5% de umidade (ALVES et al., 2014; ONWULATA, HUTH, 2008; WEBB e WHITTIER, 1970).

A Figura 2.4 apresenta um fluxograma ilustrando a produção de soro de leite em pó a partir de leite pasteurizado e homogeneizado, passando pela obtenção de soro de leite doce segundo Furtado e Lourenço (2004).

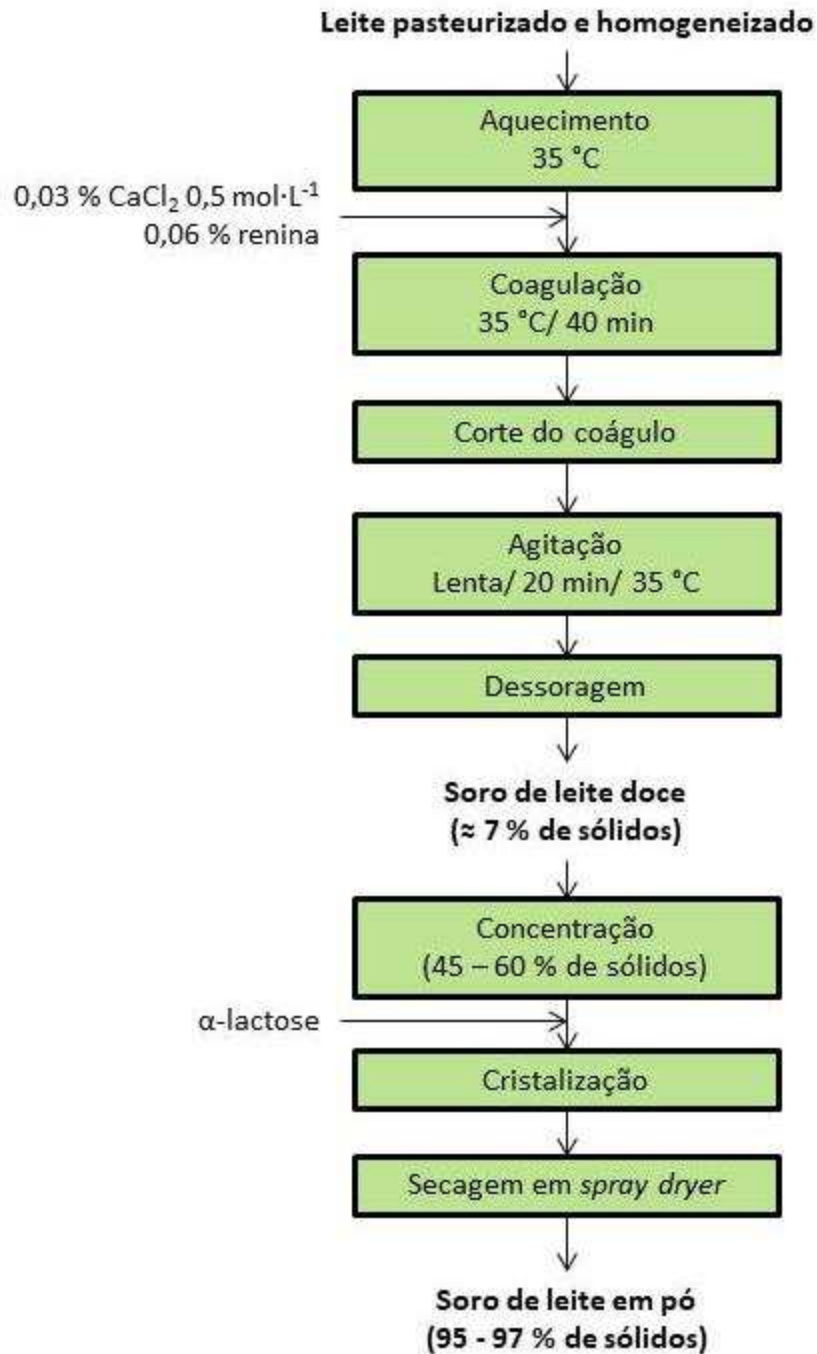


Figura 2.4: Fluxograma ilustrando a produção de soro de leite em pó.

2.3 Propriedades de transporte, térmicas e interfaciais

2.3.1 Massa Específica

A massa específica de um material é a razão entre sua massa e seu respectivo volume (Equação 1).

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

Em que: ρ é a massa específica do material (kg.m^{-3}), m é a sua massa (kg) e V é o seu volume (m^3). Deste conceito também define-se a gravidade específica, determinada como a razão entre a massa específica de um material e a massa específica de um material de referência, geralmente a água à 4 °C.

Em líquidos, a massa específica é usualmente determinada pelo método gravimétrico (utilizando-se um picnômetro) ou por meio de um densímetro (SINGH e HELDMAN, 1993). Este último pode fornecer uma leitura direta ou indireta desta propriedade. Nos densímetros cuja leitura é indireta, o resultado é fornecido ao analista em graus de uma escala arbitrária, como Brix, Gay-Lussac ou Quevenne, correspondentes aos sacarômetros, alcoômetros e lactodensímetros, respectivamente (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

Para alimentos compostos por mais de uma fase (a exemplo dos materiais porosos, compostos por sólido e gás), a definição fornecida pela Equação 1 não traz informações suficientes sobre a relação entre a massa e o volume de um material. Para estas situações, faz-se necessário utilizar terminologias adequadas para distinguir os tipos de massa específica encontrados (RAHMAN, 2014). O Quadro 2.2 apresenta os diferentes tipos de massa específica descritos por Rahman (2014) e Singh e Heldman (1993), assim como métodos utilizados para determiná-las.

O conhecimento desta propriedade se faz necessário no dimensionamento, simulação e controle das operações unitárias que envolvem transferência de massa, além de ser imprescindível para o cálculo da pressão exercida por um fluido. Desta forma, esta grandeza é utilizada no projeto de equipamentos como evaporadores, bombas, filtros, sedimentadores, misturadores, tanques de armazenamento, dentre outros, podendo ainda ser utilizada como

Quadro 2.2: Tipos de massa específica e principais métodos utilizados para determiná-las. Fonte: Rahman, 2014; Singh e Heldman (1993).

Denominação	Significado	Métodos de medição
Massa específica real (ρ_r)	Massa específica de um material determinada por meio da massa específica de seus componentes.	• Calculada a partir das massas específicas dos componentes do material, considerando a conservação de massa e volume.
Massa específica aparente (ρ_{ap})	Massa específica de um material considerando sua porosidade.	• Utilização de amostras com dimensões geométricas conhecidas; • Método da força flutuante (empuxo); • Deslocamento de volume (deslocamento de líquidos, sólidos ou picnômetro de gás).
Massa específica material (ρ_m)	Massa específica de um material após este ser completamente macerado, a fim de eliminar sua porosidade.	• Deslocamento de volume (gás ou líquido); • Determinação do volume dos poros por injeção de mercúrio ou adsorção de gás.
Densidade de partícula (ρ_p)	Massa específica de uma partícula do material, incluindo o volume de seus poros internos.	• Deslocamento de volume (líquido ou gás).
Massa específica de leito (ρ_c) (bulk density)	Massa específica de um material quando este está “empacotado” ou “empilhado”.	• Determinada pelo empacotamento de uma massa conhecida de partículas do material em um recipiente de volume conhecido.

parâmetro de controle de qualidade em alguns processos (SILVA, 2008; SOUZA, 2008).

A massa específica de um fluido varia devido à influência de fatores como sua composição e temperatura. Geralmente, observa-se um decréscimo na massa específica de um material com o acréscimo de sua temperatura devido à expansão térmica. Como, durante seu beneficiamento, os alimentos estão sujeitos a transferência de calor e massa, sua massa específica sofre variação durante o processo e considerá-la constante, como é feito em alguns casos, pode incorrer em erros que acarretam em um maior custo operacional devido ao mal dimensionamento dos equipamentos (RAO et al., 2014; SOUZA, 2008).

2.3.1.1 Dados da literatura para sistemas lácteos

Estudos sobre a massa específica de sistemas lácteos em diversas faixas de temperatura e composição foram realizados por diferentes autores. O Quadro 2.3 apresenta alguns destes estudos, citando o material estudado, as condições adotadas nas análises e os principais resultados. Em todos eles, utilizou-se o picnômetro (método gravimétrico) para a determinação da massa específica.

Quadro 2.3: Estudos disponíveis na literatura sobre a massa específica de sistemas lácteos. As faixas de composição estão expressas em fração mássica.

Material	Condições	Resultados	Referências
Leite integral em pó reconstituído com água destilada, creme de leite fresco, lactose, caseína e trifosfato de cálcio.	• Umidade: 60 – 99 %; • Gordura: 0,1 – 20,0 %; • Lactose: 5,0 – 25,0 %; • Proteínas: 3,0 – 15,0 % • Minerais: 0,8 – 4,8 %; • Temperatura: 2,0 – 82,0 °C.	• Os valores variaram de 962,1 a 110,45 kg·m⁻³; • O aumento nos teores de gordura e umidade causam diminuição na massa específica, enquanto o acréscimo nos demais componentes acarretam em seu aumento; • A influência da temperatura sobre a massa específica é sempre negativa.	Alcântara et al. (2012)
Leite concentrado em evaporador a vácuo	• Umidade: 72,0 92,0 %; • Gorduras: 0,1 – 7,8 %; • Temperatura: 2,0 – 71,1 °C.	• Os valores de massa específica variaram entre 1011,8 e 1049,5 kg·m⁻³; • Os valores de massa específica diminuiram linearmente com o aumento dos teores de umidade e gordura e com a temperatura.	Minim et al. (2002)
Leite de cabra concentrado em evaporador a vácuo.	• Teor de sólidos totais: 10,5 – 50,0 %; • Temperatura: 0,3 – 58,3 °C.	• Os valores variaram entre 991,7 e 1232,4 kg·m⁻³; • A massa específica apresentou aumento exponencial com o aumento do teor de sólidos e diminuiu linearmente com a temperatura.	Gabas et al. (2012)
Doce de leite com e sem flocos de coco	• Temperatura: 28,4 – 76,4 °C.	• Os valores de massa específica variaram entre 1310,7 e 1350,7 4 kg·m⁻³; • Observou-se que a massa específica diminui com o aumento da temperatura, entretanto, nenhum modelo matemático foi ajustado.	Barbosa et al. (2013)

Choi e Okos (1986) citados por Nesvadba (2014), por Souza (2008) e por Fricke e Becker (2001), descreveram o comportamento da massa específica dos principais componentes dos alimentos com a temperatura. As equações por eles apresentadas possuem validade em uma faixa de temperatura entre -40 e 150 °C, para suspensões com conteúdo de sólidos entre 0 e 95 %. Tais correlações estão disponíveis na Tabela 2.2, em que os valores de massa específica dos componentes são dados em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ em função da temperatura (°C).

Tabela 2.2 – Massa específica dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura. Fonte: Choi e Okos (1986), citados por Nesvadba (2014) e Souza (2008).

Componente	Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) em função da temperatura (°C)
Água	$997,18 + 3,1439\cdot 10^{-3}\cdot T - 3,7574\cdot 10^{-3}\cdot T^2$
Proteínas	$1329,9 - 5,1840\cdot 10^{-1}\cdot T$
Gorduras	$925,59 - 4,1757\cdot 10^{-1}\cdot T$
Carboidratos	$1599,1 - 3,6589\cdot 10^{-1}\cdot T$
Fibras	$1311,5 - 3,6589\cdot 10^{-1}\cdot T$
Cinzas	$2423,8 - 2,8063\cdot 10^{-1}\cdot T$

Associados à lei de adição de volumes específicos (Equação 2), os valores obtidos pela Tabela 2 trazem boas aproximações da massa específica de alimentos com vários componentes (NESVADBA, 2014; SOUZA, 2008).

$$\frac{1}{\rho} = \sum \frac{x_i}{\rho_i} \quad (2)$$

Em que: ρ é a massa específica da amostra; x_i é a fração mássica de cada componente e ρ_i é a massa específica de cada componente.

2.3.2 Calor Específico

O calor específico (c_p) de um fluido é definido como a quantidade de energia necessária para variar a temperatura de uma determinada quantidade de matéria à pressão constante (Equação 3). No sistema internacional é expresso em ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (GEANKOPLIS,

1993). O conhecimento desta propriedade permite o cálculo da quantidade de calor que deve ser fornecido ou retirado no processamento de um determinado material, obtendo-se assim uma estimativa do fluxo energético envolvido no processo. Desta forma, o calor específico é importante para os cálculos de balanço de energia de determinado processo (NESVADBA, 2014; SILVA, 2008).

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

Em que: $(\partial Q/\partial T)$ é a razão entre o calor fornecido ao fluido e sua variação de temperatura, à pressão constante.

Fatores como a temperatura, a composição química do material e seu estado físico podem afetar os valores do calor específico (SILVA, 2008). Dentre os principais componentes dos alimentos, a água é o que possui os maiores valores de calor específico e condutividade térmica, desta forma, exerce grande influência em suas propriedades térmicas (NESVADBA, 2014).

2.3.2.1 Técnicas de determinação do calor específico

Esta propriedade pode ser determinada por meio de diferentes métodos. Comumente, utiliza-se o calorímetro de mistura para se determinar o valor médio do calor específico de uma substância. Entretanto, a relação entre o calor específico e a temperatura (c_p -T) é geralmente estabelecida utilizando-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (ITEN et al., 2017).

2.3.2.1.1 Calorímetro de mistura

O calorímetro de mistura consiste, basicamente, de um recipiente isolado termicamente contendo um líquido de calor específico conhecido (geralmente a água), com

valores de massa e temperatura também conhecidas. O material o qual se deseja medir o calor específico é inserido no calorímetro também com massa e temperatura inicial conhecidas. Espera-se, então, que o equilíbrio térmico seja atingido e afere-se a temperatura de equilíbrio. O calor específico médio da amostra é determinado por meio de um balanço de energia, utilizando-se os valores das massas e temperaturas aferidas, o calor específico da água e a capacidade calorífica do calorímetro (SOUZA, 2008).

$$c_{pa} = \frac{(c_w \cdot m_w + C_{cal}) \cdot (T_{eq} - T_0)}{m_s \cdot (T_a - T_{eq})} \quad (4)$$

Em que: c_{pa} é o calor específico da amostra ($J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$); c_w é o calor específico da água ($J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$); C_{cal} é a capacidade calorífica do calorímetro ($J \cdot kg^{-1}$); m_w é a massa de água (kg); m_s é a massa da amostra (kg); T_{eq} é a temperatura de equilíbrio do sistema ($^\circ C$); T_0 é a temperatura inicial do calorímetro com a água ($^\circ C$) e T_a é a temperatura inicial da amostra ($^\circ C$).

Este método apresenta como vantagem sua simplicidade e baixo custo. Entretanto, por meio dele é possível somente a determinação do calor específico médio do material, na faixa de temperaturas trabalhadas. A determinação desta propriedade em uma ampla faixa de temperaturas por meio deste método pode-se mostrar difícil e laboriosa.

2.3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica na qual a amostra e um material de referência tecnicamente inerte são submetidos a uma variação programada de temperatura. As variações de entalpia da amostra são então monitoradas em comparação à referência (Figura 2.5-a). Esta técnica pode ser realizada de duas maneiras distintas: DSC por fluxo de calor e DSC por compensação de potência. No primeiro método, a amostra e a referência são submetidas ao fluxo de calor de um mesmo aquecedor, gerando assim uma diferença de temperatura entre elas, uma vez que possuem calores específicos diferentes (Figura 2.5-b). Já no segundo caso, a amostra e a referência são mantidas na mesma temperatura através de aquecedores individuais. Para que isto seja possível, a potência

desenvolvida por ambos os aquecedores deve ser diferente (Figura 2.5-c) (DENARI, CAVALHEIRO, 2012).

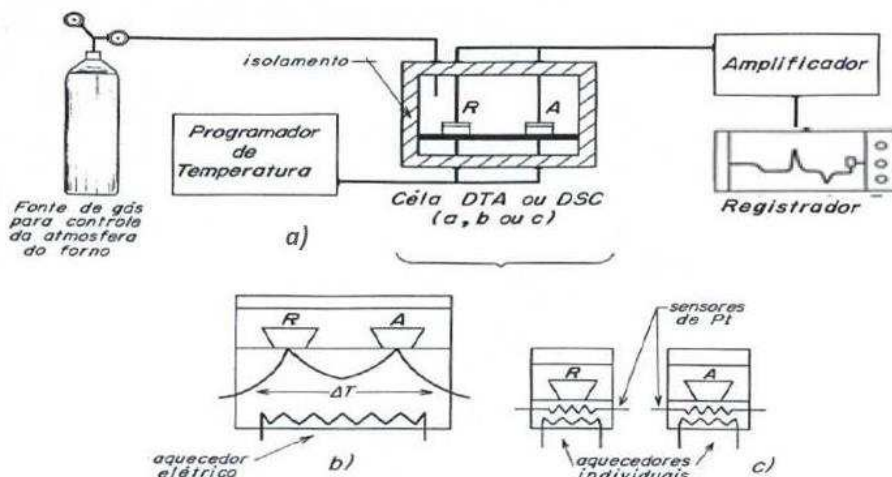


Figura 2.5 - a) Esquema genérico de um equipamento para a calorimetria exploratória diferencial; b) DSC por fluxo de calor; c) DSC por compensação de potência. Fonte: Denari e Cavalheiro (2012).

O calor específico da amostra é então determinado por um termograma, que relaciona o fluxo de calor da amostra com a temperatura, como ilustrado pela Figura 2.6. No termograma está indicado o sentido do fluxo de calor: endotérmico quando o calor é absorvido pela amostra e exotérmico quando o calor é cedido pela amostra. No exemplo da Figura 6, os ciclos 1 e 3 apresentam picos endotérmicos, enquanto o ciclo 2 apresenta um pico exotérmico.

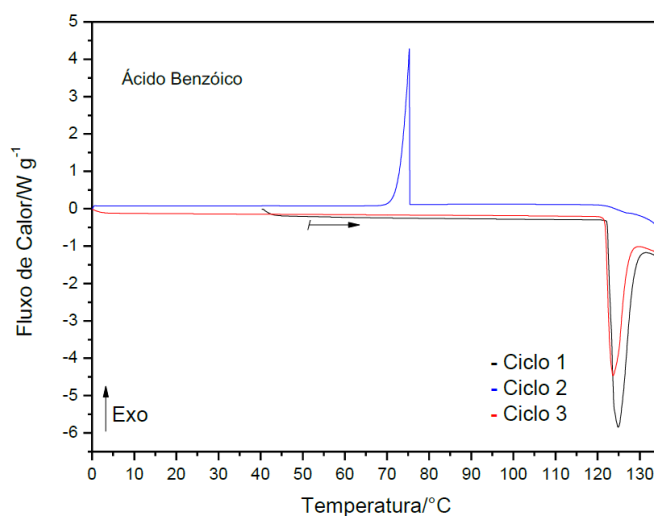


Figura 2.6 - Termograma para o ácido benzoico. Fonte: Denari e Cavalheiro (2012).

2.3.2.2 – Dados da literatura para sistemas lácteos

Souza Jr. et al. (2012) estudaram a variação do calor específico médio de leite reconstituído segundo a variação de seus principais componentes utilizando o calorímetro de mistura. Os teores de lactose, gordura, proteínas, minerais e umidade foram variados da mesma maneira e nas mesmas concentrações de Alcântara et al. (2012a). O valor desta propriedade oscilou entre (3,078 e 4,121) $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. O aumento do teor de umidade fez com que o calor específico também crescesse, enquanto o aumento da concentração dos outros componentes resultou em diminuição desta propriedade. Um modelo linear simples ajustou-se bem ao comportamento dos dados.

Minim et al. (2002) estudaram o comportamento de amostras de leite concentrado em rotaevaporador com as frações mássicas de água e gordura variando entre 72,0 e 92,0 % e 0,1 e 7,8 %, respectivamente. A temperatura das análises também variou entre 2,0 e 71,0 °C. Os autores encontraram valores que variaram entre 3,4 e 4,1 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e concluíram que o aumento da temperatura e da fração mássica de água acarretam em aumento linear do calor específico, enquanto o aumento do teor de gorduras resulta em decréscimo linear desta propriedade.

Uma vez que a água possui um alto calor específico e, portanto, é o componente que exerce a maior contribuição para o valor desta propriedade em alimentos, modelos que realizam a predição do calor específico de alimentos em função de sua fração mássica de água ou sólidos totais são encontrados na literatura (NESVADBA, 2014). Modelos deste tipo estão presentes na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Equações disponíveis na literatura para a predição do calor específico (c_p , em $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) em função da fração mássica de água x_w ou sólidos totais x_s .

Referência	Equação
Chen (1985), ASHRAE Handbook (2010)	$c_p = 4,19 - 2,30 \cdot x_s - 0,63 \cdot x_s^3$
Dickerson (1968), citado por Araújo, Queiroz e Figueirêdo (2004)	$c_p = 1,675 + 2,512 \cdot x_w$

O modelo citado por Singh e Heldman (1993) (Equação 5) prediz o calor específico de um alimento conforme sua composição centesimal, entretanto, não leva em consideração a variação devido a influência da temperatura.

$$c_p = 1,424 \cdot x_c + 1,549 \cdot x_p + 1,675 \cdot x_g + 0,837 \cdot x_a + 4,187 \cdot x_w \quad (5)$$

Em que: x_c , x_p , x_g , x_a e x_w são as frações mássicas de carboidratos, proteínas, gorduras, cinzas e água, respectivamente. Neste modelo o calor específico é fornecido em $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Choi e Okos (1986), citados por Fricke e Becker (2001) e Nesvadba (2014) descreveram equações mais complexas para a predição do calor específico dos alimentos, em função de seus principais componentes e da temperatura. Estas equações possuem validade para valores de temperatura entre -40 e 150 °C, e encontram-se descritas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Equações de Choi e Okos para a predição do calor específico dos principais componentes dos alimentos. Fonte: Fricke e Becker (2001).

Componente	Calor específico ($\text{kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}$) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Água	$4,1762 - 9,0864 \cdot 10^{-5} \cdot T + 5,4731 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Proteínas	$2,0082 - 1,2089 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,3129 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Gorduras	$1,9842 - 1,4733 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,8008 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Carboidratos	$1,5488 - 1,9625 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,9399 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Fibras	$1,8459 - 1,8306 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,6509 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
Cinzas	$1,0926 - 1,8896 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,6817 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

Uma vez que o calor específico é uma propriedade aditiva, a predição desta propriedade para um alimento de composição conhecida pode ser feita por meio da seguinte forma:

$$c_p = \sum x_i \cdot c_{pi} \quad (6)$$

Em que: c_p é o calor específico do alimento; x_i é a fração mássica de cada componente e c_{pi} é o seu respectivo calor específico.

2.3.3 Difusividade Térmica

O produto entre a massa específica de um material e seu calor específico ($\rho \cdot c_p$) é conhecido como capacidade calorífica volumétrica, e mede a capacidade que este material tem para armazenar energia térmica. A partir deste conceito define-se a difusividade térmica (α), como a razão entre a condutividade térmica e a capacidade calorífica (Equação 7), o que permite obter a capacidade que um corpo tem de conduzir calor em relação à sua capacidade de armazená-lo (INCROPERA et al., 2008). Desta forma, materiais que possuem altos valores de difusividade térmica são aquecidos e resfriados mais rapidamente em relação àqueles que possuem baixos valores desta propriedade.

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (7)$$

Em que: α é a difusividade térmica do material ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); k é sua condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{m} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); ρ é sua massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e c_p seu calor específico ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

O conhecimento da difusividade térmica de um alimento, associado às equações de transferência de calor, é um fator importante para o dimensionamento, simulação e controle dos processos aos quais ele é submetido, uma vez que por meio delas é possível descrever seu perfil espacial e temporal de temperaturas. Desta forma, esta propriedade é aplicada na estimativa dos tempos de aquecimento, resfriamento, cozimento e demais processos que envolvem troca de calor (SOUZA, 2008).

2.3.3.1 – O método de Dickerson

A difusividade térmica de um material pode ser determinada por diversas formas distintas. Dentre os métodos mais utilizados, destacam-se a estimativa por mínimos quadrados, o método das curvas de penetração de calor, o uso de cartas tempo-temperatura e o uso de soluções analíticas das equações diferenciais que governam a troca de calor. Estes métodos requerem conhecimentos tais como a geometria do corpo estudado, seu histórico de

temperaturas e parâmetros como os números adimensionais de Biot e Fourier e a temperatura adimensional (SOUZA, 2008; TRES et al., 2011).

O método de Dickerson (1965) é um das metodologias mais utilizadas para a determinação da difusividade térmica dos alimentos, devido à sua simplicidade. A amostra é inserida em uma cápsula metálica cilíndrica, cujo comprimento é mais de quatro vezes o valor de seu diâmetro, tampada por material isolante em suas duas extremidades. Dois termopares são fixados neste aparato: um em seu centro geométrico e outro em sua superfície externa, a fim de se aferir a temperatura nestas duas posições. A cápsula é inserida em um banho de água agitado, onde se espera que as temperaturas interna e externa atinjam o equilíbrio térmico. Após o equilíbrio ser atingido, inicia-se o aquecimento do banho com elevação constante de temperatura. As temperaturas do centro e da superfície são monitoradas com o passar do tempo e por meio delas calcula-se a difusividade térmica do material. A Figura 2.7 representa uma ilustração deste método.

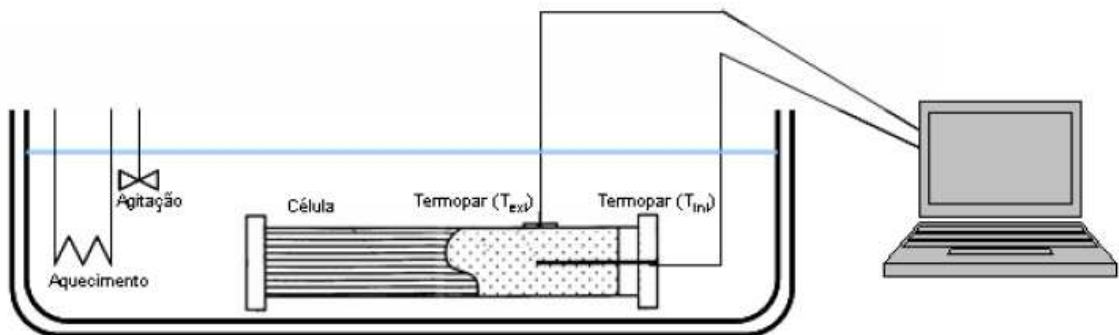


Figura 2.7 – Ilustração do método desenvolvido por Dickerson para a determinação da difusividade térmica.
Fonte: SOUZA, 2008.

O cálculo da difusividade térmica a partir deste método é realizado a partir da equação de condução de calor em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{q_G}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (8)$$

Em que r e φ são as coordenadas polares para um ponto no plano xy e representam, respectivamente, a distância em relação à origem (raio) e o ângulo em relação ao eixo x ; z é a coordenada axial cartesiana; T é a temperatura; t representa o tempo; q_G é a geração interna de calor; k é a condutividade térmica do material e α é a sua difusividade térmica.

Devido às condições experimentais, algumas considerações podem ser feitas sobre esta equação, o que a torna mais simples de ser utilizada. Inicialmente, considera-se que o cilindro é longo e que, devido ao isolamento nas extremidades, não há condução de calor na direção axial, o que torna o terceiro termo da equação nulo (1). Como há uma simetria radial, T não depende de φ , portanto o segundo termo da equação também é nulo (2). Não há geração interna de calor, desta forma, o quarto termo da equação é igual a zero (3). A elevação da temperatura é constante com o tempo, portanto, o termo $(\partial T/\partial t)$ pode ser designado pela constante A (4). Em termos matemáticos, as considerações feitas são as seguintes:

$$(1) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$$

$$(2) \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} = 0$$

$$(3) \frac{q_G}{k} = 0$$

$$(4) \frac{\partial T}{\partial t} = A$$

Desta forma, para este caso, a Equação 8 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{A}{\alpha} \quad (9)$$

Esta equação pode ser integrada em relação a r duas vezes, aplicando-se as devidas condições de contorno. A primeira condição de contorno é para o centro do cilindro, onde r é igual a zero e a temperatura é T_c . A segunda condição de contorno é para a superfície do cilindro, onde r é igual ao raio do cilindro (R) e a temperatura é T_s . Aplicando estas condições e isolando a difusividade térmica do material obtém-se a Equação 10, utilizada para o cálculo desta propriedade por meio do aparato de Dickerson.

$$\alpha = \frac{A \cdot R^2}{4 \cdot (T_s - T_c)} \quad (10)$$

O termo A , que representa taxa de elevação da temperatura, é a inclinação da reta do gráfico de T_c vs. tempo, a partir do momento em que a elevação de temperatura no centro do cilindro torna-se constante.

Dentre as fontes de erro inerentes a esta metodologia, Dickerson (1965) cita a consideração de que a célula é um cilindro infinito e a fase inicial de transferência de calor em regime transiente. Para o primeiro caso, o autor comenta que a consideração produz pequenos erros quando o comprimento da célula é pelo menos quatro vezes maior que seu diâmetro. Para o segundo caso, Dickerson (1965) demonstra que o erro devido à fase inicial de condução de calor pode ser eliminado avaliando-se o número de Fourier (Fo), dado pela Equação 11, que deve ser maior que 0,55.

$$Fo = \frac{\alpha \cdot t}{R^2} \quad (11)$$

Em que: α é a difusividade térmica; t é o tempo medido a partir do início da condução de calor e R^2 é o valor do raio da célula.

2.3.3.2 – Dados de difusividade térmica para sistemas lácteos encontrados na literatura

Souza Jr. et al. (2012) utilizaram o aparato de Dickerson para avaliar o efeito da temperatura e da composição do leite sobre sua difusividade térmica. O leite utilizado foi o leite reconstituído, da mesma forma e para os mesmos valores de umidade, teor de gordura, lactose, proteínas e minerais que os utilizados por Alcântara et al. (2012). A temperatura foi variada de 2 a 82 °C. Os dados de difusividade térmica variaram $1,00 \cdot 10^{-7}$ a $9,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e um modelo semelhante à equação 14 foi ajustado a eles. Os autores concluíram que a maioria dos componentes possui efeito sobre a difusividade térmica do leite na faixa de composições e temperaturas estudadas, com exceção da lactose. Além disso, a propriedade apresentou um comportamento polinomial quadrático em relação aos efeitos da temperatura e da concentração dos componentes, aumentando com o aumento da temperatura.

Moura, Vitali e França (2001) estudaram a difusividade térmica de soluções modelo similares a creme de leite segundo a variação da temperatura e do teor de gorduras, utilizando o aparato de Dickerson. Os autores mantiveram constantes os teores de carboidratos e

proteínas em 3,0 % e variaram o teor de gorduras de 15 a 35 %. A temperatura foi variada de 30 a 70 °C, com intervalos de 10 °C entre as análises. Para minimizar os efeitos das correntes de convecção, os autores adicionaram pectina BTM combinada com cloreto de cálcio, o que levou à gelificação da amostra. Um modelo semelhante à equação 14 também foi ajustado aos dados obtidos e, assim como Souza Jr. et al. (2012), concluiu-se que a difusividade térmica apresenta comportamento quadrático em relação a ambos os fatores.

Apesar de a maioria dos estudos formular modelos empíricos para a predição da difusividade térmica em alimentos específicos, modelos matemáticos capazes de prever o valor desta propriedade para uma vasta gama de alimentos também podem ser encontrados na literatura. Riedel (1969), citado por Singh (1982) e Souza (2008) apresenta uma equação capaz de estimar a difusividade térmica de um alimento a partir da fração mássica e da difusividade térmica da água. A equação é válida para alimentos com teores de água acima de 40 %, com a temperatura variando de 0 a 80 °C:

$$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot x_w \quad (12)$$

Em que: α é a difusividade térmica do alimento ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); α_w é a difusividade térmica da água ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e x_w é a fração mássica de água (adimensional).

Martens (1980), também citado por Singh (1982) e Souza (2008) concluiu que a quantidade de água e a temperatura de um alimento são os fatores que mais exercem influência sobre sua difusividade térmica, enquanto os teores de gordura, proteínas e carboidratos exercem pequena influência sobre esta propriedade. Regressões múltiplas foram aplicadas em mais de 200 valores publicados de difusividade térmica, o que resultou no modelo a seguir, que fornece a difusividade térmica de um alimento em função do seu conteúdo de água e sua temperatura (T) em graus Celsius.

$$\alpha = [0,057363 \cdot x_w + 0,000288 \cdot (T + 273)] \cdot 10^{-6} \quad (13)$$

Choi e Okos (1986), citados por Fricke e Becker (2001) desenvolveram equações que estimam a difusividade térmica dos principais componentes alimentícios em função de sua temperatura. As equações são válidas para um intervalo de -40 a 150 °C, para soluções com teor de sólidos entre 0 e 95 %. Estas equações encontram-se disponíveis na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Difusividade térmica dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura. Fonte: Choi e Okos (1986), apud Fricke e Becker (2001).

Componente	Difusividade térmica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Água	$1,3168 \cdot 10^{-7} + 6,2477 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,4022 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
Proteínas	$6,8714 \cdot 10^{-8} + 4,7578 \cdot 10^{-10} \cdot T - 1,4646 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
Gorduras	$9,8777 \cdot 10^{-8} - 1,2569 \cdot 10^{-10} \cdot T - 3,8286 \cdot 10^{-14} \cdot T^2$
Carboidratos	$8,0842 \cdot 10^{-8} + 5,3052 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,3218 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
Fibras	$7,3976 \cdot 10^{-8} + 5,1902 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,2202 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
Cinzas	$1,2461 \cdot 10^{-7} + 3,7321 \cdot 10^{-10} \cdot T - 1,2244 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$

A difusividade térmica do alimento, como um todo, pode ser estimada por meio da equação seguinte fórmula:

$$\alpha = \sum \alpha_i v_i \quad (14)$$

Em que: α_i é a difusividade térmica de cada componente ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v_i sua respectiva fração volumétrica. Segundo o autor, as equações apresentam um erro em torno de 6 % ou menos.

A fração volumétrica (v_i) de cada componente pode ser calculada da seguinte forma:

$$v_i = x_i \cdot \frac{\rho_T}{\rho_i} \quad (15)$$

Onde: x_i é a fração mássica do componente; ρ_i é sua respectiva massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e ρ_T é a massa específica total do alimento ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

2.3.4 Condutividade Térmica

Incropera et al. (2008) definem a condutividade térmica associada à condução na direção x (k_x), a partir da lei de Fourier (Equação 14):

$$k_x = -\frac{q_x''}{(\partial T/\partial x)} \quad (16)$$

Em que: k_x é a condutividade térmica do material, q_x'' é o fluxo de calor ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) e $(\partial T/\partial x)$ é o gradiente de temperatura; todos medidos na direção x. Para materiais isotrópicos, a condução de calor é independente da direção de transferência, dessa forma: $k_x = k_y = k_z = k$ (INCROPERA et al., 2008).

Por meio desta definição verifica-se que a condutividade térmica representa a habilidade que o material possui em conduzir calor, uma vez que para um dado gradiente de temperatura, o aumento da condutividade térmica leva a um maior fluxo térmico por condução. É uma propriedade intrínseca do material e pode variar conforme seu estado de agregação, sua composição e sua temperatura (INCROPERA et al, 2008; SILVA, 2008).

2.3.4.1 Dados de condutividade térmica da literatura para sistemas lácteos

Alguns dos estudos sobre a condutividade térmica de produtos lácteos em faixas de composição e temperatura distintas, disponíveis na literatura, estão presentes no Quadro 2.4. Para o estudo desta propriedade termofísica, geralmente utiliza-se o método da fonte linear de aquecimento ou realiza-se a determinação indireta por meio da Equação 7, conhecendo-se a massa específica, o calor específico e a difusividade térmica do material estudado.

Quadro 2.4: Estudos disponíveis na literatura sobre a condutividade térmica de sistemas lácteos.

Material	Condições	Resultados	Referência
Doce de leite	- Temperatura: 28,4 – 76,4 °C; - Método: cilindros coaxiais.	- Os valores de condutividade térmica variaram entre 0,383 e 0,452 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$. - A condutividade térmica das amostras aumentou com a temperatura.	Barbosa et al. (2013).
Leite concentrado em rotaevaporador	- Umidade: 72,0 % – 92,0 %; - Gorduras: 0,1 % – 7,8 %; - Temperatura: 2,0 – 71,0 °C; - Método: fonte linear	- Os valores de condutividade térmica variaram de 0,46 a 0,65 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$; - Os autores concluíram que a condutividade térmica aumenta linearmente com o aumento da temperatura do teor de umidade,	Minim, et al. (2002).

	de aquecimento;	enquanto decresce linearmente com o aumento do teor de gordura.	
Produtos lácteos com diferentes teores de umidade e gordura e margarinas	• Temperaturas: 0, 20 e 40 °C; • Método: Fonte linear de aquecimento.	• Os valores de difusividade térmica variaram entre 0,15 e 0,54 W·m⁻¹·°C⁻¹. • Os autores concluíram que o aumento do teor de umidade resulta no aumento da condutividade térmica, enquanto o teor de gordura possui efeito contrário; • A temperatura não mostrou efeito significativo na faixa estudada.	Sweat e Parmelee (1978)

Modelos empíricos para a predição da condutividade térmica em produtos alimentícios, em função da sua composição e temperatura, foram desenvolvidos por diversos autores. Alguns destes modelos estão apresentados no Quadro 2.5.

Quadro 2.5– Equações disponíveis na literatura para a estimativa da condutividade térmica em alimentos.

Produto	Autor	Equação
Produtos lácteos e margarinas	Sweat e Parmelee (1978)	$k = 0141 + 0,412 \cdot x_w$
Leite, sucos de frutas e soluções de açúcar	Riedel (1949), citado por Singh (2006)	$k = [326,58 + 1,0412 \cdot T - 000337 \cdot T^2] \cdot [0,46 + 0,54 \cdot x_w] \cdot 1,73 \cdot 10^{-3}$
Alimentos sólidos e líquidos	Sweat (1986), citado por Singh e Heldman (1993)	$k = 0,25 \cdot x_c + 0,155 \cdot x_p + 0,16 \cdot x_g + 0,135 \cdot x_a + 0,58 \cdot x_w$

Onde: x_c , x_p , x_g , x_a e x_w são as frações mássicas de carboidratos, proteínas, gorduras, cinzas e água, respectivamente; T é a temperatura (°C) e k é a condutividade térmica (W·m⁻¹·°C⁻¹).

Choi e Okos (1986), citados por Fricke e Becker (2001), propuseram modelos matemáticos para a predição da condutividade térmica dos principais componentes dos alimentos. Estas equações estão disponíveis na tabela 2.6.

Tabela 2.6– Difusividade térmica dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura. Fonte: Choi e Okos (1985), apud Fricke e Becker (2001).

Componente	Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$) em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Água	$5,7109\cdot 10^{-1} + 1,7625\cdot 10^{-3}\cdot T - 6,7036\cdot 10^{-6}\cdot T^2$
Proteínas	$1,7881\cdot 10^{-1} + 1,1958\cdot 10^{-3}\cdot T - 2,7178\cdot 10^{-6}\cdot T^2$
Gorduras	$1,8071\cdot 10^{-1} + 2,7604\cdot 10^{-3}\cdot T - 1,7749\cdot 10^{-7}\cdot T^2$
Carboidratos	$2,0141\cdot 10^{-1} + 1,3874\cdot 10^{-3}\cdot T - 4,3312\cdot 10^{-6}\cdot T^2$
Cinzas	$3,2962\cdot 10^{-1} + 1,4011\cdot 10^{-3}\cdot T - 2,9069\cdot 10^{-6}\cdot T^2$

Analogamente à difusividade térmica, a condutividade térmica de alimento pode ser estimada por meio da condutividade de seus componentes e suas respectivas frações volumétricas:

$$k = \sum k_i v_i \quad (19)$$

Em que: k_i é a condutividade térmica de cada componente e v_i sua respectiva fração volumétrica.

2.3.5 Tensão Superficial

Segundo as leis da Termodinâmica, a estabilidade da interface que separa sistemas compostos por mais de uma fase depende da energia livre nela existente. A fim de aumentar esta estabilidade, esta energia tende a ser minimizada e, para que isto ocorra, a área da interface entre as fases também deve ser mínima. Isto faz com que surja, nesta região, uma atração interna normal à superfície. A interface fica então submetida a uma tensão lateral e age, então, como uma membrana elástica esticada, originando assim o conceito de tensão superficial ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ou $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$). O módulo da tensão depende do tipo de líquido e do tipo de fluido, ou da superfície sólida, com o qual ele compartilha esta interface (FOX et al., 2010; McGUIRE, 2005).

As propriedades de superfície dos alimentos são necessárias para cálculos de processos e desenvolvimento de produtos neste ramo da indústria, uma vez que a partir delas

desenvolvem-se estudos sobre incrustações, formação de biofilmes e, conseqüentemente, limpeza de equipamentos, interações entre os produtos e sua embalagem, além de serem fundamentais para o estudo da estabilidade de espumas e emulsões (McGUIRE, 2005).

O estudo destas propriedades, associado ao estudo das propriedades termofísicas dos alimentos, traz grande avanço para seu processamento. Os capítulos seguintes trazem o estudo de tais propriedades para concentrados de leite e soro de leite reconstituídos, em diferentes teores de sólidos e temperaturas.

Capítulo 3

Manuscrito 1: Propriedades termofísicas e dados de tensão superficial para leite em pó reconstituído em diferentes temperaturas e teores de sólidos

Resumo: Massa específica, calor específico, difusividade térmica, condutividade térmica e tensão superficial de leite em pó reconstituído, com teores de sólidos totais variando entre 12 % e 45 %, foram avaliados na faixa de temperatura entre 5 e 70 °C. As amostras foram produzidas por meio da dispersão de leite integral em pó em água destilada. Encontrou-se valores de massa específica entre 1009,55 e 1125,95 kg·m⁻³, valores de calor específico entre 4,126 e 3,451 kJ·kg⁻¹·°C, de difusividade térmica entre 1,24·10⁻⁷ e 1,54·10⁻⁷ m²·s e de condutividade térmica entre 0,535 e 0,703 W·m⁻¹·°C⁻¹. Modelos polinomiais de segunda ordem foram ajustados para tais propriedades a fim de correlacioná-las às variáveis estudadas. Os modelos propostos foram comparados a modelos previamente descritos na literatura por meio do erro quadrático médio (RMSE) e apresentaram melhor poder de predição. Não foi possível, entretanto, ajustar um modelo polinomial semelhante aos demais para os dados de tensão superficial ao nível de 5 % de significância. Desta forma, o resultado foi expresso como uma média das observações: 41,521 mN·m⁻¹.

Palavras-chave: Propriedades termofísicas; tensão superficial; leite reconstituído.

Abstract: Density, specific heat, thermal diffusivity, thermal conductivity and surface tension were evaluated for reconstituted milk with total solid contents ranging from 12 to 45 % and temperatures ranging from 5 to 70 °C. Samples were obtained from the dispersion of whole milk powder with distilled water. Results were found ranging from 1009.55 to 1125.95 kg·m⁻³ for density, 4.126 to 3.541 kJ·kg⁻¹·°C for specific heat, from 1.24·10⁻⁷ to 1.54·10⁻⁷ m²·s to thermal diffusivity and from 0.535 to 0.703 W·m⁻¹·°C⁻¹ to thermal conductivity. For these properties, polynomial models were fit to data in order to correlate them with the studied variables. The models were compared with previous ones described in literature regarding the root mean squared error (RMSE) and presented better prediction capacity. A polynomial

model could not be fitted for surface tension data with statistical significance of 5 %, hence, the result was expressed as the mean of the observations: $41.521 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Key-words: Thermophysical data; surface tension; reconstituted milk.

1 Introdução

O conhecimento das propriedades termofísicas dos alimentos, como sua massa específica, calor específico, condutividade e difusividade térmicas, é imprescindível para o projeto e controle de processos de beneficiamento que envolvam transferência de calor e massa. Operações unitárias como bombeamento, evaporação, pasteurização, resfriamento e secagem são realizadas por equipamentos cujo dimensionamento requer valores exatos destas propriedades. O conhecimento dos dados de energia interfacial dos alimentos também é importante para a tecnologia de emulsificação, estabilidade coloidal, adesão, dentre diversas outras áreas relacionadas. Quando as estimativas feitas para estes valores distanciam-se muito do comportamento real, é comum que se tenha, como consequência, redução na eficiência do processo e diminuição da qualidade do produto final, o que pode impactar a rentabilidade da produção como um todo (ALCÂNTARA et al., 2012; NESVADBA, 2014; SOUZA JR et al., 2012).

As propriedades termofísicas dos alimentos podem ser obtidas, principalmente, em estudos presentes na literatura, por meio de bancos de dados e de estimativas feitas em softwares apropriados. Entretanto, os dados disponíveis na literatura são esparsos e, geralmente, não contêm informações importantes sobre o alimento, como sua composição e suas condições de processamento. Os bancos de dados de propriedades dos materiais agroindustriais como o NeoFood, na União Europeia, e o EVITHERM, nos Estados Unidos, são restritos e de difícil acesso. Os softwares disponíveis para a predição de propriedades termofísicas de alimentos são capazes de estimá-las baseados em dados como a composição do alimento e sua massa específica; entretanto, podem incorrer em erros de até 10 % ou mais (NESVADBA, 2014).

Apesar de as propriedades do leite e seus derivados serem há muito tempo estudadas, dados para amplas faixas de temperatura e composição, assim como modelos para a sua

previsão, ainda são limitados. Entretanto, o leite é um dos alimentos líquidos mais beneficiados no mundo (SOUZA JR. et al., 2012). Segundo a USDEC (2017), a exportação de leite nos países que mais comercializam este alimento apresentou crescimento no final de 2017, com expectativas de que o crescimento perdure. Segundo o IBGE, a aquisição de leite cru no Brasil também cresceu em 2017, totalizando 11,5 bilhões de litros entre os meses de janeiro e junho. Como o país é um dos maiores produtores desta matéria-prima, apresentando a maior taxa de crescimento de consumo de leite per capita na América Latina (FAO, 2013), a determinação das propriedades termofísicas e interfaciais para leite brasileiro se faz importante.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da massa específica, do calor específico, difusividade e condutividade térmicas, assim como tensão superficial para leite bovino em diferentes temperaturas e teores de sólidos. Para cada propriedade atribuiu-se um modelo matemático simples correlacionando estas duas variáveis. Os resultados obtidos também foram comparados com as estimativas feitas por modelos já disponíveis na literatura.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Para a realização dos experimentos utilizou-se leite integral em pó da marca Nestlé, adquirido em mercado local, reconstituído com água destilada. Três lotes diferentes de leite em pó foram adquiridos e misturados, a fim de obter um material mais representativo. As análises foram, então, conduzidas com amostras deste material. Os demais reagentes e materiais utilizados estão especificados nos procedimentos a seguir.

2.2 Caracterização do material

Determinou-se a composição do leite em pó segundo seus teores de lactose, proteínas, gorduras totais, cinzas e água. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata e os resultados expressos como uma média das observações. Sabendo-se a composição do leite em pó, a composição do leite reconstituído em diferentes concentrações de sólidos foi calculada por meio de cálculos de diluição.

2.2.1 Determinação do extrato seco a 103 °C

O extrato seco é o resíduo obtido após a evaporação da água e demais substâncias voláteis. Este procedimento foi realizado utilizando as normas do Instituto Adolfo Lutz (2005). Para esta análise pesou-se, em placas de Petri, aproximadamente 2 g de areia purificada. A areia e as placas foram secas em estufa de circulação forçada (Thoth Th-501-500, Brasil) à $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ por duas horas, resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica (Shimadzu AY220, Japão). Adicionou-se então, às placas, aproximadamente 2 g de leite em pó em balança analítica. A massa exata de leite adicionada foi registrada. As placas contendo as amostras foram secas em estufa de circulação forçada a $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ por 3 horas. Após este tempo, as amostras foram resfriadas em dessecador e suas massas foram aferidas. As placas retornaram à estufa por mais 30 minutos, logo após, as amostras foram novamente resfriadas em dessecador e pesadas. Este procedimento foi repetido até que a massa residual permanecesse constante. O percentual de extrato seco (ES) foi então calculado segundo a equação 1.

$$ES (\%) = \frac{P}{A} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Em que: P é a massa do resíduo seco (g) e A é a massa da amostra inicial (g).

O teor de água na amostra (A), em porcentagem, pode ser calculado por meio da equação 2.

$$A (\%) = 100\% - ES \quad (2)$$

Para a determinação do extrato seco do leite integral fluido o procedimento adotado foi semelhante. Entretanto, utilizou-se aproximadamente 10 g de areia purificada e aproximadamente 5 g de leite.

2.2.2 Determinação do teor de lactose por cromatografia iônica

Aproximadamente 1 g da amostra foi pesado em balança analítica, adicionado de 50 mL de água ultrapura (Millipore, DIRECT-Q, EUA) e mantido sob agitação em agitador magnético (Solab, SL - 91/D, Brasil) por 30 minutos. Procedeu-se, então, a homogeneização do material em banho ultrassônico (Ultraclean, 1400, EUA) por 5 minutos. A fração solúvel foi diluída com água ultrapura em proporção 1:20 e filtrada em papel de filtro (Whatman). A solução final foi injetada no cromatógrafo (Metrohm, Professional 850, Suíça) em alíquotas de 10 µL, onde se procedeu a análise por 15 minutos a 32 °C. A concentração da lactose foi determinada por comparação com os tempos de retenção e área dos picos de padrões previamente injetados.

2.2.3 Determinação do teor de gordura por butirômetro de leite

Este procedimento foi realizado conforme o indicado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2003). Aproximadamente 1 g da amostra foi pesado em balança analítica e adicionada de 10 mL de uma solução de ácido sulfúrico com densidade 1,500 g·mL. A mistura foi aquecida em chapa de aquecimento até o aparecimento da coloração vinho, que indica a queima total da amostra. A solução foi transferida para um butirômetro de Gerber e o béquer foi lavado com a solução de ácido sulfúrico até completar 19 mL. Adicionou-se então 1 mL de álcool isoamílico e fechou-se o butirômetro com a rolha apropriada. Este foi então agitado e centrifugado a 1200 rpm por 15 minutos em centrífuga de Gerber. O butirômetro foi então transferido para banho-maria a 65 ± 2 °C por 10 minutos e

novamente centrifugado. A coluna de gordura foi então ajustada sobre a escala do butirômetro, fornecendo a leitura (L). O teor de gorduras (G) foi então calculado pela equação 3.

$$G (\%) = L \cdot \frac{11,33}{m} \quad (3)$$

Em que: G é o teor de gorduras na amostra (em percentagem); L é a leitura no butirômetro; m é a massa da amostra (g) e 11,33 é a massa de 11 mL de leite fluido utilizado nos butirômetros para leite (g).

2.2.4 Determinação do teor de cinzas

O procedimento para a determinação do teor de cinzas do material também foi realizado conforme o método de ensaio sugerido pelo MAPA. Para tanto, um cadinho de porcelana foi aquecido em forno mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, esfriado em dessecador e pesado, fornecendo a massa m_1 (g). Cerca de 2 g de amostra foram pesados, em balança analítica, diretamente no cadinho, fornecendo a massa m_0 (g). A amostra foi então carbonizada em bico de Bunsen e levada ao forno mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a obtenção de cinzas brancas. O cadinho foi então retirado do forno e deixado para esfriar no dessecador. Logo após, foi pesado em balança analítica fornecendo a massa m_2 (g). O teor de cinzas (C) foi, então, calculado por meio da equação 4.

$$C (\%) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_0} \quad (4)$$

2.2.5 Determinação do teor de proteínas

Uma vez determinados os teores de água, lactose, gorduras e cinzas na amostra, o teor médio de proteínas (P) foi calculado por diferença, como indicado pela equação (5).

$$P (\%) = 100 \% - (A + L + G + C) \quad (5)$$

Em que: A, L, G e C são os teores (em percentagem) de água, lactose, gordura e cinzas, respectivamente, na amostra.

2.3 Preparo das amostras

Foram preparadas amostras de leite em pó reconstituído nos seguintes teores de sólidos totais: 12, 20, 30, 40, e 45 %. O valor inicial (12 %) corresponde ao teor de sólidos médio do leite “in natura”, enquanto o valor final (45 %) é a concentração mínima na qual o leite é evaporado antes de ser seco em spray dryer. As amostras foram preparadas pela dispersão direta do leite em pó em água destilada, sob agitação e aquecimento em agitador magnético (Solab, SL - 91/D) (1500 rpm, 60 °C, 30 min).

2.4 Determinação da massa específica

A massa específica dos concentrados de leite foi determinada em duplicata por meio do método gravimétrico (picnômetro), a semelhança da metodologia utilizada nos estudos de referência. Inicialmente, pesou-se o picnômetro vazio em balança analítica (m_1). Este foi então preenchido com água ultrapura (Milipore, DIRECT-Q, Suíça) e submerso em banho ultratermostático (Tecnal, TE-184, Brasil) na temperatura de trabalho (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 ou 70 °C). Esperou-se um tempo de 15 minutos para garantir que o líquido no interior da vidraria entrasse em equilíbrio térmico com o banho. Após este tempo o picnômetro foi tampado, o que levou ao transbordamento do líquido do seu interior por meio do furo presente na tampa. Este foi então cuidadosamente seco com papel absorvente e teve sua massa (m_2) aferida em balança analítica (Shimadzu AY220). O procedimento com a água visa à calibração da vidraria, para que seja calculado o valor de seu volume real na temperatura de trabalho. Após a pesagem com água, o picnômetro foi esvaziado, seco e preenchido com a amostra analisada. Repetiu-se, então, para os sistemas estudados, os mesmos procedimentos

realizados com a água, onde obteve-se a massa m_3 , correspondente à massa do picnômetro cheio com a amostra.

A densidade da amostra pode ser obtida por meio da equação 6:

$$\rho_{amo} = \frac{m_3 - m_1 + \left(\frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{água}} - \rho_{\text{ar}}} \right) \cdot \rho_{\text{ar}}}{\frac{m_2 - m_1}{\rho_{\text{água}} - \rho_{\text{ar}}}} \quad (6)$$

Em que: ρ_{amo} é a massa específica da amostra ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); $\rho_{\text{água}}$ é a massa específica da água ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) na temperatura de trabalho e ρ_{ar} é a massa específica do ar ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) à temperatura ambiente.

2.5 Determinação do calor específico

O calor específico das amostras foi determinado por meio de um calorímetro de mistura. Para tanto, utilizou-se uma garrafa térmica dotada de uma tampa de borracha, através da qual foi feito um orifício para a inserção de um termômetro do tipo espeto, com precisão de 0,1 °C. Amostras de aproximadamente 100 g foram acondicionadas em sacos plásticos e incubadas a uma temperatura entre 4 e 10 °C por cerca de 24 h em uma incubadora BOD (SP Labor Sp-500, Brasil). Para a realização das análises, aqueceu-se 300 g de água destilada a uma temperatura entre 80 e 90 °C em banho-maria (Fisatom, 550, Brasil), que foram adicionados ao calorímetro. Após a adição da água, a temperatura do interior do calorímetro foi monitorada de 30 em 30 segundos, até que as últimas quatro leituras apresentassem valor constante. Neste ponto, considerou-se que o sistema entrou em equilíbrio térmico. A amostra foi então adicionada ao calorímetro, que foi tampado o mais rápido possível, minimizando assim a perda de calor para o ambiente. Assim como feito para a água, a temperatura do interior do sistema foi monitorada de 30 em 30 segundos, até que o valor das últimas quatro medidas fosse o mesmo. Sabendo-se os valores das massas de água destilada e da amostra, a temperatura inicial de medida, a temperatura inicial da amostra e a temperatura de equilíbrio, assim como a capacidade calorífica do calorímetro, calculou-se o calor específico da amostra

por meio da equação 5. A capacidade calorífica do calorímetro foi determinada previamente utilizando água destilada.

$$c_{pa} = \frac{(c_w \cdot m_w + C_{cal}) \cdot (T_{eq} - T_0)}{m_s \cdot (T_s - T_{eq})} \quad (7)$$

Em que: c_{pa} é o calor específico da amostra ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); c_w é o calor específico da água ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); C_{cal} é a capacidade calorífica do calorímetro ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$); m_w é a massa de água (kg); m_a é a massa da amostra (kg); T_{eq} é a temperatura de equilíbrio do sistema ($^\circ\text{C}$); T_0 é a temperatura inicial do calorímetro ($^\circ\text{C}$) com a água e T_a é a temperatura inicial da amostra ($^\circ\text{C}$).

2.6 Determinação da difusividade térmica

A difusividade térmica dos concentrados de leite foi determinada em duplicata utilizando-se o aparato de Dickerson (1965) citado por Alcântara et al. (2012), constituído por uma cápsula de aço inoxidável de 22,5 cm de comprimento e 35 mm de diâmetro, com as extremidades isoladas por duas tampas de PVC. Foram fixados dois termopares (Testo 177) no aparato, um em sua superfície externa e outro em seu centro geométrico. A cápsula cheia com a amostra foi mergulhada em um banho ultratermostático (Tecnal TE-184) agitado à 3°C . Aguardou-se, então, que a amostra entrasse em equilíbrio térmico com o banho. Após o equilíbrio ser estabelecido, iniciou-se o aquecimento da água a uma taxa constante. Os pares de temperatura do centro do cilindro e de sua superfície foram registrados a cada minuto nos primeiros 10 minutos; a cada 2 minutos até os 30 minutos de experimento e, daí em diante, a cada 5 minutos, até que a temperatura interna atingisse os 70°C . A difusividade térmica das amostras foi então calculada pela equação 6.

$$\alpha = \frac{A \cdot R^2}{4 \cdot (T_s - T_c)} \quad (8)$$

Em que: α é a difusividade térmica da amostra ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); T_s e T_c são as temperaturas da superfície e do centro da célula metálica ($^{\circ}\text{C}$), respectivamente, R é o raio da cápsula (m) e A é a taxa de aquecimento constante ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$), calculada pela inclinação da curva de T_c com o tempo.

2.7 Estimativa da condutividade térmica

A condutividade térmica dos concentrados foi determinada indiretamente, a partir dos valores obtidos para a massa específica (ρ), calor específico (c_p) e difusividade térmica (α), como feito por Araújo, Queiroz e Figueirêdo (2004), Souza (2008) e Alcântara et al. (2012) (Equação 7).

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (9)$$

2.8 Determinação da tensão superficial

A tensão superficial das amostras de leite foi determinada em um tensiômetro digital (Dataphysics DCAT 11 EC), com análise pelo software SCAT versão 3.2.0.84 utilizando-se uma placa de Wilhelmy de platina-irídio, com 199 mm de comprimento, 10 mm de largura e 0,2 mm de espessura. Para a realização das análises, a placa era imersa e emersa da solução sequencialmente até que a média das últimas 50 medidas fornecesse um desvio padrão menor que $0,030 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. As medidas foram feitas em triplicata seguindo um planejamento em estrela com dois fatores (concentração e temperatura) avaliados em dois níveis (-1 e 1), com dois pontos axiais ($-\sqrt{2}$ e $\sqrt{2}$) para cada fator e o ponto central (0), conforme descrito na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores de teor de sólidos e temperatura determinados para os níveis do planejamento em estrela, utilizado para a avaliação da tensão superficial.

	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
Teor de sólidos (%)	11,82	17,00	29,50	42,00	47,18
Temperatura (°C)	4,64	15,00	40,00	65,00	75,35

2.9 Tratamento dos dados

Com o objetivo de explicar o comportamento dos dados obtidos experimentalmente na faixa de valores trabalhados, modelos matemáticos foram ajustados a cada uma das propriedades. Para avaliar o ajuste dos modelos utilizou-se o software Statistica 7.0, em que avaliou-se a sua Análise de Variância (ANOVA) e a significância dos parâmetros das equações com o teste t-Student com 5 % de significância. Os modelos ajustados a cada uma das propriedades seguem o modelo da Equação 8:

$$\Psi = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_6 \cdot x_s \cdot T \quad (10)$$

Onde Ψ é a propriedade analisada; x_s é a fração mássica de sólidos e T é a temperatura (°C).

Os valores também foram comparados com as estimativas das propriedades calculadas pelos modelos presentes na literatura. A massa específica, a difusividade térmica e a condutividade térmica foram comparadas com os modelos fornecidos por Choi e Okos (1986), citados por Fricke e Becker (2001), que levam em consideração a composição e a temperatura dos alimentos. Estes modelos estão disponíveis no Quadro 3.1.

Quadro 1 – Modelos para a predição das propriedades termofísicas – massa específica (ρ), difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura (T , °C).

Fonte: Choi e Okos (1985), apud Fricke e Becker (2001).

Propriedade	Componente	Modelo
Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) $\frac{1}{\rho} = \sum \frac{x_i}{\rho_i}$	Água	$\rho_i = 997,18 + 3,1439 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,7574 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$
	Proteína	$\rho_i = 1329,9 - 5,1840 \cdot 10^{-1} \cdot T$
	Gordura	$\rho_i = 925,59 - 4,1757 \cdot 10^{-1} \cdot T$
	Carboidratos	$\rho_i = 1599,1 - 3,6589 \cdot 10^{-1} \cdot T$
	Cinzas	$\rho_i = 2423,8 - 2,8063 \cdot 10^{-1} \cdot T$

Continua...

Continuação...

Difusividade térmica $(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ $\alpha = \sum \alpha_i v_i$	Água	$\alpha_i = 1,3168 \cdot 10^{-7} + 6,2477 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,4022 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
	Proteína	$\alpha_i = 6,8714 \cdot 10^{-8} + 4,7578 \cdot 10^{-10} \cdot T - 1,4646 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
	Gordura	$\alpha_i = 9,8777 \cdot 10^{-8} - 1,2569 \cdot 10^{-10} \cdot T - 3,8286 \cdot 10^{-14} \cdot T^2$
	Carboidratos	$\alpha_i = 8,0842 \cdot 10^{-8} + 5,3052 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,3218 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
	Cinzas	$\alpha_i = 1,2461 \cdot 10^{-7} + 3,7321 \cdot 10^{-10} \cdot T - 1,2244 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
Condutividade térmica $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$ $k = \sum k_i v_i$	Água	$k_i = 5,7109 \cdot 10^{-1} + 1,7625 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,7036 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Proteína	$k_i = 1,7881 \cdot 10^{-1} + 1,1958 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,7178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Gordura	$k_i = 1,8071 \cdot 10^{-1} + 2,7604 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,7749 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
	Carboidratos	$k_i = 2,0141 \cdot 10^{-1} + 1,3874 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Cinzas	$k_i = 3,2962 \cdot 10^{-1} + 1,4011 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,9069 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

A variação de temperatura para as equações vai de -40 a 150 $^\circ\text{C}$; ρ , α e k são a massa específica, a difusividade térmica e a condutividade térmica dos alimentos, respectivamente, e ρ_i , α_i , e k_i são as mesmas propriedades, mas referentes a cada componente. As variáveis x_i e v_i representam as frações mássicas e volumétricas de cada componente, respectivamente.

As propriedades também foram comparadas com outros modelos empíricos descritos na literatura, como apresentado no Quadro 3.2. Estes modelos descrevem o comportamento destas variáveis para alimentos em geral e são funções da temperatura (T , em $^\circ\text{C}$) e da fração mássica de água (x_w) dos alimentos, uma vez que este componente é o que mais exerce influência sobre estas grandezas.

Quadro 3.2 – Modelos empíricos propostos por diversos autores para a predição de propriedades termofísicas dos alimentos em função da fração mássica de água (x_w) e da temperatura.

Propriedade	Referência	Modelo
Calor específico (c_p) $(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Chen (1985), ASHRAE Handbook (2010)	$c_p = 4,19 - 2,30 \cdot x_s - 0,628 \cdot x_s^3$
	Dickerson (1968), citado por Araújo, Queiroz e Figueirêdo (2004)	$c_p = 1,675 + 2,512 \cdot x_w$
	Singh e Heldman (1993)	$c_p = 1,424 \cdot x_c + 1,549 \cdot x_p + 1,675 \cdot x_g + 0,837 \cdot x_a + 4,187 \cdot x_w$

Continua...

Continuação...

Difusividade térmica (α) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Riedel (1969), citado por Singh (1982)	$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot x_w$
	Martens (1980), citado por Singh (1982)	$\alpha = [0,057363 \cdot x_w + 0,000288 \cdot (T + 273)] \cdot 10^{-6}$
Condutividade térmica (k) ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	Riedel (1949), citado por Singh (2006)	$k = [326,58 + 1,0412 \cdot T - 0,00337 \cdot T^2] \cdot [0,46 + 0,54 \cdot x_w] \cdot 1,73 \cdot 10^{-3}$
	Sweat (1986), citado por Singh e Heldman (1993)	$k = 0,25 \cdot x_c + 0,155 \cdot x_p + 0,16 \cdot x_g + 0,135 \cdot x_a + 0,58 \cdot x_w$
	Sweat e Parmelee (1978)	$k = 0,141 + 0,412 \cdot X_w$

Em que: T é a temperatura em $^\circ\text{C}$ e x_c , x_p , x_g , x_a , x_w e x_s são as frações mássicas de carboidratos, proteínas, gorduras, cinzas, água e sólidos totais, respectivamente (adimensionais) .

Para avaliar o ajuste dos modelos descritos pelos quadros 1 e 2, calculou-se o erro quadrático médio (RMSE), utilizando a Equação 9.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_p - y_e)^2}{N}} \quad (11)$$

Em que: y_p é o valor obtido pelo modelo; y_e é o valor obtido experimentalmente e N é o número de observações.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do leite em pó

A composição do leite em pó utilizado para a realização dos experimentos, obtida através das análises experimentais, encontra-se na Tabela 3.2. Nessa tabela encontram-se também as composições dos leites reconstituídos em diferentes concentrações de sólidos,

obtidas por meio de cálculos de diluição. Estes valores foram utilizados para estimar as propriedades termofísicas do leite reconstituído, em diferentes concentrações de sólidos e temperaturas, por meio dos modelos matemáticos encontrados na literatura.

Tabela 3.2 – Composição do leite em pó e dos concentrados utilizados nos experimentos.

Componente	Concentração de sólidos					
	Pó	12%	20%	30%	40%	45%
Carboidratos (%)	38,08	4,71	7,85	11,78	15,70	17,66
Proteínas (%)	24,61	3,04	5,07	7,61	10,15	11,42
Gorduras totais (%)	26,92	3,33	5,55	8,33	11,10	12,49
Cinzas (%)	8,15	0,92	1,53	2,28	3,05	3,43
Água (%)	2,24	88,00	80,00	70,00	60,00	55,00

3.2 Massa específica

Os valores de massa específica para o leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais, obtidos experimentalmente, estão presentes na Tabela A.1, Anexo A. O ajuste da equação 10 aos dados mostrou que a variação de ambas as grandezas exerce efeito linear sobre a massa específica, uma vez que os parâmetros quadráticos da equação e a interação entre as variáveis não foram significativos. O ajuste gerou o gráfico presente na Figura 3.1 e a equação 12, que descreve o comportamento da massa específica do leite reconstituído em função da fração mássica de sólidos (x_s ; 0,12-0,45) e da temperatura.

$$\rho = 1005,45 + 262,93 \cdot x_s - 0,43 \cdot T \quad (12)$$

Em que: ρ é a massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); x_s é a fração mássica de sólidos e T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

O coeficiente de determinação (R^2) apresentou valor acima de 0,99 e a análise de variância comprovou a significância do modelo com 95 % de confiança. Os parâmetros estatísticos referentes ao ajuste da equação encontram-se no Anexo A.2.

O valor encontrado na literatura para a massa específica do leite integral a 20 °C é $1030 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (GEANKOPLIS, 2003). Utilizando-se a equação 12 para realizar uma estimativa desta propriedade a uma concentração de 12% de sólidos, a mesma temperatura, encontra-se $1028,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, que apresenta um desvio de 0,148 % quando comparado ao valor encontrado. Este baixo desvio reforça a validade do modelo ajustado.

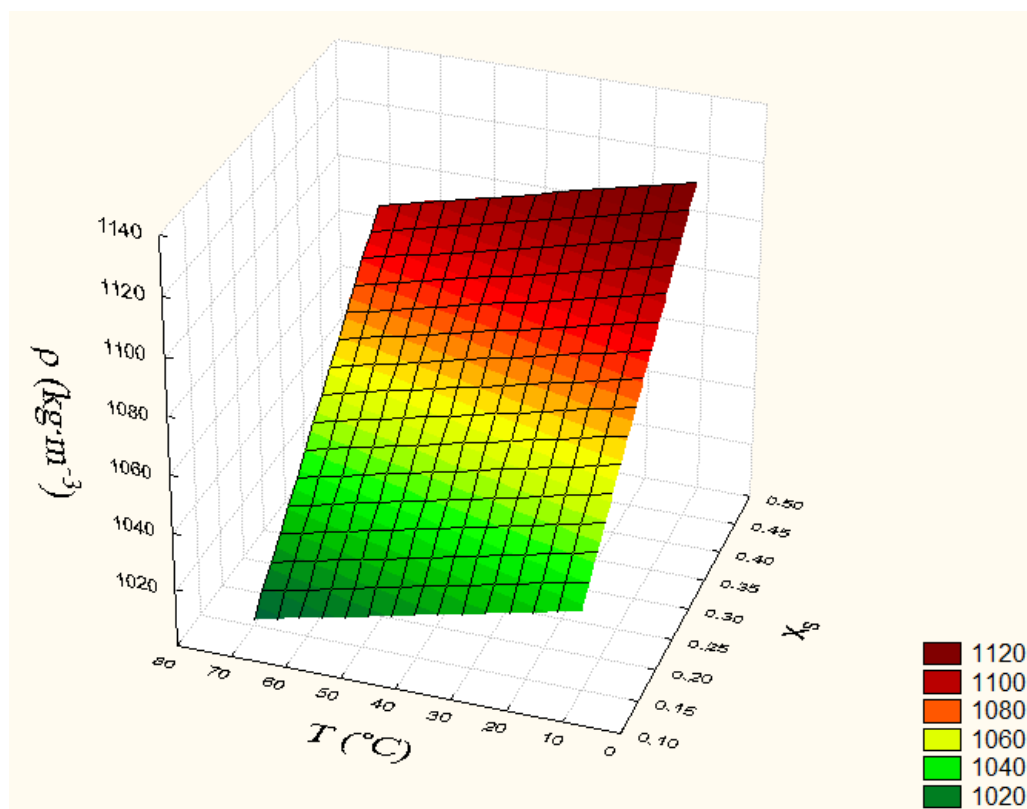


Figura 3.1. Massa específica do leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos.

Observa-se pela figura que o aumento do teor de sólidos provoca crescimento nos valores de massa específica. Este comportamento também foi descrito por Alcântara et al. (2012) e por Minim et al. (2002), que observaram que a influência do aumento da umidade na composição do leite possui efeito inverso na variação de sua massa específica. Uma vez que, dentre os componentes do leite, a água e as gorduras possuem os menores valores de massa específica, como observado no Quadro 1, é de se esperar que a redução do conteúdo de água (que é o componente mais abundante) eleve os valores desta propriedade no material como um todo. Observa-se também que o aumento da temperatura possui efeito inverso sobre os valores de massa específica. Este comportamento é observado na maioria dos materiais e é devido ao efeito de expansão térmica.

Os dados de massa específica também foram comparados com os dados estimados pelas equações de Choi e Okos (1986), por meio das equações presentes no Quadro 1 e dos

valores presentes na Tabela 2. Os valores estimados da massa específica das amostras por meio destas equações, assim como seus respectivos erros, encontram-se no Anexo A.3. As equações de Choi e Okos explicam bem o comportamento dos dados experimentais, uma vez que a maioria dos erros calculados para os valores por elas preditos não foi maior que 1,0 %. Entretanto, o modelo da equação 10 ajustou-se melhor aos dados experimentais, uma vez que apresentou um menor valor de RMSE. Enquanto o RMSE do modelo ajustado pela equação 12 é $3,817 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, o valor de RMSE para os modelos de Choi e Okos é $7,925 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.3 Calor Específico

A Figura 3.2 representa os valores de calor específico para os concentrados de leite em diferentes concentrações. O valor médio encontrado para o calor específico do leite a 12 % de sólidos, $4,1 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, apresenta um desvio de cerca de 7,0 % em relação ao valor encontrado na literatura para o leite integral, $3,85 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ (GENKOPLIS, 2003). Isto significa que, apesar de simples, a metodologia utilizada para a determinação desta propriedade fornece bons resultados.

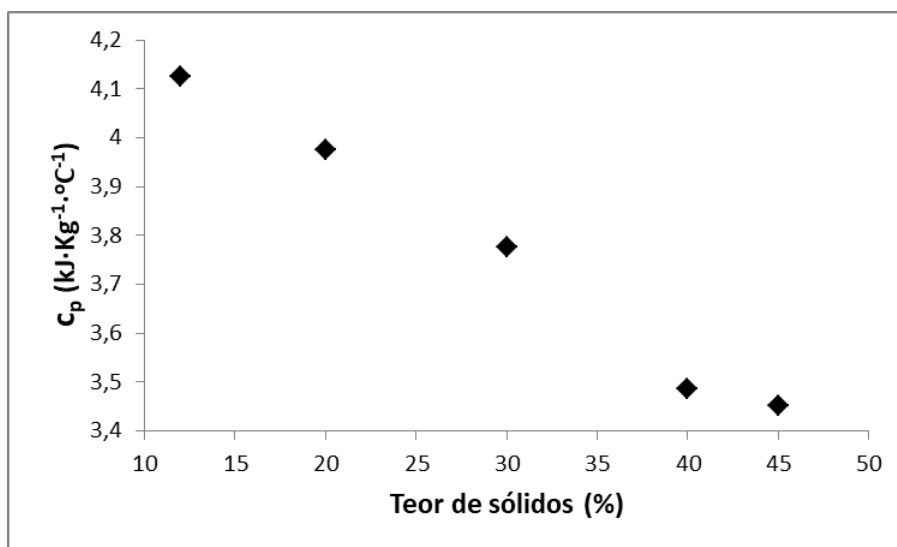


Figura 3.2. Calor específico médio das amostras de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos.

Os valores de c_p determinados experimentalmente (3,4 a 4,1) $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, estão dentro da faixa daqueles discutidos por Alcântara (2012) para o calor específico do leite. Também deve-se observar que todos os dados obtidos ficaram abaixo do calor específico médio da

água ($4,2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$), uma vez que os demais componentes possuem um menor valor desta propriedade. Uma tabela com os valores expressos no gráfico da figura 2 encontra-se no Anexo B.1.

O ajuste do modelo linear aos dados encontrados mostrou-se satisfatório, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) ficou próximo da unidade (0,989) e a ANOVA apontou que o modelo é significativo. A equação 13 descreve o modelo ajustado aos dados de calor específico.

$$c_p = 4,40 - 2,15 \cdot x_s \quad (13)$$

Em que: c_p é o calor específico ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$) e x_s é a fração mássica de sólidos.

Comparando os valores obtidos com os valores preditos pelas equações de Chen (1985), de Dickerson (1968), de Singh e Heldman (1993), e pela equação 13, conclui-se que o ajuste feito pela equação 13 explica melhor os dados experimentais, uma vez que apresentou o menor valor de RMSE (Tabela 3.3). Dentre os três modelos da literatura, o modelo proposto por Chen foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando um erro absoluto médio de 7,4 %, enquanto os modelos de Dickerson e de Singh e Heldman apresentaram erros médios de 8,5 % e 10,0 %, respectivamente. Os valores de calor específico preditos por estas equações, assim como seus respectivos erros, estão disponíveis no Anexo B.

Tabela 3.3 – Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de calor específico.

Modelo	Chen	Dickerson	Singh e Heldman	Equação 11
RMSE ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}$)	$2,78\cdot 10^{-1}$	$3,19\cdot 10^{-1}$	$3,79\cdot 10^{-1}$	$2,80\cdot 10^{-2}$

3.4 Difusividade térmica

Os valores de difusividade térmica encontrados para o leite reconstituído em diferentes teores de sólidos e em diferentes temperaturas encontram-se no Anexo C.1. Tais valores variaram de $1,2\cdot 10^{-7}$ a $1,5\cdot 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, faixa de valores próxima àquela encontrada por Minim et al. (2002), que estudaram as propriedades termofísicas do leite segundo a variação de temperatura, do teor de umidade e do teor de gordura. Os autores encontraram valores de

difusividade térmica que variam de $1,27 \cdot 10^{-7}$ a $1,58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Entretanto, a faixa de valores observados é pequena quando comparada à faixa de valores encontrados por Souza Jr et al. (2012), que determinaram as propriedades termofísicas do leite conforme a variação de diversos componentes. Os autores encontraram valores entre $1,00 \cdot 10^{-7}$ e $9,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O comportamento por eles observado foi semelhante, maiores teores de umidade resultaram em maiores valores de difusividade térmica.

O ajuste da equação aos dados experimentais forneceu um bom ajuste ($R^2 = 0,931$), e a análise de variância (ANOVA) indicou que a regressão é significativa. Pelo teste t-Student a 5 % de significância, somente o termo linear da temperatura e o termo da interação entre as duas variáveis foram significativos. Entretanto, uma vez que o termo de interação foi significativo, optou-se por manter todos os parâmetros da equação 14. Os parâmetros estatísticos para o modelo ajustado encontram-se no Anexo C.2.

$$\alpha = [1,3 - 2,2 \cdot 10^{-1} \cdot x_s + 5,5 \cdot 10^{-1} \cdot x_s^2 + 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,9 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot x_s \cdot T] \cdot 10^{-7} \quad (14)$$

Em que: α é a difusividade térmica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); x_s é a fração mássica de sólidos e T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$). A Figura 3.3 ilustra o comportamento da difusividade térmica do leite reconstituído segundo a equação 14.

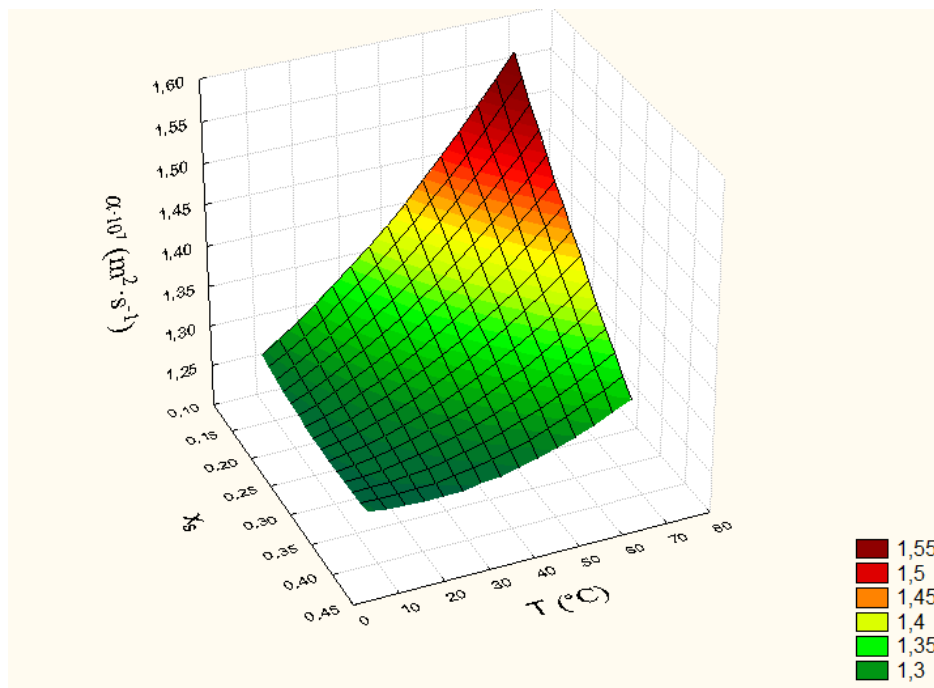


Figura 3.3. Difusividade térmica do leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos.

Observa-se que a difusividade térmica diminui com o aumento do teor de sólidos, o que significa que a relação entre a capacidade do material conduzir calor e a sua capacidade de armazenar calor diminui, ou seja, o material demora mais a apresentar variação de temperatura devido ao fluxo térmico.

Dentre os modelos disponíveis na literatura para a estimativa da difusividade térmica, aquele que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo de Riedel (1969) apud Singh (1982), uma vez que apresentou menor RMSE. O modelo descrito por Martens (1980) apud Singh (1982) também apresentou bom ajuste, ainda que tenha um maior RMSE. Para estes dois modelos, a maioria dos erros ficou em torno de 1,0 a 2,0 % quando comparados aos dados experimentais. O modelo proposto por Choi e Okos (1985) apud Fricke e Becker (2001) apresentou o maior RMSE dentre os três, ainda assim, o erro médio ficou em torno de 2,0 %. Isto permite afirmar que os três modelos fornecem boas estimativas para os dados experimentais. Ainda assim, o modelo ajustado pela equação 14 ajusta-se melhor valores obtidos, como é possível se observar na Tabela 3.4. Os valores estimados pelos modelos, assim como seus respectivos erros encontram-se no Anexo C.3

Tabela 3.4 – Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de difusividade térmica.

Modelo	Riedel	Martens	Choi e Okos	Equação 12
RMSE ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$

3.5 Condutividade térmica

A condutividade térmica das amostras foi estimada indiretamente, por meio do conhecimento das propriedades previamente determinadas. Os valores encontrados estão presentes no Anexo D.1. Para as condições estudadas, esta propriedade variou de 0,53 a 0,73 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Essa faixa de valores engloba aqueles discutidos por Minim et al. (2002), que encontraram valores entre 0,5 e 0,6 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, variando a temperatura, o teor de umidade e de gorduras do leite. Engloba também a faixa de valores encontrada por Riedel (1949) para a condutividade térmica de leite concentrado (0,522 – 0,616 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) com 17 %, 28 % e 38 % de sólidos em temperaturas variando entre 2 e 80 $^\circ\text{C}$.

O ajuste da equação 10 aos dados forneceu um modelo com um bom ajuste ($R^2 = 0,998$) e a análise de variância (ANOVA) indicou que a regressão é significativa. Pelo teste t-Student, a 5 % de significância, o termo linear do teor de sólidos, os termos linear e quadrático da temperatura e a interação entre eles são significativos. Obteve-se, então, o modelo representado pela equação 15 e pela Figura 3.4.

$$k = (5,4 - 3,1 \cdot x_s^2 + 2,1 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot x_s \cdot T) \cdot 10^{-1} \quad (15)$$

Em que: k é a condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); T é a temperatura ($^\circ\text{C}$) e x_s é a fração mássica de sólidos. Os parâmetros estatísticos para o modelo ajustado encontram-se no Anexo D.2.

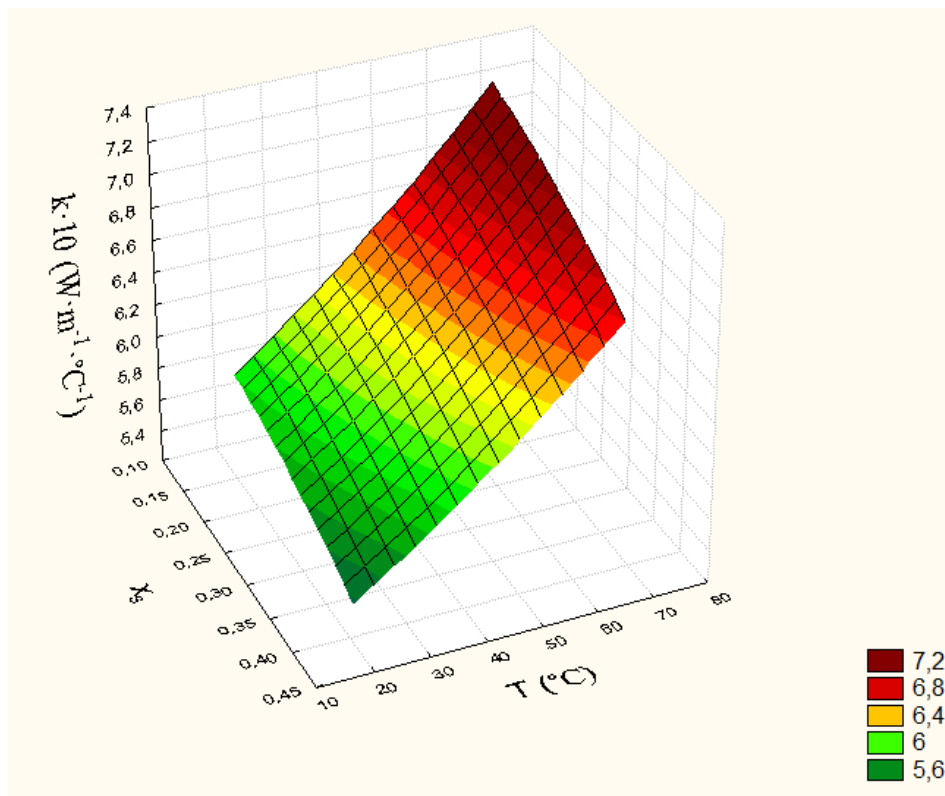


Figura 3.4. Condutividade térmica do leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos.

Dentre os modelos descritos na literatura para a predição desta propriedade, o que mais se aproxima aos dados obtidos é o modelo de Choi e Okos (1985), uma vez que apresenta um menor RMSE (Tabela 3.5) e menor erro médio. Ainda assim, o modelo descrito pela equação 15 possui maior poder de predição. Os valores previstos por estes modelos, assim como seus respectivos erros, encontram-se no Anexo D.2.

Tabela 3.5 – Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de condutividade térmica.

Modelo	Riedel	Sweat	Sweat e Parmelle	Choi e Okos	Média
RMSE ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)	$9,0\cdot 10^{-2}$	$1,6\cdot 10^{-1}$	$1,9\cdot 10^{-1}$	$7,5\cdot 10^{-2}$	$5,3\cdot 10^{-2}$

Como a condutividade térmica não foi determinada diretamente e sim estimada por meio de três grandezas experimentais, acredita-se que o maior distanciamento desta grandeza aos valores preditos pelas equações presentes na literatura deve-se à propagação de erros das medidas de massa específica, calor específico e difusividade térmica.

3.6 Tensão superficial

Os dados de tensão superficial dos concentrados de leite medidos conforme o planejamento em estrela estão disponíveis na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Valores de tensão superficial encontrados para os concentrados de leite.

Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Tensão superficial ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
4,6	29,50	41,3085	0,7805
15,0	17,00	42,2525	0,5055
	42,00	43,2710	0,2550
40,0	11,82	42,3805	0,0995
	29,50	43,0310	0,1800
	47,18	41,5275	1,8065
65,0	17,00	39,4230	0,9240
	42,00	39,0440	0,9470
75,3	29,50	41,4500	0,0610

Assim como para a condutividade térmica, o ajuste da equação 8 aos dados de tensão superficial na faixa de valores estudada não foi significativo, de forma que o resultado será expresso como a média dos valores obtidos, $41,521 \pm 1,282 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Os parâmetros estatísticos para o ajuste do modelo estão presentes no Anexo E.

Este valor é aproximadamente 25 % menor que a tensão superficial do leite integral encontrada na literatura ($55,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Esta redução pode ser explicada pelo aumento de

componentes tensoativos na composição do leite em concentrados com maiores teores de sólidos, o que faz com que a tensão superficial diminua (SILVA, 1997).

4. Conclusões

Modelos polinomiais foram ajustados aos dados de massa específica, calor específico, difusividade térmica e condutividade térmica para leite reconstituído em diferentes temperaturas e teores de sólidos totais, mostrando-se como bons modelos para as predições das propriedades determinadas. Comparando-se os dados preditos pelos modelos ajustados aos dados estimados pelos modelos disponíveis na literatura, concluiu-se que os modelos ajustados fornecem valores mais próximos e com menores erros. Para os dados de condutividade térmica e tensão superficial, modelos matemáticos não puderam ser ajustados com 5 % de significância, portanto o resultado foi expresso como uma média dos valores obtidos. Para a condutividade térmica, a média dos valores apresentou baixo valor de RMSE, o que significa que ela é uma boa representação dos dados. O valor médio da tensão superficial ficou abaixo do valor encontrado na literatura. É sugerido que trabalhos futuros investiguem com mais cautela os dados de condutividade térmica e tensão superficial, utilizando outros métodos e diferentes faixas de composição e temperatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig e ao CNPq pelo apoio financeiro. Agradecem também aos professores Edimar Fontes e Marcos Tótola, pela utilização de equipamentos alocados em laboratórios por eles coordenados para a realização de algumas análises.

Anexo A

Dados complementares relativos ao estudo da massa específica

A.1 Valores de massa específica obtidos experimentalmente

Tabela A.1 – Massa específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) do leite reconstituído em função do seu teor de sólidos e temperatura.

Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Massa Específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Massa Específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
5	12	$1033,8 \pm 3,8$	10	12	$1033,2 \pm 8,1$
	20	$1057,2 \pm 5,7$		20	$1054,0 \pm 10,2$
	30	$1085,8 \pm 6,3$		30	$1083,8 \pm 5,3$
	40	$1115,9 \pm 9,2$		40	$1112,7 \pm 9,5$
	45	$1125,9 \pm 4,5$		45	$1123,9 \pm 3,8$
20	12	$1029,7 \pm 2,8$	30	12	$1025,8 \pm 6,4$
	20	$1050,0 \pm 4,6$		20	$1045,7 \pm 9,7$
	30	$1078,2 \pm 5,1$		30	$1071,2 \pm 8,2$
	40	$1109,2 \pm 3,7$		40	$1099,9 \pm 5,6$
	45	$1121,8 \pm 5,0$		45	$1118,5 \pm 3,1$
40	12	$1020,8 \pm 10,5$	50	12	$1017,9 \pm 4,9$
	20	$1041,7 \pm 2,9$		20	$1038,3 \pm 3,8$
	30	$1067,6 \pm 3,6$		30	$1066,2 \pm 2,7$
	40	$1093,0 \pm 4,1$		40	$1093,6 \pm 6,5$
	45	$1108,0 \pm 4,4$		45	$1105,0 \pm 8,8$
60	12	$1016,9 \pm 4,7$	70	12	$1009,6 \pm 7,6$
	20	$1032,5 \pm 3,4$		20	$1030,2 \pm 4,8$
	30	$1062,7 \pm 2,4$		30	$1058,4 \pm 7,2$
	40	$1093,1 \pm 5,1$		40	$1082,4 \pm 4,9$
	45	$1106,0 \pm 7,7$		45	$1097,0 \pm 9,1$

A.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

$$\text{Modelo: } \rho = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T$$

Coeficiente de determinação: $R^2 = 0,997$

Tabela A.2 – Estimativas dos parâmetros do modelo 12 de regressão e teste t.

	Coeficiente	Desvio padrão	t	P
a_0	1005,4496	2,6598	378,0193	<0,0001
a_1	262,9298	17,8680	14,7151	<0,0001
a_2	36,3088	29,9216	1,2135	0,2333
a_3	-0,4263	0,0706	-6,0374	<0,0001
a_4	0,0011	0,0008	1,3402	0,1891
a_5	-0,2593	0,1198	-2,1641	0,0376

Tabela A.3 –Análise de variância (ANOVA) do modelo 12, corrigida para a média das observações.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	P
Regressão	5	48537,4470	9707,4894	2336,5506	<0,0001
Resíduo	34	141,2572	4,1546		
Total	39	48678,7043	1248,1719		

A.3 Valores de massa específica das amostras, estimadas pelas equações de Choi e Okos

Tabela A.4 – Valores de massa específica do leite reconstituído estimados pelas equações de Choi e Okos e seus respectivos erros, em função do seu teor de sólidos e temperatura. Os resultados estão expressos em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Valor estimado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Erro (%)	Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Valor estimado ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Erro (%)
5	12	1025,465	0,802427	10	12	1025,427	0,750886
	20	1045,935	1,061836		20	1045,404	0,818827
	30	1072,120	1,263583		30	1071,437	1,142971
	40	1099,756	1,444085		40	1098,907	1,240506
	45	1114,074	1,054775		45	1113,135	0,957829
20	12	1024,063	0,552708	30	12	1022,000	0,369519
	20	1043,846	0,588955		20	1041,625	0,391833
	30	1069,614	0,795844		30	1067,182	0,379748
	40	1096,794	1,121105		40	1094,132	0,519899
	45	1110,867	0,974564		45	1108,082	0,931426

Continua...

Continuação...

40	12	1019,236	0,150497	50	12	1015,773	0,208018
	20	1038,743	0,281089		20	1035,200	0,302856
	30	1064,142	0,321122		30	1060,495	0,535578
	40	1090,921	0,193708		40	1087,163	0,591304
	45	1104,781	0,290530		45	1100,965	0,365139
60	12	1011,610	0,518047	70	12	1006,748	0,277549
	20	1030,997	0,141690		20	1026,133	0,392746
	30	1056,241	0,605487		30	1051,379	0,661455
	40	1082,858	0,940731		40	1078,006	0,405950
	45	1096,635	0,846377		45	1091,790	0,474035

Anexo B

Dados complementares relativos ao estudo do calor específico

B.1 Valores de calor específico obtidos experimentalmente

Tabela B.1 – Calor específico do leite reconstituído em função do seu teor de sólidos.

Leite reconstituído	
Teor de sólidos (%)	Calor específico (kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹)
12	4,13 ± 0,11
20	3,98 ± 0,07
30	3,78 ± 0,08
40	3,49 ± 0,05
45	3,45 ± 0,09

B.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

Modelo: $\rho = a_0 + a_1 \cdot x_s$

Coefficiente de determinação: $R^2 = 0,989$

Tabela B.2 – Estimativa dos parâmetros do modelo 13 de regressão e teste t.

	Coeficiente	Desvio padrão	t	P
a ₀	4,39689	0,042241	104,0927	<0,0001
a ₁	-2,15554	0,132665	- 16,2480	0,0005

Tabela B.3 –Análise de variância (ANOVA) do modelo descrito pela equação 13.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	P
Regressão	2	71,15736	35,57868	27054,35	<0,0001
Resíduo	3	0,00395	0,00132		
Total	5	71,16131			

B.3 Valores de calor específico dos concentrados, estimados pelas equações de Chen, de Dickerson e de Singh e Heldman

Tabela B.4 –Estimativa dos calores específicos dos concentrados de leite a partir das equações de Siebel, Dickerson e Lamb com seus respectivos erros.

Teor de sólidos (%)	Chen		Dickerson		Singh e Heldman	
	Estimativa (kJ·kg⁻¹·°C⁻¹)	Erro (%)	Estimativa (kJ·kg⁻¹·°C⁻¹)	Erro (%)	Estimativa (kJ·kg⁻¹·°C⁻¹)	Erro (%)
12	3,912915	5,2	3,88556	5,8	3,862198	6,4
20	3,724976	6,3	3,68460	7,3	3,645687	8,3
30	3,483044	7,8	3,43340	9,1	3,375137	10,6
40	3,229808	7,3	3,18220	8,7	3,104445	10,9
45	3,097774	10,2	3,05660	11,4	2,969141	14,0
Erro médio		7,4		8,5		10,0

Anexo C

Dados complementares relativos ao estudo da difusividade térmica

C.1 Valores de difusividade térmica obtidos experimentalmente

Tabela C.1 – Difusividade térmica do leite em pó reconstituído em função do teor de sólidos e temperatura.

Difusividade Térmica do leite reconstituído							
12 %		20 %		30 %		40 %	
T (°C)	$\alpha \cdot 10^7 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	T (°C)	$\alpha \cdot 10^7 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	T (°C)	$\alpha \cdot 10^7 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	T (°C)	$\alpha \cdot 10^7 \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
20,10	$1,33 \pm 0,12$	36,30	$1,36 \pm 0,08$	22,10	$1,30 \pm 0,07$	23,15	$1,26 \pm 0,07$
23,35	$1,32 \pm 0,09$	39,60	$1,37 \pm 0,13$	25,50	$1,29 \pm 0,04$	26,05	$1,25 \pm 0,07$
26,20	$1,34 \pm 0,05$	43,00	$1,38 \pm 0,04$	28,85	$1,29 \pm 0,08$	29,40	$1,26 \pm 0,05$
29,35	$1,35 \pm 0,07$	46,30	$1,40 \pm 0,07$	32,30	$1,29 \pm 0,05$	32,25	$1,26 \pm 0,09$
32,15	$1,38 \pm 0,11$	50,15	$1,42 \pm 0,07$	35,65	$1,31 \pm 0,10$	35,20	$1,27 \pm 0,11$
35,45	$1,40 \pm 0,06$	52,25	$1,43 \pm 0,03$	38,95	$1,32 \pm 0,12$	38,40	$1,25 \pm 0,08$
38,60	$1,44 \pm 0,10$	60,15	$1,47 \pm 0,09$	42,75	$1,34 \pm 0,07$	41,35	$1,24 \pm 0,10$
41,50	$1,46 \pm 0,07$	67,60	$1,51 \pm 0,11$	46,05	$1,34 \pm 0,09$	44,25	$1,25 \pm 0,05$
44,85	$1,49 \pm 0,08$			49,55	$1,35 \pm 0,04$	47,30	$1,26 \pm 0,06$
52,50	$1,54 \pm 0,09$			58,00	$1,34 \pm 0,05$	50,35	$1,27 \pm 0,06$
				65,85	$1,40 \pm 0,05$	53,30	$1,26 \pm 0,09$
						56,25	$1,28 \pm 0,11$
						59,35	$1,29 \pm 0,04$
						62,15	$1,29 \pm 0,06$
						65,05	$1,32 \pm 0,07$
						67,50	$1,34 \pm 0,13$
						70,15	$1,37 \pm 0,07$

C.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

$$\text{Modelo: } \alpha = (a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T) \cdot 10^{-7}$$

Coeficiente de determinação: $R^2 = 0,931$

Tabela C.2 – Estimativa dos parâmetros do modelo 14 de regressão e teste t.

	Coeficiente	Desvio padrão	t	P
a_0	1,270510	0,036624	34,69056	< 0,0001
a_1	-0,220552	0,192929	-1,14318	0,259761
a_2	0,551898	0,387206	1,42533	0,161818
a_3	0,005136	0,001447	3,54994	0,001003
a_4	0,000029	0,000017	1,75719	0,086537
a_5	-0,016162	0,002385	-6,77612	< 0,0001

Tabela C.3 –Análise de variância (ANOVA) do modelo 14, corrigida para a média das observações.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	P
Regressão	6	82,66234	13,77706	34220,46	< 0,0001
Resíduo	40	0,01610	0,00040		
Total	46	82,67844			

C.3 Valores de difusividade térmica dos concentrados, estimados pelas equações de Riedel, de Martens e de Choi e Okos

Tabela C.4 –Difusividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo modelo de Riedel.

Difusividade Térmica do leite reconstituído – Estimado por Riedel											
$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot X_w$											
12 %			20 %			30 %			40 %		
T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)	T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)	T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)	T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)
20,10	1,377	3,91	36,30	1,384	0,92	22,10	1,281	1,75	23,15	1,226	2,47
23,35	1,389	5,43	39,60	1,394	1,51	25,50	1,291	0,31	26,05	1,233	1,13
26,20	1,399	4,81	43,00	1,404	1,86	28,85	1,300	1,05	29,40	1,242	1,44
29,35	1,411	4,67	46,30	1,413	1,67	32,30	1,310	1,22	32,25	1,248	1,03
32,15	1,420	3,19	50,15	1,423	0,70	35,65	1,319	0,99	35,20	1,255	1,32
35,45	1,432	2,45	52,25	1,429	1,88	38,95	1,328	0,95	38,40	1,263	1,01
38,60	1,442	0,48	60,15	1,449	0,44	42,75	1,337	0,30	41,35	1,269	2,02
41,50	1,451	0,28	67,60	1,466	0,36	46,05	1,346	0,13	44,25	1,275	1,70

continua...

continuação...

44,85	1,462	2,06			49,55	1,354	0,26	47,30	1,282	1,46
52,50	1,484	3,36			58,00	1,373	2,63	50,35	1,288	1,74
					65,85	1,389	0,57	53,30	1,294	2,35
								56,25	1,299	1,88
								59,35	1,305	1,05
								62,15	1,310	1,27
								65,05	1,315	0,02
								67,50	1,319	1,57
								70,15	1,323	3,06

Tabela C.5 –Difusividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo modelo de Martens.

Difusividade Térmica do leite reconstituído – Estimado por Martens											
$\alpha = [0,057363 \cdot X_w + 0,000288 \cdot (T + 273)] \cdot 10^{-6}$											
12 %			20 %			30 %			40 %		
T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)	T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)	T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)	T (°C)	α (m ² ·s ⁻¹) ·10 ⁷	Erro (%)
20,10	1,349	1,792	36,30	1,350	1,610	22,10	1,251	4,051	23,15	1,197	4,833
23,35	1,358	3,087	39,60	1,359	1,039	25,50	1,261	2,023	26,05	1,205	3,425
26,20	1,366	2,331	43,00	1,369	0,686	28,85	1,271	1,288	29,40	1,215	3,594
29,35	1,376	2,049	46,30	1,378	0,832	32,30	1,281	1,074	32,25	1,223	3,067
32,15	1,384	0,494	50,15	1,390	3,089	35,65	1,290	1,244	35,20	1,232	3,217
35,45	1,393	0,330	52,25	1,396	0,513	38,95	1,300	1,198	38,40	1,241	0,748
38,60	1,402	2,318	60,15	1,418	1,682	42,75	1,311	2,321	41,35	1,250	0,413
41,50	1,411	3,123	67,60	1,440	2,149	46,05	1,320	1,778	44,25	1,258	0,282
44,85	1,420	4,888				49,55	1,330	1,511	47,30	1,267	0,238
52,50	1,442	6,149				58,00	1,355	1,251	50,35	1,275	0,734
						65,85	1,377	1,429	53,30	1,284	1,553
									56,25	1,292	1,315
									59,35	1,301	0,746
									62,15	1,309	1,201
									65,05	1,318	0,158
									67,50	1,325	1,170
									70,15	1,332	2,424

Tabela C.6 –Difusividade térmica do leite reconstituído estimada pelo modelo de Choi e Okos.

Difusividade Térmica do leite reconstituído – Estimado por Choi e Okos								
T (°C)	12 %		20 %		30 %		40 %	
	$\alpha \cdot 10^7$ (m²·s⁻¹)	Erro (%)	$\alpha \cdot 10^7$ (m²·s⁻¹)	Erro (%)	$\alpha \cdot 10^7$ (m²·s⁻¹)	Erro (%)	$\alpha \cdot 10^7$ (m²·s⁻¹)	Erro (%)
20	1,352	1,85	1,296	0,15	1,223	3,79	1,146	8,69
30	1,399	1,82	1,341	0,68	1,265	1,87	1,185	5,74
40	1,442	1,08	1,381	0,75	1,302	0,72	1,220	3,50
50	1,480	0,29	1,418	0,11	1,337	0,32	1,251	1,99
60	1,514	2,21	1,450	1,15	1,367	0,63	1,280	1,20
70	1,543	4,59	1,543	1,29	1,394	1,58	1,305	1,13

Anexo D

Dados complementares relativos ao estudo da condutividade térmica

D.1 Valores de condutividade térmica obtidos como resultado

Tabela D.1 – Condutividade térmica dos concentrados de leite em função do seu teor de sólidos e temperatura.

Teor de sólidos (%)	Condutividade térmica (W·m·°C ⁻¹)					
	Temperatura (°C)					
	20	30	40	50	60	70
12	0,580	0,606	0,633	0,664	0,698	0,730
20	0,569	0,594	0,621	0,651	0,682	0,717
30	0,557	0,580	0,607	0,638	0,669	0,702
40	0,535	0,556	0,580	0,610	0,641	0,669

D.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

$$\text{Modelo: } k = (a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T) \cdot 10^{-1}$$

Coefficiente de determinação: $R^2 = 0,998$

Tabela D.2 – Estimativa dos parâmetros do modelo 15 de regressão e teste t.

	Coefficiente	Desvio padrão	t	P
a ₀	5,35765	0,057269	93,55255	< 0,0001
a ₁	0,23498	0,314965	0,74605	0,465269
a ₂	-3,13880	0,553164	-5,67426	0,000022
a ₃	0,02144	0,001850	11,59389	< 0,0001
a ₄	0,00011	0,000019	5,96085	0,000012
a ₅	-0,01014	0,002625	-3,86256	0,001141

Tabela D.3 –Análise de variância (ANOVA) do modelo 15, corrigida para a média das observações.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
Regressão	955,9370	6	159,3228	298329,2	< 0,0001
Resíduo	0,0096	18	0,0005		
Total	955,9466	24			

D.3 Valores de condutividade térmica dos concentrados, estimados pelas equações de Riedel, de Sweat, de Sweat e Parmelee e de Choi e Okos

Tabela D.4 – Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelo modelo de Sweat.

Condutividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo Modelo de Sweat $k = 0,25 \cdot x_c + 0,155 \cdot x_p + 0,16 \cdot x_g + 0,135 \cdot x_a + 0,58 \cdot x_w$				
Teor de sólidos (%)	12	20	30	40
k (W·m·°C⁻¹)	0,533	0,502	0,434	0,425
Erro médio (%)	17,682	20,896	25,408	28,603

Tabela D.5 – Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelo modelo de Sweat e Parmelee.

Condutividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo Modelo de Sweat e Parmelee $k = 0,141 + 0,412 \cdot x_w$				
Teor de sólidos (%)	12	20	30	40
k (W·m·°C⁻¹)	0,503	0,471	0,429	0,388
Erro médio (%)	22,295	25,907	30,969	34,763

Tabela D.6 – Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelas equações de Riedel.

Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelo modelo de Riedel								
Temperatura (°C)	Teor de sólidos totais (%)							
	12		20		30		40	
	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)
20	0,560	3,55	0,534	6,15	0,502	9,97	0,469	12,35
30	0,574	5,30	0,547	7,84	0,514	11,37	0,481	13,49

Continua...

Continuação...

40	0,587	7,31	0,560	9,90	0,526	13,37	0,492	15,17
50	0,599	9,80	0,571	12,30	0,537	15,83	0,502	17,68
60	0,610	12,68	0,582	14,70	0,546	18,31	0,511	20,30
70	0,620	15,17	0,591	17,57	0,555	20,90	0,519	22,33

Tabela D.7 – Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelas equações de Choi e Okos.

Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelas equações de Choi e Okos								
Temperatura (°C)	Teor de sólidos totais (%)							
	12		20		30		40	
	k (W·m·°C ⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C ⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C ⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C ⁻¹)	Erro (%)
20	0,568	2,06	0,544	4,41	0,512	8,16	0,478	10,72
30	0,583	3,77	0,559	5,89	0,527	9,12	0,494	11,16
40	0,597	5,77	0,573	7,80	0,542	10,76	0,509	12,23
50	0,609	8,28	0,586	10,09	0,555	12,93	0,523	14,23
60	0,620	11,21	0,597	12,42	0,567	15,18	0,536	16,42
70	0,630	13,77	0,608	15,25	0,579	17,57	0,548	18,05

Anexo E

Parâmetros estatísticos para o ajuste do modelo aos dados experimentais de tensão superficial

$$\text{Modelo: } \tau = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_f \cdot T$$

Tabela E.1 – Estimativa dos parâmetros de regressão e teste t para o modelo ajustado aos dados de tensão superficial.

	Coefficiente	Desvio padrão	t	P
a_0	39,97209	1,726235	23,15565	0,000176
a_1	-1,35938	0,610319	-2,22732	0,112276
a_2	0,99268	1,012152	0,98076	0,399034
a_3	-0,18480	0,610276	-0,30281	0,781820
a_4	-0,84322	1,011892	-0,83331	0,465807
a_5	1,00608	0,863117	1,16564	0,328010

Tabela E.2 –Análise de variância do modelo, corrigida para a média das observações.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
x_s (linear)	14,78313	1	14,78313	4,960970	0,112276
x_s (quadrático)	2,86633	1	2,86633	0,961893	0,399034
T (linear)	0,27323	1	0,27323	0,091692	0,781820
T (quadrático)	2,06927	1	2,06927	0,694413	0,465807
$x_s \cdot T$	4,04881	1	4,04881	1,358714	0,328010
Erro	8,93966	3	2,97989		
Soma dos quadrados total	41,55615	8			

Capítulo 4

Manuscrito 2: Propriedades termofísicas e tensão superficial para de soro de leite reconstituído em diferentes teores de sólidos e temperaturas

Resumo: Neste trabalho foram determinados massa específica, calor específico, condutividade térmica, difusividade térmica e a tensão superficial de soro de leite bovino reconstituído em diferentes teores de sólidos e temperaturas, obtidos por meio da diluição de soro de leite em pó em água destilada. As análises foram feitas para concentrados com fração mássica de sólidos totais entre 7 a 45 %, com a temperatura variando entre 5 e 70 °C. Para a massa específica, valores entre 995,3 e 1126,8 kg·m⁻³ foram encontrados; para o calor específico os resultados variaram entre 3,47 e 4,13 kJ·kg⁻¹·°C⁻¹; os dados de difusividade térmica variaram de (0,46 a 2,15)·10⁻⁷ m²·s⁻¹, a condutividade térmica foi estimada entre 0,559 e 0,679 W·m⁻¹·°C⁻¹ e os valores para a tensão superficial. Para cada propriedade termofísica ajustou-se um modelo polinomial que explica seu comportamento, tendo a temperatura e a fração mássica de sólidos como variáveis independentes. Os modelos ajustados foram comparados com modelos previamente descritos na literatura, tomando o erro quadrático médio (RMSE) como parâmetro.

Palavras chave: propriedades termofísicas; concentrados de soro de leite; teor de sólidos e temperatura.

Abstract: Data of density, specific heat, thermal diffusivity, thermal conductivity and surface tension of reconstituted bovine milk whey were determined at both temperature range between 5 and 70 °C and solid mass fraction between 7 and 45 %. Bovine milk whey was prepared at different solids content by dilution of whey powder with distilled water. Density values ranging from 995.3 to 1126.8 kg·m⁻³ were found; specific heat results varied from 3.47 to 4.13 kJ·kg⁻¹·°C; thermal diffusivity ranged from (0.46 to 2.15)·10⁻⁷ m²·s⁻¹ and thermal conductivity was estimated ranging from 0.559 e 0.679 W·m⁻¹·°C⁻¹. For each thermophysical property, a polynomial model that explain its behavior regarding its solids content and

temperature was fit. The models were compared with previous ones described in literature, taking the root-mean-square deviation as parameter.

Key-words: thermophysical properties; bovine whey concentrates; solids content; temperature.

1 Introdução

O soro de leite é um coproduto da produção de queijos, encontrado abundantemente em indústrias de laticínios, visto que a produção de cada quilograma de queijo gera aproximadamente nove litros de soro. Este coproduto já foi considerado como um descarte oneroso para as indústrias lácteas, uma vez que seu alto valor de DBO faz com que demande um descarte apropriado, segundo as leis ambientais. Entretanto, estudos sobre as propriedades deste material promoveram o desenvolvimento de uma série de produtos dele derivados, utilizando-o como ingrediente ou precursor de ingredientes nas indústrias de alimentos. A partir do soro podem ser produzidos concentrados e isolados proteicos, lactose, bebidas lácteas, produtos derivados de fermentação, dentre outros, o que o torna uma valiosa matéria-prima (ALVES, et al., 2014; ONWULATA e HUTH, 2008).

O processamento do soro exige o conhecimento de suas propriedades termofísicas, para que o design e o controle do seu processo sejam eficientes. Desta forma, propriedades termofísicas como a massa específica, o calor específico, a difusividade e a condutividade térmicas são utilizadas para o projeto, dimensionamento, simulação e controle de operações unitárias como o bombeamento, pasteurização, evaporação e secagem deste material. A utilização de valores destas propriedades que estejam muito distantes dos valores reais pode comprometer a eficiência do processo e a qualidade do produto final (ALCÂNTARA et al., 2012; RAO, et al., 2014; MOURA, FRANÇA, LEAL, 2003; SOUZA JR et al., 2012).

Sabe-se que a água possui grande influência sobre as propriedades termofísicas, uma vez que o seu calor específico e sua condutividade térmica são consideravelmente maiores que os dos demais componentes dos alimentos (RAO, et al., 2014). Alguns modelos matemáticos disponíveis na literatura fornecem uma estimativa de propriedades termofísicas para alimentos em geral. Entretanto, dados sobre estas propriedades para o soro de leite em

uma ampla faixa de composição e temperatura ainda são escassos. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades termofísicas do soro de leite em diferentes teores de sólidos totais e em diferentes temperaturas.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Os soro de leite reconstituído foi produzido por dispersão de soro de leite em pó, gentilmente cedido pelos Laticínios Porto Alegre, com água destilada, sob agitação e aquecimento em agitador magnético (Solab, SL – 91/D, Brasil) (1500 rpm, 60 °C, 30 minutos). O soro foi diluído de modo a formar soluções com teores de sólidos totais variando entre 7 e 45 %, correspondentes às concentrações de sólidos do soro de leite in natura e da concentração mínima que este atinge antes de ser seco em spray dryer, respectivamente. Para tanto, experimentos prévios para a determinação do teor de umidade do soro em pó foram realizados.

2.2 Caracterização do soro de leite em pó

O soro de leite utilizado para a realização das análises foi caracterizado em relação a sua composição, segundo seus teores de carboidratos (lactose), proteínas, gorduras, cinzas e umidade. Os procedimentos foram realizados em triplicata e os resultados expressos como uma média das observações. A partir da composição do soro de leite em pó, determinou-se a composição do soro reconstituído, em diferentes concentrações de sólidos, por meio de cálculos de diluição.

2.2.1 Determinação da umidade do soro de leite em pó

Para esta análise pesou-se, em placas de Petri, aproximadamente 2 g de areia purificada. A areia e as placas foram secas em estufa de circulação forçada (Thoth Th-501-500) à $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ por duas horas, resfriadas em dessecador e pesadas em balança analítica (Shimadzu AY220). Adicionou-se então, às placas, aproximadamente 2 g de soro de leite em pó em balança analítica. As placas contendo as amostras foram colocadas em estufa de circulação forçada a $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ por três horas. Após este tempo, as amostras foram resfriadas em dessecador e suas massas foram aferidas. As placas retornaram à estufa por mais 30 minutos, logo após, as amostras foram novamente resfriadas em dessecador e pesadas. Este procedimento foi repetido até que a massa residual permanecesse constante. O percentual de extrato seco (ES) foi então calculado segundo a equação 1.

$$ES = \frac{P}{A} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Em que: P é a massa do resíduo seco (g) e A é a massa da amostra inicial (g).

O teor de água na amostra, em porcentagem, pode ser calculado por meio da equação 2.

$$TA (\%) = 100\% - ES \quad (2)$$

2.2.2 Determinação do teor de lactose por cromatografia iônica

Cerca de 1 g da amostra foi pesado em balança analítica, adicionado de 50 mL de água ultrapura (Millipore, DIRECT-Q, EUA) e mantido sob agitação em agitador magnético (Solab, SL - 91/D, Brasil) por 30 minutos. O material foi então homogeneizado em banho ultrassônico (Ultraclean, 1400, EUA) por 5 minutos e sua fração solúvel foi diluída na proporção 1:20 com água ultrapura e filtrada em papel de filtro. A solução final foi injetada no cromatógrafo (Metrohm, Professional 850, Suíça) em alíquotas de 10 μL , onde se procedeu a análise por 15 minutos a aproximadamente $32 ^\circ\text{C}$. A concentração da lactose foi

determinada por comparação com os tempos de retenção e área dos picos de padrões previamente injetados.

2.2.3 Determinação do teor de gordura por butirômetro

Aproximadamente 1 g da amostra foi pesado em balança analítica, em um béquer, e adicionado de 10 mL de ácido sulfúrico com densidade 1,500 g·mL. O béquer foi aquecido em chapa de aquecimento até que a da coloração vinho aparecesse, indicando assim a queima total da amostra. A solução resultante foi transferida para um butirômetro de Gerber e o béquer foi lavado com a solução de ácido sulfúrico até que o volume do butirômetro completasse 19 mL. Adicionou-se então 1 mL de álcool isoamílico e fechou-se o butirômetro com a rolha apropriada. Este foi então agitado e centrifugado a 1200 rpm por 15 minutos em centrífuga de Gerber. Após este tempo, butirômetro foi transferido para banho-maria a 65 ± 2 °C por 10 minutos e novamente centrifugado. A coluna de gordura foi ajustada sobre a escala do butirômetro, fornecendo a leitura (L). O teor de gorduras (G) foi então determinado pela equação 3.

$$G (\%) = L \cdot \frac{10,27}{m} \quad (3)$$

Em que: G é o teor de gorduras na amostra (em percentagem); L é a leitura no butirômetro; m é a massa da amostra (g) e 10,27 é a massa de 11 mL de soro de leite fluido (g).

2.2.4 Determinação do teor de cinzas

Para a realização desta análise, um cadinho de porcelana foi aquecido em forno mufla a $550 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, esfriado em dessecador e pesado balança analítica. Sua massa (m_1 , g) foi registrada. Aproximadamente 2 g de soro em pó foram pesados diretamente no cadinho, fornecendo a massa m_0 (g). A amostra foi carbonizada em bico de Bunsen e

levada à mufla a $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, até a obtenção de cinzas brancas. O cadinho contendo a amostra foi então retirado do forno e deixado para esfriar no dessecador. Após o resfriamento sua massa foi aferida (m_2 , g) e o teor de cinzas (C) foi calculado por meio da equação 4.

$$C(\%) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_0} \quad (4)$$

2.2.5 Determinação do teor de proteínas

O teor de proteínas foi determinado pelo método de Kjeldahl. Desta forma, uma massa entre 0,25 e 0,3 g da amostra foi pesada em balança analítica, transferida para um tubo de Kjeldahl e adicionada de cerca de 2,5 g de mistura catalítica (composta por K_2SO_4 e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na proporção 10:1) e 7 mL de ácido sulfúrico p.a. O tubo foi aquecido em bloco digestor até que o líquido ficasse límpido e transparente, de cor azul-esverdeada. O tubo foi então adaptado ao aparelho de destilação de Kjeldahl e à amostra foram adicionados cerca de 20 mL de hidróxido de sódio 50 %. Procedeu-se a destilação até que aproximadamente 75 mL de destilado fosse recolhido em um erlenmeyer, que previamente continha 20 mL de ácido bórico a 4 % com 4 gotas de indicador misto (vermelho de metila e verde de bromo cresol). O conteúdo do erlenmeyer foi titulado com ácido clorídrico 0,1 N até a viragem do indicador (verde para róseo).

A quantidade de nitrogênio total (NT) na amostra foi calculada por meio da equação 5.

$$NT(\%) = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 0,014 \cdot 100}{m} \quad (5)$$

Em que: V é o volume de ácido clorídrico gasto na titulação (mL); N é a normalidade teórica da solução de ácido clorídrico; f é o fator de correção da solução de ácido clorídrico e m é a massa da amostra (g).

O teor de proteínas (P) é calculado a partir da aplicação do fator de correção de Kjeldahl, que para produtos lácteos é igual a 6,38. Logo:

$$P(\%) = NT(\%) \cdot 6,38 \quad (6)$$

2.3 Determinação da massa específica

A massa específica das amostras foi determinada pelo método gravimétrico, utilizando-se picnômetros previamente calibrados com água destilada. Esta propriedade foi estudada nas temperaturas 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C, que foram controladas por meio da imersão dos picnômetros em um banho ultratermostático (Tecnal, TE-184, Brasil), assim como feito por Souza (2008). As análises foram realizadas em duplicata.

2.4 Determinação do calor específico

O calor específico médio das amostras foi determinado por meio de um calorímetro de mistura, assim como realizado por Souza Jr et al. (2012). Para tanto, utilizou-se como calorímetro uma garrafa térmica com uma tampa de borracha adaptada, que possuía um furo por onde foi inserido um termômetro do tipo espeto, com precisão $\pm 0,1$ °C. Aproximadamente 300 g de água destilada foram aquecidos a uma temperatura entre 80 e 90 °C em banho-maria (Fisatom, 550, Brasil) e adicionados ao calorímetro. A temperatura foi monitorada até que o sistema atingisse o equilíbrio térmico. Aproximadamente 100 g das amostras de soro, acondicionados em sacos plásticos e incubados em uma BOD (SP Labor SP-500) a 4 °C por 24 h, foram adicionados ao calorímetro o mais rápido possível para evitar a perda de calor. A partir deste momento, a temperatura do interior do sistema foi monitorada até que o equilíbrio térmico fosse atingido. Em posse das temperaturas e das massas determinadas, calculou-se o calor específico médio das amostras por meio da equação 7.

$$c_{pa} = \frac{(c_w \cdot m_w + C_{cal}) \cdot (T_{eq} - T_0)}{m_s \cdot (T_s - T_{eq})} \quad (7)$$

Em que: c_{pa} é o calor específico da amostra ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); c_w é o calor específico da água ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); C_{cal} é a capacidade calorífica do calorímetro ($\text{kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), previamente determinada com água destilada; m_w é a massa de água (kg); m_s é a massa da amostra (kg); T_{eq} é a temperatura de equilíbrio do sistema (°C); T_0 é a temperatura inicial do calorímetro com a

água (°C) e T_s é a temperatura inicial da amostra (°C). As análises foram realizadas em duplicata.

2.5 Determinação da difusividade térmica

A difusividade térmica das amostras foi determinada pelo método de Dickerson (1965), assim como feito por Souza Jr et al (2012). Um cilindro de aço inoxidável com 22,5 cm de comprimento e 35 mm de diâmetro foi preenchido com a amostra e isolado nas extremidades por duas tampas de PVC. Um termopar (Testo 177) foi fixado na superfície do cilindro e outro foi adaptado em seu centro geométrico, de forma a monitorar as temperaturas nestas posições. A célula com a amostra foi inserida em um banho ultratermostático a 3,0 °C, onde aguardou-se que as temperaturas da superfície e do centro entrassem em equilíbrio térmico. Após o equilíbrio, a temperatura do banho foi aumentada linearmente, até que a temperatura do centro do cilindro chegasse a 70 °C, aproximadamente. A difusividade térmica das amostras pode então ser calculada pela equação 8.

$$\alpha = \frac{A \cdot R^2}{4 \cdot (T_s - T_c)} \quad (8)$$

Em que: α é a difusividade térmica da amostra ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); T_s e T_c são as temperaturas da superfície e do centro do cilindro (°C), respectivamente; R é o raio do cilindro (m) e A é a taxa linear de aquecimento do banho ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$), fornecida pela inclinação da curva T_c vs. tempo. As análises foram feitas em duplicata. O procedimento também foi realizado com água ultrapura e os resultados comparados com os valores disponíveis na literatura, a fim de se descontar os erros causados pelas correntes de convecção.

2.6 Estimativa da condutividade térmica dos concentrados

A condutividade térmica dos concentrados foi estimada por meio das propriedades anteriormente determinadas, utilizando a equação 9; assim como feito por Araújo, Queiroz e Figueirêdo (2004) e Souza (2008).

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (9)$$

Em que: k é a condutividade térmica do material ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$); α é sua difusividade térmica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); ρ é sua massa específica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e c_p é seu calor específico ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$).

2.7 Medida da tensão superficial

A tensão superficial das amostras de leite foi determinada em um tensiômetro digital (Dataphysics DCAT 11 EC), com análise pelo software SCAT versão 3.2.0.84 utilizando-se uma placa de Wilhelmy de platina-irídio, com 199 mm de comprimento, 10 mm de largura e 0,2 mm de espessura. Para a realização das análises, a placa era imersa e emersa da solução sequencialmente até que a média das últimas 50 medidas fornecesse um desvio padrão menor que $0,030 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

2.7 Tratamento dos dados experimentais

Um modelo polinomial foi ajustado aos dados experimentais (equação 10), levando em conta a influência linear e quadrática das variáveis, assim como a interação entre elas. Os ajustes foram feitos pelo software Statística 7.0, e foram avaliadas a significância dos parâmetros do modelo e a análise de variância (ANOVA) da regressão a um nível de 5% de significância.

$$\Psi = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_6 \cdot x_s \cdot T \quad (10)$$

Os modelos ajustados foram comparados aos modelos disponíveis na literatura para a estimativa destas mesmas propriedades em alimentos, levando em consideração sua temperatura e composição. Os modelos de Choi e Okos (1985), citados por Fricke e Becker (2001), fornecem equações para as propriedades termofísicas dos principais componentes dos alimentos: água, proteínas, gorduras, carboidratos e cinzas. Tais equações estão disponíveis no Quadro 4.1.

Quadro 4.1 – Modelos para a predição das propriedades termofísicas – massa específica (ρ), difusividade térmica (α) e condutividade térmica (k) dos principais componentes dos alimentos em função da temperatura (T , °C).

Fonte: Choi e Okos (1985), apud Fricke e Becker (2001).

Propriedade	Componente	Modelo
Massa específica $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ $\frac{1}{\rho} = \sum \frac{x_i}{\rho_i}$	Água	$\rho_i = 997,18 + 3,1439 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,7574 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$
	Proteína	$\rho_i = 1329,9 - 5,1840 \cdot 10^{-1} \cdot T$
	Gordura	$\rho_i = 925,59 - 4,1757 \cdot 10^{-1} \cdot T$
	Carboidratos	$\rho_i = 1599,1 - 3,6589 \cdot 10^{-1} \cdot T$
	Cinzas	$\rho_i = 2423,8 - 2,8063 \cdot 10^{-1} \cdot T$
Difusividade térmica $(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$ $\alpha = \sum \alpha_i v_i$	Água	$\alpha_i = 1,3168 \cdot 10^{-7} + 6,2477 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,4022 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
	Proteína	$\alpha_i = 6,8714 \cdot 10^{-8} + 4,7578 \cdot 10^{-10} \cdot T - 1,4646 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
	Gordura	$\alpha_i = 9,8777 \cdot 10^{-8} - 1,2569 \cdot 10^{-10} \cdot T - 3,8286 \cdot 10^{-14} \cdot T^2$
	Carboidratos	$\alpha_i = 8,0842 \cdot 10^{-8} + 5,3052 \cdot 10^{-10} \cdot T - 2,3218 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
	Cinzas	$\alpha_i = 1,2461 \cdot 10^{-7} + 3,7321 \cdot 10^{-10} \cdot T - 1,2244 \cdot 10^{-12} \cdot T^2$
Condutividade térmica $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$ $k = \sum k_i v_i$	Água	$k_i = 5,7109 \cdot 10^{-1} + 1,7625 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,7036 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Proteína	$k_i = 1,7881 \cdot 10^{-1} + 1,1958 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,7178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Gordura	$k_i = 1,8071 \cdot 10^{-1} + 2,7604 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,7749 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$
	Carboidratos	$k_i = 2,0141 \cdot 10^{-1} + 1,3874 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,3312 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$
	Cinzas	$k_i = 3,2962 \cdot 10^{-1} + 1,4011 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,9069 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$

As equações tem validade para a faixa de temperatura entre -40 e 150 °C. Nessas equações, ρ , α e k são a massa específica, a difusividade térmica e a condutividade térmica dos alimentos, respectivamente, e ρ_i , α_i , e k_i são as mesmas propriedades, mas referentes a cada componente. As variáveis x_i e v_i representam as frações mássicas e volumétricas de cada componente, respectivamente.

As equações ajustadas também foram comparadas a modelos empíricos mais simples, que levam em consideração apenas a temperatura e a fração mássica de sólidos dos alimentos. Tais modelos estão presentes no Quadro 4.2.

A comparação foi feita utilizando-se o erro quadrático médio (RMSE) como parâmetro, que avalia a dispersibilidade dos dados em relação ao modelo proposto .

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_p - y_e)^2}{N}} \quad (11)$$

Quadro 4.2 – Modelos empíricos propostos por diversos autores para a predição de propriedades termofísicas dos alientos em função da fração mássica de água e da temperatura. Araújo, Queiroz e Figueirêdo (2004).

Propriedade	Referência	Modelo
Calor específico (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Chen (1985), ASHRAE Handbook (2010)	$c_p = 4,19 - 2,30 \cdot x_s - 0,628 \cdot x_s^3$
	Dickerson (1968), citado por Araújo, Queiroz e Figueirêdo (2004)	$c_p = 1,675 + 2,512 \cdot x_w$
Difusividade térmica (m ² ·s ⁻¹)	Riedel (1969), citado por Singh (1982)	$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot x_w$
	Martens (1980), citado por Singh (1982)	$\alpha = [0,057363 \cdot x_w + 0,000288 \cdot (T + 273)] \cdot 10^{-6}$
Condutividade térmica (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹)	Sweat e Parmelee (1978)	$k = 0,141 + 0,412 \cdot X_w$
	Riedel (1949), citado por Singh (2006)	$k = [326,58 + 1,0412 \cdot T - 0,00337 \cdot T^2] \cdot [0,46 + 0,54 \cdot x_w] \cdot 1,73 \cdot 10^{-3}$

Em que: T é a temperatura em °C e x_w e x_s é a fração mássica de água (adimensional).

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização do soro de leite em pó

A composição do soro de leite em pó, determinada experimentalmente, encontra-se na Tabela 1. Nesta tabela, encontram-se também as composições do soro de leite reconstituído com diferentes teores de sólidos. As concentrações dos componentes presentes na Tabela 1

foram utilizadas para as estimativas das propriedades termofísicas do soro de leite, a partir dos modelos presentes nos Quadros 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 – Composição do soro de leite em pó e do soro de leite reconstituído com diferentes teores de sólidos.

Componente	Teor de sólidos						
	Pó	7 %	10%	20%	30%	40%	45%
Carboidratos (%)	74,05	5,34	7,60	15,27	22,90	29,62	33,32
Proteínas (%)	11,02	0,77	1,10	2,21	3,09	4,41	4,96
Gorduras (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cinzas (%)	11,82	0,88	1,20	2,53	3,97	4,73	5,32
Água (%)	3,11	93,00	90,00	80,00	70,00	60,00	55,00

3.1 Massa Específica

Os valores obtidos para a massa específica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais estão disponíveis no Anexo A.1. A massa específica para o soro reconstituído variou entre 995,30 e 1126,75 kg·m⁻³. Os valores encontrados por Teixeira e Fonseca (2008) para os soros dos queijos mozzarella e minas-padrão in natura, 1025,3 e 1024,9 kg·m⁻³, respectivamente, mostram uma boa proximidade com as massas específicas encontradas para o soro reconstituído com 7 % de sólidos totais a 20 e 30 °C, 1029,75 e 1024,1 kg·m⁻³, respectivamente.

O modelo da equação 10 se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando um bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,987$). O termo linear da fração de sólidos e o termo quadrático da temperatura foram significativos, assim como a interação entre as duas variáveis, fornecendo o modelo descrito pela equação 12. A análise de variâncias também indicou que a regressão é significativa a 95 % de confiança. Os parâmetros estatísticos do ajuste do modelo encontram-se no Anexo A.2.

$$\rho = 1010,925 + 274,094 \cdot x_s - 0,007 \cdot T^2 + 1,379 \cdot x_s \cdot T \quad (12)$$

Em que: ρ é a massa específica em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, x_s é o fração mássica de sólidos e T é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 4.1 representa a massa específica do soro de leite reconstituído em função de sua temperatura e teor de sólidos, conforme descrito pela equação 12.

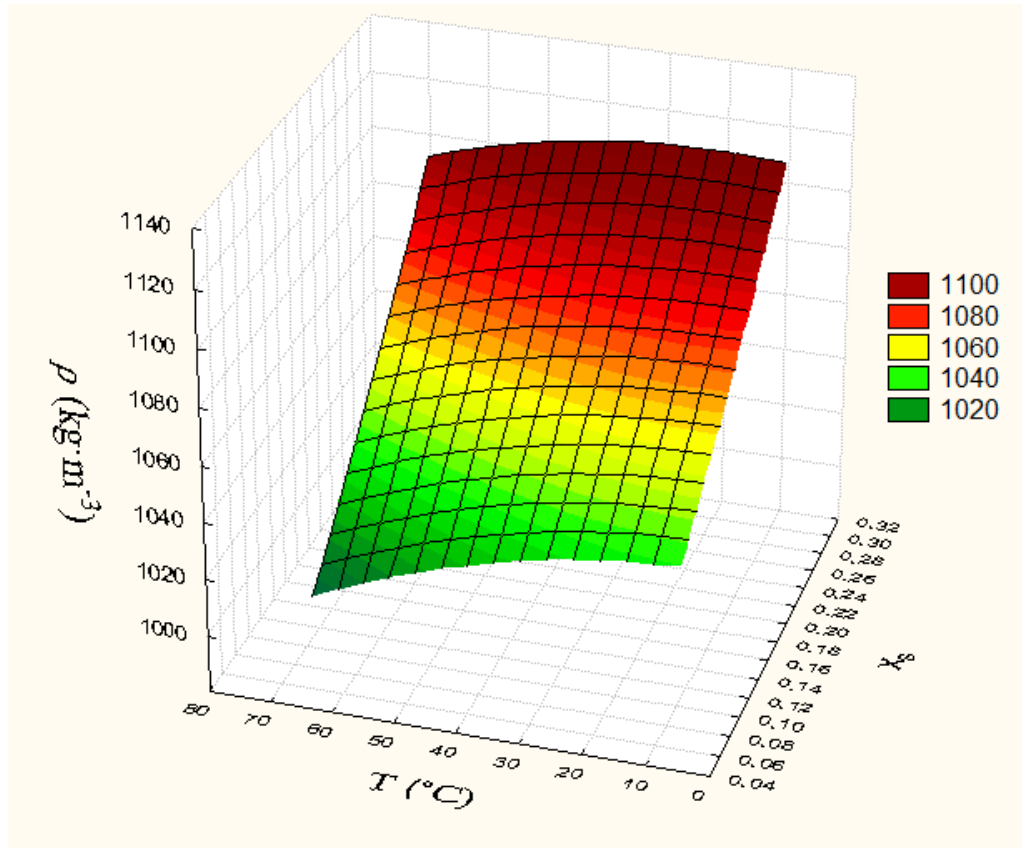


Figura 4.1. Massa específica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.

Como é possível observar pelo gráfico, o teor de sólidos exerce grande influência sobre a massa específica, maiores quantidades de sólidos totais resultam em maiores valores desta propriedade. Este comportamento também foi observado por Alcântara et al. (2012) e Minim et al. (2002), que analisaram a influência do teor de umidade sobre a massa específica do leite.

O modelo proposto por Choi e Okos (1985) apud Fricke e Becker (2001) e o modelo ajustado pela equação 12 apresentaram boas estimativas para a massa específica do leite reconstituído, uma vez que o RMSE e o erro relativo médio foram baixos. Enquanto o modelo da equação 12 apresentou RMSE igual a $12,0 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e erro médio de 0,75 %, o RMSE do modelo de Choi e Okos foi de $7,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e o erro médio igual a 0,52 %. Os valores de massa

específica estimados pelas equações de Choi e Okos, assim como seus respectivos erros, encontram-se no Anexo A.3.

3.2 Calor específico

Os valores de calor específico médio determinados para o soro de leite reconstituído, com teores de sólidos distintos, estão representados na Figura 4.2. Os valores correspondentes encontram-se no Anexo B.

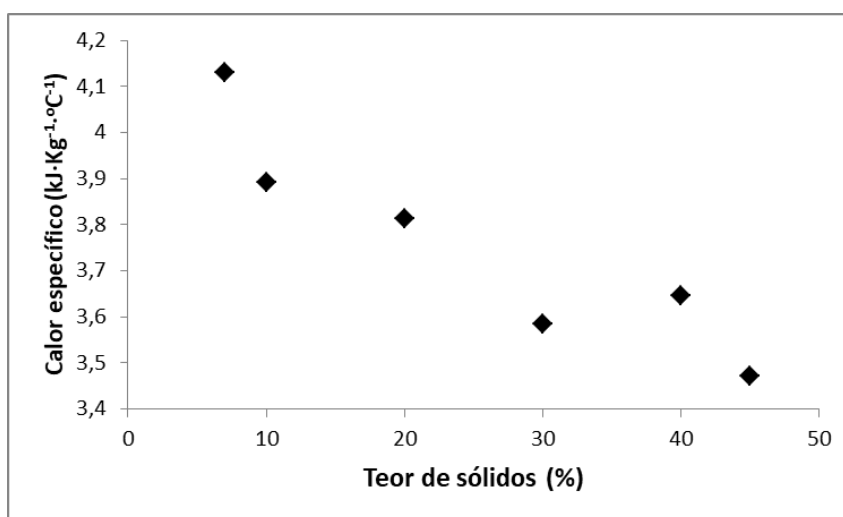


Figura 4.2. Calor específico médio das amostras de soro de leite em função do seu teor de sólidos.

É possível observar a tendência de redução do calor específico do soro com o aumento do teor de sólidos. Este comportamento era esperado, uma vez que a água é o componente alimentício que possui maior valor de calor específico, exercendo grande influência sobre esta propriedade (NESVADBA, 2014). Este mesmo comportamento foi observado por Souza Jr et al. (2012) e Minim et al. (2002). A faixa de valores encontrada para o calor específico (3,47 – 4,13 kJ·kg⁻¹·°C⁻¹) também foi próxima às faixas de valores encontradas pelos autores para o leite em diferentes composições.

Um modelo linear, em função do teor de sólidos, foi ajustado para esta propriedade, fornecendo a equação 13, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,855. Os parâmetros estatísticos referentes ao ajuste do modelo encontram-se no Anexo B.2.

$$c_p = 4,11 - 1,41 \cdot x_s \quad (13)$$

Em que: c_p é o calor específico ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) e x_s é a fração mássica de sólidos.

Dentre os modelos disponíveis na literatura para o cálculo do calor específico, aquele que melhor representou os dados experimentais foi o modelo proposto por Chen (1985), uma vez que apresentou menor valor de RMSE, como observado na Tabela 4.2. O erro médio para as estimativas deste modelo foi cerca de 5,0 %. Os valores previstos pelos modelos, assim como seus respectivos erros, encontram-se no Anexo B.2.

Tabela 4.2 – Valores de RMSE para os modelos ajustados aos dados de calor específico.

Modelo	Chen	Dickerson	Equação 13
RMSE ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$)	0,203	0,233	0,091

3.3 Difusividade térmica

Os dados obtidos experimentalmente para a difusividade térmica do soro reconstituído estão disponíveis no Anexo C.1. Os valores variaram de $4,65 \cdot 10^{-8}$ a $2,15 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Esta faixa de valores é pequena quando comparada à faixa de valores encontrados por Souza Jr et al. (2012), que determinaram as propriedades termofísicas do leite conforme a variação de diversos componentes. Os autores encontraram valores entre $1,00 \cdot 10^{-7}$ e $9,03 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O comportamento por eles observado foi semelhante, maiores teores de umidade resultaram em maiores valores de difusividade térmica.

O modelo ajustado aos dados experimentais apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual 0,728, com os parâmetros linear e quadrático do teor de sólidos significativos com 95 % de confiabilidade, fornecendo a equação 14 como resultado. Os parâmetros estatísticos do ajuste estão disponíveis no Anexo C.2

$$\alpha = (1,39 + 5,29 \cdot x_s - 15,33 \cdot x_s^2) \cdot 10^{-7} \quad (14)$$

Em que: α é a difusividade térmica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e x_s é a fração mássica de sólidos totais.

A Figura 4.3 representa o comportamento da difusividade térmica do leite reconstituído em função de sua temperatura e teor de sólidos, conforme ilustrado pela equação 14.

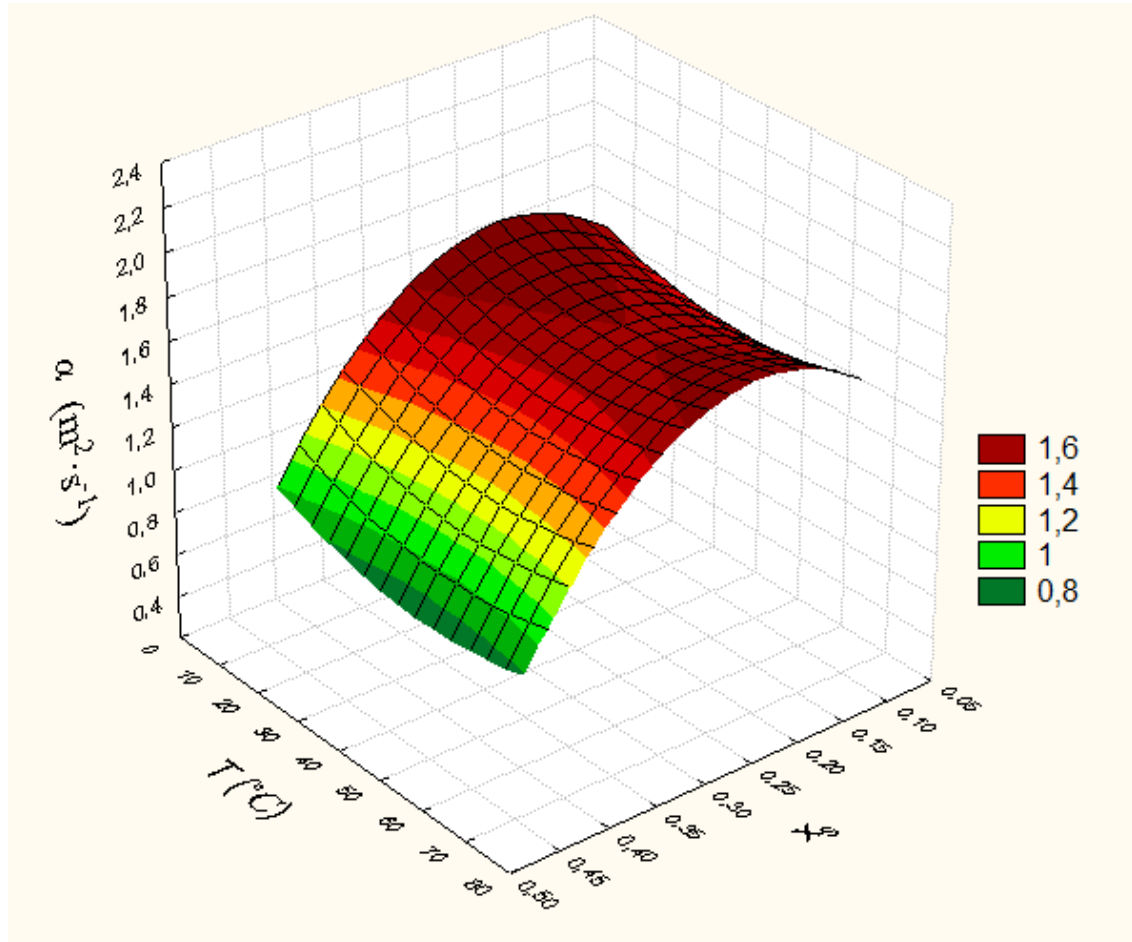


Figura 4.3. Difusividade térmica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.

Os modelos propostos na literatura para a estimativa desta propriedade forneceram valores com grandes diferenças dos dados experimentais obtidos no presente trabalho. A diferença é mais acentuada para os concentrados com 40 % e 45 % de sólidos. Os valores de RMSE dos modelos presentes no Quadro 4.1, estão presentes na Tabela 4.3. Os valores preditos pelos modelos, assim como seus respectivos erros, encontram-se no Anexo C.3.

Tabela 4.3 – RMSE para os modelos de Choi e Okos, Riedel, Martens e para a equação 14.

Modelo	Choi e Okos	Riedel	Martens	Equação 10
RMSE ($\cdot 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	3,40	3,83	3,89	3,04

3.4 Condutividade Térmica

Os dados de condutividade térmica estimados para o soro de leite reconstituído estão disponíveis no Anexo D.1. Os valores estimados para esta propriedade são próximos àqueles encontrados por Minim et al. (2002), que determinaram a condutividade térmica do leite conforme a variação dos teores de umidade e gordura e encontrou valores entre 0,5 e 0,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$. Os valores também são próximos àqueles encontrados por Riedel (1949) apud ASHRAE Handbook (2010), que determinou a condutividade térmica de soro de leite com 10 % de sólidos em temperaturas de 2 °C a 80 °C e encontrou resultados entre 0,540 e 0,640 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Assim como ocorrido para a difusividade térmica, somente para os parâmetros linear e quadrático da fração mássica foram significativos para o modelo ajustado, resultando na equação 15, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,781.

$$k = 5,11 \cdot 10^{-1} + 1,93 \cdot x_s - 5,41 \cdot x_s^2 \quad (15)$$

Em que: k é a condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$) e x_s é a fração mássica de sólidos. Os parâmetros estatísticos do ajuste encontram-se no Anexo D.2.

Dentre os modelos citados nos Quadros 4.1 e 4.2, o modelo de Choi e Okos é o que melhor descreve os dados estimados para o soro de leite, apresentando um erro médio em torno de 7 %. Observa-se que as estimativas feitas por este modelo apresentam menos erros em valores menores de concentração de sólidos. O modelo de Sweat e Parmelee fornece estimativas com maiores erros, resultando também em um maior RMSE. Os valores estimados por estes modelos, assim como seus respectivos erros, encontram-se no Anexo D.3.

Tabela 4.4 – RMSE para os modelos de Choi e Okos, Riedel, Sweat e Parmelee e para a equação 15.

Modelo	Choi e Okos	Riedel	Sweat e Parmelee	Equação 15
RMSE ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)	0,0480	0,0610	0,142	0,0282

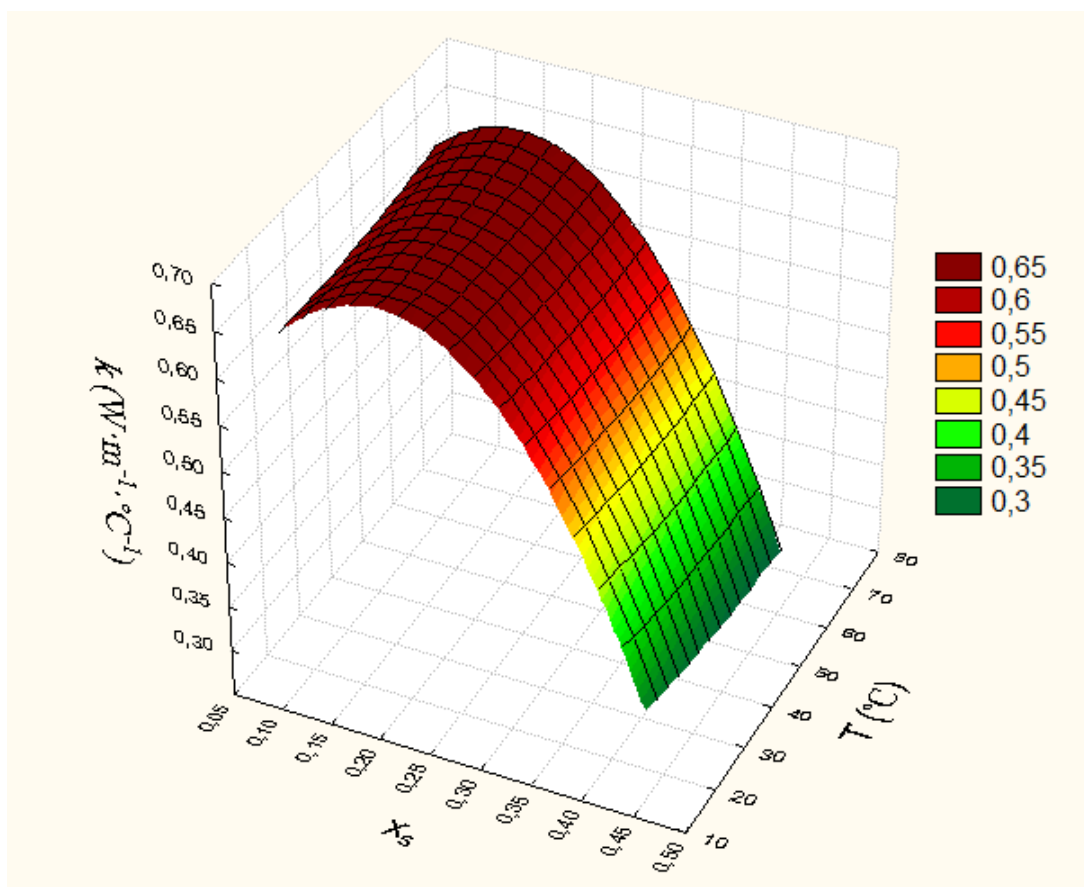


Figura 4.4. Condutividade térmica do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.

3.5 Tensão Superficial

Os dados de tensão superficial obtidos para o soro de leite reconstituído encontram-se no Anexo E.1. Os valores variaram entre 40,051 e 52,067 mN·m⁻¹ e observou-se que o aumento da temperatura causa redução da tensão superficial, comportamento semelhante ao da água. Constatou-se, também, que os valores encontrados para esta propriedade para o soro são menores que os da água para a mesma temperatura. Este fato pode ser explicado pela presença de componentes tensoativos na composição do soro, que faz com que a tensão superficial deste seja menor.

Um modelo polinomial foi ajustado para os dados de tensão superficial, resultando na equação 16. O modelo apresentou um bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,980$) e a

análise de variância (ANOVA) mostrou que a regressão é significativa a 95 % de confiança. Os demais parâmetros estatísticos da regressão encontram-se no Anexo E.2.

$$\tau = 49,844 + 43,735 \cdot x_s - 1,126 \cdot 10^2 \cdot x_s^2 - 0,178 \cdot T \quad (16)$$

A Figura 4.5 representa o comportamento da tensão superficial em função da temperatura e do teor de sólidos conforme a equação 16.

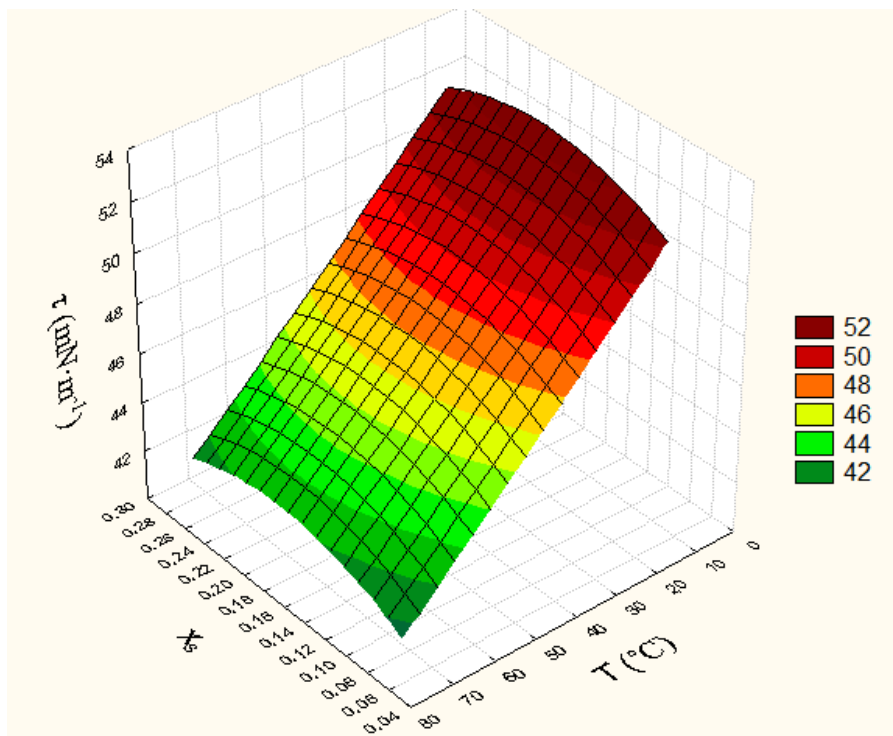


Figura 4.5. Tensão superficial do soro de leite reconstituído em função da temperatura e do teor de sólidos totais.

4 Conclusão

Modelos polinomiais foram determinados a fim de se estimar os valores de massa específica, calor específico, condutividade e difusividade térmicas para concentrados de soro de leite com diferentes teores de sólidos em diferentes temperaturas. Apesar de possuírem um menor coeficiente de determinação quando comparados aos modelos de massa específica e calor específico, os modelos propostos para a condutividade e difusividade térmicas apresentaram uma boa estimativa dos dados experimentais, fornecendo um menor valor para o

erro quadrático médio quando comparados aos modelos disponíveis na literatura para a estimativa destas propriedades. Concluiu-se que o teor de sólidos exerce grande influência sobre as propriedades termofísicas determinadas.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig e ao CNPq pelo apoio financeiro. Agradecem também aos Laticínios Porto Alegre por gentilmente ter doado o soro de leite em pó utilizado para a realização deste estudo e aos professores Edimar Fontes e Marcos Tótola, pela utilização de equipamentos alocados em laboratórios por eles coordenados para a realização de algumas análises.

Anexo A

Dados complementares relativos ao estudo da massa específica

A.1 Valores de massa específica obtidos experimentalmente

Tabela A.1 – Massa específica do soro de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos e temperatura. Os resultados estão expressos em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Massa Específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Massa Específica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
5	7	$1028,1 \pm 5,3$	10	7	$1032,3 \pm 2,4$
	10	$1041,7 \pm 8,4$		10	$1039,8 \pm 6,5$
	20	$1077,1 \pm 3,7$		20	$1087,3 \pm 5,3$
	30	$1118,5 \pm 9,1$		30	$1125,9 \pm 7,1$
20	7	$1027,3 \pm 2,9$	30	7	$1024,1 \pm 10,2$
	10	$1040,0 \pm 5,5$		10	$1035,7 \pm 7,4$
	20	$1071,2 \pm 7,3$		20	$1070,9 \pm 5,6$
	30	$1117,0 \pm 8,3$		30	$1104,8 \pm 8,2$
40	7	$1019,7 \pm 9,1$	50	7	$1016,5 \pm 6,9$
	10	$1033,8 \pm 3,5$		10	$1026,5 \pm 4,7$
	20	$1076,0 \pm 9,9$		20	$1067,5 \pm 2,3$
	30	$1126,8 \pm 3,1$		30	$1120,1 \pm 4,5$
60	7	$1007,7 \pm 6,8$	70	7	$995,3 \pm 4,6$
	10	$1020,1 \pm 2,3$		10	$1003,5 \pm 7,2$
	20	$1060,6 \pm 2,3$		20	$1051,7 \pm 5,6$
	30	$1111,9 \pm 8,9$		30	$1103,4 \pm 9,8$

A.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

$$\text{Modelo: } \rho = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T$$

$$\text{Coeficiente de determinação: } R^2 = 0,997$$

Tabela A.2 – Estimativas dos parâmetros do modelo 12 de regressão e teste t.

	Coefficiente	Desvio padrão	t	P
a ₀	1010,925	5,7638	175,3918	< 0,0001
a ₁	274,094	62,8709	4,3596	0,000182
a ₂	267,072	162,7536	1,6410	0,112849
a ₃	-0,078	0,1811	-0,4324	0,668990
a ₄	-0,007	0,0022	-3,4223	0,002065
a ₅	1,379	0,4384	3,1454	0,004123

Tabela A.3 –Análise de variância (ANOVA) do modelo 12, corrigida para a média das observações.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	P
Regressão	6	35925201	5987533	246251,5	< 0,0001
Resíduo	26	632	24		
Total	32	35925833	1248,2		

A.3 Valores de massa específica do soro de leite reconstituído, estimados pelas equações de Choi e Okos

Tabela A.4 - Valores de massa específica para o soro de leite estimados pelas relações de Choi e Okos

Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Valor estimado	Erro (%)	Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Valor estimado	Erro (%)
5	7	1025,043	0,30	40	7	1018,953	0,07
	10	1037,949	0,36		10	1031,730	0,20
	20	1081,057	0,37		20	1074,383	0,15
	30	1129,850	1,01		30	1122,669	0,36
10	7	1024,727	0,73	50	7	1015,552	0,09
	10	1037,610	0,21		10	1028,304	0,18
	20	1080,634	0,61		20	1070,886	0,32
	30	1129,331	0,30		30	1119,098	0,09
20	7	1023,541	0,37	60	7	1011,412	0,37
	10	1036,383	0,35		10	1024,145	0,40
	20	1079,257	0,75		20	1066,683	0,58
	30	1127,786	0,97		30	1114,852	0,27
30	7	1021,616	0,24	70	7	1006,533	1,13
	10	1034,423	0,12		10	1019,253	1,57
	20	1077,173	0,59		20	1061,771	0,96
	30	1125,565	1,88		30	1109,928	0,60

Anexo B

Dados complementares relativos ao estudo do calor específico

B.1 Valores de calor específico obtidos experimentalmente

Tabela B.1 – Calor específico do soro de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos.

Leite reconstituído	
Teor de sólidos (%)	Calor específico (kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹)
7	4,13 ± 0,09
10	3,89 ± 0,10
20	3,81 ± 0,06
30	3,58 ± 0,08
40	3,65 ± 0,05
45	3,47 ± 0,09

B.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

Modelo: $\rho = a_0 + a_1 \cdot x_s$

Coefficiente de determinação: $R^2 = 0,855$

Tabela B.2 – Estimativas dos parâmetros do modelo 13 de regressão e teste t.

	Coefficiente	Desvio padrão	t	P
a ₀	4,11	0,0842	48,85	0,000001
a ₁	-1,41	0,289	-4,87	0,008231

Tabela B.3 –Análise de variância (ANOVA) do modelo descrito pela equação 13.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	F	P
Regressão	2	84,89	42,44	4138,95	< 0,0001
Resíduo	4	0,0410	0,0102		
Total	6				

B.3 Valores de calor específico dos concentrados, estimados pelas equações de Siebel, Dickerson e Lamb

Tabela B.4 –Estimativa dos calores específicos dos concentrados de leite a partir das equações de Siebel, de Dickerson e de Lamb com seus respectivos erros.

Teor de sólidos (%)	Chen		Dickerson	
	Estimativa (kJ·kg⁻¹·°C⁻¹)	Erro (%)	Estimativa (kJ·kg⁻¹·°C⁻¹)	Erro (%)
7	4,03	2,45	4,011	2,87
10	3,96	1,73	3,936	1,13
20	3,72	2,30	3,685	3,36
30	3,48	2,80	3,433	4,19
40	3,23	11,43	3,182	12,74
45	3,10	10,76	3,057	11,95
Erro médio		5,25		6,04

Anexo C

Dados complementares relativos ao estudo da difusividade térmica

C.1 Valores de difusividade térmica obtidos experimentalmente

Tabela C.1 – Difusividade térmica do soro de leite reconstituído em função do seu teor de sólidos e temperatura.

Difusividade térmica do soro de leite reconstituído					
7 %		10 %		20 %	
T (°C)	$10^7 \alpha \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	T (°C)	$10^7 \alpha \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	T (°C)	$10^7 \alpha \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
20,45	1,17 ± 0,09	19,80	1,61	20,95	2,02
24,25	1,20 ± 0,05	22,00	1,61	24,80	1,78
27,90	1,18 ± 0,07	25,65	1,61	27,85	1,83
31,55	1,21 ± 0,10	29,60	1,61	31,75	1,82
35,05	1,23 ± 0,11	33,35	1,63	34,70	1,80
38,50	1,24 ± 0,08	37,20	1,58	38,50	1,91
41,95	1,25 ± 0,09	41,00	1,65	41,65	2,15
45,40	1,23 ± 0,06	44,45	1,62	45,10	2,00
48,65	1,21 ± 0,05	47,90	1,69	48,30	1,93
52,00	1,24 ± 0,07	51,35	1,67	51,10	2,01
55,15	1,22 ± 0,08	54,65	1,70	54,00	1,95
62,70	1,21 ± 0,10	58,00	1,80		
70,00	1,25 ± 0,09	65,75	1,84		
76,50	1,38 ± 0,07	73,00	1,79		
30%		40%		45%	
T (°C)	$10^7 \alpha \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	T (°C)	$10^7 \alpha \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	T (°C)	$10^7 \alpha \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
20,15	1,05	20,05	1,04	20,70	0,83
24,05	1,09	22,75	1,02	23,05	0,79
28,05	1,08	25,70	1,01	25,50	0,74
31,75	1,12	28,35	1,00	28,00	0,70
35,20	1,20	31,20	0,98	29,65	0,61
38,70	1,23	34,55	0,97	32,35	0,58
42,10	1,27	37,80	0,95	35,00	0,53
44,85	1,12	41,00	0,94	42,25	0,46
47,70	1,03	49,80	0,89	49,90	0,48
50,70	1,00	57,30	0,85	59,00	0,84
53,55	0,99	63,75	0,82	63,85	0,63
60,85	1,06			69,40	0,74
				75,30	0,94

C.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

Modelo: $\alpha = (a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T) \cdot 10^{-7}$

Coefficiente de determinação: $R^2 = 0,728$

Tabela C.2 – Estimativas dos parâmetros do modelo 14 de regressão e teste t.

	Coefficiente	Desvio padrão	t	P
a_0	1,39	0,290	4,81	0,000009
a_1	5,29	1,27	4,15	0,000093
a_2	-15,33	2,21	-6,93	< 0,0001
a_3	-0,0149	$1,20 \cdot 10^{-2}$	-1,24	0,220510
a_4	0,0002	$1,27 \cdot 10^{-4}$	1,38	0,171521
a_5	0,0052	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,425	0,671900

Tabela C.3 – Análise de variância (ANOVA) do modelo 14, corrigida para a média das observações.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Teste F	Valor P
Regressão	6	123,16	20,53	318,84	< 0,0001
Resíduo	69	4,44	0,0644		
Total	75	127,60			

C.3 Valores de difusividade térmica do soro de leite reconstituído, estimados pelas equações de Riedel, de Martens e de Choi e Okos

Tabela C.4 –Difusividade térmica do soro de leite reconstituído, estimada pelo modelo de Riedel.

Difusividade Térmica do leite reconstituído – Estimado por Riedel								
$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot x_w$								
12 %			20 %			30 %		
T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)
20,45	1,39	18,8	19,80	1,38	14,4	20,95	1,32	34,4
24,25	1,41	17,9	22,00	1,39	13,5	24,80	1,33	25,0
27,90	1,42	20,4	25,65	1,41	12,6	27,85	1,35	26,2
31,55	1,44	18,8	29,60	1,42	11,8	31,75	1,36	25,3
35,05	1,45	17,8	33,35	1,43	11,9	34,70	1,37	23,7
38,50	1,46	18,0	37,20	1,44	8,7	38,50	1,38	27,7
41,95	1,48	17,6	41,00	1,46	11,8	41,65	1,39	35,3
45,40	1,49	21,2	44,45	1,47	9,60	45,10	1,40	29,9
48,65	1,50	24,2	47,90	1,48	12,1	48,30	1,41	26,9
52,00	1,51	22,4	51,35	1,49	10,4	51,10	1,43	29,1
55,15	1,53	24,8	54,65	1,51	11,6	54,00	1,44	26,4
62,70	1,55	28,2	58,00	1,53	14,8			
70,00	1,58	27,0	65,75	1,56	15,4			
76,50	1,61	16,1	73,00	1,58	11,6			
30%			40%			45%		
T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)
20,15	1,27	20,2	20,05	1,21	16,7	20,70	1,18	42,1
24,05	1,28	17,1	22,75	1,22	19,2	23,05	1,19	50,1
28,05	1,29	18,8	25,70	1,23	21,9	25,50	1,20	61,9
31,75	1,30	15,8	28,35	1,24	24,4	28,00	1,21	72,5
35,20	1,31	9,0	31,20	1,25	27,0	29,65	1,22	101,0
38,70	1,32	7,0	34,55	1,26	30,1	32,35	1,22	109,9
42,10	1,33	4,50	37,80	1,26	33,2	35,00	1,23	132,4
44,85	1,34	19,2	41,00	1,27	36,1	42,25	1,24	166,7
47,70	1,35	30,4	49,80	1,28	44,5	49,90	1,25	157,6
50,70	1,36	35,7	57,30	1,29	51,6	59,00	1,26	48,8
53,55	1,37	38,3	63,75	1,30	57,7	63,85	1,26	100,5
60,85	1,39	30,3				69,40	1,28	73,3
						75,30	1,30	37,6

Tabela C.5 –Difusividade térmica dos concentrados de soro de leite estimada pelo modelo de Martens.

Difusividade Térmica do leite reconstituído – Estimado por Martens								
$\alpha = [0,057363 \cdot X_w + 0,000288 \cdot (T + 273)] \cdot 10^{-6}$								
12 %			20 %			30 %		
T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)
20,45	1,38	17,5	19,80	1,36	15,4	1,30	1,32	35,4
24,25	1,39	16,2	22,00	1,37	14,7	1,31	1,33	26,1
27,90	1,40	18,5	25,65	1,38	13,9	1,33	1,35	27,4
31,55	1,41	16,7	29,60	1,39	13,4	1,34	1,36	26,5
35,05	1,42	15,5	33,35	1,40	13,7	1,35	1,37	25,0
38,50	1,43	15,4	37,20	1,41	10,6	1,36	1,38	29,0
41,95	1,44	14,8	41,00	1,42	13,8	1,37	1,39	36,5
45,40	1,45	18,0	44,45	1,43	11,8	1,38	1,40	31,3
48,65	1,46	20,8	47,90	1,44	14,4	1,39	1,41	28,4
52,00	1,47	18,8	51,35	1,45	12,9	1,39	1,43	30,6
55,15	1,48	20,9	54,65	1,46	14,2	1,40	1,44	28,0
62,70	1,50	23,7	58,00	1,48	17,6			
70,00	1,52	22,0	65,75	1,50	18,4			
76,50	1,54	11,2	73,00	1,52	15,0			
30%			40%			45%		
T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)
20,15	1,25	18,3	20,05	1,21	14,5	20,70	1,19	42,7
24,05	1,26	15,2	22,75	1,22	17,2	23,05	1,20	51,0
28,05	1,27	16,9	25,70	1,23	20,0	25,50	1,21	63,2
31,75	1,28	14,0	28,35	1,24	22,6	28,00	1,22	74,2
35,20	1,29	7,7	31,20	1,25	25,4	29,65	1,23	103,3
38,70	1,30	5,8	34,55	1,26	28,6	32,35	1,24	112,8
42,10	1,31	3,0	37,80	1,26	31,8	35,00	1,25	135,9
44,85	1,32	17,4	41,00	1,27	34,9	42,25	1,26	171,2
47,70	1,33	28,5	49,80	1,28	43,3	49,90	1,27	162,3
50,70	1,34	33,7	57,30	1,29	50,6	59,00	1,28	51,8
53,55	1,35	36,3	63,75	1,30	56,8	63,85	1,29	104,8
60,85	1,37	28,5				69,40	1,31	77,6
						75,30	1,33	42,7

Tabela C.6 –Difusividade térmica dos concentrados de soro de leite estimada pelo modelo de Choi e Okos.

Difusividade térmica do soro de leite reconstituído								
7 %			10 %			20 %		
T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)
20,45	1,38	17,17	19,80	1,35	16,40	20,95	1,26	37,58
24,25	1,39	16,60	22,00	1,36	15,69	24,80	1,28	28,27
27,90	1,41	19,45	25,65	1,37	14,52	27,85	1,29	29,34
31,55	1,43	18,14	29,60	1,39	13,48	31,75	1,31	28,17
35,05	1,44	17,39	33,35	1,41	13,33	34,70	1,32	26,59
38,50	1,46	17,75	37,20	1,43	9,85	38,50	1,33	30,21
41,95	1,47	17,49	41,00	1,44	12,67	41,65	1,35	37,48
45,40	1,49	21,15	44,45	1,46	10,39	45,10	1,36	32,14
48,65	1,50	24,30	47,90	1,47	12,76	48,30	1,37	29,13
52,00	1,52	22,47	51,35	1,48	11,05	51,10	1,38	31,30
55,15	1,53	24,90	54,65	1,50	12,15	54,00	1,39	28,72
62,70	1,56	28,27	58,00	1,51	16,17			
70,00	1,58	26,77	65,75	1,54	16,75			
76,50	1,60	15,64	73,00	1,56	13,03			
30%			40%			45%		
T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)	T (°C)	$10^7 \alpha$ (m ² ·s ⁻¹)	Erro (%)
20,15	1,16	9,87	20,05	1,05	1,37	20,70	1,00	20,37
24,05	1,17	7,58	22,75	1,06	4,38	23,05	1,01	27,31
28,05	1,19	9,73	25,70	1,08	6,52	25,50	1,02	37,53
31,75	1,20	7,39	28,35	1,09	8,57	28,00	1,03	46,83
35,20	1,22	1,76	31,20	1,10	11,83	29,65	1,04	70,92
38,70	1,23	0,23	34,55	1,11	14,19	32,35	1,04	78,98
42,10	1,24	2,20	37,80	1,12	17,75	35,00	1,05	98,52
44,85	1,25	11,55	41,00	1,13	20,12	42,25	1,08	131,36
47,70	1,26	22,14	49,80	1,16	29,90	49,90	1,10	126,65
50,70	1,27	27,12	57,30	1,18	38,48	59,00	1,12	33,00
53,55	1,28	29,68	63,75	1,19	45,55	63,85	1,13	80,01
60,85	1,30	22,34				69,40	1,15	55,12
						75,30	1,16	22,84

Anexo D

D.1 Dados complementares relativos ao estudo da condutividade térmica

Tabela D.1 – Valores estimados para a condutividade térmica dos concentrados de soro de leite em pó.

Condutividade térmica para o soro de leite reconstituído ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)						
Teor de sólidos (%)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)					
	20	30	40	50	60	70
7	0,628	0,606	0,601	0,614	0,634	0,679
10	0,629	0,626	0,625	0,621	0,617	0,607
20	0,671	0,670	0,674	0,668	0,664	0,658
30	0,567	0,560	0,571	0,568	0,564	0,559

D.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

$$\text{Modelo: } k = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T$$

Coeficiente de determinação: $R^2 = 0,781$

Tabela D.2 – Estimativas dos parâmetros do modelo 15 de regressão e teste t.

	Coeficiente	Desvio padrão	t	P
a_0	0,511	0,0446	11,43	<0,0001
a_1	1,92	0,327	5,87	0,000015
a_2	-5,40	0,808	-6,69	0,000003
a_3	-0,00051	0,001650	-0,309	0,760473
a_4	0,00001	0,000017	0,688	0,499622
a_5	-0,00288	0,002804	-1,027	0,317652

Tabela D.3 –Análise de variância do modelo 15, corrigida para a média das observações.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
Regressão	9,26	6	1,54	3434,11	< 0,001
Resíduo	$8,09 \cdot 10^{-3}$	18	$4,50 \cdot 10^{-4}$		
Total	9,27	24			

D.3 Valores de condutividade térmica dos concentrados, estimados pelas equações de Riedel, de Sweat e Parmelee

Tabela D.4 – Condutividade térmica dos concentrados de soro de leite, estimada pelo modelo de Riedel.

Condutividade térmica dos soro de leite reconstituído estimada pelo Modelo de Riedel								
$k = [326,58 + 1,0412 \cdot T - 0,00337 \cdot T^2] \cdot [0,46 + 0,54 \cdot X_w] \cdot 1,73 \cdot 10^{-3}$								
Teor de sólidos								
T (°C)	12 %		20 %		30 %		40 %	
	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)	k (W·m·°C⁻¹)	Erro (%)
20	0,576	8,205	0,566	9,924	0,534	20,369	0,502	11,403
30	0,591	2,610	0,581	7,269	0,547	18,337	0,514	8,166
40	0,604	0,411	0,594	4,990	0,560	16,880	0,526	7,911
50	0,616	0,342	0,606	2,369	0,571	14,514	0,537	5,480
60	0,627	1,955	0,617	0,028	0,582	12,395	0,546	3,054
70	0,637	6,143	0,627	3,305	0,591	10,245	0,555	0,744

Tabela D.5 – Condutividade térmica dos concentrados de leite, estimada pelo modelo de Sweat e Parmelee.

Condutividade térmica dos concentrados de leite estimada pelo Modelo de Sweat e Parmelee				
$k = 0,141 + 0,412 \cdot X_w$				
Teor de sólidos (%)	12 %	20 %	30 %	40 %
k (W·m·°C ⁻¹)	0,524	0,512	0,471	0,429
Erro médio (%)	16,411	17,525	29,499	23,959

Tabela D.6 – Condutividade térmica dos concentrados de soro de leite, estimada pelo modelo de Choi e Okos.

Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Valor estimado	Erro (%)	Temperatura (°C)	Teor de sólidos (%)	Valor estimado	Erro (%)
20	7	0,588	6,38	30	7	0,602	0,77
	10	0,580	7,68		10	0,595	5,04
	20	0,555	17,25		20	0,569	15,13
	30	0,528	6,79		30	0,542	3,27
40	7	0,615	2,18	50	7	0,626	1,95
	10	0,607	2,81		10	0,619	0,25
	20	0,582	13,63		20	0,593	11,22
	30	0,554	2,93		30	0,566	0,34
60	7	0,636	0,55	70	7	0,645	4,98
	10	0,629	2,04		10	0,638	5,20
	20	0,604	9,10		20	0,613	6,97
	30	0,576	2,22		30	0,585	4,62

Anexo E

E.1 Dados complementares relativos ao estudo da tensão superficial

Tabela E.1 – Valores estimados para a tensão superficial do soro de leite reconstituído.

Tensão superficial para o soro de leite reconstituído (mN·m⁻¹)					
Teor de sólidos (%)	Temperatura (°C)				
	5	15	40	65	75
7	51,483 ± 0,026	51,068 ± 0,030	44,255 ± 0,028	40,911 ± 0,030	40,051 ± 0,027
13	51,493 ± 0,029	51,363 ± 0,029	47,444 ± 0,030	42,616 ± 0,030	41,464 ± 0,030
29	52,067 ± 0,030	50,956 ± 0,025	46,316 ± 0,030	42,005 ± 0,028	40,852 ± 0,028

E.2 Parâmetros estatísticos obtidos do ajuste dos modelos aos dados experimentais

$$\text{Modelo: } k = a_0 + a_1 \cdot x_s + a_2 \cdot x_s^2 + a_3 \cdot T + a_4 \cdot T^2 + a_5 \cdot x_s \cdot T$$

Coefficiente de determinação: $R^2 = 0,980$

Tabela E.2 – Estimativas dos parâmetros do modelo 16 de regressão e teste t.

	Coefficiente	Desvio padrão	Teste t	Valor P
a ₀	49,844	1,518	32,828	< 0,0001
a ₁	43,735	18,634	2,347	0,043518
a ₂	-112,591	48,820	-2,306	0,046525
a ₃	-0,178	0,0406	-4,373	0,001789
a ₄	0,000	0,00047	0,230	0,823186
a ₅	0,021	0,0846	0,243	0,813303

Tabela E.3 –Análise de variância do modelo, corrigida para a média das observações.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Teste F	Valor P
Regressão	6	32450,54	5408,424	7895,175	< 0,0001
Resíduo	9	6,17	0,685		
Total	15	32456,71			

Capítulo 5

Manuscrito 3 - Soro de leite: obtenção e derivados

Resumo: O soro de leite é um coproduto originado da indústria de laticínios. Pode ser utilizado como matéria prima para a obtenção de variados produtos, o que lhe confere valor agregado. Dependendo de seu processo de obtenção e do pH pode ser classificado como ácido ou doce. Suas proteínas apresentam diversas propriedades técnico-funcionais, com potencial de aplicação nas áreas farmacêutica, nutricional e na tecnologia de alimentos. A partir do soro podem ser produzidos derivados lácteos como a lactose, concentrados e isolados proteicos, bebidas ricas em sais minerais e produtos de fermentação. Alguns destes são utilizados para a nutrição de atletas e na composição de fórmulas infantis. Dados comerciais de produtos derivados do soro mostram que o mercado para estes produtos se mostra promissor.

Palavras-chave: soro de leite; produtos de soro de leite; mercado de soro de leite; aproveitamento de soro de leite.

Abstract: Whey is a coproduct generated in the dairy industries. It can be used as raw material for the production of several goods, what confers to it great added value. Depending on the process for its generation and pH value it can be classified as acid or sweet. Its proteins have several techno-functional properties, with potential of application in the pharmaceutical, nutritional and food technology fields. Products such as lactose, whey concentrates and isolates, beverages rich in minerals and fermentation products can be obtained from it. Some of those are used for athletes' nutrition and in the composition of infant diet formulas. Data for whey and its products show that its global market is promissory.

Key-words: whey; whey products; whey market; whey exploitation.

1 Introdução

O soro de leite é um coproduto líquido resultante da produção de queijos e demais derivados lácteos, é rico em lactose, sais minerais e proteínas com diversas propriedades funcionais. Durante muitos séculos este coproduto de alto valor biológico foi utilizado para a alimentação de suínos, para a irrigação de solos ou era simplesmente descartado como efluente industrial. Atualmente, no Brasil, cerca de 50% da produção de soro é disposta em lagoas de tratamento ou utilizada como alimentação animal, porém este subproduto é considerado uma matéria-prima com potencial produtivo, devido à variedade de seus componentes e o seu potencial de aproveitamento. A partir dele podem ser obtidos subprodutos como lactose, concentrados e isolados proteicos, permeados de ultrafiltração, soro de leite em pó, derivados de fermentação (como hidrogênio, álcool e ácido lático), bebidas a base de soro e sucos de frutas, dentre outros (FAGNANI, 2015; ONWULATA e HUTH, 2008).

O soro possui um alto valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (35-45 kg/L), logo apresenta um grande poder poluidor. A produção de soro de uma pequena empresa de laticínios, por exemplo, chega a ser cerca de 4000 L por dia; esta quantidade possui a mesma capacidade de poluição do esgoto de aproximadamente 1900 pessoas (ONWULATA e HUTH, 2008). Portanto, seu descarte direto em ambientes aquáticos, como rios e lagoas, é altamente prejudicial ao meio ambiente, podendo causar contaminação, eutrofização e diversos outros tipos de problemas. Porém, esta prática era muito utilizada nos EUA e no restante do mundo, em geral, antes das regulamentações ambientais serem estabelecidas. No Brasil, a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes estabelece a remoção mínima de 60% de DBO sobre estes (CONAMA, 2011; ONWULATA e HUTH, 2008).

O reaproveitamento do soro ameniza os problemas relacionados à sua disposição final, além disso, gera produtos com propriedades nutricionais, tecnológicas e funcionais que possuem potencial para serem utilizados nas indústrias farmacêutica e de alimentos. Estudos recentes mostraram que suas proteínas apresentam potencial de atuação em rotas biológicas de fenômenos anticarcinogênicos, antimicrobianos e antivirais; ademais, ajudam na recuperação corporal após exercícios físicos intensos e no ganho de massa muscular

(LAGRANGE et al., 2015; PELEGRINE E CARRASQUEIRA, 2008). O soro pode ser utilizado também para a fabricação de um tipo de queijo criado a partir da coagulação ácida de suas proteínas, a ricota. Esse tipo de queijo é obtido pelo reaquecimento do soro após a adição de agentes acidificantes e a recuperação de seus sólidos. A ricota é muito comum na região do Mar Mediterrâneo e no norte da Europa, pode ser feita a partir de qualquer tipo de soro doce (bovino, caprino, etc.) e possui uma grande variedade de aplicações (CAMERINI et al, 2016).

O crescimento do mercado de derivados do soro de leite nos últimos anos se deve, principalmente, ao aumento da demanda de produtos para a nutrição esportiva e ao aumento na produção de fórmulas infantis, que contém concentrados proteicos de soro e lactose em sua composição, respectivamente. A empresa neozelandesa Synlait, por exemplo, reportou um aumento de aproximadamente 225 % em seu lucro líquido comparando o ano entre o final de julho de 2015 e o final de julho de 2016. Segundo a empresa, este crescimento deve-se ao aumento de produção de fórmulas infantis em quatro vezes, aproximadamente (MilkPoint, 2016). Segundo a USDEC, os EUA exportaram uma quantidade recorde de concentrado proteico de soro de leite (WPC) em 2016. O aumento foi de aproximadamente 52 % quando comparado a junho de 2015. O maior volume de vendas foi para a China e demais países do leste asiático (USDEC, 2016).

Tendo em vista que a produção de alimentos deve crescer cerca de 70 % nas próximas décadas para suprir a demanda de proteínas gerada pelo crescimento populacional e o crescimento do mercado de derivados do soro de leite nos últimos anos, é interessante desenvolver novos métodos de processamento de soro e isolamento de seus componentes, buscando atender à demanda do mercado e fornecer produtos de melhor qualidade (LAGRANGE et al. 2015).

O objetivo deste trabalho é apresentar uma compilação bibliográfica de tópicos relacionados ao processamento de soro de leite, tais como definição, métodos de obtenção, aplicações, produtos derivados, dados de mercado, dentre outros aspectos relacionados a essa matéria-prima.

2 Definição e métodos de obtenção

Soro de leite é comumente definido como o coproduto líquido originado da produção de queijos e caseína (De WIT, 2001; ONWULATA E HUTH, 2008). Porém, esta definição pode ser estendida para um conceito mais amplo que contemple seus diversos métodos de obtenção, desta forma, o soro de leite seria o coproduto líquido resultante da extração de caseína do leite. O soro representa cerca de 80 a 90% do volume total de leite e possui coloração amarelo-esverdeada devido à presença de riboflavina (vitamina B-12) em sua composição. Nele estão contidos nutrientes como proteínas, lactose e sais minerais, principalmente (ALVES, et. al., 2014; De WIT, 2001; MAGANHA, 2016).

Pode ser obtido industrialmente ou em laboratório por meio de três maneiras distintas, cada uma delas gera um soro de leite com composição e características físico-químicas próprias (SGARBIERI, 2004):

a) Coagulação enzimática – A coagulação enzimática do leite é feita pela renina e geralmente é utilizada para a produção de queijos do tipo Minas ou Cheddar, por exemplo. Este método gera o soro de leite doce, que possui pH acima de 4,6, concentração de cálcio entre 0,4 e 0,6 g/L e concentração de lactose de 46 a 52 g/L (ONWULATA E HUTH, 2008).

b) Coagulação ácida – A precipitação ácida ocorre pela adição de agentes acidulantes ao leite, levando à precipitação das caseínas em seu ponto isoelétrico (pI). Este método é geralmente utilizado para a produção de queijos do tipo cottage ou ricota e gera o soro de leite ácido, que possui pH inferior a 4,6, concentração de cálcio entre 1,2 e 1,6 g/L e concentração de lactose variando entre 44 a 46 g/L (ONWULATA E HUTH, 2008; SGARBIERI, 2004).

c) Separação física das micelas de caseína – A obtenção de soro a partir deste método é feita por microfiltração e resulta em duas frações, o concentrado e o permeado. O concentrado contém as micelas de caseína enquanto o permeado é composto pelas proteínas globulares do soro (SGARBIERI, 2004).

A Figura 5.1 ilustra a obtenção dos soros de leite ácido e doce a partir do leite cru através de processos descritos por BORGES et al. (2001) e GANNOUN et al. (2008). Em ambos os casos as etapas de pasteurização e resfriamento são comuns antes da coagulação das caseínas.

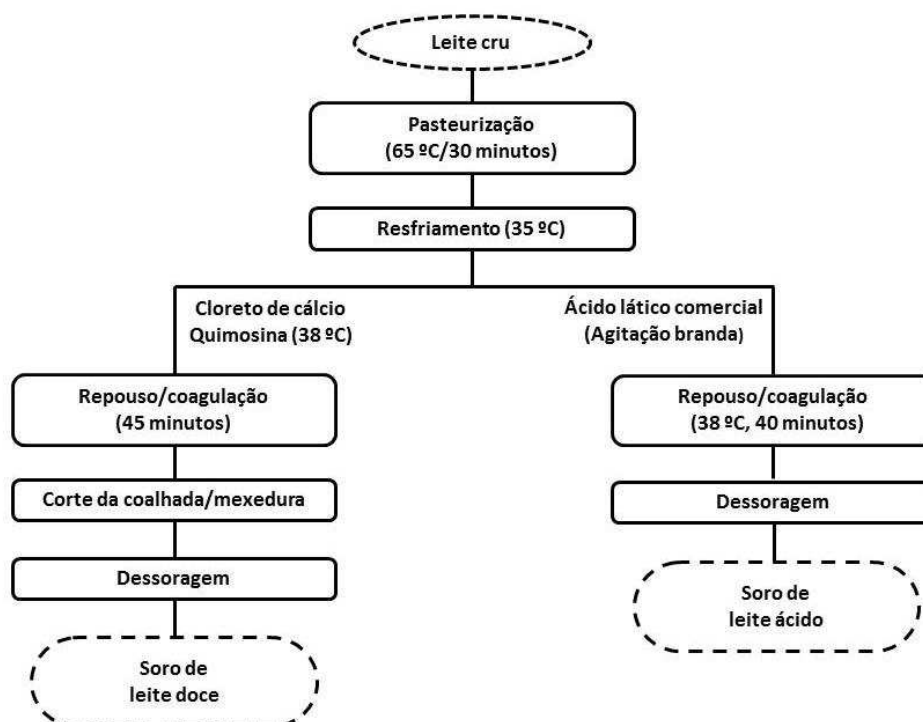


Figura 5.1 - Obtenção dos soros de leite doce e ácido.

O soro de leite ácido também pode ser obtido a partir da acidificação do soro doce para a fabricação de ricota. Este processo também foi descrito por Gannoun et al. (2008) e está ilustrado na figura 5.2. A fabricação deste tipo de queijo por este método inclui a adição de uma porção de leite pasteurizado ao soro de leite doce, assim como a adição de ácido acético.

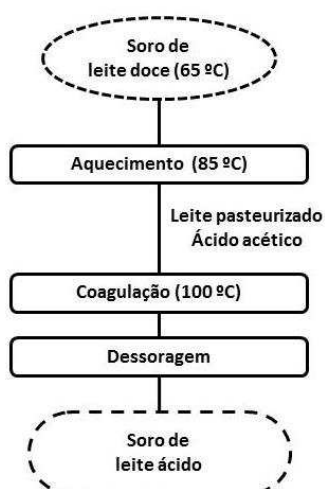


Figura 5.2 - Obtenção de soro de leite ácido a partir de soro doce pela fabricação de queijo ricota. Fonte: Gannoun et al., 2008.

3 Composição

O soro contém aproximadamente 50% dos sólidos totais presentes no leite. Dentre estes sólidos a lactose representa a maior fração, seguida das proteínas, teor de cinzas, gorduras e caseína, assim como ilustrado na Figura 3 (CARVALHO, 2010). Sua composição pode variar conforme a influência de diversos fatores, como o tipo de soro produzido (ácido ou doce), o tipo de leite (bovino, caprino, etc.), a alimentação do animal, bem como seu estágio de lactação, o tipo de processo utilizado para a fabricação do queijo e a época do ano na qual o leite foi retirado (PESCUMA, VALDEZ e MOZZI, 2015).

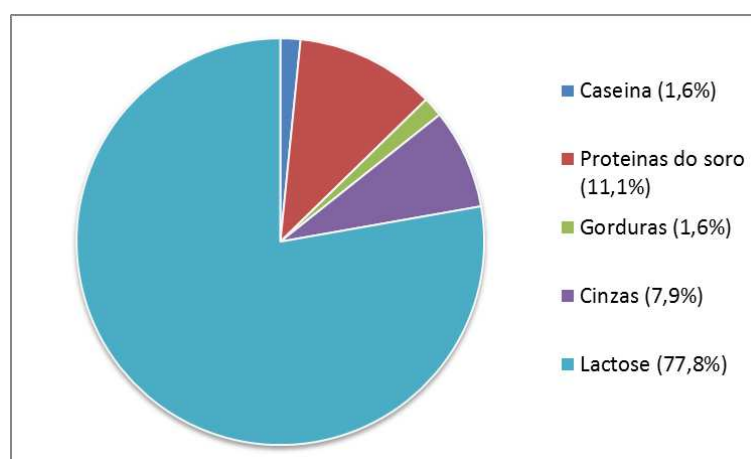


Figura 5.3 - Composição aproximada do soro de leite em porcentagem mássica. Fonte: Carvalho, 2010.

A Tabela 5.1, adaptada de Onwulata e Huth, 2008, mostra a diferença de composição entre os soros de leite ácido e doce. Na tabela é possível perceber que o soro de leite doce apresenta maior teor de lactose e menor concentração de cálcio, fosfato e lactato quando comparado ao soro ácido.

Tabela 5.1 - Comparação entre as composições típicas dos soros de queijo ácido e doce. Fonte: Adaptado de Onwulata e Huth, 2008.

Componentes	Soro doce (g/L)	Soro ácido (g/L)
Lactose	46-52	44-46
Proteínas	6-10	6-8
Cálcio	0,4-0,6	1,2-1,6
Fosfato	1-3	2-4,5
Lactato	2	6,4
Cloreto	1,1	1,1

Dentre as proteínas do soro de leite, as mais abundantes são a α -lactalbumina (α -La), a β -lactoglobulina (β -Lg), a albumina de soro bovino (BSA) e as imunoglobulinas. O glicomacropeptídeo (GMP) é um peptídeo de cadeia longa e está presente apenas em soro de leite doce. Em menores frações podem ser encontradas também a lactoferrina (LF), a lactoperoxidase, fatores de crescimento, entre outros (CARVALHO, 2010; ONWULATA E HUTH, 2008). A tabela 5.2 apresenta as proteínas do soro de leite doce, sua concentração aproximada, seu ponto isoelétrico e sua massa molecular.

Tabela 5.2 - Proteínas de soro de leite doce.

Proteína	Conteúdo (%)	Concentração (g/L)	Ponto isoelétrico	Massa Molecular (kDa)
β -Lactoglobulina (β -Lg)	48-58	2,0-4,0	5,4	18
α -Lactalbumina (α -La)	13-19	0,6-11,7	4,4	14
Glicomacropeptídeo (GMP)	12-20	1,2-1,5	<3,8	8,6
Albumina de soro bovino (BSA)	6	0,1-0,4	5,1	66
Imunoglobulinas (Igs)	8-12	0,6-1,0	5-8	150
Lactoferrina (LF)	2	0,02-0,4	7,9	77
Lactoperoxidase	0,5	0,02	9,6	78

Fonte: Adaptado Fidelis, 2011; Onwulata e Huth, 2008.

4 Produtos obtidos a partir do soro de leite

Devido ao desenvolvimento industrial, o soro de leite pode ser aproveitado para a obtenção de diversos produtos, como o concentrado proteico de soro de leite (WPC) que contém um teor de proteínas em torno de 34 % a 85 %. Este produto contém traços de lactose, gordura e minerais. Com o aumento do teor proteico, a porcentagem de lactose na proteína concentrada do soro do leite decresce. Este produto é obtido através da microfiltração e da ultrafiltração do soro (KOTOUPAS, RIGAS e CHALARIS, 2007). Encontra-se também o isolado proteico do soro do leite (WPI) que é menos comum do que a WPC, contém pelo menos 90% de proteína em uma base de peso seco e pouco, ou nada, de lactose ou gordura (HARPER, 2000). Geralmente para se obter este produto são utilizados tratamentos de membrana, como a nanofiltração e a osmose reversa (REKTOR e VATAI, 2004).

A proteína hidrolisada de soro pode ser obtida a partir do aquecimento do WPI com um ácido ou através do tratamento desta com enzimas proteolíticas, a fim de se obter aminoácidos e peptídeos biologicamente ativos (HARPER, 2000). Do soro também pode se extrair a lactose, que é muito utilizada na composição de fórmulas infantis (KOTOUPAS, RIGAS e CHALARIS 2007). O Quadro 5.1 apresenta os diversos produtos derivados do soro de leite como soro de leite desmineralizado, soro em pó, proteínas como a α -lactalbumina, a β -lactoglobulina entre outros e as técnicas aplicadas para sua obtenção. Além destes produtos podem ser obtidos hidrogênio, álcool, ácido láctico, dentre outros, a partir da fermentação da lactose presente no soro (GUIMARÃES, TEIXEIRA e DOMINGUES, 2010; SISO, 1996; ROGOSA, BROWNE e WHITTIER, 1947).

Quadro 5.1 - Produtos obtidos a partir do soro de leite e processos envolvidos na sua obtenção

Produto	Métodos aplicado na sua obtenção	Referência
WPC	Precipitação com sais, precipitação térmica, liofilização microfiltração e ultrafiltração.	KOTOUPAS, RIGAS e CHALARIS, 2007; JAYAPRAKASHA e YOON, 2005; KELLY, 2003; BARBA, BEOLCHINI e VEGLIO 1998.
WPI	Microfiltração, cromatografia de troca iônica, diafiltração, nanofiltração e osmose reversa.	REKTOR e VATAI, 2004; NIELSEN, OLANDER E LIHME, 2002; MORR, 1989.
Proteína hidrolisada de soro	Hidrólise ácida ou tratamento com enzimas proteolíticas.	JAYAPRAKASHA e YOON, 2005; HARPER, 2000; BRAMUD, AIMAR E DAUFIN, 1997.

Continua...

Continuação...

Soro de leite em pó	Evaporação, cristalização e secagem ou secagem por atomização.	PERRONE, 2012, MARQUES et al., 2011.
Soro de leite desmineralizado	Cromatografia de troca iônica e eletrodialise.	La FUENTE, 2002; BRANDÃO, 1994.
Lactose	Ultrafiltração, Coagulação (separação das proteínas), evaporação, cristalização e secagem dos cristais.	CALVO 1995; BRANDÃO, 1994.
Hidrogênio	Fermentação anaeróbia.	AZBAR e DOKGOZ, 2010; DAVILA-VAZQUEZ et al., 2009; VENETSANEAS et al., 2009.
Ácido láctico	Ultrafiltração e fermentação láctica.	PESCUMA, VALDEZ e MOZZI, 2015; PLESSAS et al., 2008; ROUKAS e KOTZEKIDOU, 1991.
Etanol	Ultrafiltração e fermentação alcoólica.	SANSONETTI et al., 2009; KARGI e OZMIHCI, 2006; ZAFAR e OWAIS, 2006.
Sais minerais	Ultrafiltração, diafiltração, cromatografia de troca iônica e eletrodialise.	PAGNO et al., 2009; La FUENTE, 2002.
Glico-macropéptídeos	Ultrafiltração, cromatografia de troca iônica, complexação.	AYERS et al., 2006; LI e MINE 2002; KAWASAKI et al. 1993.
Imunoglobulinas	Aquecimento, acidificação, centrifugação, adsorção.	PESELA et al. 2006; BRAMAUD, AIMAR e DAUFIN et al., 1997.
Lactoferrina	Cromatografia por afinidade em metal quelatado, cromatografia de troca iônica, cromatografia em leito fixo.	JUNGBAUER e HAHNA, 2008; NOPPE et al. 2006; HAHN et al., 2002.
α -lactalbumina	Adição de sais, ultrafiltração, eletrodialise, eletroforese, cromatografia de troca iônica, extração líquido-líquido.	POULIN, AMIOT e BAZINET, 2006; BUTYLINA, LUQUE e NYSTROM, 2006; ETZEL, 2004; DARLING e BUTCHER, 1976; POLIS, SHMUKLER e CUSTER, 1950.
β -lactoglobulina	Adição de sais, ultrafiltração, eletrodialise, eletroforese, cromatografia de troca iônica, sistemas aquosos bifásicos, hidrólise peptídica, complexação.	CASAL et al., 2006; POULIN, AMIOT e BAZINET, 2006; BUTYLINA, LUQUE e NYSTROM, 2006; ETZEL, 2004; KONRAD, LIESKE e FABER, 2000; DARLING e BUTCHER, 1976; POLIS, SHMUKLER e CUSTER, 1950.
BSA	Sistemas aquosos bifásicos, coacervação,	PEI, et al. 2009; MEDEIROS et al. 2011.
Lactoperoxidase	Cromatografia de troca iônica, eletroforese, sistemas aquosos bifásicos.	HOLÁ, ZBORIL E MEDRIK, 2015; NANDINI e RATOGI, 2010.

O Quadro 5.2 lista algumas propriedades técnico-funcionais dos produtos obtidos a partir do soro de leite.

Quadro 5.2 - Propriedades tecno-funcionais dos produtos obtidos a partir do soro de leite. Fonte: Adaptado de USDEC (2014).

Propriedade tecno-funcional	Setor alimentar	Percentual de proteína	Aplicações
Viscosidade	Sobremesas	35	Chocolates, Marshmallow, Nougat, Barras de cereais, Glacê
Solubilidade, estabilidade Coloidal	Bebidas	35	Bebidas fortificadas com proteínas, Bebidas isotônicas, Piña Colada, Bebidas gaseificadas, Chás gaseificados, Bebidas para crianças, Sucos, Iogurtes, bebidas substituintes de refeições
Emulsificação	Sopas, alimentos infantis	85	Sopas com baixo teor ou zero gordura, Molhos para saladas, Queijos fundidos
Formação de espuma	Confeitaria	35	Glacê, Creme de leite UHT, Chantilly, Chocolates aerados
Gelificação	Produtos lácteos	65	Iogurte, FrozenYogurt, Sorvete.
Elasticidade	Panificação	65	Brownie, Bolo, Cookies, Pães, Muffins, Massa para pizza, Biscoitos, Waffles
Absorção de água e gordura	Produtos de carne	85	Salsicha, Bife de hambúrguer, Presunto, Nuggets e embutidos

Atualmente existem no mundo diversas patentes registradas para a obtenção de derivados do soro de leite, que abarcam diferentes tipos de processos e técnicas aplicados a este coproduto. O Quadro 5.3 apresenta um resumo dos métodos patenteados que envolvem o soro de leite e/ou seus derivados desde o ano 2006 até 2016.

5 Mercado de soro de leite e derivados

Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) a população mundial deve crescer mais que 33 % até 2050. Segundo esta previsão, a produção de alimentos deve crescer cerca de 70 % para que a nutrição adequada de toda a população seja suprida (LAGRANGE, WHITSETT e BURRIS, 2015). O setor de processamento de

Quadro 5.3- Resumo de patentes utilizando soro de leite e/ou algum dos seus componentes no período 2006-2016.

Substrato	Processos aplicados	Objetivo	Área de aplicação	Referência
Proteínas do soro (WPI ou WPC)	Hidrólise enzimática, Acetilação, Homogeneização de alta pressão.	Obtenção de uma película revestida de proteínas de soro de leite	Embalagem de alimentos, Indústria farmacêutica e cosmética	SCHIMID et al. 2013
β -lactoglobulina e WPI	Agitação magnética, aquecimento em banho-maria, microscopia eletrônica de transmissão.	Método para a obtenção de nanopartículas de proteínas do soro de leite	Emulsificantes, espumas, agentes de textura em alimentos	BOVETTO et al., 2006
Proteínas do soro desmineralizadas	Aquecimento em banho-maria, secagem em "spray-dryer"	Método para a obtenção de micelas de proteínas do soro de leite	Alimentação, Indústria cosmética e farmacêutica	BOVETTO et al., 2013
WPC	Homogeneização, emulsificação, fusão	Processo para a obtenção de queijo processado utilizando uma relação 50:50 de caseína e proteínas do soro	Indústria de queijos	LAYE et al., 2013
WPC	Evaporação, homogeneização	Desenvolvimento de um método para obter micropartículas de WPC	Indústria de alimentos	KRUESEMANN e NORDANGER, 2014
Soro em pó, WPI, WPC, α -lactalbumina	Hidrólise enzimática.	Método para a obtenção de proteína hidrolisada de soro de leite	Indústria farmacêutica, alimentar, animal, suplementos nutricionais	HENLE, DEUSSEN e MARTIN, 2014
Soro de leite	Floculação, centrifugação, ultrafiltração, deionização, liofilização	Desenvolvimento de um método para a obtenção de proteínas de soro em pó	Indústria de alimentos	AJÍ, 2014

Continua...

Continua...

WPI	Aquecimento a 85 °C	Técnica para a obtenção WPI modificado com propriedades espumantes	Indústria de alimentos	BAKER et al. 2002
Proteínas de soro e caseína em solução	Aquecimento a 85 °C, acidificação	Método para a produção de WPC ideal utilizado em produtos lácteos	Industria de laticínios	OLLIKAINEN et. al, 2016
Soro de leite	Adsorção	Separação de lactoferrina e lactoperoxidase do soro	Industria cosmética e farmacêutica	HOLÁ, ZBORIL e MEDRIK, 2015
Soro de leite	Hidrólise enzimática	Método para a obtenção de soro de leite enriquecido com α -lactalbumina	Industria de alimentos	LI e MERRILL, 2014

carne e o setor de leite e derivados são os maiores produtores industriais de alimentos no mundo, portanto espera-se que estes setores cresçam ainda mais durante este período. O processamento lácteo gera uma quantidade significativa de resíduo líquido, uma vez que aproximadamente 85% do volume total de leite utilizado para a fabricação de queijos é transformada em soro (JUODEIKIENE et al., 2016; PANESAR et al., 2007). Em 2012 a produção mundial de soro de leite foi estimada em 40,7 megatoneladas por ano (GANNOUN et al., 2008), e espera-se que este número cresça devido ao aumento do processamento de leite, ampliando também a oferta de soro no mercado mundial.

Ingredientes obtidos a partir do soro, como a lactose e o WPC são utilizados na composição de fórmulas infantis, suplementos nutricionais e bebidas para desempenho esportivo. O crescimento do mercado de fórmulas infantis, especialmente na China e demais países do leste asiático, fez com que o comércio de derivados do soro de leite crescesse expressivamente nos últimos dez anos. Segundo o Atlas de Comércio Global (Global Trade Atlas), em 2013 as exportações de subprodutos de soro foram estimadas em 1,5 milhão de toneladas, sendo os Estados Unidos, a União Europeia e a Bielorrússia os maiores exportadores, enquanto os países que mais importaram foram a China, a Indonésia e a Malásia (LAGRANGE, WHITSETT e BURRIS, 2015).

A exportação de WPC pelos Estados Unidos cresceu cerca de 52% entre 2015 e 2016. Este aumento deve-se, principalmente, às vendas recorde para a China e para o sudeste asiático de 14.751 e 4.346 toneladas, respectivamente. A Figura 5.4 apresenta a variação do volume de exportação de produtos derivados do soro no ano entre junho de 2015 e junho de 2016. A Nova Zelândia apresentou um crescimento de 166% neste setor, entretanto, seu volume de exportação ainda é pequeno quando comparado ao da União Europeia ou dos EUA, por exemplo, como pode ser visto na Figura 5.5 (USDEC, 2016).

No Brasil, a produção de soro de leite pode ser estimada a partir da produção de queijos, uma vez que aquele é um subproduto deste. Dados da Associação Brasileira das Indústrias de Queijo (ABIQ) mostram que a produção de queijos no Brasil aumentou nos últimos anos, atingindo o valor de 1105 milhares de toneladas em 2015 (Figura 5.6).

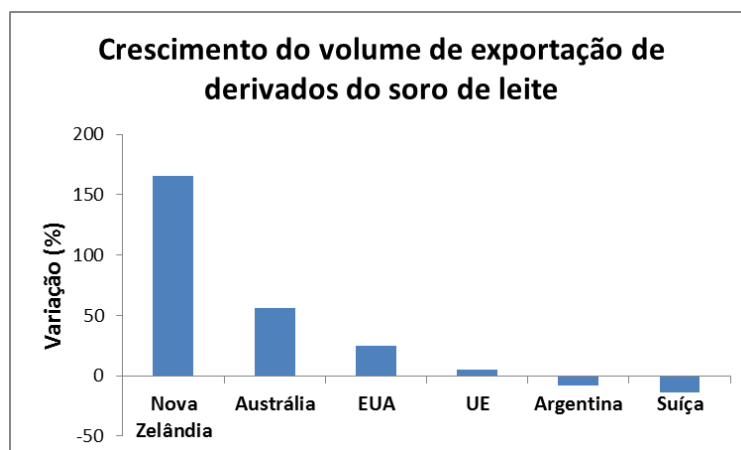


Figura 5.4 - Crescimento do volume de exportação de derivados do soro de leite no ano entre junho de 2015 e junho de 2016. Fonte: USDEC, 2016.

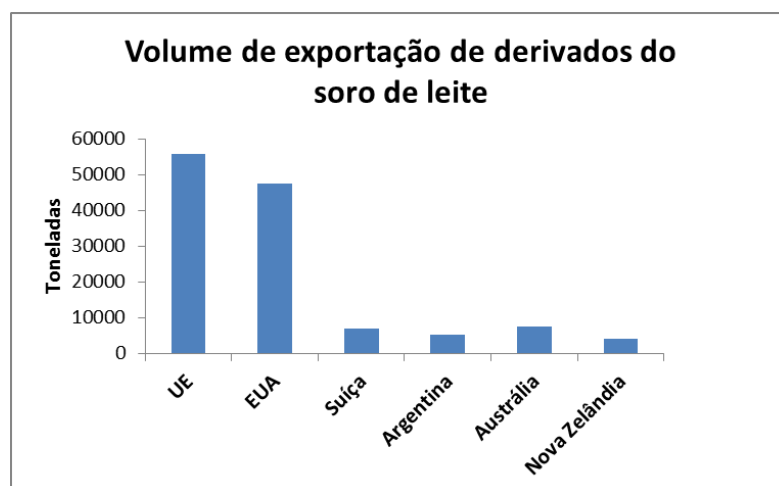


Figura 5.5 - Volume de exportação de derivados do soro de leite em junho de 2016. Fonte: USDEC, 2016.

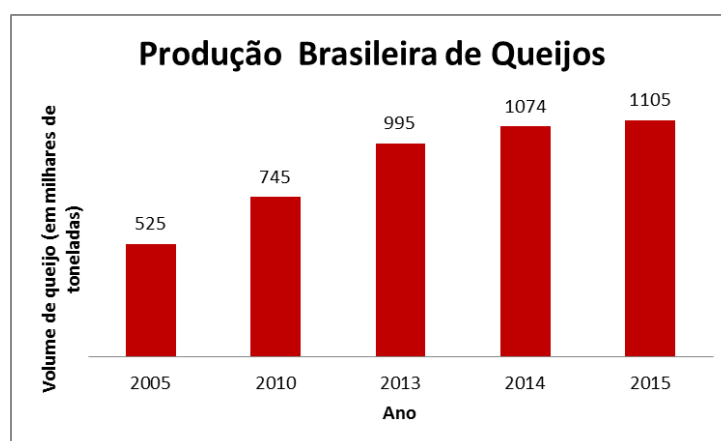


Figura 5.6 - Volume de produção de queijos no Brasil de 2005 a 2015. Fonte: Milkpoint.

A cadeia produtiva do leite é considerada uma das mais complexas cadeias do agronegócio brasileiro, pois envolve diversos agentes em variados níveis, seja na produção, distribuição ou comercialização. Em um dos extremos da cadeia reúnem-se vários componentes para fomentar a produção do leite, envolvendo grãos e pastagens, medicamentos e genética dos animais, máquinas e equipamentos para ordenha e conservação do produto, entre outros, incluindo também, os serviços e suporte técnicos necessários (Bieger e Lima, 2008). O Quadro 5.4 mostra as maiores indústrias de laticínios no Brasil entre os anos de 2014 e 2015, na qual pode se observar que em 2015 houve um aumento de 1,2% da produção de leite quando comparado com 2014, o que indica que a produção de leite está crescendo. Também percebe-se, na mesma tabela, que algumas empresas processaram uma quantidade menor de leite em 2015 comparado com 2014 enquanto outras empresas apresentaram um comportamento contrário, característico da versatilidade do mercado do leite.

6 Considerações finais

O soro de leite é um coproduto das indústrias lácteas com composição variada, rico em lactose, proteínas e sais minerais. Esses componentes podem ser reaproveitados para a obtenção de produtos com alto valor agregado empregando técnicas como a cristalização, secagem, filtração com membranas, cromatografia e fermentação, porém, em 50% dos casos acabam sendo descartados como efluentes. Tendo em vista o crescimento do mercado de derivados do soro nos últimos anos e o valor biológico e técnico-funcional de seus componentes, é interessante desenvolver novos métodos para o melhor aproveitamento de seus nutrientes, buscando suprir a crescente demanda do mercado por esses produtos.

Quadro 5.4 - Maiores laticínios no Brasil. Fonte: Leite Brasil, 2016

Class.	Empresas maiores	Recepção leite (mil litros)			Número de produtores leite			Litros de leite por produtor/dia		
		2014	2015	Var. %	2014	2015	Var, %	2014	2015	Var. %
		Produtores Totais	Produtores Totais	2015/2014			2015/2014			2015/2014
1	NESTLÉ (3)	2.000.000	1.768.000	-11,6	5.100	5.050	-1,0	618	566	-8,4
2	LACTALIS DO BRASIL / ELEBAT	1.424.626	1.592.103	11,8	13.277	13.381	0,8	247	275	11,7
3	CCPR / ITAMBÉ	1.222.373	1.168.000	-4,4	6.614	5.716	-13,8	424	484	14,2
4	LATICÍNIOS BELA VISTA	1.032.098	1.057.957	2,5	5.589	6.619	18,4	309	308	-0,2
5	COOPs. FRÍSIA, CASTROLANDA E CAPAL (4)	765.938	870.833	13,7	1.819	1.988	9,3	931	861	-7,5
6	EMBARÉ	563.952	589.642	4,6	1.730	1.834	6,0	621	595	-4,2
7	AURORA	518.900	481.000	-7,3	8.240	6.604	-19,9	161	200	23,7
8	VIGOR	270.060	409.998	51,8	1.655	1.788	8,0	366	472	29
9	DANONE	457.690	401.599	-12,3	516	450	-12,8	1.564	1.611	3
10	JUSSARA	348.125	367.397	5,5	3.503	3.608	3,0	227	222	-2,2
11	CCGL	326.661	332.413	1,8	5.111	3.877	-24,1	175	235	34,2
12	CENTROLEITE	260.704	257.662	-1,2	3.702	3.893	5,2	193	181	6
13	DPA BRASIL	~	254.099	~	~	95	~	~	738	~
14	FRIMESA	259.204	237.991	-8,2	4.785	3.979	-16,8	139	159	14,5
15	CONFEPAR	418.975	212.624	-49,3	5.914	2.607	-55,9	164	203	23,3
RANKING TOTAL		9.737.455	9.857.409	1,2	67.555	61.489	-9,0	304	336	10,8
Estimativa da capacidade instalada de processamento de leite das empresas do ranking 2015 (mil litros/ano)								15.884.062		

Considerações finais

Obteve-se, neste trabalho, dados de massa específica, calor específico médio, difusividade térmica, condutividade térmica e tensão superficial para leite e soro de leite reconstituídos com diferentes concentrações de sólidos e em diferentes temperaturas. Obteve-se, também, modelos matemáticos capazes de prever o valor destas propriedades termofísicas nas faixas de concentração e temperatura estudadas.

Para o leite reconstituído, a massa específica foi determinada em concentrações variando de 12 % a 45 % e temperaturas de 5 a 70 °C. Para o soro, a faixa de temperaturas estudadas foi a mesma, entretanto, a concentração de sólidos totais variou entre 7 % e 30 %. Para ambos os materiais o modelo polinomial ajustado apresentou coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,99 e baixo erro relativo. Os modelos empíricos ajustados mostraram-se tão bons quanto as equações de Choi de Okos (1985), disponíveis na literatura, para a previsão desta propriedade.

O calor específico médio do leite reconstituído foi determinado para concentrações entre 12 % e 45 % de sólidos, enquanto para o soro esses valores variaram entre 7 % e 45 %. O modelo empírico ajustado para os dados do soro apresentou bom coeficiente de determinação (0,989) e apresentou melhor poder de predição que os modelos disponíveis na literatura para o cálculo desta propriedade. O mesmo foi observado para o modelo ajustado aos dados do soro reconstituído, apesar de o coeficiente de determinação ter sido menor (0,855) que o modelo para o leite.

A difusividade térmica do leite reconstituído foi determinada em temperaturas entre cerca de 20 °C até 70 °C, aproximadamente, para concentrações de sólidos variando entre 12 % e 40 %. O modelo polinomial ajustado apresentou coeficiente de determinação maior que 0,900 e foi capaz de realizar estimativas desta propriedade com menos erros que os modelos encontrados na literatura. Para o soro reconstituído, a faixa de temperaturas foi semelhante à do leite, entretanto, o teor de sólidos variou de 7 % a 45 %. O valor de R^2 para o modelo ajustado aos dados experimentais foi próximo a 0,700, entretanto, os valores por ele estimados foram mais próximos aos dados experimentais que aqueles estimados por modelos disponíveis na literatura.

Comportamento semelhante foi observado para a condutividade térmica dos materiais estudados. Para o leite reconstituído a condutividade térmica foi estimada para temperaturas entre 20 e 70 °C e concentrações de sólidos entre 12 % e 40 %. O modelo ajustado apresentou coeficiente de determinação próximo a unidade (0,998) e sua capacidade de predição foi melhor que a dos modelos disponíveis na literatura. Para o soro, a condutividade foi estimada para temperaturas entre 20 e 70 °C e concentrações de sólidos de 7 % a 30 %. O modelo empírico apresentou coeficiente de determinação próximo a 0,700 e, ainda assim, foi capaz de estimar os dados experimentais com menos erros que os modelos disponíveis na literatura.

O modelo polinomial proposto não se ajustou para os dados de tensão superficial do leite reconstituído com a significância adotada para as demais propriedades, desta forma, o resultado foi expresso como uma média das observações. Para o soro de leite o comportamento foi diferente. O modelo ajustou-se aos dados e apresentou bom coeficiente de determinação.

A obtenção dos dados e modelos das propriedades termofísicas estudadas para o leite e para o soro reconstituídos contribuem para um melhor conhecimento a seu respeito, uma vez que este tipo de informação é restrita a bancos de dados e, quando disponível na literatura, é esparsa incompleta em relação à sua composição e processamento da matéria-prima. Para o soro de leite, os dados de propriedades termofísicas são pouco estudados e difíceis de se encontrar.

Os limites dos dados obtidos neste trabalho são referentes às temperaturas e às concentrações de sólidos estudadas. Sugere-se, para trabalhos futuros, que outros dados a respeito de leite e soro sejam determinados, em faixas de temperaturas e concentrações de sólidos diferentes. Como exemplo, é possível citar a obtenção de diagramas de Duhring e a obtenção de diagramas entalpia-concentração, necessários para o projeto de evaporadores. Sugere-se também a determinação de propriedades como a condutividade elétrica dos concentrados e a determinação direta de sua condutividade térmica. O conhecimento de tais propriedades contribuirá para uma melhor eficiência de processos que envolvam estes materiais.

Referências Bibliográficas

AJI, B. **Method for separating and preparing whey protein powder from whey**. Np. CN 104186916 A, 2014.

ALCÂNTARA, L. A. P.; FONTAN, R. C. I.; BONOMO, R. C. F.; SOUZA JUNIOR, E. C.; SAMPAIO, V. S.; PEREIRA, R. G. Density and dynamics viscosity of bovine milk affect by temperature and composition. **International Journal of Food Engineering**, 8 (1), Article 11, 2012.

ALVES, M. P.; MOREIRA, R. O.; JÚNIOR, P. H. R.; MARTINS, M. C. F.; PERRONE, I. T.; CARVALHO, A. F. **Soro de leite: Tecnologias para o processamento de coprodutos**. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Torres, v.69, n.3, p212-226, 2014.

AMERICAN Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE), Inc. 2010 ASHRAE Handbook – Refrigeration, SI ed., Atlanta, 2010.

ARAÚJO, J.L.; QUEIROZ, A.J.M; FIGUEIRÊDO, R.M.F. Propriedades Termofísicas da polpa do cupuaçu com diferentes teores de sólidos. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 1, p. 126-134, Lavras, 2004.

AYERS, J., ELGAR, D., PALMANO, K., PRITCHARD, M., BHASKAR, G. **Process for separation of whey proteins using a novel anion exchanger**. Np US7018665B2. 2006.

AZBAR, N., DOKGOZ, F. **The effect of dilution and L-malic acid addition on jbio-hydrogen production with Rhodopseudomonas palustris from effluent of an acidogenic anaerobic reactor**. Int. J. Hydrogen Energy v.35, n.10, p5028-5033, 2010.

BARBA, D., BEOLCHINI, F., VEGLIO, F. **Water saving in a two stage diafiltration for the production of whey protein concentrates**. Desalination, v.119, n.2, p187–188, 1998.

BARBOSA, V. C.; GARCIA-ROJAS, E. E.; COIMBRA, J. S. R.; CIPRIANO, P. A.; OLIVEIRA, E. B.; TELIS-ROMERO, J. Thermophysical and rheological properties of Dulce de leche with and without coconut flakes as a function of temperature. **Food Science and Technology**, Campinas, v.33, n.1, p.93-98, Jan.-Mar. 2013.

BIEGER, A.; LIMA, J. **Empresa e desenvolvimento sustentável: um estudo de caso da Sooro**. Revista FAE, v.11, n. 3, p59-67, 2008.

BOLDRINI, A., BOSSO, A. TURINI, M. **Extração de Proteínas do Soro de Leite por Coacervação com Polissacarídeo e Sua Utilização em Formulação Cosmética**. Cient. Exatas Tecnol. v.10, n. 1, p43-48, 2011.

BORGES, P. F. Z.; SGARBIERI, V. C.; DIAS, N. F. G. P.; JACOBUECCI, H. B.; PACHECO, M. T. B.; BALDINI, V. L. S. **Produção Piloto de Concentrados de Proteínas de Leite bovino: Composição e Valor Nutritivo**. Brazilian Journal of Food Technology, v.4, p. 1-8, 2001.

BOUNOS, G., GOLD, P. **Biologically active whey protein composition, a method for producing it and use of the composition**, Banco de patentes do google. Np EP 0375852 B1. 1995.

BOVETTO, L., SCHMITT, C., BEAULIEU, M., CARLIER, N., UNTERHASLBERGER, G. **Nanoparticulated whey proteins**. Np. WO2006034857A2. 2006.

BOVETTO, L., SCHMITT, C., ROBIN, F., POUZOT, M. **Whey protein micelles**. Np US 8399043 B2, 2013.

BRAMAUD C, AIMAR P, DAUFIN G. **Whey protein fractionation: isoelectric precipitation of alpha-lactalbumin under gentle heat treatment**. Biotechnol Bioeng., v.56, n.4, p391-397. 1997.

BRANDÃO, S. C.C. **Soro: um desafio para as fábricas**. Leite e Derivados, v.15, p.13-19, 1994.

BRASIL, 2011. **Embrapa Gado de Leite (CNPGL/EMBRAPA)**. Disponível em: <<http://www.cnppl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/producao>>. Acesso em: 06 set. 2016.

BRASIL. Instrução normativa n. 51, de 18 de setembro de 2002. Anexo IV - Regulamento Técnico de Produção, Identidade e Qualidade de Leite Cru Resfriado. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília – DF, 18 de setembro de 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 30, de 26 de junho de 2001. Aprova os regulamentos técnicos de identidade e qualidade de manteiga da terra ou manteiga de garrafa; queijo de coalho e queijo de manteiga**

Disponível em: <<http://oc4j.agricultura.gov.br/agrolegis/do/consultaLei?op=viewTextual&codigo=2194>>. Acesso em: 23 ago. 2016.

BUTYLINA, S., LUQUE, S., NYSTROM, M. **Fractionation of whey-derived peptides using a combination of ultrafiltration and nanofiltration.** J. Membr. Sci., v.280, n.2, 418-426, 2006.

CALVO, R. **Obtenção de lactose a partir de permeado de soro de queijo e permeado de leite.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, UNICAPM, Campinas, SP, 1995.

CAMERINI, S.; MONTEPELOSO E.; CASELLA, M.; CRESCENZI, M.; MARIANELLA, R.; FUSELLI, F. **Mass spectrometry detection of fraudulent use of cow whey in water buffalo, sheep, or goat Italian ricota cheese.** Food Chemistry, v. 197, p1240-1248, 2016.

CARVALHO, B M. A. **Adsorção de lactoferrina em coluna supermacroporosa de criogel de poliacrilamida ativada com íons de cobre.** 2010. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

CASAL, E., MONTILLA, A., MORENO, F., OLANO, A., CORZO, N. **Use of chitosan for selective removal of beta-lactoglobulin from whey.** J. Dairy. Sci., v.89, n.5, p1384-1389. 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2011.

DARLING, D., BUTCHER, D. **Quantification of polyacrylamide gel electrophoresis for analysis of whey proteins.** J. Dairy. Sci., v.59, n.5, p836-867, 1976.

DAVILA-VAZQUEZ, G., COTA-NAVARRO, C.B., ROSALES-COLUNGA, L.M., LEÓN-RODRÍGUEZ, A., RAZO-FLORES, E. **Continuous biohydrogen production using cheese whey: improving the hydrogen production rate.** Int. J. Hydrogen Energy n.34, v.10, p4296-4304, 2009.

DE WIT, J.N. **Lecturer's Handbook on Whey and Whey Products**, 1 ed. Belgium: European Whey Products Association, 2001.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica.** Material de Apoio, Curso Teórico Prático. Universidade de São Paulo, 2012.

DICKERSON, R W. Jr. Na apparatus for the measurement of termal diffusivity of foods. **Food Technology**, v. 19, n. 5, p. 198-204, 1965.

ETZEL, M. **Manofacture and use of dairy protein fractions**. J. Nutr., v.134, n.4, p966-1002, 2004.

FAGNANI, R. **Da ultrafiltração à osmose reversa**. Disponível em <<https://www.milkpoint.com.br/colunas/rafael-fagnani/da-ultrafiltracao-a-osmose-reversa-99854n.aspx>>. Acesso em 10 de março de 2018.

FAGNANI, R. **Novas alternativas para o soro de leite**. Disponível em <<http://www.milkpoint.com.br/industria/radar-tecnico/leite-fluido/novas-alternativas-para-o-soro-de-leite-97611n.aspx>>. Acesso em 26 de setembro de 2016.

FIDELIS, P. C. **Desenvolvimento de um adsorvente contínuo supermacroporoso de troca catiônica para recuperação de lactoferrina de soro de leite**. 2011. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Milk and Milk Products. Food Outlook, junho de 2013.

FOX, R. W.; PRITCHARD, P. J.; McDONALD, A. T. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**, 7. ed., LTC, Rio de Janeiro, 710 p., 2010.

FRICKE, B.A.; BECKER, B.R. Evaluation of Thermophysical Property Models for Foods. HVAC&R Research, v.8, n. 4, p. 311-330, 2001.

FURTADO, M. M.; LOURENÇO NETO, J. P. de M. **Tecnologia de queijos – manual técnico para a produção industrial de queijos**. 1. ed., São Paulo, Brasil: Dipemar, 1994.

GABAS, A. L.; CABRAL, R.A.F; OLIVEIRA, C.A.F.; TELIS-ROMERO, J. **Density and rheological parameters of goat milk**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 32 (2), p.381-385, Campinas, 2012.

GANNOUN, H.; KHELIFI, E.; BOUALLAGUI, H.. TOUHAMI, Y.; HAMDI, M. **Ecological clarification of cheese whey prior to anaerobic digestion in upflow anaerobic filter**. Bioresour. Technol, v. 99, n. 5, p6105-6111, 2008.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. Prentice-Hall International, Inc., Minesota, 2003.

GUIMARÃES, G. C.; COELHO JÚNIOR, M. C.; ROJAS E. E. G. Density and Kinematic Viscosity of Pectin Aqueous Solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 54, p.662-667, 2009.

GUIMARÃES, P.; TEIXEIRA, J.; DOMINGUES, L. **Research review paper: fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorization of cheese whey**. **Biotechnol. Adv.**, v. 28, n. 8, p375-384, 2010.

HAHN, R., PANZER, M., HANSEN, E., MOLLERUP, J., JUNGBAUER, A. **Mass transfer properties of monoliths**. *Separation Science and Technology*, v.37, n.7, p1545-1565. 2002.

HARPER, W. **Biological Properties of Whey Components. A Review**. Chicago, IL: The American Dairy Products Institute. 2000. Disponível em: <<http://www.vitamor.com/immunopro/2003%20%20%20BIOLOGICAL%20PROPERTIES%20OF%20WHEY%20COMPONENTS%20-Final.htm>>. Acesso em: 04 sep. 2016.

HENLE, T., DEUSSEN, A., MARTIN, M. **Whey protein hydrolysate containing tryptophan peptide consisting of alpha lactalbumin and the use thereof**. Np. US 20140179609 A1, 2014.

HOLÁ, K., ZBORIL, R., MEDRIK I. **Process of whey protein separation from milk medium and apparatus for its implementation**. Np. EP 2873329 A1, 2015.

INCROPERA, F. P.; DE WITT, D.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**, 6th. ed. LTC, USA, 643 p. 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. Brasília, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Estatística da Produção Pecuária – Setembro de 2017**. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couro-ovos_201702caderno.pdf> Acesso em 07 de fevereiro de 2018.

ITEN, M.; LIU, S.; ASHISH SHUKLA; SILVA, P. D. Investigating the impact of C_p -T values determined by DSC on the PCM-CFD model. **Applied Thermal Engineering**, v. 117, p.65-75, 2017.

JAYAPRAKASHA, H., YOON, Y. **Production of Functional Whey Protein Concentrate by Monitoring the Process of Ultrafiltration**. Asian-Aust. J. Anim. Sci. v.18, n.3, p433-438. 2005.

JUNGBAUER, A., HAHNA, R. **Polymethacrylate monoliths for preparative and industrial separation of biomolecular assemblies**. Journal of Chromatography A., v.1184, n.2, p62-79, 2008.

JUODEIKIENE, G.; ZADEIKE, D.; BARTKIENE, E.; KLUPSAITE, D. **Application of acid tolerant *Pediococcus* strains for increasing the sustainability of lactic acid production from cheese whey**. Food Science and Technology, v. 72, n. 3, p399-406, 2016.

KARGI, F., OZMIHCI, S. **Utilization of cheese whey powder (CWP) for ethanol fermentations: effects of operating parameters**. Enzyme Microb. Technol., v.38, n.5, 711-718, 2006.

KAWASAKI, Y., KAWAKANI, H., TANIMOTO, M., DOSAKO, S., TOMIZAWA, A., KOTAKA, M., NAKAJIMA, I. **pH-Dependent molecular weight changes of kappa-casein glycomacropeptide and its preparation by ultrafiltration**. Milchwissenschaft., v.48, n.1, p191-196, 1993.

KELLY, P. **Membrane separation**. In Encyclopedia of Dairy Science, edited by H. Ronginski, J.W Fuquay and P.F Fox, p1777-1786. New York: Academic Press, 2003.

KONRAD, G, LIESKE, B, FABER, W. **A large-scale isolation of native β -lactoglobulin: Characterization of physicochemical properties and comparison with other methods**. Int. Dairy., v.10, n.10, p713-721. 2000.

KOTOUPAS, A.; RIGAS, F.; CHALARIS, M. **Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater**. Desalination, v. 213, n. 7, p238-252, 2007.

KRUESEMANN, D., NORDANGER, J. **Method of treating a whey protein concentrate by microparticulation**. Np. US 8889209 B2, 2014.

LA FUENTE, M. **Process-induced changes in whey proteins during the manufacture of whey proteins concentrates.** Int. J Dairy, V.12, n.4, p.361-369, 2002.

LAGRANGE, V.; WHITSETT, D.; BURRIS, C. **Global market for dairy proteins.** Journal of Food Science, v.80, n.S1, p.16-22, 2015.

LAYE, I., LINDSTROM, T., LOWRY, L., MEI, F., ZWOLFER, M., DIAZ-CASTILLO, O., DOLANDE, J., HAVLIK, S., RUEDA, V. **Process cheese containing increased levels of whey protein.** Np. CA 2390823 C, 2013.

LEITE BRASIL. Associação Brasileira de produtores de leite. **Ranking Maiores laticínios no Brasil.** Disponível em: <<http://www.leitebrasil.org.br/maiores%20laticinios%202015%20final.pdf>>, acesso em: 02-out-2016.

LI, E., MINE, Y. **Technical Note: Comparison of Chromatographic Profile of Glycomacropeptide from Cheese Whey Isolated Using Different Methods.** Journal of Dairy Science., v.87, n.1, p174-177, 2002.

LI, J., MERRILL, R. **Alpha-lactalbumin enriched whey protein compositions and methods of making and using them.** Np. US 20140287095 A1, 2014.

MAGANHA, M. **Guia técnico ambiental da indústria de produtos lácteos.** São Paulo: CETESB, 2006. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>> Acesso em: 28 ago, 2016.

MARQUES, F., OLIVEIRA, J., DOS SANTOS, M., MARTINS, M., FURTADO, M. **Caracterização de leite em pó, soro de leite em pó e suas misturas por eletroforese em gel de poliacrilamida.** Ver Inst Adolfo Lutz, v.70, n.4, p473-479. 2011.

McGUIRE, J. Surface Properties of Unfrozen Foods. In; RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Eds.). **Engineering Properties of Foods**, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2005.

MENDES, P. N.; FURTADO, M. A. M.; PERRONE I. T. Osmose reversa na produção de leite condensado: uma possibilidade tecnológica. **Revista Instituto Laticínios Cândido Tostes**, v.67, n. 388, p.68-76, 2012.

MILKPOINT. **Neozelandeza Synlait registra triplicação dos lucros com formulas infantis.** Disponível em: <<http://www.milkpoint.com.br/industria/cadeia-do-leite/giro-de>>

noticias/neozelandesa-synlait-registra-triplicacao-dos-lucros-com-formulas-infantis-102224n.aspx>. Acesso em 26 de setembro de 2016.

MILKPOINT. **Produção de queijos no Brasil perde fôlego em 2015.** Disponível em: <<http://www.milkpoint.com.br/industria/cadeia-do-leite/giro-de-noticias/producao-de-queijos-no-brasil-perde-folego-em-2015-100443n.aspx>>. Acesso em 26 de setembro de 2016.

MINIM, L.A.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, V.P.R.; TELIS-ROMERO, J. Influence of Temperature and Water and Fat Contents on the Thermophysical Properties of Milk. **J. Chem. Eng. Data**, 47, p.1488-1491, 2002.

MORR, C. **Whey proteins: Manufacture.** In: **Developments in Dairy Chemistry**. Ed. 4, Fox PF, London, 1989.

MOURA, S. C. S. R.; FRANÇA, V. C. L.; LEAL, A. M. C. B. Propriedades Termofísicas de Soluções Modelo Similares a Sucos – Parte I. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 23 (1), p.62-68, 2003.

MOURA, S. C. S. R.; VITALI, A. A.; FRANÇA, V. C. L. Propriedades termofísicas de soluções similares a creme de leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 21 (2), p.209-215, 2001.

NESVADBA, P. Thermal Properties of Unfrozen Foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Eds.). **Engineering Properties of Foods**, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014.

NICODEMOS, R.M.; RODRIGUES, F.; ASSIS, A.J. Simulação da influência do equilíbrio de fases do ternário água-etanol-DEE no processo de produção do dietil éter por desidratação do etanol. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

NIELSEN W., OLANDER, M., LIHME, A. **Expanding the frontiers in separation Technology**, ed.2. Scandinavian Dairy Industry, 2002.

NIEUWENHUIJSE, J.A. Concentrated Dairy Products – Evaporated Milk. **Encyclopedia of Dairy Sciences**, 2^a ed., p.862-868, 2011.

NOPPE, W., PILEVA, F., GALAEV, I., VANHOORELBEKE, K., MATTIASSON, B., DECKMYN, H. **Immobilised peptides displaying phages as affinity ligands purification of lactoferrin from defatted milk.** **Journal of Chromatography A**, v.1101, n.2, p.79-85, 2006.

ONWULATA, C.; HUTH, J. **Whey Processing, Functionality and Health Benefits**. 1. Ed. EUA: Blackwell Publishing and the Institute of Food Technologists, 2008.

PANESAR, P.; KENNEDY, J.; GANDHI, D.; BUNKO K. **Bioutilisation of whey for lactic acid production**. *Food Chemistry*, v.105, n.3, p.1-14, 2007.

PEI, Y.; JIANJI, W.; WU, K.; XUAN, X.; LU, X. **Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins**. *Sep. Purif. Technol.* n.64, v.3, p288-295, 2009.

PELEGRINE, D. H. G.; CARRASQUEIRA, R. L. **Aproveitamento do soro do leite no enriquecimento nutricional de bebidas**. *Brazilian Journal of Food Technology*, VII BMCFB, dezembro de 2008.

PERRONE, I. **Crystallization in concentrated whey** In: *International Symposium On Spray Dried Products*, Saint Malo – França, p.41-42, 2012.

PESCUMA, M.; VALDEZ, G.; MOZZI, F. **Whey-derived valuable products obtained by microbial fermentation**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, n. 99, v. 4, p.6183-6196, 2015.

PESSELA, B., TORRES, R., BATALLA, P., GUIBAN. J. **Simple Purification of Immunoglobulins from Whey Proteins Concentrate**. *Biotechnology Progress*, v.22, n.2, p590-594, 2006.

PLESSAS, S., BOSNEA, L., PSARIANOS, C., KOUTINAS, A.A., MARCHANT, R., BANAT, I.M. **Short communication: lactic acid production by mixed cultures of *Kluyveromyces marxianus*, *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* and *Lactobacillus helveticus***. *Bioresour. Technol.*, v.99, n.13, 5951-5955, 2008.

POLIS, B., SHMUKLER, H., CUSTER, H. **Isolation of crystalline albumin from milk**. *J. Biol. Chem.*, v.187, n.1, p349-354, 1950.

POULIN, J., AMIOT, J., BAZINET, L. **Simultaneous separation of acid and basic bioactive peptides by electrodialysis with ultrafiltration membrane**. *J. Biotechnol.*, v123, n.3, p314-328. 2006.

PRAZERES, A.;CARAVLHO, F; RIVAS, J. **Cheese whey management: A review**. *Journal of Environmental Management*, v. 110, n. 4, p48-68, 2012.

RAHMAN, M. S. Mas-Volume-Area-Related Properties of Foods. IN: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Eds.). **Engineering Properties of Foods**, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. (Eds.). **Engineering Properties of Foods**, 4th ed. Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2014.

REDGROVE, J.; FILTZ, J. –R.; FISCHER, J.; PARLOUER, P. Le; MATHOT, V.; NESVADBA, P.; PAVESE, F. EVITHERM: The Virtual Institute of Thermal Metrology. **International Journal of Thermophysics**, v.28, n.6, p. 2155-2163, 2007.

REKTOR, A.; VATAI, G. **Membrane filtration of Mozzarella whey**. Desalination, v.162, n.3, p279-286, 2004.

RIVA, J.; FERRO, V.R.; MORENO, D.; DIAZ, I.; PALOMAR, J. Aspen Plus supported conceptual design of the aromatic-aliphatic separation from low aromatic content nafta using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid. **Fuel Processing Technology**, v.146, p.29-38, 2016.

ROGOSA, M.; BROWNE, H.; WHITTIER, E. **Ethyl alcohol from whey**. J. Dairy Sci., v. 30, n.1, p263-269, 1947.

ROUKAS, T., KOTZEKIDOU, P. **Production of lactic acid from deproteinized whey by coimmobilized Lactobacillus casei and Lactococcus lactis cells**. Enzyme Microb. Technol., v.13 n.1, 33-38, 1991.

SANSONETTI, S., CURCIO, S., CALABRÒ, V., IORIO, G. **Bio-ethanol production by fermentation of ricotta cheese whey as an effective alternative non-vegetable source**. Biomass Bioenerg., v.33, n.12, 1687-1692, 2009.

SANTOS, V.; HOFFMAN, F. **Evolution of microbial contaminants in the processing line of Minas Frescal and Ricotta Chesses**. Revista do instituto Adolfo Lutz, v.69 n. 1 p38-46, 2013.

SCHMID, M., NOLLER, K., WILD, F., BUGNICOURT, E. Whey protein coated films. Np. WO 2013014493 A1, 2013.

SENGERS, J. V.; KLEIN, M. (Eds)., **The Technical Importance of Accurate Thermophysical Property Information**. National Bureau of Standards Technical Note No. 590, 1980.

SGARBIERI, V. C. **Propriedades fisiológicas funcionais das proteínas do soro de leite**. Revista de Nutrição, v.17, n.4, p397-409, 2004.

SILVA, N. M. C. **Propriedades Termofísicas e Comportamento Reológico da Polpa de Jenipapo (Genipa americana L.)**. Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia-UESB, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração em Engenharia de Processos de Alimentos, para obtenção do título de “Mestre”. Novembro de 2008.

SILVA, P. H. F. Leite: aspectos de composição e propriedades. **Química Nova na Escola**, n.6, p. 3-5, 1997.

SINGH, R. P. Heating and Cooling Processes for Foods. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of Food Engineering**, 2nd ed. CRC Press, 2006.

SINGH, R. P. Thermal diffusivity in food processing. **Food Technology**, Chicago, v. 36, n. 2, p.87-91, 1982.

SINGH, R. P; HELDMAN, D R. **Introduction to Food Engineering**, 2nd ed. Academic Press Inc., 1993.

SISO, M. **The biotechnological utilization of cheese whey: a review**. Bioresour. Technol., v. 57, n. 11, p1-11, 1996.

SOUZA JR, E. C.; FONTAN, R. C. I.; VERÍSSIMO, L. A. A.; SAMPAIO, V. S.; SILVA, W. S.; BONOMO, R. C. F.; VELOSO, C. M. Thermal Diffusivity and Specific Heat of Bovine Milk Affected by Temperature and Composition. **International Journal of Food Engineering**, 8 (3), Article 8, 2012.

SOUZA, D. **Estudo das Propriedades Físicas de Polpas e Néctares de Pequenos Frutos**. Dissertação apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. 2008.

SWEAT, V.E.; PARMELEE, C.E. Measurement of Thermal Conductivity of dairy products and margarines. **Journal of Food Process Engineering** 2, p. 187-197, 1978.

TEIXEIRA, L.V.; FONSECA, L.M. Perfil físico-químico do soro de queijos mozzarella e minas-padrão produzidos em várias regiões do estado de Minas Gerais. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v.60, n.1, p.243-250, 2008.

THE World Bank. Population Growth (annual %). Disponível em <<https://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.GROW>>. Acesso em 23 de fevereiro de 2018.

TRES, M.V.; BORGES, G.R.; CORAZZA, M.L.; ZAKRZEVSKI, C.A. Determinação da difusividade térmica de alimentos: medidas experimentais e solução numérica. **Perspectiva, Erechim**, v.35, n.131, p. 43-56, setembro de 2011.

UNITED STATES DAIRY EXPORT COUNCIL (USDEC). **Global Dairy – Market Outlook**. Agosto, 2016. Disponível em <<http://www.usdec.org/member-services/periodicals/global-dairy-market-outlook>>. Acesso em 06 mar. 2017.

UNITED STATES DAIRY EXPORT COUNCIL (USDEC). **Global Dairy – Market Outlook**. Outubro, 2017. Disponível em <<http://www.usdec.org/member-services/periodicals/global-dairy-market-outlook>>. Acesso em 02 fev. 2018.

UNITED STATES DAIRY EXPORT COUNCIL (USDEC). **Dairy Ingredients Application Library – WPC & WPI**. Disponível em: <<http://www.usdec.org/Library/DIAL.cfm>>. Acesso em: 26 ago. 2016.

UNITED STATES. Dairy Export Council. **Reference Manual for U.S. Whey And Lactose Products**. Arlington, VA: U.S. Dairy Export Council, 2003. Disponível em: <www.usdec.org/publications/PubDetail.cfm?ItemNumber=587>. Acesso em: 03 set. 2016.

VARNAM, A.; SUTHERLAND, J.P. **Milk and Milk Products: Technology, chemistry and microbiology**. Aspen Publishers Inc., Estados Unidos (1996).

VENETSANEAS, N., ANTONOPOULOU, G., STAMATELATOU, K., KORNAROS, M., LYBERATOS, G. **Using cheese whey for hydrogen and methane generation in a two-stage continuous process with alternative pH controlling approaches**. *Bioresour Technol*, v.100, n.15, 3713-3717, 2009.

WEBB, B. H.; WHITTER, E. O. **Byproducts from Milk**; 2nd ed. The AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, 1970.

ZAFAR, S., OWAIS, M. **Short communication: Ethanol production from crude whey by *Kluyveromyces marxianus***. *Biochem. Eng. J.* n.27, v.3, p295-298. 2006.