UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LECITINA DE SOJA NA MOLHABILIDADE DO LEITE DE BÚFALA EM PÓ OBTIDO POR *SPRAY-DRYING*

Dissertação de Mestrado

Martim Victor Hammes

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LECITINA DE SOJA NA MOLHABILIDADE DO LEITE DE BÚFALA EM PÓ OBTIDO POR *SPRAY-DRYING*

Martim Victor Hammes

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologia e Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, com ênfase nas operações de secagem.

Orientadores:

Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Caciano Pelayo Zapata Noreña

Coorientador:

Alexandre Hahn Englert

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão organizadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação "Estudo da Influência da Adição de Lecitina de Soja na Molhabilidade do Leite de Búfala em Pó Obtido por *Spray-drying*", elaborada por Martim Victor Hammes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Jean Philippe Palma Révillion

Prof. Dr. Marcilio Machado Morais

Resumo

Existe atualmente uma crescente produção de leite de búfala no Brasil e no mundo, sendo que 13% do leite mundial é produzido por esta espécie, perdendo somente para a produção do leite bovino. Esse crescimento deve-se às características peculiares do leite desta espécie em comparação ao bovino, incluindo teores mais elevados de vitamina C, minerais (como cálcio e fósforo), gordura e proteína. Uma alternativa para dar maior rentabilidade econômica ao leite consiste na transformação do produto para a forma de pó de fácil reconstituição (instantâneo) através de um processo de secagem. Como a reconstituição de um alimento em pó depende significativamente das suas características de molhabilidade, é comum a utilização de processos como aglomeração e lecitinação para melhorar a molhabilidade do leite em pó. Neste contexto, o objetivo deste estudo consiste em investigar a influência da adição de lecitina, antes da secagem por atomização, na molhabilidade do leite de búfala em pó. Com esta finalidade, o leite de búfala *in natura* foi semidesnatado, pasteurizado, concentrado a 40% (percentual mássico) de sólidos totais e seco por pulverização. Nos produtos preparados com lecitina, este aditivo foi utilizado em proporções de 0,3, 0,5 e 1,0 g de lecitina/100 g de sólidos totais no leite concentrado, previamente ao processo de secagem por atomização. Nestas condições, o efeito da concentração de lecitina na molhabilidade do leite em pó produzido foi avaliado através da técnica de Washburn e do teste de molhamento estático. Ainda, o material seco foi avaliado quanto ao teor de umidade, distribuição de tamanho de partículas e, para amostras específicas, quanto à área superficial, atividade de água, cor e morfologia das partículas (via microscopia eletrônica de varredura). Foi observado que a adição de lecitina diminuiu o tempo de molhamento (valores compreendidos entre 63,9 e 188,4 s) quando comparado ao leite *in natura* (300,9 s). O ângulo de contato das amostras de leite em pó obtidas em níveis superiores a 0,3% de lecitina adicionada diminuiu significativamente, para valores compreendidos entre 82,73 ± 2,76° e 81,21 ± 2,23°, com relação ao valor obtido sem adição do aditivo (89,01 ± 0,48°). Entretanto, a presença de lecitina não apresentou considerável influência na umidade, atividade de água, cor, morfologia, área superficial e na distribuição de tamanho das partículas obtidas.

Palavras-chave: Leite de búfala, secagem por atomização, lecitina, molhabilidade, pó.

Abstract

There is nowadays a growing production of buffalo milk in Brazil and in the world. It already represents 13% of total world milk production, being second only to the production of bovine milk. This growth is due to the peculiar characteristics of this kind of milk compared to cow milk, such as higher content of vitamin C, minerals (such as calcium and phosphorous), fat and protein. An alternative to provide greater economic return from milk consists in converting the product to powder for easy reconstitution (i.e. instant food) through a drying process. As the reconstitution of a powdered food depends strongly on its characteristics of wettability, the utilization of alternatives such as agglomeration and addition of lecithin are commonly used to improve the wettability of the final product. In this context, the aim of this study is to investigate the influence of the addition of lecithin, previously to the spray drying on the wettability of buffalo milk powder. For such purpose, the fresh buffalo milk was partially-skimmed, pasteurized, concentrated to 40% (mass percent) of total solids and spray-dried. Four milk powders were produced, one without addition of lecithin and three with different contents of lecithin (0.3, 0.5 and 1.0 g of lecithin/100 g of total solids). The effect of the concentration of lecithin on the wettability of the powder produced was measured by the Washburn technique and static wetting test. Further, the dried material was analyzed for moisture content, particle size distribution, and for specific samples, for surface area, water activity, color and particle morphology (scanning electron microscopy). It was observed that the addition of lecithin decreased the wetting time (values comprised between 63.9 and 188.4 s) when compared to lecithin-free milk (300.9 s). The contact angle of the milk powder samples obtained with levels greater than 0.3% of added lecithin significantly decreased to values between 82.73 ± 2.76° and 81.21 ± 2.23°, with respect to the value obtained without addition of the additive (89.1°). However, the presence of lecithin showed no significant influence on the moisture content, water activity, color, morphology, surface area and particle size distribution of the produced powders.

Keywords: buffalo milk, spray-drying, lecithin, wettability, powder.

Agradecimentos

Primeiramente, à minha família pelo suporte e apoio dado durante todos esses anos para que eu perseguisse os meus sonhos. Em especial ao meu pai que me motivou ao estudo e pesquisa e à minha mãe pela sua doçura e paciência durante esses anos.

Em seguida, a meu orientador Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo pela sabedoria, exigência e dedicação com que contribuiu para a realização do trabalho, colocando-se sempre à disposição para que, em todos os momentos, pudesse me auxiliar da melhor maneira possível.

Ao meu co-orientador Alexandre Hahn Englert pelas excelentes ideias propostas, pelo seu conhecimento prático que contribuiu de forma efetiva na realização de todos os experimentos realizados no presente estudo.

A meu orientador Caciano Pelayo Zapata Noreña pela sabedoria, conhecimento e exigência, cujo suporte foi fundamental para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos da UFRGS Guilherme Aydos, Ivanor Zardo e Juliana Tolfo. Em especial ao Guilherme Aydos por ter fornecido o leite bubalino para realização dos meus experimentos, e em especial pela sua grande amizade.

À minha namorada, Taise Machado, pela compreensão nos meus momentos difíceis durante este período e por ter me ajudado onde pode, mesmo sem nunca entender o que é a tal da lecitina.

A todos os meus amigos que, de uma maneira ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho durante este ano, seja através de uma partida de futebol, das aulas de inglês, dos treinos na academia ou de uma simples ida a um barzinho no fim de semana.

Finalmente, à CAPES, pelo fomento durante toda a pesquisa

Sumário

LISTA DE FIGURAS XIII

LISTA DE TABELAS XV

LISTA DE SÍMBOLOS XVII

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2 – CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1 Aspectos gerais do leite 5

2.2 Composição do leite 6

2.3 Bubalinocultura 10

2.4 Tecnologia da produção de leite em pó instantâneo 14

2.4.1 Pasteurização 14

2.4.2 Desnatamento parcial ou padronização 15

2.4.3 Concentração 17

2.4.4 Secagem 18

2.4.5 Instantaneização 22

2.5 Avaliação da molhabilidade de alimentos em pó 25

2.5.1 Gota séssil 26

2.5.2 Técnica de Washburn 27

2.5.3 Teste de molhamento estático 29

3.1 Coleta do leite 32

3.2 Produção de leite de búfala em pó 33

3.3 Caracterização do leite em pó 34

3.3.1 Composição química do leite 34

3.3.2 Análise colorimétrica 34

3.3.3 Determinação da atividade de água (a_w) 35

3.3.4 Análise granulométrica..... 35

3.3.5 Determinação de área superficial 36

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... 36

3.3.7 Avaliação da molhabilidade do leite em pó 36

3.4 Análise estatística dos resultados 39

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 41

4.1 Composição do leite em pó 41

4.2 Análise colorimétrica..... 42

4.3 Atividade de água 43

4.4 Distribuição granulométrica 43

4.5 Área superficial 44

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura..... 45

4.7 Avaliação da molhabilidade pelo teste de molhamento estático 47

4.8 Avaliação da molhabilidade pela técnica de Washburn 50

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES 55

5.1 Conclusões..... 55

5.2 Sugestões de trabalhos futuros 56

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 59

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Principais países criadores de búfalos no mundo 10

Figura 2.2 - Evaporador de simples estágio 18

Figura 2.3 - Esquema do principio da torre de secagem 'simples estágio' 20

Figura 2.4 - Partículas de leite em pó desnatado obtidas por *spray-drying*. 22

Figura 2.5 - Fluxograma das etapas de reconstituição de um alimento em pó..... 23

Figura 2.6 - Estrutura química da lecitina. 24

Figura 2.7 - Representação esquemática da ação do emulsificante..... 25

Figura 2.8 - Método da gota séssil. 27

Figura 2.9 - Subida por ascensão capilar de um líquido em um leito de partículas. 28

Figura 2.10 - Esquema utilizado no teste de molhamento estático. 29

Figura 3.1 - Fluxograma do processo de produção de leite em pó utilizado no presente trabalho. 31

Figura 3.2 - Aparato experimental utilizado para realizar a pasteurização do leite. 32

Figura 3.3 - Atomizador MSDi 1.0 – LABMAQ 34

Figura 3.4 - Diagrama representativo do sistema de cores CIELAB. 35

Figura 3.5 - Aparatos utilizados no teste de molhamento estático 37

Figura 3.6 - Aparato experimental utilizado para monitoramento do molhamento das partículas na técnica de molhamento estático..... 37

Figura 3.7 - Aparato experimental utilizado na técnica de Washburn**.** 38

Figura 4.1 - Distribuição granulométrica do leite de búfala em pó obtido com diferentes níveis de lecitina. 43

Figura 4.2 - Fotomicrografias obtidas por MEV do leite de búfala em pó sem adição de lecitina.. 46

Figura 4.3 - Fotomicrografias obtidas por MEV do leite de búfala em pó com 1% de lecitina. 47

Figura 4.4 - Tempo de molhamento em função da quantidade de lecitina de soja adicionada. 48

Figura 4.5 - Evolução temporal do teste de molhamento estático para leite de búfala em pó em função da quantidade de lecitina adicionada 49

Figura 4.6 - Variação da massa em função do tempo obtida pela técnica de Washburn para a amostra de leite de búfala com 1% de lecitina.. 50

Figura 4.7 - Massa de líquido que ascende por capilaridade no leito de partículas em função do tempo, para a amostra de leite de búfala em pó com 1% de lecitina..... 51

Figura 4.8 - Quadrado da massa referente à ascensão capilar do líquido em função do tempo, para a amostra com 1 % de lecitina. 52

Lista de Tabelas

Tabela 2.1- Porcentual de gorduras, proteínas e cinzas no leite de diversos animais*. 7

Tabela 2.2 - Comparação das composições do leite bubalino e leite bovino. 12

Tabela 4.1 - Composição do leite bubalino em pó produzido sem lecitinação*. 41

Tabela 4.2 - Umidade do leite de búfala em pó obtido com diferentes níveis de lecitina adicionada*..... 42

Tabela 4.3 - Parâmetros da análise colorimétrica do leite de búfala em pó. 42

Tabela 4.4 - Diâmetros médios obtidos na análise granulométrica via difração de laser... 44

Tabela 4.5 - Área superficial do leite de búfala em pó para os diferentes níveis de lecitina. 45

Tabela 4.6 - Ângulo de contato (θ) com água para leite de búfala em pó obtido com diferentes teores de lecitina. 53

Lista de Símbolos

a	Parâmetro colorimétrico que indica verde/vermelho.
a_w	Atividade de água
b	Parâmetro colorimétrico que indica azul/amarelo.
C	Constante do leito de partículas de leite em pó.
L	Parâmetro colorimétrico que indica a intensidade de claridade.
m	Massa de líquido que acendeu por capilaridade.
η	Viscosidade do líquido molhante.
θ	Ângulo de contato.
γ_{sv}	Tensão interfacial sólido/vapor.
γ_{lv}	Tensão interfacial líquido/vapor.
γ_{sl}	Tensão interfacial sólido/líquido.
γ	Tensão superficial do líquido molhante.
ρ	Massa específica do líquido molhante.
t	Tempo de ascensão capilar.
t_1	Tempo inicial de molhamento (corresponde ao molhamento do papel filtro).
t_2	Tempo de molhamento sem influência do inchamento das partículas do leito.

CAPÍTULO 1 - Introdução

Segundo dados de FAOSTAT (2013), o rebanho bubalino no ano de 2011 teve uma produção leiteira de cerca de 95,8 milhões de toneladas (cerca de 13% da produção de leite mundial). Esse número só perde para a produção de leite bovino (aproximadamente 83,5% com 614,6 milhões de toneladas). No entanto, em regiões quentes e úmidas do mundo, os búfalos contribuem de forma mais significativa do que as vacas para a produção total de leite por causa de sua capacidade de prosperar sob condições severas, sendo mais resistentes às doenças (FUQUAY; SINDHU; ARORA, 2011).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira de Criadores de Búfalos (ABCB, 2013), o rebanho bubalino conta, atualmente, com cerca de três milhões de animais, representando um percentual de 2% do rebanho bovino. Deste total, em torno de 30% das criações são destinadas à produção leiteira, sendo que esse número vem aumentando a uma taxa anual de 45% (ABCB, 2013). Isto se deve às características peculiares do leite da espécie em comparação ao leite bovino. O conteúdo de ácidos graxos essenciais, vitamina C e minerais (cálcio e fósforo, por exemplo) no leite bubalino é superior ao leite bovino (AHMAD; GRONGNET; GAUCHERON, 2008; KANG; WANAPAT; CHERDTHONG, 2012; MÉNARD; AHMAD; LOPEZ, 2010). O leite bubalino também é superior ao leite bovino no conteúdo de gordura e proteína, sendo assim o leite bubalino fornece mais energia por unidade de volume do que o previsto para leite de vaca, tornando-o mais econômico para os produtores, processadores e consumidores (FUQUAY; SINDHU; ARORA, 2011; MÉNARD; AHMAD; LOPEZ, 2010).

Outro aspecto importante sobre o leite bubalino foi constatado no estudo realizado por SHEEHAN; PHIPATANAKUL (2009), que verificaram que pessoas com alergia a proteínas do leite bovino (por exemplo, caseína) podem não ser alérgicas às mesmas proteínas quando presentes no leite bubalino. Além disto, os autores observaram a existência de proteínas alergênicas no leite de vaca que não estão contidas no leite de

búfala.

No Brasil, um grande problema é a sazonalidade reprodutiva da espécie, que reflete na distribuição da oferta de leite de búfala à indústria, há uma queda aproximada de 60% na produção e na oferta de leite no período de entressafra, verificando-se que a produção no pico da safra de 2007 representa cerca do triplo da observada no mês de janeiro do mesmo ano (RODRIGUES et al. 2008). No mercado brasileiro, a demanda por derivados é relativamente constante durante o ano, fazendo com que nas épocas de alta produtividade o excedente do leite seja vendido a um preço inferior, reflexo da demasia de matéria-prima, impedindo o crescimento produtivo nas propriedades rurais (BERNARDES, 2007).

Uma alternativa para dar maior rentabilidade ao leite é a transformação do produto à forma de pó através de um processo de secagem. O leite na forma pulverizada pode ser conservado por um período de tempo muito maior, com custos reduzidos de embalagem, armazenamento e transporte (KITAMURA et al., 2009; PRADO; PARADA; SOCCOL, 2008). O processo de pulverização permite obter um leite em pó com nutrientes preservados quase que completamente (COULTER, 1955; HUI, 1993). No caso do leite bubalino, a alternativa de pulverização é particularmente interessante para a industrialização do produto, como uma maneira de contornar o problema da oscilação da produção e oferta de leite em regiões de baixa produção. Assim, tornar-se-ia possível o armazenamento do leite na forma de pó, nos períodos de alta produção, para posteriormente complementar a demanda nos períodos que há falta de leite no mercado.

A secagem é uma etapa determinante para a qualidade do produto em pó que será produzido. A escolha de um determinado tipo de desidratador é ditada pela natureza do produto que será secado, pela forma que se deseja dar ao produto, por fatores econômicos e pelas condições de operação (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008; SCHIEBER; ESQUIVEL; JIMÉNEZ, 2012). Nos processos industriais de produção de leite em pó, a secagem por atomização (*spray-drying*) é o método mais utilizado, por gerar um produto de boa qualidade com um gasto energético relativamente baixo quando comparado com os processos de secagem por liofilização e em secador de tambor (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012; COULTER, 1955).

Um fator de grande importância para um alimento seco é o seu tempo de reconstituição (quando necessário), que vai determinar se o alimento pode ser considerado instantâneo (SHITTU; LAWAL, 2007). A denominação de alimento instantâneo é dada aos produtos que são especialmente desidratados para se reconstituir facilmente em um líquido (SCHUBERT, 1993). A reconstituição consiste na reidratação do alimento em pó com a mesma quantidade de água contida no produto original (NEFF; MORRIS, 1968).

Como a reconstituição depende principalmente das características de molhabilidade do material em pó, diferentes técnicas de medida desta propriedade são utilizadas para mensurar indiretamente a capacidade de reconstituição de alimentos (FORNY; PALZER; PALZER, 2011). Os métodos mais conhecidos e utilizados são: gota séssil, técnica de Washburn, teste de molhamento estático (FREUDIG; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1999; LAZGHAB; SALEH; KOMUNJER, 2005).

A capacidade de reconstituição rápida, para alguns produtos, pode ser obtida na própria operação de secagem através de um controle rigoroso nos parâmetros do processo, ou ainda através de um processo adicional de aglomeração (JAYASUNDERA; ADHIKARI; GHANDI, 2009). Nas indústrias de grande porte, as características de instantaneidade são obtidas através de uma etapa adicional de aglomeração, por meio de um leito fluidizado adicionado no final da linha de secagem (COULTER, 1955; HUI, 1993).

Alternativamente, FONSECA et al. (2011) propuseram, para a produção de leite de cabra, a lecitinação diretamente no leite concentrado, antes da etapa de secagem. Desta maneira, foi possível eliminar a etapa de aglomeração, com uma diminuição significativa de custos de instalação e operação de uma planta de produção de leite em pó. Devido a este motivo, a adição de lecitina diretamente ao leite concentrado pode ser uma alternativa para pequenos produtores de búfalos, viabilizando a produção de leite de búfala em pó em pequena escala. No entanto, não há até o momento na literatura informação disponível sobre a influência da lecitinação direta de leite de búfala sobre as propriedades finais do leite em pó.

Assim, o presente estudo teve por objetivo principal avaliar as características de molhabilidade do leite de búfala em pó obtido com diferentes níveis de lecitina de soja, adicionada ao leite concentrado antes da secagem por atomização (*spray-drying*).

Para atingir o objetivo principal proposto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

a) Obtenção do leite de búfala em pó por *spray-drying* utilizando diferentes concentrações de lecitina de soja adicionada (0; 0,3; 0,5, 1 g lecitina/100 g de sólidos totais);
b) Caracterização física e química do leite em pó obtido;
c) Avaliação da molhabilidade das amostras do leite de búfala em pó pela técnica de Washburn e teste de molhamento estático.

CAPÍTULO 2 – Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Este capítulo visa apresentar os conceitos e informações mais relevantes para o entendimento do presente trabalho, bem como apresentar o estado da arte com relação aos tópicos abordados. Serão considerados os seguintes assuntos: produção leiteira em geral, as características específicas dos diferentes leites existentes, bubalinocultura e produção de leite de búfala, tecnologias de produção de leite em pó e métodos de avaliação da molhabilidade para alimentos em pó.

2.1 Aspectos gerais do leite

A produção e consumo de leite começaram há 6000 anos, ou mesmo antes. Os animais leiteiros de hoje foram desenvolvidos a partir de animais indomáveis que viviam soltos em diferentes altitudes e latitudes, expostas ao ambiente natural (VALSECHI, 2001; VIEIRA DE SÁ; BARBOSA, 1990).

O ser humano, em praticamente todos os lugares da terra, começou a domesticar estes animais para satisfazer suas necessidades de leite, carne, roupas, entre outros utensílios (VIEIRA DE SÁ; BARBOSA, 1990). Atualmente, as mesmas espécies de animais ainda são mantidas para a produção de leite, constituindo um dos componentes essenciais para a alimentação humana (HUI, 1993).

Na produção leiteira são muitas as espécies pecuárias exploradas. Apesar de que a principal utilizada é o gado bovino, atualmente a búfala, a cabra e a ovelha também estão ganhando destaque na produção leiteira mundial (VEISSEYRE, 1988; VIEIRA DE SÁ; BARBOSA, 1990).

No Extremo Oriente, o leite de búfala é usado nas mesmas proporções que o leite de vaca. No entanto, no Oriente Médio e em toda a bacia do Mediterrâneo, a exploração da búfala como produtora de leite não tem qualquer relevância. Por outro lado, o leite de ovelha, que contribui em grande escala para a alimentação e economia dos povos da bacia do Mediterrâneo, apresenta um aproveitamento insignificante em outras regiões do mundo (VIEIRA DE SÁ; BARBOSA, 1990).

Animais de outras espécies, tais como o camelo, lhama, rena, iaque e outros, embora sejam igualmente utilizados como fonte de alimento lácteo, possuem importância meramente de tipo regional, não figurando sequer nas estatísticas mundiais a produção leiteira dessas fêmeas (VALSECHI, 2001; VEISSEYRE, 1988).

2.2 Composição do leite

Para mamíferos jovens, incluindo os seres humanos, o leite é o primeiro e, sobretudo, o único alimento ingerido por um período de tempo considerável (FENNEMA; DAMODARN; PARKIN, 2010). Isto é possível devido ao fato do leite ser um alimento que possui de modo completo os principais elementos nutritivos**,** satisfazendo as quantidades mínimas requeridas na alimentação humana (CCGL, 1982).

O leite é constituído por mais de 100.000 espécies moleculares. Os seus principais constituintes são: gordura, proteína (~75% caseína e ~25% proteína do soro do leite), lactose, sais minerais, cinzas e água (HUI, 1993; VALSECHI, 2001), conforme composições descritas na Tabela 2.1. A maioria destes constituintes não se encontra na forma de moléculas individuais em solução, mas sim como estruturas grandes, complexas e associadas. Por exemplo, as caseínas se encontram na forma de grandes micelas esféricas, e, no caso dos lipídeos, na forma de glóbulos esféricos ainda maiores.

Tabela 2.1- Porcentual de gorduras, proteínas e cinzas no leite de diversos animais*.

Animal	Gordura (%)	Caseína (%)	Albumina (%)	Lactose (%)	Cinzas (%)
Vaca	3,75	3,0	0,4	4,75	0,75
Cabra	6,0	3,3	0,7	4,6	0,84
Ovelha	9,0	4,6	1,1	4,7	1,0
Búfala	6,0	3,8	0,7	4,5	0,84
Burra	1,4	0,75	1,2	6,1	0,5
Camelo	3,0	3,5	1,7	5,5	1,5
Rena	17,1	8,4	1,2	2,4	0,3

Fonte: Adaptado de SCOTT; ROBINSON; WILBEY (2002); VEISSEYRE (1988) e MÉNARD et al., (2010). *Os valores da composição estão em percentual contido no leite (i.e. base úmida), o restante é água.

Pode ser observado na Tabela 2.1 que, a cada 100 kg de leite, em média, 83 kg são de água e 17 kg são substâncias também denominadas por extrato seco total (enumerar as substâncias), que representa a parte nutritiva do leite. O teor de extrato seco total varia de espécie para espécie, onde as maiores quantidades são encontradas no leite de búfala e ovelha (BYLUND, 1995; CCGL, 1982).

A composição do leite para uma mesma espécie também pode variar conforme a região, pelas características inerentes (raças), características fisiológicas (estágio de lactação, balanço nutricional, idade, etc.), estações do ano, alimentação, temperatura, doenças, idade do animal e condições climáticas (BEHMER, 1999; SHELLY; LAGARRIGA, 2004; VEISSEYRE, 1988).

- **Água**

A água constitui em volume o principal componente do leite, cerca de 87% da composição total, e é o de menor importância nutricional, podendo separar-se dos demais componentes por evaporação (CCGL, 1982; HARVEY; HILL, 1975). É o meio dispersante para a formação de uma emulsão (gordura), uma suspensão coloidal (caseína) e uma solução (lactose e sais) (HUI, 1993).

- **Proteína**

As proteínas são constituídas por cadeias de aminoácidos unidos entre si, adotando geralmente uma forma helicoidal (MILLER; JARVIS; MCBEAN, 2000; SHELLY; LAGARRIGA, 2004). Os aminoácidos desempenham um papel muito importante em nosso organismo, pois fornece material tanto para a construção como para a manutenção de

todos os nossos órgãos e tecidos (HARVEY; HILL, 1975; MILLER; JARVIS; MCBEAN, 2000). Quando uma proteína se desnatura pelo efeito do calor ou pela acidez, estas características podem ser perdidas (BEHMER, 1999).

As proteínas no leite são geralmente divididas em duas categorias principais: as caseínas e as proteínas do soro do leite que se subdividem em albumina, globulinas e imunoglobulinas (AMIOT, 1991; CCGL, 1982).

A caseína é o componente proteico majoritário do leite e está presente na forma de micelas insolúveis. As moléculas da caseína são constituídas por fósforo e um grande número de aminoácidos, entre os quais, os mais abundantes, estão os ácidos glutâmicos e em menor grau a leucina e a prolina (HUI, 1993; SCOTT; ROBINSON; WILBEY, 2002).

Segundo VEISSEYRE (1988), quando se examina o leite desnatado por microscopia óptica, pode-se observar a caseína sob a forma de grânulos esféricos, cujo diâmetro varia de 40 a 200 µm. Uma unidade (partícula) de caseína é formada por, aproximadamente, 40% de α-caseína, a qual é composta por 207 aminoácidos e 10 a 13 grupos fosfato, 35% de β-caseína, a qual contém 209 aminoácidos, 15% de κ-caseína, formada por 1699 aminoácidos, e 10% de componentes minoritários (HUI, 1993; VARNAM; SUTHERLAND, 1995).

As proteínas do soro do leite são um conjunto de substâncias nitrogenadas que não precipitam quando o pH do leite atinge 4,6, que corresponde ao ponto isoelétrico (pH_i) da caseína bruta. Por isto são denominados também de proteínas solúveis. Encontram-se no soro que se separa do coágulo obtido por adição do coalho. Representam aproximadamente 20% do total das proteínas do leite (BYLUND, 1995; VEISSEYRE, 1988).

- **Lactose**

A lactose é o açúcar do leite, responsável pelo seu sabor ligeiramente adocicado, pertencente ao grupo dos sacarídeos (VIEIRA DE SÁ e BARBOSA, 1990; FOSCHIERA, 2004). A lactose tem grande importância tecnológica, principalmente na fabricação de queijo, iogurte e manteiga (CCGL, 1982).

A lactose pode ser separada do soro por evaporação e subsequente cristalização (HARVEY; HILL, 1975). No entanto, esta substância é sensível à temperatura entre 110 e 130°C, podendo ocasionar a reação de Maillard (caramelização ou escurecimento), que modifica a sua cor, textura e a solubilidade (FOSCHIERA, 2004).

- **Lipídeos**

Em geral, os lipídeos estão presentes como gorduras (sólido) ou óleos (líquido), correspondendo o estado físico a uma temperatura ambiente. Os lipídeos também podem ser classificados como apolares (por exemplo, triacilglicerol, colesterol) e polares (por exemplo, fosfolipídios), indicando a diferença em sua solubilidade em água e em suas propriedades funcionais (FENNEMA; DAMODARN; PARKIN, 2010).

A gordura do leite é um triglicerídeo, formado de um glicerol e uma mistura de mais de 150 ácidos graxos diferentes (CCGL, 1982; VEISSEYRE, 1988). Entre estes ácidos, os que estão em maior abundância são: mirístico, palmítico, esteárico butírico, capróico, caprílico, láurico e oleico (FOSCHIERA, 2004; VEISSEYRE, 1988). Juntamente com as gorduras podem vir misturados os lipídeos tensoativos, como a lecitina e a colestrina (fosfolipídeos), fornecendo ao conjunto alto valor biológico (AMIOT, 1991; FOSCHIERA, 2004).

A gordura encontra-se dispersa no leite, formando gotículas esféricas com diâmetros variados que vão de 1 a 20 µm. O glóbulo médio é de 3-4 µm, que pode ser separado do leite por centrifugação ou por agregação/decantação (FOSCHIERA, 2004; VARNAM; SUTHERLAND, 1995; VEISSEYRE, 1988).

Os lipídeos tensoativos podem melhorar a solubilidade e as propriedades funcionais dos alimentos por meio de uma série de mecanismos físico-químicos, incluindo adsorção em interfaces, estabilização de partículas e modificação na nucleação e crescimento de cristais (FENNEMA; DAMODARN; PARKIN, 2010).

- **Sais minerais**

Os sais minerais entram em pequena percentagem (~0,7%) na composição do leite, frequentemente identificados como as cinzas (BEHMER, 1999; HUI, 1993). Os sais do leite consistem principalmente de cloretos, fosfatos, citratos, bem como de bicarbonatos de sódio, cálcio, potássio e magnésio (AMIOT, 1991; HARVEY; HILL, 1975). O cálcio é o componente de maior relevância para a saúde óssea dos seres humanos, importante para a formação dos dentes nas crianças, assim como na prevenção da osteoporose (BUENO; CZEPIELEWSKI, 2008; MAHAN; ESCOTT, 2013).

- **Vitaminas**

As vitaminas são essenciais às funções vitais dos organismos vivos. O leite contêm as vitaminas conhecidas como A, B_1, B_2, C, D, E e K, onde as vitaminas A, D, E e K são solúveis em gordura e as B_1, B_2 e C são solúveis em água (AMIOT, 1991; VARNAM; SUTHERLAND, 1995; VEISSEYRE, 1988).

2.3 Bubalinocultura

Originado na Ásia, o búfalo (Bubalus bubalis) foi levado para África, mais tarde à Europa e Oceania e por último ao continente Americano (COSTA, 1991). No ano de 2011, o rebanho bubalino conta com de mais 214 milhões de cabeças, sendo o continente asiático o que possui maior representatividade desses animais, como pode ser visualizado no gráfico Figura 2.1 (FAOSTAT, 2013). Este rebanho em 2011, teve uma produção leiteira de cerca de 95,8 milhões de toneladas (cerca de 13% da produção de leite mundial), esse numero só perde para a produção de leite bovino que foi de aproximadamente 83,5% da produção mundial (em torno de 614,6 milhões de toneladas) (FAOSTAT, 2013).

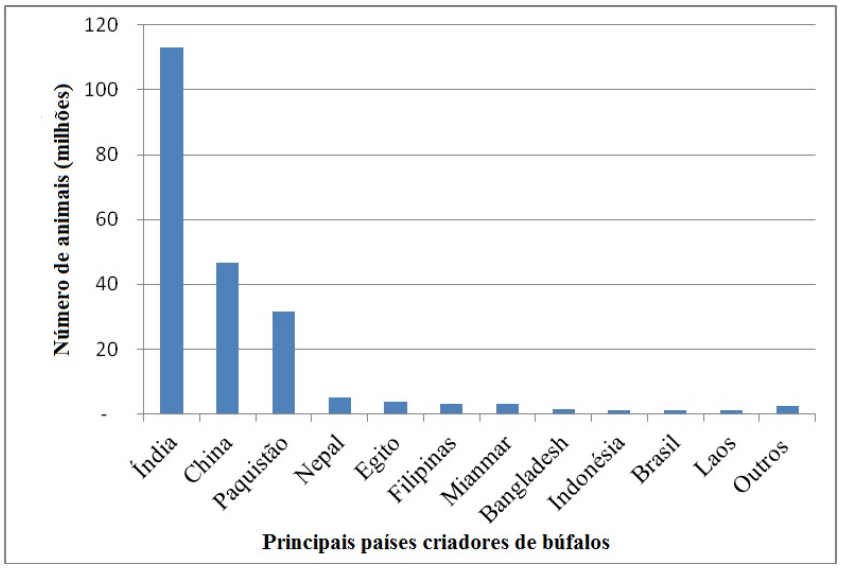

Figura 2.1 - Principais países criadores de búfalos no mundo. Fonte: Adaptado de FAOSTAT (2013).

Por ser uma espécie mais "rústica" e resistente a doenças, sua criação teve predomínio em regiões mais pobres, tais como a Ásia e a África. Esse animal proporciona à população humilde diversas funções, tais como auxílio no trabalho, fonte de carne e leite, assim como couro, chifre e outros subprodutos, os quais são apropriados ao vestuário (BORGHESE, 2005; FUQUAY; SINDHU; ARORA, 2011).

No Brasil, os búfalos foram introduzidos por volta de 1890 em pequenos lotes originários da Ásia, Europa (Itália) e Caribe, motivados muito mais pelo seu exotismo que por suas qualidades zootécnicas (LOPES, 2009). Dos bubalinos introduzidos no Brasil, quatro raças são reconhecidas oficialmente pela Associação Brasileira de Criadores de Búfalos: Carabão, Jafarabadi, Mediterrânea e Murrah.

Em escala mundial, o Brasil está ainda muito atrás dos países asiáticos e africanos na criação de búfalos. Mas isso se deve ao fato destes animais terem sido introduzidos recentemente no país e os produtores não possuíam o conhecimento de sua potencialidade e características produtivas. A partir da década de 80, com o avanço das pesquisas das características dos produtos obtidos da espécie (carne, leite, etc), houve uma acentuada expansão e disseminação dos bubalinos para diversas regiões do país. Inicialmente, esta expansão foi realizada para ocupar regiões onde a pecuária bovina não se desenvolvia bem, mas atualmente compete com regiões de maior tradição pecuária bovina, onde passaram a ser explorados tanto para corte quanto para produção leiteira (BERNARDES, 2007; FEDERACITE, 1994). Assim, segundo CERQUEIRA (1990), houve um crescimento do rebanho bubalino nos períodos de 1961-1980 e 1980-2005, respectivamente, de 38% e 43%, e do bovino, de 29% e 11%.

Segundo estimativa de FAOSTAT (2013), o efetivo atual de bubalinos no Brasil é de cerca de 1,28 milhões de cabeças, valor que parece subestimado segundo a ABCB (2013), a qual por meio de levantamentos indiretos indicou que o rebanho bubalino brasileiro atinge hoje cerca de três milhões de cabeças. Esta disparidade se deve em particular ao sistema estatístico oficial do Brasil onde, em muitas situações, o registro de bubalinos se confunde com o de bovinos. Segundo estes dados, a região Norte concentra o maior percentual de rebanho bubalino com 63,5%, em menor número tem-se as regiões Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste, com um percentual de 10,2, 12,3, 10,4 e 5,4, respectivamente.

- **Aspectos gerais do leite bubalino**

O búfalo no Brasil tem sido criado tradicionalmente como animal para abate. O interesse pela exploração de seu potencial leiteiro teve inicio na região Centro-Sul e aumentou gradativamente para todo o país (FEDERACITE, 1994). O rebanho, nos últimos anos, cresceu a um percentual de 45%, e atualmente em torno de 30% das criações são destinadas à produção leiteira. O crescimento se deve às características peculiares do leite da espécie em comparação ao leite bovino. O leite bubalino apresenta um sabor

ligeiramente adocicado e é muito mais branco, devido à ausência quase que total do caroteno. Sua composição é relativamente rica em ácidos graxos essenciais e vitamina C quando comparada ao leite bovino (DALLA DEA; SILVA; ARTHUR, 2010; MACEDO; WECHSLER; OLIVEIRA, 2001).

Os teores médios dos componentes do leite de búfala variam de acordo com os estudos reportados na literatura (Tabela 2.2). O teor de proteína do leite bubalino é maior que o observado em leite bovino. Em búfalos, este varia entre 4,0 e 5,26%, e no leite bovino entre 3,25% e 3,7%.

Tabela 2.2 - Comparação das composições do leite bubalino e leite bovino.

	Autor(es)	Água (%)	Sólidos Totais (%)	Gordura (%)	Proteína (%)	Caseína (%)	Minerais (%)
BUBALINOS							
Filipinas	(FAO, 1974)	79,64	20,36	9,65	5,26	4,24	0,90
Carabao	(EUA, 1981)	81,66	18,34	8,95	4,13	-	-
Mediterrâneo	(FAO, 1974)	81,10	18,90	8,50	4,50	3,69	0,84
Valor médio*	(VERRUMA; SALGADO, 1994)	-	17,0	8,1	4,5	-	-
Valor médio*	(LOPES, 2009)	-	16,8	6,9	4,0	-	-
BOVINOS							
Mestiça	(VERRUMA; SALGADO, 1994)	-	12,00	3,68	3,7	-	-
Holandês	(EUA, 1981)	87,85	12,15	3,60	3,25	-	0,70
Valor médio*	(ISENGARD et al., 2012)	-	11,60	4,19	3,6	-	0,65

*Representa um valor médio de composição para mais de uma raça.

Quanto aos minerais, o percentual do leite de búfala é relatado entre 0,84 e 0,90%, superior ao contido no leite de vaca (entre 0,65 e 0,7%). Segundo NETO (2003), os minerais que se destacam no leite bubalino são o cálcio e o fósforo, nas respectivas concentrações de 1,8% e 0,15%.

Outro grande diferencial do leite bubalino é seu rendimento em sólidos que supera consideravelmente o leite bovino (ARAÚJO; RANGEL; NOVAES, 2011; AZEREDO, 2005). Este diferencial gera rendimento maior da matéria-prima no processamento, podendo representar uma vantagem na produção de leite em pó. Segundo CFIS (2005), um aumento de 0,5 pontos percentuais nos sólidos corresponde a um acréscimo de 11% no rendimento no leite em pó.

Com relação ao teor de gordura do leite de búfala apresentados na Tabela 2.2, observa-se valores entre 6,9 e 9,25%, superando expressivamente os valores encontrados para o leite de vaca, que ficam entre 3,6 a 4,10%. A gordura é um dos principais fatores de valorização do leite de búfala nos primeiros programas de pagamento por qualidade. Um leite mais "gordo" resulta em maior rendimento em queijos e manteigas, com melhor textura no produto final (JÚNIOR; SALLES; MACHADO, 2011). Por esse motivo, o leite produzido é destinado, quase na sua totalidade, à produção de queijo, que tem mercado assegurado e preços compensatórios (MACEDO; WECHSLER; OLIVEIRA, 2001; TONHATI, 2002).

Sob o ponto de vista nutricional, a gordura é rica na sua composição de ácidos graxos essenciais ao organismo, com destaque para os ácidos cáprico, mirístico, palmítico, esteárico, palmitoleico e linoleico, que estão em maior concentração do que na gordura do leite bovino. Por exemplo, o leite de búfala possui cerca do dobro de ácido linoleico conjugado do que o leite bovino, com concentração chegando a 1,77%, em média. Outro aspecto de grande relevância do leite bubalino é o teor de colesterol que chega a ser 50% menor que o leite bovino (PIGNATA, 2013).

Os trabalhos encontrados na literatura brasileira demonstram que a acidez do leite de búfala é superior a do leite bovino, isso é decorrente da presença em maior concentração de ácido láctico e proteína (caseína), principalmente, que apresentam caráter anfótero, o qual é maior no leite bubalino (NETO, 2003; JÚNIOR; SALLES; MACHADO, 2011).

Em razão destas peculiaridades**,** principalmente a partir dos anos 90, ocorreu uma significativa expansão de unidades industriais dedicadas à produção de derivados de leite de búfala que, pelo maior rendimento industrial e produção de produtos de maior valor agregado. Essas características, tem permitido vender leite bubalino a preços cerca de duas vezes maiores do que aqueles pagos ao leite bovino e, diferentemente deste, de uma forma geralmente uniforme durante o ano, estimulando de forma pronunciada a expansão de propriedades dedicadas à sua exploração (BERNARDES, 2007).

Estima-se que a produção de leite de búfala no Brasil seja superior a 92 milhões de litros de leite/ano, sendo metade destinada à industrialização (PIGNATA, 2013), produzindo-se diversos tipos de produtos lácteos como queijos, requeijão, manteiga, iogurte, entre outros. No entanto, a muzzarela continua sendo o principal produto, devido à tendência histórica de seu consumo (PIGNATA, 2013).

O leite de vaca tem um grande número de proteínas potencialmente alérgicas, entre elas a caseína (cerca de 66% dos casos), β-lactoglobulina (cerca de 57% dos casos) e a albumina do soro do leite (cerca de 18% dos casos) (COCCO; JÄRVINEN; SAMPSON, 2003; GOPALAN, 2011; HØST et al., 1995; MICIŃSKI et al., 2013). Segundo GOPALAN (2011), a incidência de alergia às proteínas do leite de vaca ocorre mais acentuadamente em crianças, variando de 1,8-7,5% em diferentes países. De acordo com EXL; FRITSCHÉ (2001), este percentual pode ser ainda maior em crianças pequenas, podendo chegar a 10%.

Em contrapartida, um estudo realizado por SHEEHAN; PHIPATANAKUL (2009) revelou que pessoas alérgicas às proteínas do leite bovino (por exemplo, caseína) podem não ser alérgicas às mesmas proteínas quando presentes no leite bubalino, por apresentar estruturas químicas diferentes. Além disto, os autores observaram a existência de proteínas alergênicas no leite de vaca que não estão contidas no leite de búfala.

2.4 Tecnologia da produção de leite em pó instantâneo

O leite em pó, além de prover ao produto um valor agregado maior e aumentar o tempo de vida útil, é um produto de grande importância funcional, geralmente utilizado pelo consumidor como substituto do leite fresco. Os aspectos mais importantes na produção de leite em pó são conservar a sua composição físico-química e originar um produto com propriedades funcionais apreciáveis. Estes aspectos são de fundamental importância para aceitabilidade do produto pelo consumidor.

Para obter o produto na forma de pó com características instantâneas, o alimento é submetido a diversos processos, incluindo: desnate ou padronização, pasteurização, concentração, agitações, filtração, atomização e instantaneização. Estes tratamentos podem ocasionar algumas alterações físico-químicas nos componentes do leite (micelas de caseína, proteínas do soro, glóbulos de gordura e minerais), propriedades que determinam a qualidade do produto (MCKENNA; LLOYD; SINGH, 1999).

2.4.1 Pasteurização

A pasteurização é um tratamento térmico que persegue dois objetivos: obter um leite saudável e prolongar sua vida útil. O processo de pasteurização tem por finalidade a destruição, quase que total, dos microrganismos patogênicos presentes no leite (DALLA DEA; SILVA; ARTHUR, 2010; PINHEIRO; MOSQUIM, 1991). Segundo BRASIL (2002), entende-se por processo de pasteurização a aplicação de calor ao leite, em

equipamento apropriado, com a finalidade de reduzir sua carga microbiana, sem alteração das características próprias do leite original.

Este tratamento térmico é suficiente não só para destruir os microrganismos patogênicos do leite, mas também a quase totalidade da flora bacteriana, com pequena modificação na estrutura físico-química do leite e nas suas propriedades organolépticas normais. Os processos de pasteurização mais comumente usados são a pasteurização lenta (LTH - *Low temperature holding*) e a rápida (HTST - *High Temperature Short Time*).

A pasteurização rápida consiste no tratamento térmico do leite pelo aquecimento durante um curto período de tempo, 15 a 30 segundos, a uma temperatura de 72 a 75°C, e em seguida pelo resfriamento rápido por meio de um trocador de calor (GRAPPIN; BEUVIER, 1997; GUERRA; NEVES; PENA, 2005).

A pasteurização por HTST é um processo contínuo utilizado em escala industrial, com uma eficiência alta da eliminação dos microrganismos patogênicos do leite (VARNAM; SUTHERLAND, 1995).

A pasteurização lenta consiste no aquecimento do leite em tanque cilíndrico-vertical, de parede dupla, munido de agitador. Aquece-se o leite, com agitação constante, a 63 a 65ºC para mantê-lo nessa temperatura por 30 a 32 minutos (GRAPPIN; BEUVIER, 1997; GUERRA; NEVES; PENA, 2005; NEFF; MORRIS, 1968; TAMIME, 2009). O aquecimento é feito através de água quente circulando nas paredes duplas do aparelho. Em seguida resfria-se a 4-5ºC, através da circulação de água gelada nas paredes duplas do aparelho. A pasteurização lenta pode ser adotada na produção de leite pasteurizado para abastecimento público em estabelecimentos de laticínios de pequeno porte (BRASIL, 2002). Isto pode representar uma alternativa viável para pequenos laticínios e para pequenos produtores de leite, quando eles conseguem comercializar seu produto sem custos elevados de transporte e produzir com baixos custos fixos de instalação (FORNY; PALZER; PALZER, 2011; HOLANDA JR. et al., 2002).

2.4.2 Desnatamento parcial ou padronização

A gordura é um dos principais componentes do leite. Além do alto valor nutritivo, é o principal constituinte do creme de leite e a matéria-prima para fabricação de queijo e manteiga (JÚNIOR; SALLES; MACHADO, 2011). No entanto, o leite destinado ao consumo principalmente na forma desidratada, devido ao alto percentual de gordura de aproximadamente 45% de matéria seca (LOPES, 2009; VERRUMA; SALGADO, 1994),

necessita de um desnate parcial da gordura a fim de padronizá-lo em um nível mais baixo. Este processo influencia no melhoramento das propriedades funcionais do leite em pó para o consumo humano.

Na indústria, a padronização é feita a fim de manter uma relação entre gordura/extrato seco desengordurado, permitindo que o leite em pó tenha uma homogeneidade em todos os lotes fabricados. Em indústrias de pequeno porte, é comum realizar o processo de desnate completo do leite *in natura*, homogeneizar somente a nata e depois reincorporar ao leite desnatado a quantidade de gordura desejada (VARNAM; SUTHERLAND, 1995).

Até o século XIX, era utilizado o desnatamento espontâneo, deixando o leite em repouso por várias horas. Este método foi abandonado e em seu lugar foi estabelecido o desnatamento mecânico por suas múltiplas vantagens (VEISSEYRE, 1988). Atualmente, os métodos de padronização mais utilizados são a centrifugação e separação por membranas (VIOTTO; CUNHA, 2006).

O processo de separação por membranas é uma técnica que permite concentrar o leite sem o uso de calor. As partículas são separadas de acordo com seu tamanho e forma com o uso da pressão e de membranas semipermeáveis projetadas especialmente para este propósito (MENDES, 2011).

A padronização por centrifugação é realizada com o emprego de uma desnatadeira. No seu interior existe uma série de discos que giram em alta velocidade, o que submete o leite a uma elevada força centrífuga. Como a gordura tem uma menor massa específica, esta fica próxima ao eixo da desnatadeira, saindo por uma pequena tubulação, enquanto que os seus outros componentes, mais densos, são lançados às suas paredes e vão para o exterior por outra saída.

O leite em pó industrializado pode conter quantidades variadas de gordura, desde que indicado na embalagem. Pelo teor de gordura do leite em pó, este pode ser classificado em: integral (maior ou igual a 26,0%), parcialmente desnatado (entre 1,5 a 25,9%) e desnatado (menor que 1,5%) (BRASIL, 1996). Cabe ainda ressaltar que dentro da classificação de leite parcialmente desnatado, o produto que apresentar um mínimo de 12% e um máximo de 14,0% de gordura recebe, opcionalmente, a denominação de leite em pó semidesnatado (BRASIL, 1996).

2.4.3 Concentração

A etapa de concentração do leite antes da secagem reduz os custos do processo, devendo-se ao fato de que os gastos energéticos na evaporação da água através de evaporadores são menores que nos secadores (HUI, 1993). A operação de evaporação nas indústrias é realizada geralmente em evaporadores de múltiplos estágios. A concentração também pode ser realizada através processos de ultrafiltrarão e osmose inversa, onde a concentração é através de membranas permeáveis (VARNAM; SUTHERLAND, 1995). O processo de membranas é vantajoso na conservação das propriedades do alimento, mas ainda é pouco utilizado na concentração do leite, por ser mais lento e mais caro que a concentração por evaporação (VARNAM; SUTHERLAND, 1995; ROGÉRIO; COSTA; JUNIOR, 2013).

A evaporação é uma operação unitária que tem como função concentrar uma solução pela ebulição do solvente. Um evaporador é constituído basicamente por um trocador de calor e um dispositivo para separar a fase vapor do líquido em ebulição, denominado concentrador de simples efeito, como mostrado na Figura 2.2 (PARAÍSO; ANDRADE; ZEMP, 2003). Para diminuir as temperaturas de evaporação, os equipamentos são operados sob vácuo. No sistema de evaporadores de múltiplos estágios, tem-se três ou mais evaporadores ligados em série, trabalhando-se com valores de temperatura de 66 a 68°C para o primeiro estágio é de 45 a 47°C para o último estágio (ROGÉRIO; COSTA; JUNIOR, 2013). A diferença de temperatura de 21°C se divide entre o número de estágios (normalmente de 4 a 6) do sistema de evaporação, acarretando em menores alterações físico-químicas ao produto (EARLY, 2000).

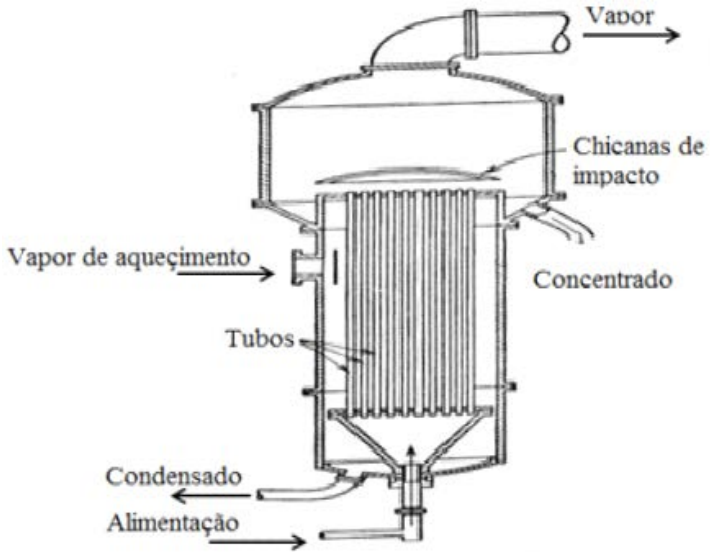

Figura 2.2 - Evaporador de simples estágio. Fonte: Adaptado de PARAÍSO; ANDRADE; ZEMP (2003).

No momento que for utilizado um tratamento térmico para concentrar o leite, é necessário avaliar as melhores condições para que não ocorram reações indesejadas. A mais comum é a reação entre os aminoácidos e os açúcares (carboidratos), na qual o grupo carbonila (C=O) do carboidrato interage com o grupo amina ($-NH_2$) do aminoácido, denominada reação de Maillard (HUDSON; AMES, 1992; VAN BOEKEL, 1998). Esta tem consequências consideráveis para a qualidade do leite e dos produtos lácteos aquecidos em termos de cor, sabor e valor nutritivo (MORALES; ROMERO; JIMÉNEZ-PÉREZ, 1996; VAN BOEKEL, 1998).

Entretanto, em condições controladas de temperatura e tempo, é possível concentrar o leite sem grandes alterações nas suas propriedades. FONSECA et al. (2011) concentraram o leite de cabra até 40% de sólidos totais a uma temperatura de 65°C sem ter uma alteração significativa na composição físico-química. Já BIRCHAL; PASSOS (2005) utilizaram uma temperatura um pouco superior (70°C) para concentrar o leite até 50% de sólidos totais, mesmo assim este não sofreu alterações consideráveis.

2.4.4 Secagem

O processo de secagem está entre as etapas mais importantes para conservação do leite, prolongando a vida útil deste alimento. Existem diversas técnicas de desidratação para conservação de alimentos, entre elas se destacam a secagem por atomização, rolo ou tambor de secagem e liofilização.

A liofilização (*freeze-drying*) é um processo de desidratação de produtos em condições de pressão e temperatura tais que a água, previamente congelada, passa do estado sólido diretamente para o estado gasoso (sublimação) (GAVA; FRIAS; SILVA, 2009). Como este processo é realizado a temperaturas baixas e na ausência de ar atmosférico, as propriedades físico-químicas e organolépticas são mantidas quase que inalteradas (BOSS, 2004; GAVA; FRIAS; SILVA, 2009). A liofilização é comumente utilizada em alimentos de alto valor agregado (café, cogumelos, entre outros) devido ao algo gasto energético para secar o alimento, além de ser um processo lento (MARTINS; LEONARDI; OLIVEIRA, 2011). O que torna desta forma, o processo mais caro entre as técnicas de secagem, cerca de 5 a 10 vezes mais caro que os processos convencionais (GAVA; FRIAS; SILVA, 2009).

O rolo ou tambor de secagem são formados por cilindros metálicos ocos que giram horizontalmente. Em seu interior circula vapor, que faz com que a temperatura da superfície do cilindro atinja de 120°C a 170°C. O produto, líquido ou em forma de pasta, é aplicado como uma fina camada sobre a superfície externa do tambor. A desidratação do produto termina antes que a volta seja completa (de 20 segundos a 3 minutos), e ele é desprendido de sua superfície por uma faca ou um raspador que se situa a três quartos de volta do ponto de aplicação do produto. Os secadores de tambor permitem a produção elevada e são muito econômicos. No entanto, o tempo de contato com temperaturas elevadas é relativamente longo ocasionando modificações em sua estrutura físico-química, sendo assim os produtos obtidos a partir desse processo de desidratação são de qualidade inferior ao processo de secagem por liofilização e atomização (HALL; HEDRICK, 1971; HUI, 1993).

A secagem por atomização (*spray-drying*) é a que tem maior destaque na produção de leite em pó, consistindo basicamente de três etapas fundamentais. Na primeira etapa, o fluido é disperso como gotículas, produzindo uma grande área superficial. Na segunda, ocorre contato destas com uma corrente de ar aquecido, havendo transferência de calor. Na terceira etapa acontece a evaporação do solvente e a formação da partícula sólida (OLIVEIRA; PETROVICK, 2009).

O processo de secagem por atomização consiste basicamente de uma câmara, geralmente cônica, com dimensões devidamente projetadas, na qual o fluido a ser secado é introduzido por meio de bicos atomizadores, que têm a função de aspergir a solução na forma de pequenas gotículas. Essas gotículas são submetidas a um processo de evaporação do solvente (secagem por ar quente), onde as gotas líquidas passam a partículas secas, que

depois são recolhidas em um ciclone ou em um outro sistema de coleta de pó (AZEREDO, 2005; SILVEIRA; JÚNIOR; CARVALHO, 2013). Um esquema simplificado de um *spray-drying* pode ser visulizado na Figura 2.3.

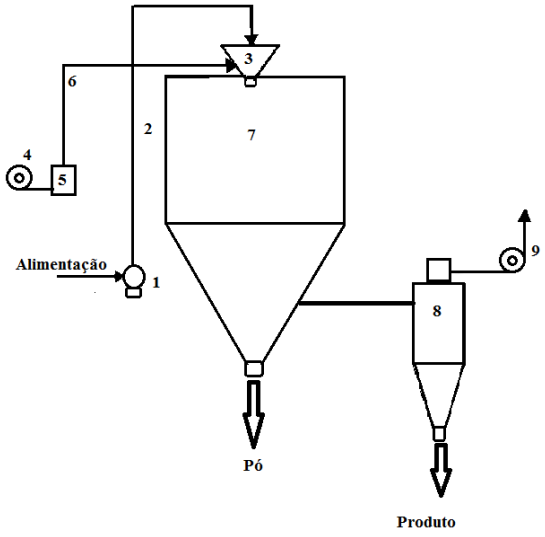

Figura 2.3 - Esquema do principio da torre de secagem 'simples estágio'. (1: Bomba de alimentação, 2: Circuito de alimentação, 3: Atomizador, 4: Ventilador de ar de entrada, 5: Aquecedor de ar, 6: Canalizador de ar quente, 7: Câmara de secagem, 8: Ciclone, 9: Ventilador de ar de saída. Fonte: Adaptado de SILVEIRA et al. (2013).

A secagem por atomização é um processo mais barato que a secagem por liofilização e preserva mais as propriedades físico-químicas dos alimentos quando comparado com a secagem com rolo ou tambor. Esses foram os principais motivos que levaram a indústria de leite em pó optar pela secagem por atomização como processo de desidratação do leite (HUI, 1993b; TAMIME, 2009).

As partículas formadas pela secagem por atomização são muito pequenas (SILVEIRA; JUNIOR; CARVALHO., 2013). Para o leite em pó, geralmente faz-se necessária a aglomeração das partículas, realizada através de um leito fluidizado adicionado na saída do ciclone (HUI, 1993b; SILVEIRA; JUNIOR; CARVALHO, 2013). A aglomeração possui uma influência direta nas propriedades finais do leite em pó (e.g. fluidez, molhabilidade) (ILARI; MEKKAOUI, 2005; TAMIME, 2009).

As variáveis do processo são: temperaturas do ar de entrada e de saída do secador, vazão de ar ou do fluido de arraste, tempo de residência, assim como a temperatura e vazão da alimentação (GHARSALLAOUI; ROUDAUT; SAUREL, 2007; SANTOS; FERREIRA; GROSSO, 2000).

O diâmetro do bico atomizador é também responsável pela distribuição do tamanho das partículas do produto desidratado, podendo ser regulado de acordo com tamanhos de partículas desejados. A construção da câmara e as condições de operação são ajustadas de modo a permitir a total evaporação da água sem que se eleve demasiadamente a temperatura do produto (SOBRINHO; FARIAS, 2012).

Considerando como sendo uma esfera a forma que o material adquire quando é atomizado por um bico de "spray", para um dado volume de fluido, ao diminuirmos o diâmetro das gotículas (todas com o mesmo diâmetro) pela metade, temos um aumento de oito vezes na área superficial do sistema. Por exemplo, se um líquido for pulverizado em gotículas de 20 mm, sua área chegará a 17.000 m^2/kg, o que corresponde a espalhar um galão de líquido sobre a superfície total de dois campos de futebol (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006). Devido à elevada razão superfície/volume, o tempo de exposição das gotículas para que ocorra a evaporação do solvente é bastante reduzido (poucos segundos), não permitindo que a temperatura no núcleo das mesmas ultrapasse determinados valores, o que reduz a ocorrência de alterações indesejáveis em compostos termosensíveis (AZEREDO, 2005; GHARSALLAOUI; ROUDAUT; SAUREL, 2007). Por exemplo, a secagem por atomização preserva a maioria das propriedades das micelas de caseína do leite (AGUILERA; STANLEY, 1999).

O produto resultante da técnica de secagem pode ser apresentado de várias formas, tais como pós, grânulos ou aglomerados, dependendo das propriedades físicas e químicas do material inicial, do projeto do secador e da operação em si (ANDRADE; FLORES, 2004).

As partículas do leite em pó obtidas por *spray-drying* são predominantemente esferas ocas, com diâmetros menores que 100 μm, com superfície apresentando pequenas dobras e um grande vacúolo central, às vezes com pequenas partículas presas em seu interior (Figura 2.4). Outras formas e texturas exteriores também existem tais como esferas colapsadas e estruturas com formato de peras secas, que indicam uma implosão no último estágio de secagem (AGUILERA; STANLEY, 1999).

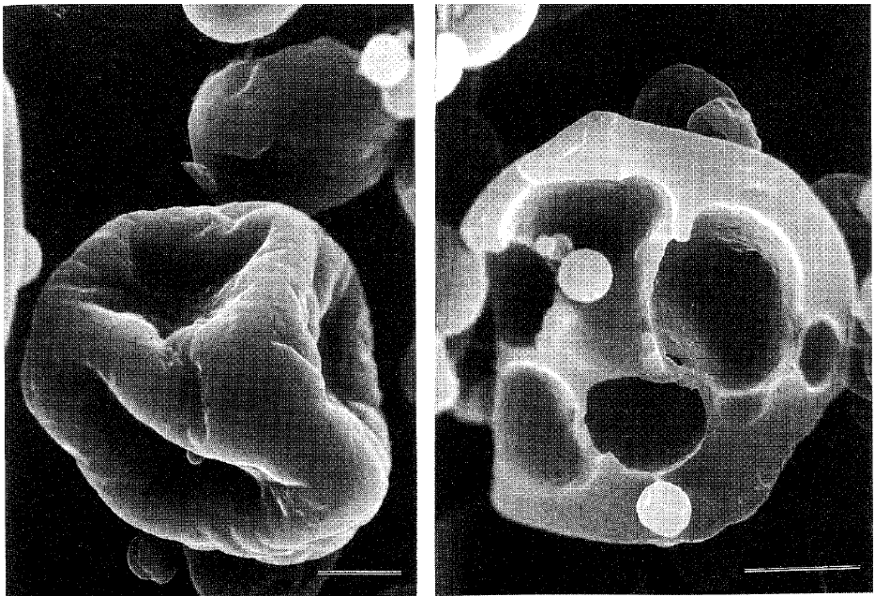

Figura 2.4 - Partículas de leite em pó desnatado obtidas por *spray-drying*.
Fonte: Adaptado de AGUILERA e STANLEY (1999).

Neste contexto, FONSECA et al. (2011) utilizaram as seguintes condições de processo na secagem de leite de cabra por atomização: vazão de entrada de 1,0 L/h, vazão de ar comprimido entre 40 e 60 L/min, vazão de ar de secagem de 1 - 2 m^3/min, diâmetro do bico atomizador de 2 mm, temperatura de entrada do ar de secagem de 145°C e de saída em cerca de 115°C. Condições muito próximas foram utilizadas por GUERRA; NEVES e PENA (2005) na secagem de leite de búfala, porém a temperatura do ar de entrada e saída foram inferiores, 140 e 75°C, respectivamente. Estes dois estudos partiram de um leite concentrado, entre 40 e 50% de sólidos totais, e obtiveram um produto com características físico-químicas e funcionais aceitáveis ao consumo.

Um ponto negativo do processo de secagem por atomização do leite em pó é a migração da gordura livre para a superfície do pó durante e depois da secagem. Com isto, as propriedades de molhamento podem ser alteradas de forma dramática, pois a presença de gordura torna a superfície do pó hidrofóbica (KIM; CHEN; PEARCE, 2002; PATEL; MISTRY, 1997). A presença de gordura na superfície também pode causar a oxidação e o desenvolvimento de rancidez no pó (GRANELLI et al., 1996; HARDAS et al., 2000).

2.4.5 Instantaneização

A definição de alimento instantâneo é dada aos produtos que são especialmente desidratados para reconstituir facilmente em um líquido (SCHUBERT, 1981). A reconstituição é o procedimento utilizado para reidratar o alimento em pó com a mesma quantidade de água contida no produto original (BEHMER, 1999; NEFF; MORRIS, 1968).

Muitos autores (FORNY; PALZER; PALZER, 2011; GAVA; FRIAS; SILVA, 2009; SCHUCK; JEANTET; DOLIVET, 2012; SHUBERT, 1981) dividem o processo de reconstituição em quatro etapas principais (esquematicamente mostrado na Figura 2.5): I) penetração do líquido dentro do sistema poroso do aglomerado por capilaridade; II) imersão das partículas abaixo da superfície líquida; III) dissolução das pontes sólidas e dispersão das partículas primárias do aglomerado dentro do líquido e IV) dissolução das partículas primárias no líquido. É importante notar que, em processos de reconstituição reais estas etapas podem não ser claramente isoladas umas das outras. Estas não acontecem sequencialmente, mas ocorrem simultaneamente, afetando umas às outras.

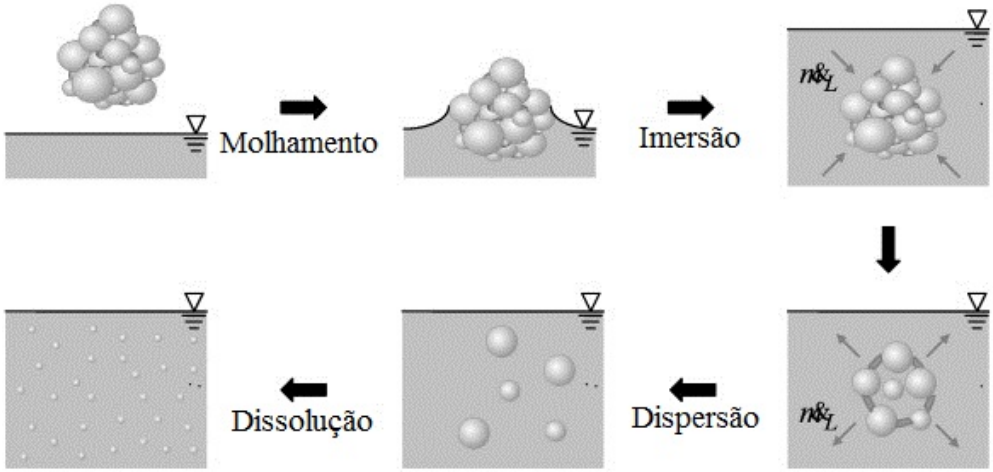

Figura 2.5 - Fluxograma das etapas de reconstituição de um alimento em pó. Fonte: Adaptado de FORNY et al. (2011).

Para um alimento instantâneo, essas quatro etapas de reconstituição acontecem em alguns segundos (SCHUCHMANN, 1995; SHARMA; JANA; CHAVAN, 2012). A etapa de molhamento é normalmente a etapa limitante do processo de reconstituição (FREUDIG; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1999). No caso do leite em pó isto se deve ao caráter hidrofóbico resultante do grande percentual de gordura presente na superfície das partículas e a fatores físicos, especialmente tamanhos de partículas e temperatura da água de reconstituição (NEFF; MORRIS, 1968; VISSOTTO; MONTENEGRO; OLIVEIRA, 2006). De acordo com MAIA; GOLGHER (1983), existe uma correlação inversa entre a molhabilidade e o conteúdo de gordura livre para leites em pó. Segundo FOSCHIERA (2004), um teor de 0,5% de gordura livre no leite já é suficiente para cobrir a superfície das partículas de pó produzidas na secagem por atomização. De acordo com a legislação brasileira para leite bovino em pó, o tempo de molhamento do leite em pó a 25 °C deve ser inferior a 60s para estar dentro da classificação de leite em pó instantâneo (BRASIL, 1996).

Entre as opções existentes para a instantaneização de leite em pó, a mais utilizada na indústria de laticínios é a aglomeração com adição de um agente tensoativo, tal como a lecitina (SHUBERT, 1981). Este processo consiste na pulverização de uma solução de lecitina de soja diluida em água sobre as particulas de leite em pó (providas da secagem por atomização), suspensas em um leito fluidizado localizado logo na saída do atomizador. Após o processo de lecitinação, a formação de uma pasta extremamente concentrada de leite juntamente com o aditivo, esta solução retorna para a etapa de secagem. Ao fim do processo de aglomeração, tem-se um produto granulado com diâmetros entre 100 e 250 μm, o que, juntamente com a lecitina, facilita a sua reconstituição em água (FOSCHIERA, 2004; KIM; CHEN; PEARCE, 2002; SCHUBERT, 1981). Entretanto, a legislação permite a adição de lecitina, como emulsionante, para a elaboração de leites instantâneos, em uma proporção máxima de 5g/kg, base seca (BRASIL, 1996).

A lecitina comercial, subproduto do refino do óleo de soja, consiste em uma mistura de glicolipídeos, triglicerídeos e fosfolipídios (ROUSSET; SELLAPPAN; DAOUD, 2002; SPILBURG; GOLDBERG; OSTLUND, 2003). Os fosfolipídios são moléculas anfifílicas (Figura 2.6), isto é, possuem uma porção da molécula constituída pelo grupo fosfato que é polar ou hidrofílica e outra porção constituída pelas cadeias de ácidos graxos apolares ou hidrofóbicos (TOMA; NAKAI, 1972; TOMA, 1965).

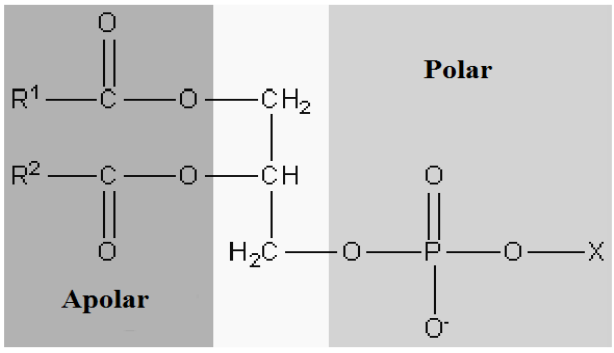

Figura 2.6 - Estrutura química da lecitina. Fonte: Adaptado de LU et al. (2003).

A presença do grupo fosfato, altamente polar, nos fosfolipídios os torna compostos tensoativos. A ação tensoativa dos fosfolipídios faz com que eles possam ser utilizados para a modificação das propriedades físicas dos lipídeos, atuando como emulsificantes (LU; LU; WANG, 2003; TOMA; NAKAI, 1972). As propriedades anfifílicas da lecitina permitem que suas moléculas se alinhem sobre a superfície de um glóbulo de gordura, com a porção hidrofílica na fase aquosa e a porção lipofílica da gordura. O resultado é um revestimento em torno de toda a superfície das partículas de gordura, que dificulta a sua coalescência, como é representado esquematicamente na Figura 2.7.

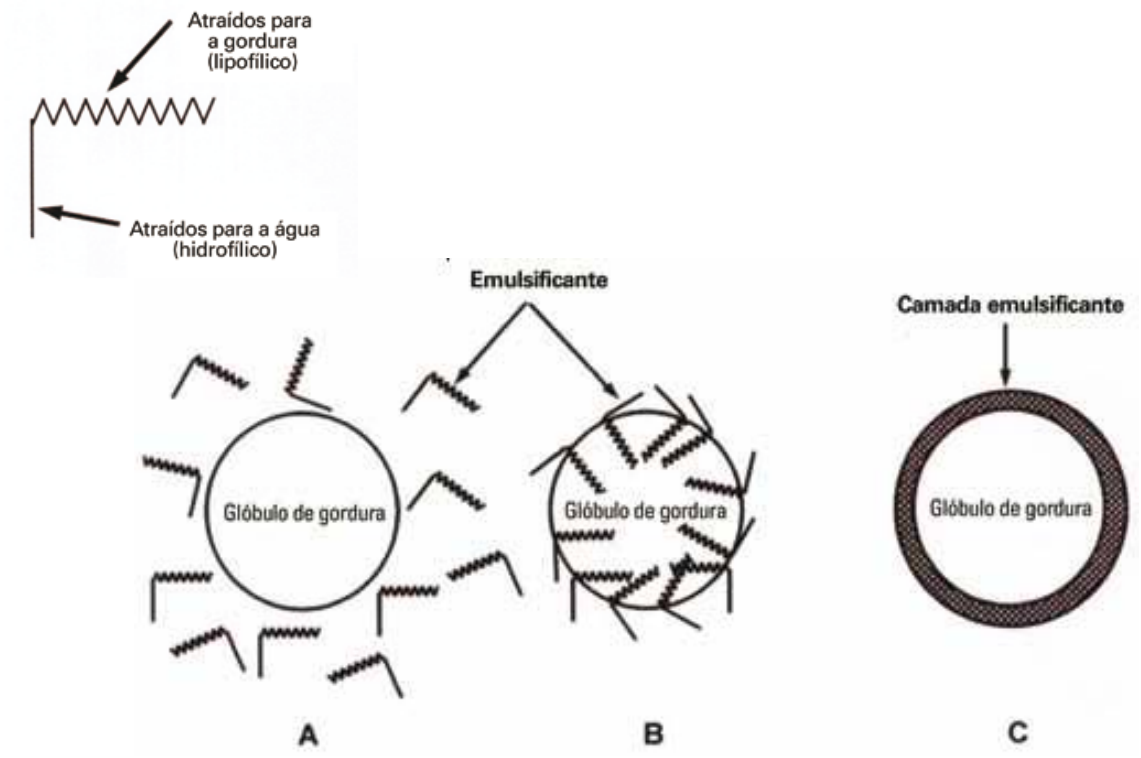

Figura 2.7 – Representação esquemática da ação do emulsificante. Fonte : Adaptado de VOGLER (2013).

Entretanto, na utilização dessas substâncias é necessário observar o grau de pureza por elas apresentado, pois suas propriedades físicas e emulsionantes dependem da composição e da concentração dos fosfolípideos e dos ácidos graxos presentes em cada amostra (VANDAMME, 2002).

2.5 Avaliação da molhabilidade de alimentos em pó

A molhabilidade da superfície, uma das propriedades mais cruciais da superfície de materiais, é um parâmetro chave para a compreensão das interações dos materiais com o seu meio circundante e para as suas aplicações (GALET; PATRY; DODDS, 2010; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013).

Uma das definições de molhabilidade é que esta propriedade representa uma manifestação macroscópica das interações moleculares que ocorrem na interface entre um sólido e um líquido (SOBRINHO; FARIAS, 2012). Ainda, outra definição a descreve como o tempo necessário para que uma quantidade conhecida de sólido seja completamente molhada por um líquido (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008). Independentemente de sua definição, sabe-se que em particulados alimentícios, por

exemplo, ela influencia na capacidade do sólido de “absorver” um líquido por ascensão capilar (FREUDIG; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1999).

A composição da superfície de um sólido é outro fator que desempenha um papel importante no processo de molhamento. Se a superfície do sólido for, por exemplo, composta principalmente por grupos polares, ela apresentará afinidade por líquidos polares como a água e elevadas forças adesivas, fazendo com que o processo de molhamento seja espontâneo. Já se a superfície for formada principalmente por grupos apolares, esta apresentará forças de adesão mais fracas com fluidos polares e, portanto, um menor molhamento pelo líquido (BARNES; GENTLE, 2005).

Para o leite em pó, quando houver a cobertura da superfície por componentes hidrofóbicos (por exemplo, gordura), o ângulo de contato com água torna-se elevado, enquanto a cobertura da superfície por componentes hidrofílicos (por exemplo, lactose e proteínas) fornece boas propriedades de molhabilidade, ou seja, um pequeno ângulo de contato com água (FÄLDT; BERGENSTÅHL, 1996; KIM; CHEN; PEARCE, 2002).

No caso de sistemas que se dispersam, como leite em pó, a molhabilidade é geralmente medida em função do tempo total de molhamento de uma determinada quantidade de material particulado. Para estes sistemas existem fatores adicionais que influenciam na molhabilidade dos sistemas, sendo a abordagem mais aceita aquela que relaciona a microestrutura dos sólidos com as suas propriedades finais (SCHUBERT; AX; BEHREND, 2003). Os sólidos finamente divididos, por exemplo, apresentam baixa molhabilidade, devido ao baixo peso das partículas e à elevada razão (área superficial)/volume das partículas. Outro fator que influencia na molhabilidade é a heterogeneidade das particulas, com partículas finas tendendo a preencher os interstícios entre partículas maiores, acabando por prejudicar a molhabilidade.

A molhabilidade pode ser determinada através de diversas técnicas, entretanto as que têm maior destaque são a gota séssil, técnica de Washburn e teste de molhamento estático. A escolha da técnica está relacionada com as características inerentes dos sólidos.

2.5.1 Gota séssil

Estudos de molhabilidade geralmente envolvem a medição do ângulo de contato (θ), que indica o grau de molhamento e a interação do sólido com o líquido (DODDS; GALET; GUILHOT, 2009; YUAN; LEE, 2013). O ângulo de contato entre uma superfície sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa (ou líquida), é definido como o ângulo entre a

interface sólido-líquido e a tangente à interface líquido-gás (ou líquido-líquido), na linha de contato dessas três fases (Figura 2.8). No método da gota séssil, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido. A gota é observada com uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro (CHAN, 1994; LAZGHAB; SALEH; KOMUNJER, 2005). Para ângulos inferiores a 90°, o líquido é considerado molhante e, para ângulos acima de 90°, não molhante, tendo-se, respectivamente, os conceitos de hidrofilicidade e hidrofobicidade (no caso de que o líquido em questão seja a água) (YUAN; LEE, 2013).

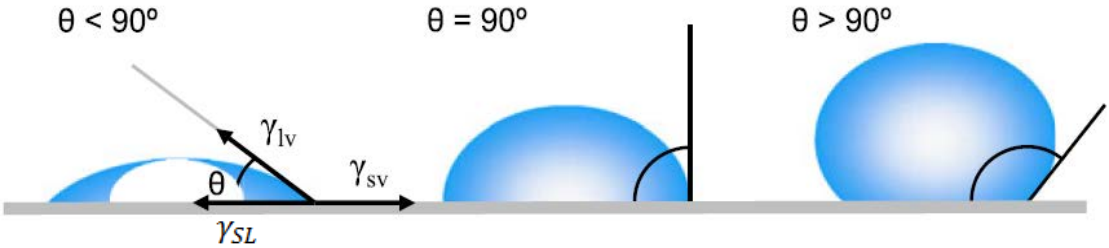

Figura 2.8 - Método da gota séssil: (γ_{SV}) tensão interfacial entre o sólido e a fase gasosa, (γ_{SL}) tensão interfacial entre o sólido e o líquido e (γ_{LV}) tensão interfacial entre o líquido e o gás. Fonte: Adaptado de YUAN; LEE (2013).

Entretanto, o método da gota séssil possui limitações para medir o ângulo de contato de alimentos em pó, pois a compactação do alimento na forma de discos (para que possa ser feita a análise) altera a sua estrutura original, podendo assim medir-se um ângulo diferente do correto. Devido a este fato, a técnica não é muito utilizada para alimentos em pó (SUSANA; CAMPACI; SANTOMASO, 2012).

2.5.2 Técnica de Washburn

Para pós, o ângulo de contato pode ser medido através da ascensão do líquido através de um leito das partículas do pó contidas em um tubo (Figura 2.9). Esta ascensão depende das forças de interação entre as três fases (líquido-sólido-gás), forma das partículas, tamanho e porosidade (KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013).

O método mais utilizado para quantificar essa ascensão capilar é a técnica de Washburn (KIESVAARA; YLIRUUSI, 1993; SUSANA; CAMPACI; SANTOMASO, 2012). Em um teste típico de Washburn, um tubo cilíndrico com um filtro permeável na parte inferior é preechida com a amostra de pó (Figura 2.9). O fundo do tubo é posto em contato com o líquido molhante de modo que o fluido pode subir no interior do tubo por

causa das forças capilares e a frente de líquido que sobe no tubo vertical é observada (WASHBURN, 1921).

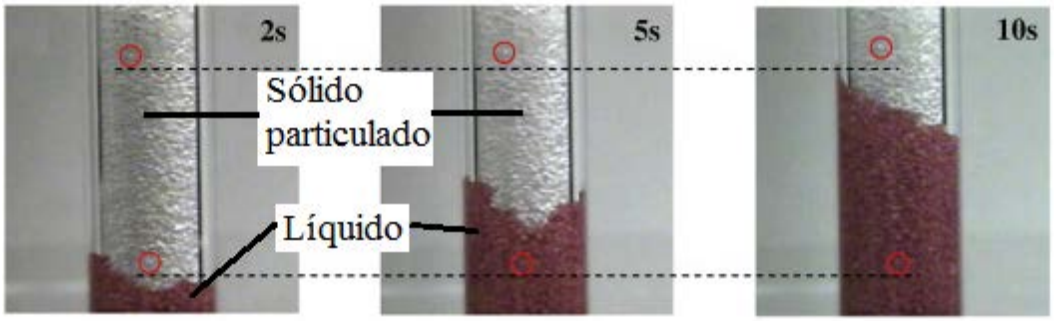

Figura 2.9 - Subida por ascensão capilar de um líquido em um leito de partículas. Fonte: Adaptado de KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY (2013).

De acordo com a técnica de Washburn, quando o sólido poroso é colocado em contato com um líquido, a subida do mesmo nos poros do sólido obedece à seguinte relação (KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013; KIESVAARA; YLIRUUSI, 1993).

$$m^2 = \frac{C\,\rho^2 \gamma \cos\theta}{\eta}\,t \qquad \text{Eq. (1)}$$

onde m é a massa de líquido penetrante (Kg), C é uma constante do leito (m^5), γ é a tensão superficial do líquido (N/m), ρ é a massa específica do líquido, η a viscosidade do líquido (Pa.s) e t o tempo de penetração (s).

Entretanto, a Eq. 1 contém geralmente duas incógnitas, C e θ. Uma alternativa para contornar esse problema é o uso de um líquido perfeitamente molhante (de modo que $\theta = 0$ e $\cos\theta = 1$). Isso permite determinar o fator C na Eq. 1 a partir da inclinação da curva $\Delta m^2/\Delta t$, desde que as propriedades do líquido (η, γ, ρ) sejam conhecidas. Neste procedimento, a repetibilidade e precisão de preparação da amostra, bem como a escolha do líquido de referência, são fatores importantes (GALET; PATRY; DODDS, 2010). A maioria dos estudos relatados na literatura focam sobre a escolha de um líquido completamente molhante para determinar a constante C e os líquidos de referência mais utilizados são o hexano, ciclohexano, heptano e octano (GALET; PATRY; DODDS, 2010; IVESON; HOLT; BIGGS, 2000; TAMPY; CHEN; SAVAGE, 1988). Uma possibilidade alternativa é a estimativa direta de C através de medições de permeabilidade ao ar utilizando o modelo de Kozeny-Carman para descrever a estrutura de empacotamento do leito de partículas (GALET; PATRY; DODDS, 2010).

2.5.3 Teste de molhamento estático

O teste de molhamento estático é uma análise simples e prática, muito utilizada para avaliar a molhabilidade de alimentos em pó (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008; KIM; CHEN; PEARCE, 2002). A técnica consiste na medida do tempo necessário para atingir o molhamento completo de uma quantidade específica de pó, quando é deixada cair sobre a água, a uma temperatura especificada (Figura 2.10) (FREUDIG; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1981; IDF, 2013; ZIGLIO, 2013).

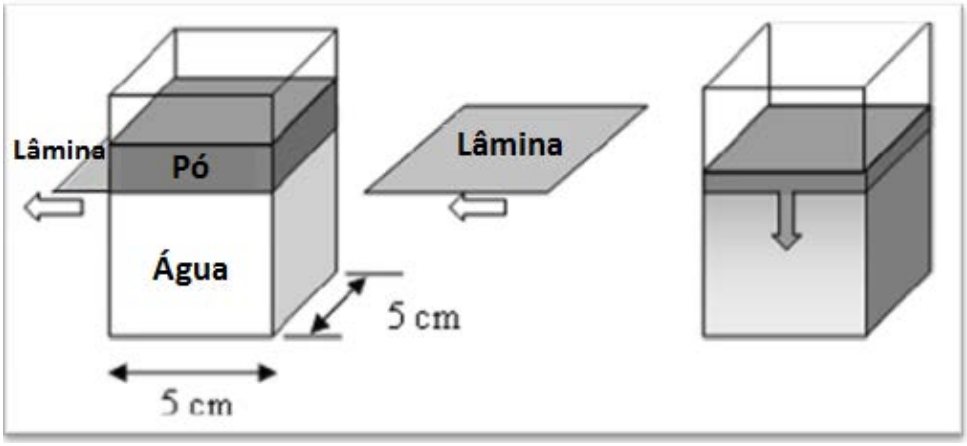

Figura 2.10 - Esquema utilizado no teste de molhamento estático. Fonte: Adaptado de CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO (2012)

Para um alimento instantâneo, a etapa de molhamento é vencida em apenas alguns segundos a temperatura ambiente (FREUDIG; HOGEKAMP; SCHUBERT, 1999; SCHUBERT, 1993). A fim de melhorar o molhamento das partículas, sua microestrutura, estrutura supramolecular e composição são otimizados pela indústria de alimentos (FORNY; MARABI; PALZER, 2011; KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013).

CAPÍTULO 3 - Metodologia experimental

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta esquematicamente a metodologia experimental utilizada no presente trabalho. Cada uma das etapas mencionadas neste fluxograma é descrita em detalhes nas seções seguintes.

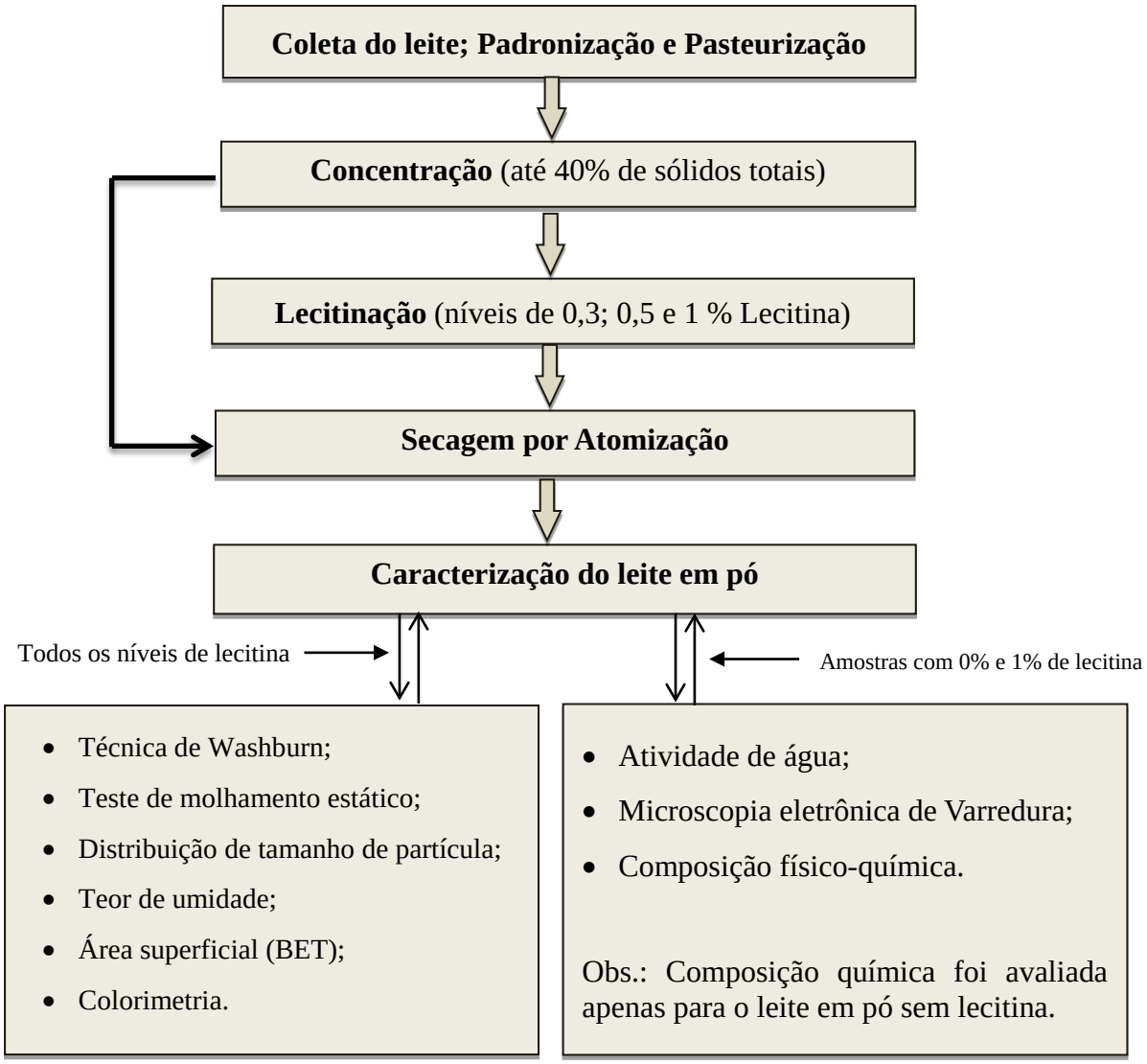

Figura 3.1 - Fluxograma do processo de produção de leite em pó utilizado no presente trabalho.

3.1 Coleta do leite

O leite de búfala da raça Mediterrâneo utilizado neste trabalho foi coletado em uma propriedade rural localizada na cidade Gravataí-RS. Cerca de 20 litros de leite foram obtido diretamente após o processo de ordenha, filtrado, pré-aquecido em um tacho encamisado com aquecimento a gás, para alcançar a temperatura ideal de desnate (40°C), e logo em seguida desnatado parcialmente (padronização) por meio de uma desnatadeira (modelo 154 GR, Casa das Desnatadeiras).

Uma amostra do leite padronizado foi selecionada para a análise da sua composição, realizada por meio de um analisador de leite da marca Master Classic Analisador, modelo LM2, previamente calibrado para leite de bubalino. Desta forma, foi possível ter uma boa estimativa do teor de gordura do leite e garantir que o percentual de gordura estava dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira para leite parcialmente desnatado (teor de gordura entre 1,5 a 25,9%, base seca).

A pasteurização do leite foi realizada imediatamente após a padronização em um tacho encamisado com circulação interna de água e aquecimento a gás (Figura 3.2). O processo de pasteurização empregado foi do tipo lento, onde o leite permaneceu a uma temperatura entre 63°C e 65 °C durante 30 minutos, sendo em seguida resfriado até uma temperatura de 1.5°C por banho com água a 0°C (tempo de resfriamento foi de aproximadamente 15 min.).

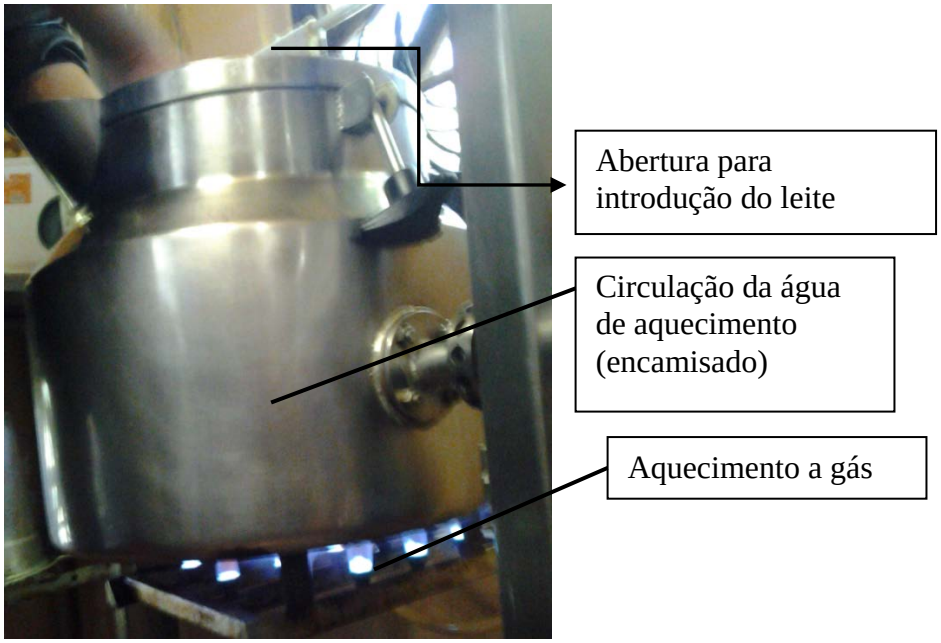

Figura 3.2 - Aparato experimental utilizado para realizar a pasteurização do leite.

Tanto a padronização como a pasteurização foram realizadas na própria propriedade rural, seguindo os procedimentos padrões de coleta de leite estipulados pela legislação brasileira (BRASIL, 2002).

O transporte do leite pasteurizado da propriedade rural até o laboratório do Departamento de Engenharia Química-UFRGS foi feito em frascos de vidro borosilicato. Os frascos foram previamente tratados através de um mergulho em água a 90°C por 10 minutos. Durante o transporte o leite foi mantido a uma temperatura inferior a 2°C, através de um banho com água gelada e gelo, em uma caixa térmica de isopor. Estas amostras foram armazenadas em um *freezer* a uma temperatura inferior a 1,5°C.

3.2 Produção de leite de búfala em pó

Inicialmente foi realizada a concentração do leite de búfala por meio de um evaporador rotativo a vácuo (Fisatom, modelo 558), a uma temperatura de 50 ± 3°C e um vácuo de aproximadamente de 720 mmHg, até que uma concentração de 40% (em massa) de sólidos totais fosse atingida. O teor de sólidos totais do leite concentrado foi medido de acordo com a metodologia 925.23A, proposta pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1990). Após o processo de concentração, o leite foi conservado congelado em um *freezer* a -18°C, para posterior lecitinação e/ou secagem por atomização.

No caso das amostras de leite nas quais utilizou-se lecitina de soja (Lécet 150M, Caramuru Alimentos S. A, Itumbiara, GO, Brasil), a adição desta substância foi feita ao leite concentrado após a etapa de evaporação, em concentrações de 0,3, 0,5 e 1,0 g de lecitina/100 g de sólidos totais no leite. A sua dispersão no leite concentrado foi feita em um Ultra Turrax (IKA, modelo T18B).

Posteriormente, foi realizada a secagem por atomização do leite concentrado sem e com lecitina, em um atomizador (Figura 3.3) do tipo *Mini-Spray-Dryer* (LM MSDi 1.0, LABMAQ, Brasil) com bico de alimentação de 1 mm de diâmetro. A alimentação do secador foi realizada através de uma bomba peristáltica com vazão de 0,60 $L.h^{-1}$. As temperaturas de entrada e saída do ar de secagem foram 140 ± 1°C e 92 ± 2 °C, respectivamente. A pressão manométrica de ar comprimido foi de 3,5 $kgf.cm^{-2}$ e a vazão de ar de atomização de 40,5 L/min (FONSECA; BENTO; OLIVEIRA, 2011). O procedimento de secagem, em cada condição, foi realizado em duplicata.

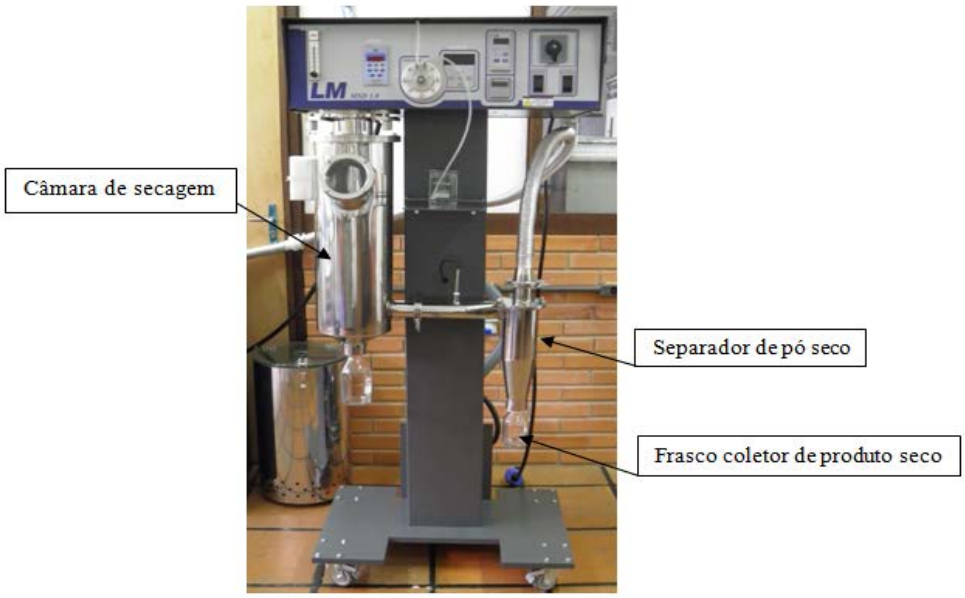

Figura 3.3 - Atomizador MSDi 1.0 – LABMAQ

3.3 Caracterização do leite em pó

Foram avaliadas a composição química, atividade de água, cor, distribuição de tamanho de partículas, área superficial, morfologia e a molhabilidade do leite de búfala parcialmente desnatado em pó. Os procedimentos utilizados em cada caso são descritos a seguir.

3.3.1 Composição química do leite

Os teores de gordura, proteína, umidade e cinzas foram determinados, respectivamente, pelos métodos 932.06, 930.29, 927.05 e 930.30 da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1990), e o teor de lactose foi calculado teoricamente por diferença.

3.3.2 Análise colorimétrica

A cor da superfície das partículas de leite em pó foi medida com um colorímetro (Colorium 2, Delta Color, Brasil), previamente calibrado. A partir do espectro de refletância da amostra, obteve-se os parâmetros colorimétricos *L*, *a* e *b* da escala CIELAB, determinados pela *Comission International de l'Eclairage* (CIE) (AGUILERA, 1997), O parâmetro *L* indica intensidade de claridade (0 totalmente preta e 100 totalmente branca); o parâmetro *a* indica verde/vermelho (verde -120 e vermelho +120) e o parâmetro *b* indica azul/amarelo (-120 azul e +120 amarelo). Esses parâmetros são representados em um diagrama tridimensional cujas coordenadas são *a*, *b* e *L* (Figura 3.4). Para realização das

medidas de cor, amostras constituídas por 10 g de leite em pó foram m espalhadas em uma placa de Petri (7 cm de diâmetro interno), formando uma camada não transparente.

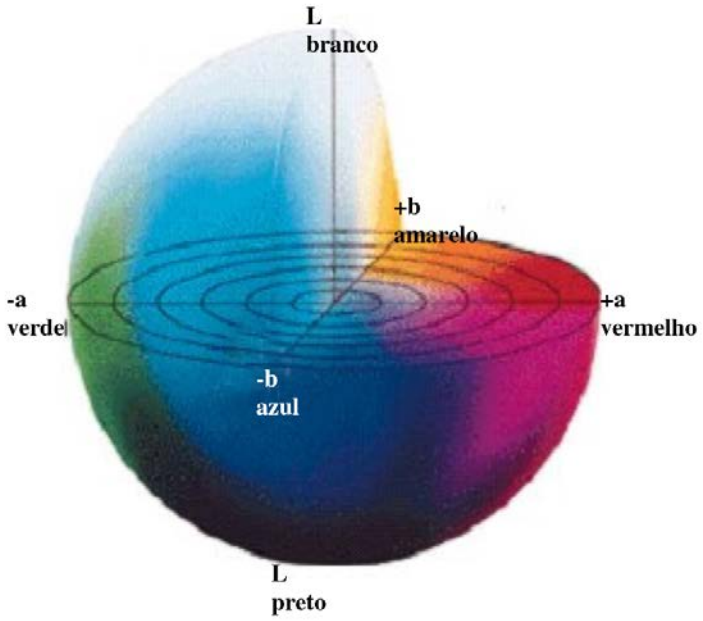

Figura 3.4 - Diagrama representativo do sistema de cores CIELAB. Fonte: MINOLTA (1994).

3.3.3 Determinação da atividade de água (a_w)

A atividade da água foi medida em triplicata para as alíquota sem lecitina e com 1% deste aditivo, por meio de um medidor de atividade de água (Lab Master.a_w, Novasina) disponível no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. A calibração foi realizada com um padrão que apresentava uma atividade de água de 0,11.

3.3.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica foi medida para as quatro amostras em estudo, através de um analisador por difração a laser (CILAS 1180, Compagnie Industrielle de Lasers, França), disponível no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. O equipamento utiliza três lasers para cobrir uma ampla faixa analítica de tamanhos (0,004 μm a 2500 μm), com precisão maior que 99%. Foi utilizado álcool isopropílico como meio liquido para dispersar as partículas, a fim de evitar solubilização das mesmas durante as medidas. A leitura obtida com o álcool isopropílico puro foi utilizada como branco.

3.3.5 Determinação de área superficial

A determinação da área superficial do leite em pó, nos diferentes níveis de lecitina, foi feita por meio da análise de adsorção de N_2 (Nova Station A, Quantachrome Instruments), utilizando o método *multi-point* BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas do leite em pó foi analisada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram preparadas pela deposição dos sólidos em porta-amostras de alumínio recobertas com fitas de carbono dupla-face, metalizadas com ouro e analisadas em microscópio JEOL, modelo JSM 6060, operando em 20 kV.

3.3.7 Avaliação da molhabilidade do leite em pó

A molhabilidade do pó foi avaliada pelo teste de molhamento estático (CEBALLOS; GIRALDO; ORREGO, 2012) e pela técnica de Washburn (KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013).

- **Teste de molhamento estático**

No teste de molhamento estático, uma quantidade fixa de pó (1 g) foi pesada e colocá-lo sobre uma lâmina de vidro (Figura 3.5a), situada 1 cm acima da superfície do líquido (água destilada) contido no recipiente cúbico (área tranversal = 25 cm^2). A placa de vidro foi então rapidamente retirada, fazendo o pó cair sobre a superfície da água contida no recipiente (Figura 3.5b). Foi medido o tempo de molhamento, ou seja, o tempo necessário para que todo pó sejá molhado pelo líquido. A temperatura da água foi de 25 ± 3°C. A análise foi realizada em triplicata para cada amostra de leite em pó.

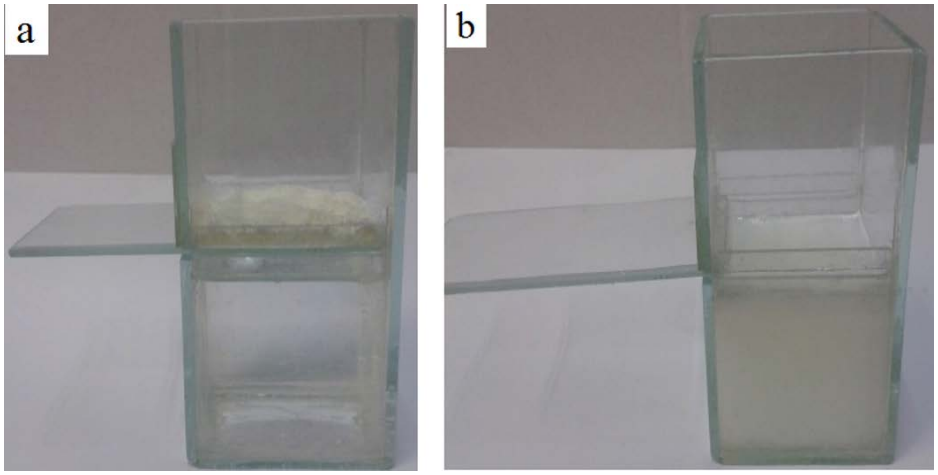

Figura 3.5 - Aparatos utilizados no teste de molhamento estático: (a) lâmina de vidro, na posição inicial, carregada com a amostra; (b) lâmina de vidro removida e disseminação da amostra sobre a superfície da água.

Para um acompanhamento detalhado da evolução temporal do processo de molhamento do pó na superficie do líquido, durante o teste de molhamento estático, foram relizadas filmagens (Figura 3.6), com uma câmera filmadora digital (JVC, GZ-MS120B, Manaus-Brasil).

Figura 3.6 - Aparato experimental utilizado para monitoramento do molhamento das partículas na técnica de molhamento estático.

- **Técnica de Washburn**

Nas medidas de molhabilidade pela técnica de Washburn, a massa de líquido que penetra (por capilaridade) através de um leito empacotado de partículas contidas em um tubo de vidro (4 mm de diâmetro interno) foi medida em função do tempo utilizando um

cronômetro (Figura 3.7). A parte inferior do tubo foi envolta com papel filtro (Unifil, tamanho médio de poros igual a 26 μm) para reter as partículas. Como a ascensão capilar do líquido é influenciada pela uniformidade do leito de partículas (SUBRAHMANYAM; PRESTIDGE; RALSTON, 1996), o tubo foi batido levemente 40 vezes durante a etapa de inserção das partículas, para garantir a uniformidade de empacotamento e garantir reprodutibilidade nas medidas. A altura do leito foi de cerca de 5 cm. O líquido (água ou hexano), contido em uma placa de Petri, foi posto em contato com a parte inferior do tubo e, com o auxílio de uma balança analítica, a massa de líquido ascendendo por capilaridade foi registrada em função do tempo (KIRDPONPATTARA; PHISALAPHONG; NEWBY, 2013), utilizando uma câmera filmadora digital (JVC, GZ-MS120B, Manaus-Brasil).

Figura 3.7 - Aparato experimental utilizado na técnica de Washburn**.**

Na determinação do angulo de contato entre o leite de búfala em pó e a água foi necessário realizar medições de ascensão capilar também com um líquido extremamente molhante ($\theta \approx 0$), utilizado para determinação da constante do leito (C) da Equação 1. O líquido escolhido para esta finalidade foi o hexano. Em seguida, o ângulo de contato entre o leite de búfala em pó e a água (θ) foi calculado pela Equação 1. Os experimentos foram realizados a uma temperatura em torno de 25°C e em triplicata (para cada líquido) para cada amostra de leite em pó.

3.4 Análise estatística dos resultados

A análise estatística dos resultados foi feita com base na técnica de análise da variância (ANOVA) e no teste de *Tukey* ($p < 0,05$), empregando o software STATISTICA® (versão 12). Os resultados reportados neste trabalho consistem nas médias de pelo menos duas repetições ($n = 2$) dos tratamentos (secagem em diferentes níveis de lecitina adicionada). Os dados apresentados nas tabelas estão na forma: valor médio ± desvio padrão.

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises de composição, atividade de água, colorimetria, granulometria, área superficial, microscopia (MEV) e molhabilidade, bem como a discussão destes resultados.

4.1 Composição do leite em pó

Os resultados referentes à composição do leite bubalino em pó produzido sem lecitinação são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição do leite bubalino em pó produzido sem lecitinação*.

Componentes	Leite parcialmente desnatado
Proteína (%)	46,60 ± 0,08
Lipídios totais (%)	4,34 ± 0,30
Cinzas (%)	7,84± 0,15
Lactose (%)	41,22 ± 0,08
Umidade (%)	0,87 ± 0,08

* ***Valores expressos em base seca.*** As medidas foram realizadas em triplicata (erros relativos inferiores a 5%).

O teor de proteína e cinzas (minerais) do leite bubalino em pó, observado na Tabela 4.1, é superior ao teor de proteína encontrado na literatura para o leite bovino em pó com os mesmos conteúdos de gordura e umidade (NIJDAM; LANGRISH, 2006; ÖZKAN; WALISINGHE; CHEN, 2002; CHEN et al., 2009; ÖZKAN; WALISINGHE; CHEN, 2002). De acordo com MURRIETA-PAZOS et al. (2012), para o leite bovino parcialmente desnatado em pó, com um teor de gordura de 3,4%, os valores encontrado para teor de proteína foi de 38,4 % (base seca). Valores próximos foram encontrados por CHEN et al.

(2009) para um leite em pó bovino com 1 % de gordura, onde o valor encontrado para o teor de proteína a base seca foi de 36 %.

A umidade foi analisada também para as amostras de leite em pó lecitinadas, no entanto, não houve diferença significativa entre as amostras, com base no teste de *Tukey* (Tabela 4.2). Todos os teores de umidade encontrados ficaram abaixo do limite superior de 4 % (mássico) exigido pela legislação brasileira para leite bovino em pó (BRASIL, 1996).

Tabela 4.2 - Umidade do leite de búfala em pó obtido com diferentes níveis de lecitina adicionada*

Quantidade de lecitina adicionada (%)	Umidade* (%, base úmida)
0	0,87 ± 0,08ª
0,3	0,81 ± 0,07ª
0,5	0,75 ± 0,10ª
1	0,82 ± 0,06ª

*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de *Tukey*, em nível de 5% de probabilidade e n = 3.

4.2 Análise colorimétrica

Através da colorimetria, foi possível avaliar que não houve alterações significativas na coloração do leite em pó de búfala devido à presença de lecitina, como mostram os resultados do teste de Tukey, apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros da análise colorimétrica do leite de búfala em pó.

Nível de lecitina	L^*	a^*	b^*
0	85,20 ± 0,62ª	-3,83 ± 0,51ª	4,13 ± 0,61ª
0,3	85,98 ± 0,45ª	-3,85 ± 0,32ª	4,19 ± 0,33ª
0,5	85,91 ± 0,71ª	-3,87 ± 0,61ª	4,22 ± 0,45ª
1	85,0 ± 0,80ª	-3,83 ± 0,20ª	4,13 ± 0,70ª

L^* : totalmente preta (0), totalmente branca (100); a^*: verde (-120), vermelho (+120) e b^*: azul (-120), amarelo (+120).

O leite em pó produzido, com e sem a presença de lecitina apresentou coloração clara, observado através do valor acentuado do parâmetro L^* da Tabela 4.3, que representa intensidade de claridade. Isso indica que nas condições de secagem estudadas, a reação de Maillard não aconteceu em grande extensão, visto que esta reação ocasiona o escurecimento do produto (HILLER; LORENZEN, 2010; HUDSON; AMES, 1992; VAN

BOEKEL, 1998).

4.3 Atividade de água

Os valores obtidos de atividade de água (a_w) para as amostras sem lecitina e com 1 % deste aditivo foram 0,1465 ± 0,002 e 0,133 ± 0,001, respectivamente. Estes valores são adequados em termos de estabilidade do produto, pois estão abaixo do valor crítico de atividade de água para leite em pó, que é de aproximadamente 0,37 (JOUPPILA; ROOS, 1991; ROOS; KAREL, 1991; HARDY; SCHER; BANON, 2002; PEREYRA GONZALES et al. 2010). Valores de atividade de água superiores a 0,37 podem acarretar em alterações estruturais indesejadas e reações de decomposição durante o armazenamento a temperatura ambiente (BHANDARI; HOWES, 1999; HARDY; SCHER; BANON, 2002).

4.4 Distribuição granulométrica

A Figura 4.1 mostra as distribuições granulométricas obtidas por difração a laser das amostras de leite em pó produzidas sem e com a adição de lecitina em diferentes níveis.

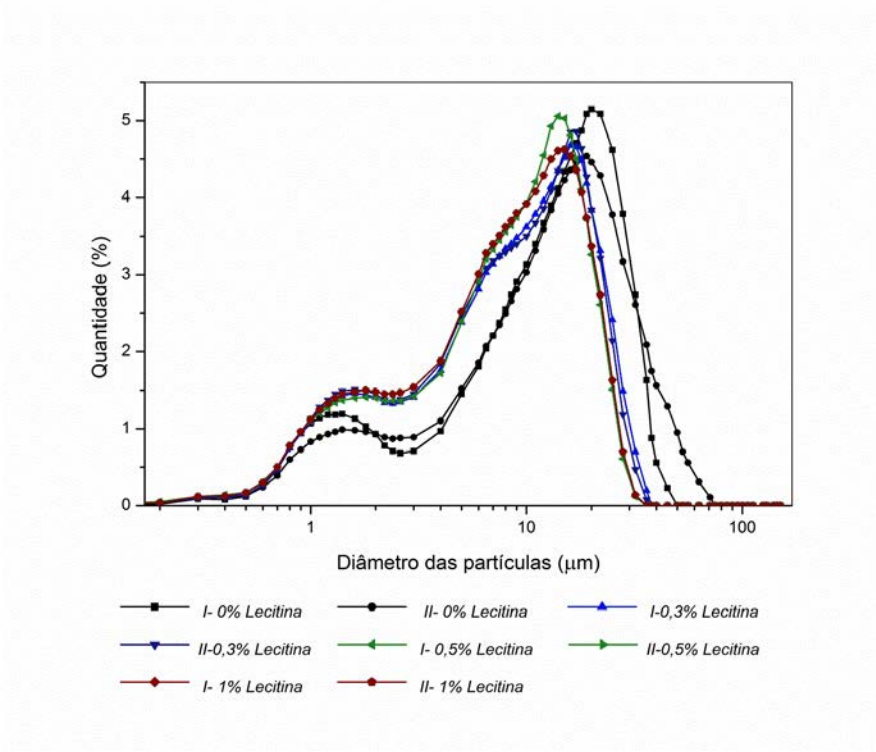

Figura 4.1 - Distribuição granulométrica do leite de búfala em pó obtido com diferentes níveis de lecitina.

Conforme pode ser visto na Figura 4.1, as amostras sem adição de lecitina apresentaram uma distribuição granulométrica bimodal, com intervalo de tamanho de

partículas entre 0,1 μm e 80 μm. Observa-se também que a adição de lecitina provocou mudanças na distribuição granulométrica com relação às amostras sem lecitina, sendo que as características e as intensidades dessas mudanças foram independentes do teor de lecitina utilizado. As alterações observadas com a adição de lecitina foram a diminuição do limite superior da distribuição de tamanho de partículas, para aproximadamente 40 μm, a modificação do formato da distribuição e a diminuição do tamanho médio de partículas (Tabela 4.4). A maior uniformidade da distribuição do tamanho das partículas, observada nas amostras com lecitina, pode ter sido influência do caráter tensoativo deste aditivo. Com relação ao formato da distribuição, este seguiu ainda essencialmente bimodal, porém com alteração das proporções dos dois picos e com o surgimento de um ombro no pico correspondente a maiores diâmetros.

Tabela 4.4 - Diâmetros médios obtidos na análise granulométrica via difração de laser.

Teor de lecitina (%, base seca)	Diâmetro médio* (μm)
0	13,84 ± 1,05[a]
0,3	9,43 ± 0,5[b]
0,5	8,79 ± 0,61[b]
1	10,97 ± 0,95[b]

*Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de *Tukey*, em nível de 5% de probabilidade e n = 2.

Os resultados da análise de tamanho de partículas mostram ainda que 60% das partículas estão na faixa de diâmetros comumente produzidos pelo processo de *spray-drying*, que varia de 10 a 250 μm (THOMAS et al., 2004). Entretanto, a presença acentuada de partículas finas, com diâmetros menores que 9,5 μm, tem efeitos negativos sobre a molhabilidade e dispersibilidade do leite em pó (ILARI; MEKKAOUI, 2005). Além disso, segundo SALMAN et al., (2013), o tempo de molhamento de um pó diminui com o aumento do diâmetro das partículas, sendo que no caso do leite bovino desnatado em pó instantâneo, o tamanho de partícula para uma molhabilidade ótima é de 200 μm (NEFF; MORRIS, 1968).

4.5 Área superficial

A adição de lecitina ao leite concentrado, antes da secagem por atomização, aparentemente provocou alteração da área superficial do leite em pó formado (Tabela 4.5). O menor valor encontrado para área superficial foi para as amostras com níveis inferiores a

0,5% de lecitina adicionada, onde a área reduziu cerca de 60% do seu valor sem a presença do aditivo. No entanto, não foi possível realizar réplicas destas medidas, o que impossibilita uma conclusão definitiva.

Tabela 4.5 - Área superficial do leite de búfala em pó para os diferentes níveis de lecitina.

Teor de lecitina (%, base seca)	Área superficial BET (m^2/g)
0	2,233
0,3	1,758
0,5	1,340
1	2,105

Uma diminuição da área superficial com a adição de lecitina estaria de acordo com os resultados obtidos por MILLQVIST-FUREBY; SMITH (2007) na secagem por *spray-drying* de leite desnatado sem e com a presença de lecitina para posterior utilização na constituição de achocolatados. Estes autores constataram que com a adição de lecitina (0,5 g de lecitina/100g de sólidos totais) houve uma redução na área superficial do leite em pó de 2,12 para 1,83 m^2/g.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as fotomicrografias obtidas por MEV das amostras de leite em pó produzidas sem e com a adição de 1% de lecitina, respectivamente. Conforme pode ser visto, não foi observada alteração na morfologia das partículas devido à presença do aditivo.

As fotomicrografias das Figuras 4.2 e 4.3 mostram que os pós obtidos exibem uma ampla distribuição de tamanho de partículas, o que está provavelmente relacionado com a diferenças de tensão superficial entre as gotículas atomizadas de leite, como uma consequência da estrutura coloidal do leite concentrado (NIJDAM; LANGRISH, 2006). Nas Figuras 4.2 e 4.3, também é possível observar que o leite em pó de búfala apresenta a morfologia típica encontrada no leite de vaca em pó produzido por secagem por atomização (AGUILERA; STANLEY, 1999), ou seja, partículas esféricas colapsadas ou engrugadas. A superfície relativamente lisa observada, de acordo com CHEN et al. (2009), pode representar uma redistribuição inferior dos componentes do leite (ou seja, menor migração de gordura e proteína para a superfície da gota).

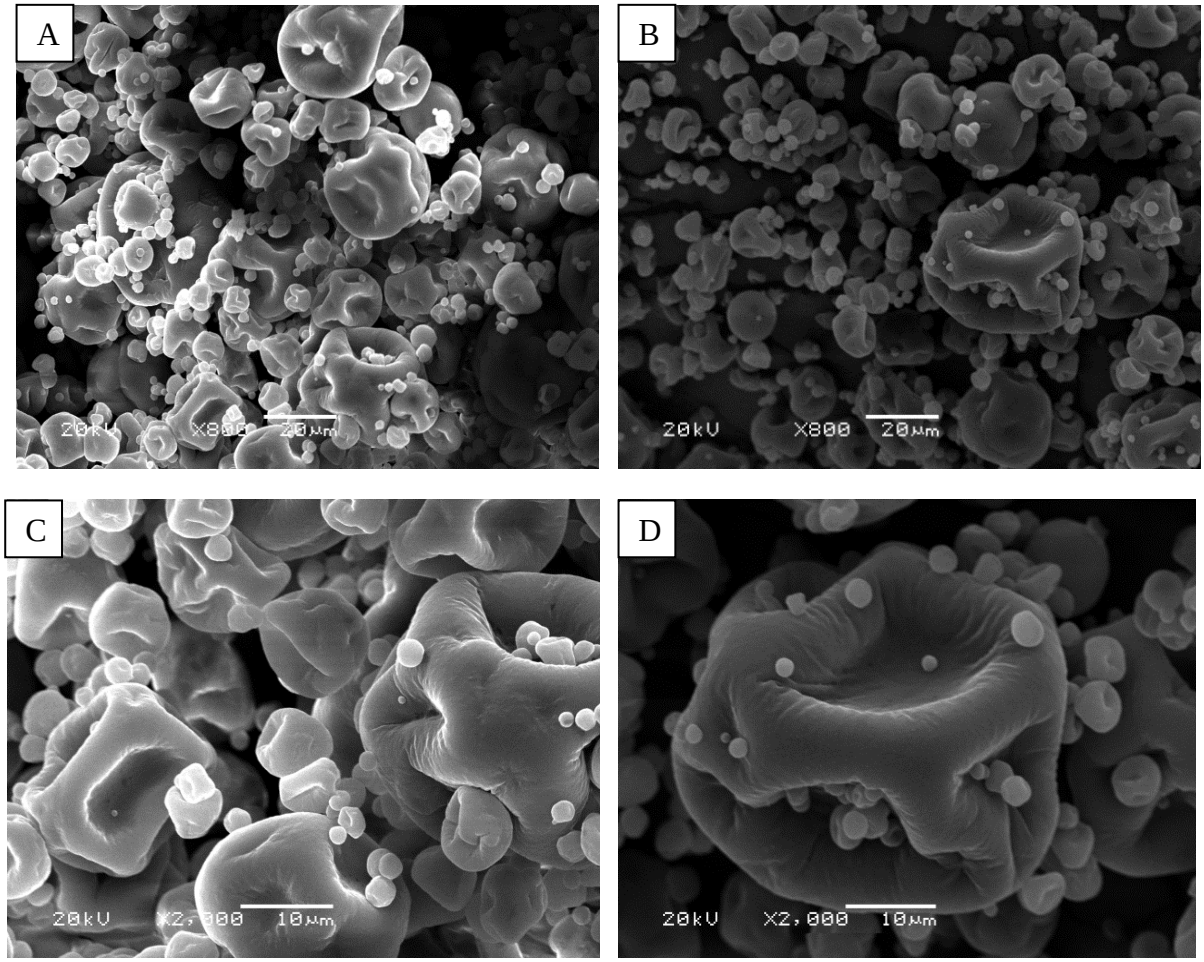

Figura 4.2 - Fotomicrografias obtidas por MEV do leite de búfala em pó sem adição de lecitina. Magnificações das imagens: A e B 800X; C e D 2000X.

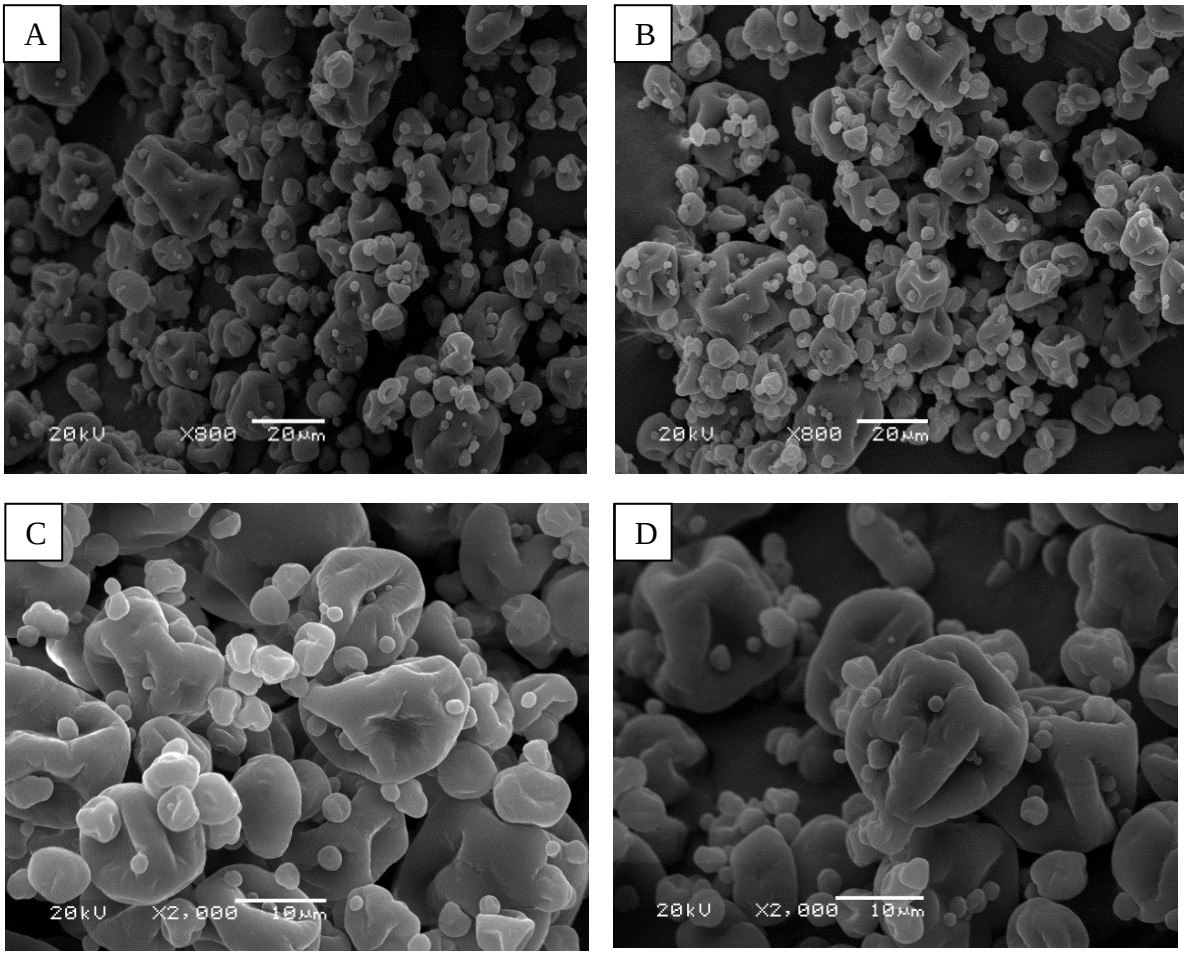

Figura 4.3 - Fotomicrografias obtidas por MEV do leite de búfala em pó com 1% de lecitina. Magnificações das imagens: A e B 800X; C e D 2000X.

WALTON; MUMFORD (1999) notaram que a temperatura de secagem tinha um efeito significativo sobre a composição química da superfície do leite em pó. Os autores observaram que, com o aumento da temperatura do ar de secagem (de 70 a 200 °C), houve um decréscimo da presença de gordura na superfície e também na rugosidade desta. Entretanto, em temperaturas elevadas ocorre mais acentuadamente a desnaturação protéica, formação de partículas rugosas e em alguns casos as particulas "explodem" (AGUILERA; STANLEY, 1999).

4.7 Avaliação da molhabilidade pelo teste de molhamento estático

A Figura 4.4 mostra os tempos obtidos no teste de molhamento estático para as quatro amostras estudadas. Observa-se que houve uma diminuição significativa no tempo de molhamento do leite em pó de búfala com a adição de lecitina. O menor tempo de molhamento (aproximadamente um minuto) foi observado com o nível mais elevado de adição de lecitina (1,0 g de lecitina / 100 g de sólidos totais no leite concentrado). Além

disso, a diminuição do tempo de molhamento com a quantidade de lecitina adicionada não é linear, havendo uma diminuição na inclinação para concentrações acima de 0,5 g de lecitina/100g de sólidos totais no leite concentrado.

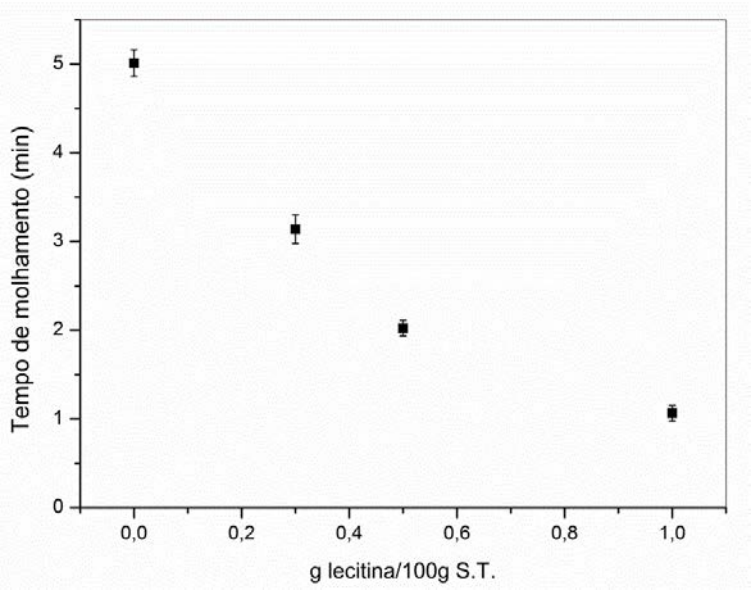

Figura 4.4 – Tempo de molhamento em função da quantidade de lecitina de soja adicionada.

O tempo de molhamento para a amostra com 1% de lecitina ficou muito próximo ao tempo de molhamento estipulado pela legislação brasileira para leite bovino em pó instantâneo, que deve ser inferior a 60 segundos (BRASIL, 1996). Entretanto, a legislação brasileira permite uma concentração de no máximo 0,5 % de lecitina no leite em pó (BRASIL, 1996).

Um estudo similar foi realizado por FONSECA et al. (2011), que avaliaram a influência na molhabilidade devido à adição em diferentes níveis de lecitina (0,4, 0,5, 0,8 g lecitina/ 100 g sólidos totais) no leite de cabra concentrado antes da secagem por atomização, e obteve semelhante diminuição no tempo de molhamento devido à presença de lecitina. Os autores observaram que o tempo de molhamento variou de 6 minutos, para o leite não lecitinado, a 73 s, para o leite com 0,8% de lecitina.

É importante realçar que o leite em pó de búfala produzido sem lecitinação apresentou um tempo de molhamento (aproximadamente 5 min) significativamente inferior ao valor relatado por KIM et al. (2002) para o leite bovino em pó comercial com um teor de gordura semelhante (ou seja, acima de 10 minutos). No entanto, não é possível apontar a causa específica a esta diferença, uma vez que nenhuma informação sobre a distribuição do tamanho das partículas do pó de leite bovino utilizado foi fornecido pelos referidos autores.

Outro aspecto interessante observado nos testes de molhamento estático diz respeito à evolução temporal do processo de molhamento em função da quantidade de lecitina adicionada. Neste contexto, são apresentadas na Figura 4.5 fotografias das partículas (secas) de leite de búfala (de diferentes níveis de lecitina) sobre a superfície da água em diferentes instantes de tempo do teste de molhamento estático.

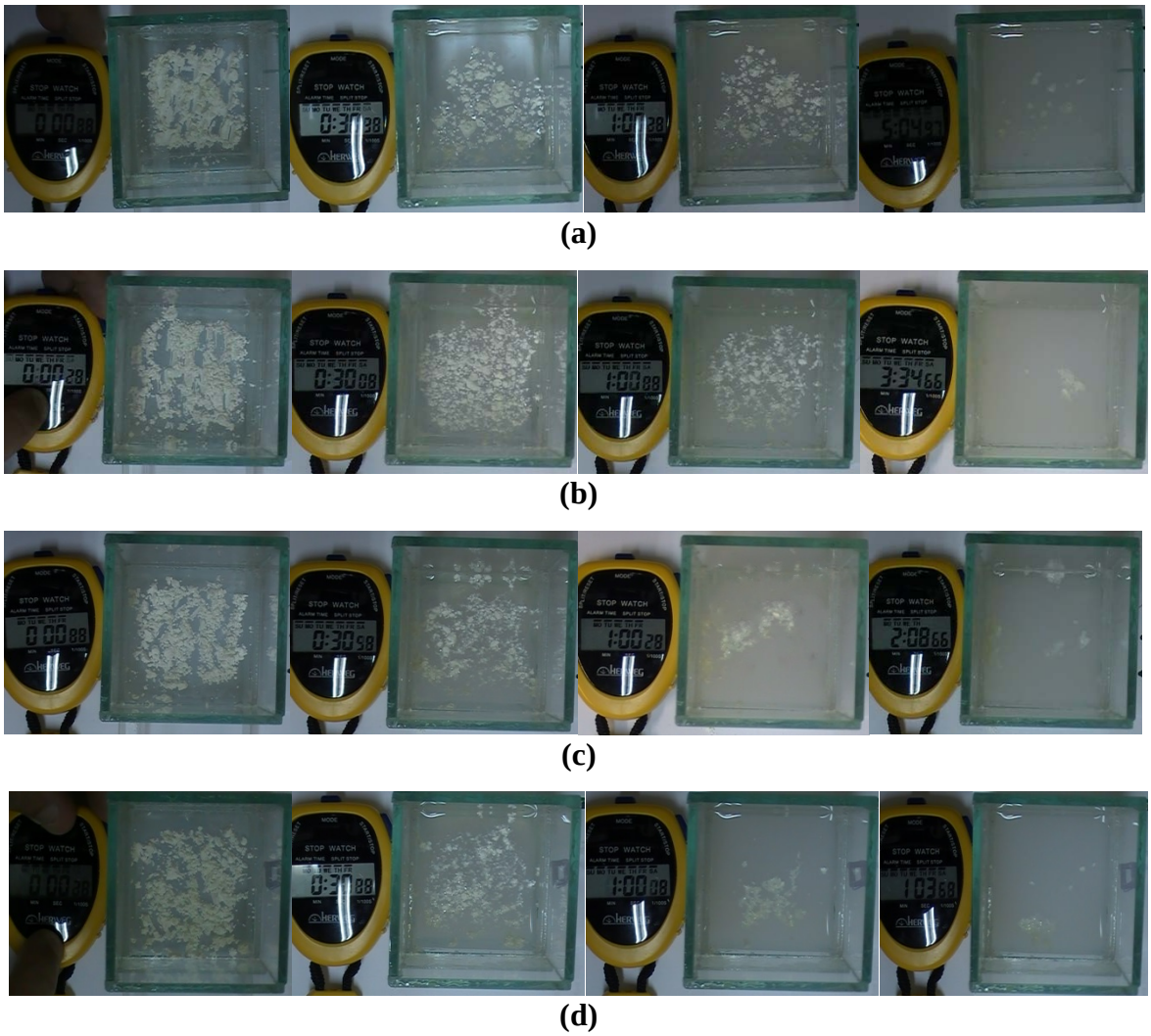

Figura 4.5 – Evolução temporal do teste de molhamento estático para leite de búfala em pó em função da quantidade de lecitina adicionada: (a) 0 %; (b) 0,3 %; (c) 0,5 %; (d) 1%

Comparando-se a quantidade de partículas ainda não molhadas no tempo de referência de aproximadamente 1 min (ou seja, o terceiro instante representado em cada foto), observa-se que as amostras poderiam ser separadas em dois pares: as amostras sem lecitina e com 0,3 % de lecitina, com uma quantidade maior de partículas não molhadas para este tempo de referência, e as com 0,5 e 1 % de lecina, com uma quantidade visivelmente menor. Este padrão é diferente do representado na Figura 4.4, onde todas as amostras diferem significativamente com relação ao tempo total de molhamento. Isto sugere que a cinética geral de molhamento é heterogênea, com algumas partículas mais

hidrofóbicas governando a etapa final de molhamento. Neste sentido seria interessante aprofundar esta análise, efetuando-se mais testes de molhamento estático filmados e realizando-se o processamento e análise das imagens obtidas através de um software apropriado.

4.8 Avaliação da molhabilidade pela técnica de Washburn

A Figura 4.6 mostra, como exemplo, os dados não tratados obtidos pela técnica de Washburn para a amostra com 1 % de lecitina, expressos em termos do decréscimo de massa na placa de Petri em função do tempo. Nesta figura, as linhas tracejadas representam a extrapolação das curvas correspondentes à evaporação da água contida na placa de Petri antes e depois do experimento (tubo em contato com o líquido). Os valores correspondentes a estas curvas foram descontados dos pontos experimentais, resultando na Figura 4.7. Como a variação de massa detectada pela balança representa a massa que subiu no leito de partículas, foram utilizados valores positivos no resultado final de massa versus tempo, conforme pode ser visualizado na Figura 4.7.

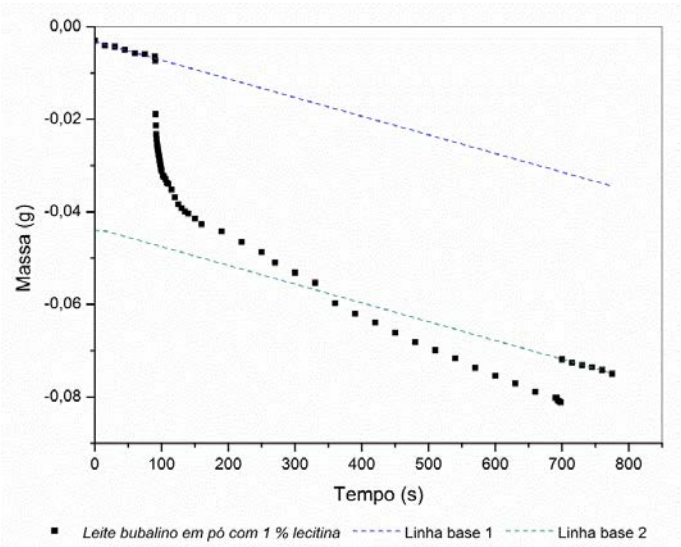

Figura 4.6 - Variação da massa em função do tempo obtida pela técnica de Washburn para a amostra de leite de búfala com 1% de lecitina. Linhas tracejadas representam os períodos em que somente há evaporação do líquido (água).

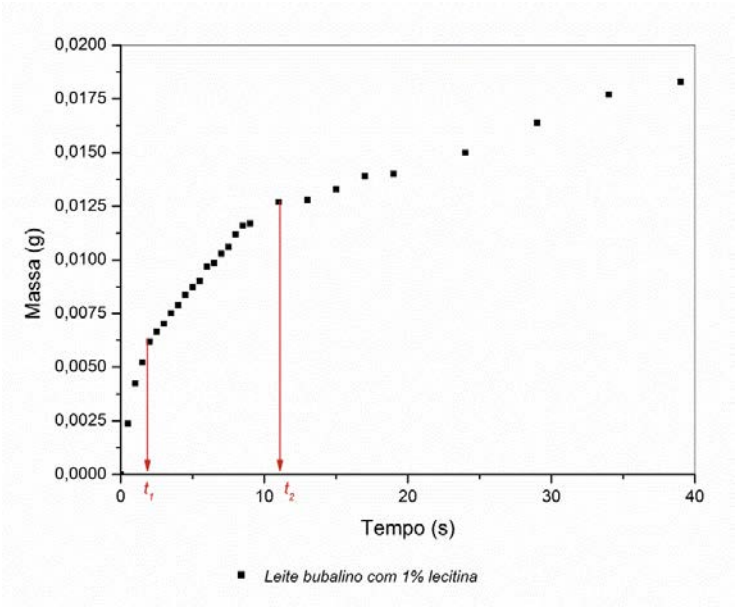

Figura 4.7 - Massa de líquido que ascende por capilaridade no leito de partículas em função do tempo, para a amostra de leite de búfala em pó com 1% de lecitina.

Na Figura 4.7, é possível observar três regiões de diferentes inclinações. A região inicial de maior inclinação ($t < t_1$) está relacionada com a absorção de água pelo papel filtro utilizado como suporte do leito partículas. Uma vez que o leite em pó é um material solúvel em água, a existência da terceira região ($t > t_2$) com menor declive pode ser explicada por uma redução da taxa de crescimento capilar, devido ao aumento de volume das partículas e/ou alterações nas propriedades do líquido (tensão superficial, viscosidade) durante a medição. Portanto, para obter o ângulo de contato com a água adequadamente, foram considerados apenas os dados da segunda região (isto é, entre t_1 e t_2). Um procedimento semelhante foi usado por KIRDPONPATTARA et al. (2013), na análise de ângulo de contato para os pós/materiais porosos, incluindo nylon e poliestireno. Com os pontos selecionados, foram construídas as curvas de m^2 versus t, como se apresenta na Figura 4.8 para a amostra com 1% de lecitina.

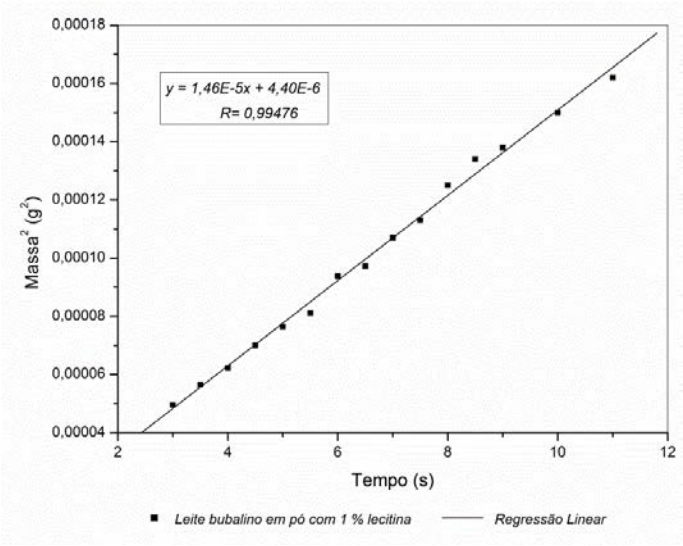

Figura 4.8 - Quadrado da massa referente à ascensão capilar do líquido em função do tempo, para a amostra com 1 % de lecitina.

Medidas baseadas neste procedimento foram realizadas também utilizando hexano com fluido de teste e o ângulo de contato com água foi estimado a partir da Equação 1, considerando o ângulo de contato do hexano como líquido perfeitamente molhante.

Para validar este método, foi determinado adicionalmente o ângulo de contato para partículas de quartzo (White Quartz Sand, 50-70 mesh, SIGMA-ALDRICH) desidroxilado, conforme procedimento de desidroxilação descrito por MUSTER; PRESTIDGE; HAYES (2001). Foi realizada a desidroxilação dos grupos silanol (Si-OH) da superfície do quartzo utilizando uma temperatura de 800°C por 6 horas. Para o material resultante, foi medido o ângulo de contato pela técnica de Washburn pela mesma metodologia utilizada para o leite de búfala em pó. O valor para o ângulo de contato obtido foi de 80,75 ± 2,9°. Um valor estatisticamente igual a este foi encontrado por MUSTER; PRESTIDGE; HAYES (2001) em 75 ± 3° para esferas de sílica desidroxiladas nas mesmas condições de temperatura/tempo.

O procedimento descrito foi aplicado a todas as amostras de leite em pó. Os valores de ângulo de contato para as amostras de leite em pó produzidas com os diferentes níveis de lecitina são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Ângulo de contato (θ) com água para leite de búfala em pó obtido com diferentes teores de lecitina.

Teor de lecitina (%, base seca)	θ (º)*
0	89,01 ± 0,48 [a]
0,3	87,32 ± 1,01 [a]
0,5	82,73 ± 2,76 [b]
1	81,21 ± 2,23 [b]

*Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem significativamente entre si pelo teste de *Tukey*, em nível de 5% de probabilidade e n = 3.

A Tabela 4.6 mostra a redução do ângulo de contato estimada pela técnica de Washburn com o aumento da quantidade de lecitina, em concordância com a correspondente diminuição do tempo de molhamento encontrada no teste de molhamento estático. No entanto, ao contrário dos resultados do teste de molhamento estático, em que todas as amostras apresentaram tempos de molhamento significativamente diferentes, os valores de ângulo de contato da Tabela 4.6 foram divididos em apenas dois conjuntos de valores estatisticamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey. Estes resultados indicam que o teste de molhamento estático é mais sensível a diferenças de molhabilidade entre as amostras de leite em pó do que a técnica de Washburn.

CAPÍTULO 5 - Conclusões e Sugestões

Neste capítulo serão relatadas as conclusões atingidas a partir deste estudo, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Os experimentos propostos neste trabalho permitiram de forma satisfatória a obtenção e caracterização do leite bubalino em pó obtido por *spray-drying* em diferentes níveis de lecitina de soja adicionada. As principais conclusões do presente trabalho são:

- Os resultados de composição do leite bubalino em pó estão de acordo com a legislação para leite (bovino) em pó parcialmente desnatado. O teor de proteína do leite bubalino mostrou-se superior aos valores relatados na literatura para leite bovino;

- A umidade do leite em pó obtido não variou significativamente devido à presença de lecitina, sendo que o seu valor médio foi de 0,87 ± 0,08% (base seca), ficando abaixo do limite superior de 4% de umidade exigida pela legislação brasileira para leite bovino em pó;

- A presença de lecitina não alterou a cor do leite em pó. O leite em pó obtido nas condições de secagem estudadas é relativamente claro, apresentando valor de *b* em aproximadamente 85 para todos os níveis de lecitina, o que sugere que não houve reação de escurecimento;

- A atividade de água das amostras apresentou um pequeno decréscimo com a adição de 1% de lecitina, de 0,1465 ± 0,002 para 0,133 ± 0,001. Estes valores de atividade de água garantem a estabilidade do produto durante o armazenamento.

- Houve uma pequena alteração na distribuição granulométrica devido à

presença da lecitina, cuja magnitude foi independente do nível de lecitina adicionado, mas ocasionando um decréscimo significativo no diâmetro médio das partículas do pó. No entanto, esse decréscimo no diâmetro não é suficiente para gerar um efeito pronunciado nas características de molhabilidade do pó.

- As partículas do leite em pó apresentaram uma distribuição de tamanho relativamente ampla, conforme observado por difração de laser e microscopia eletrônica de varredura;

- Foi observada uma diminuição significativa no tempo de molhamento do leite em pó com a adição de lecitina (valores médios compreendidos entre 63,9 e 188,4 s), quando comparados ao leite sem lecitina (300,9 s), através do teste de molhamento estático. O menor tempo de molhamento (63,9 s) foi observado com o nível mais alto de 1% de lecitina;

- O ângulo de contato para o leite pó, obtido por meio da técnica de Washburn, com níveis acima de 0,5% de lecitina diminuiu significativamente. Os valores obtidos ficaram compreendidos entre: 82,73 ± 2,76° e 81,21 ± 2,23°.

Os resultados deste estudo indicam que a adição de lecitina no leite concentrado antes do processo de secagem é uma alternativa viável para melhorar as propriedades de molhabilidade do leite de búfala em pó. Apesar de a lecitina apresentar um efeito positivo no tempo de molhamento, esta não resultou em nenhum efeito estatisticamente significativo sobre a umidade, cor, distribuição de tamanho das partículas, área superficial e morfologia das partículas. O pó contendo 0,5 g de lecitina/100g de sólidos totais apresentou propriedades de molhamento desejáveis para um leite de búfala semidesnatado em pó e encontra-se dentro das normas estipuladas pela legislação brasileira para leite em pó bovino quanto a esta propriedade.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Como sugestões de trabalhos futuros, propõe-se:

- Avaliar a dispersibilidade e solubilidade do leite em pó em função da concentração de lecitina adicionada;

- Determinação da umidade de monocamada do leite em pó, nos diferentes níveis de lecitina, através da determinação experimental das isotermas de sorção de umidade e análise através dos modelos BET, GAB, Langmuir, entre outros.

- Avaliar a influência das diferentes condições de secagem (e.g. temperatura do ar de secagem na entrada do *spray-dryer*) na molhabilidade do leite bubalino em pó;

- Estudo de características superficiais (por exemplo, composição e rugosidade nanométrica) do leite em pó através do uso das técnicas de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) e AFM (*Atomic Force Microscopy*);

- Estudar a aglomeração do leite em pó com e sem a presença de lecitina e avaliar a influência deste processo na molhabilidade das partículas.

.

CAPÍTULO 6 - Referências Bibliográficas

ABCB. **Associação Brasileira de Criadores de Búfalos**. Disponível em: <http://www.bufalo.com.br/abcb.html>. Acesso em: 10 set. 2013.

AGUILERA, J. **Temas en tecnología de alimentos**. Mexico: Instituto Politécnico Nacional, 1997. p. 337.

AGUILERA, J. M.; STANLEY, D. W. **Microstructural Principles of Food Processing and Engineering**. 1999, p. 432.

AHMAD, S.; GRONGNET, J. F.; GAUCHERON, F. Effects of acidification on physico-chemical characteristics of buffalo milk: A comparison with cow's milk. **Food Chemistry**, v. 106, n. 1, p. 11–17, 2008.

AMIOT, J. **Ciência y Tecnologia de la leche**. 1. ed. Zaragoza: Editora Acribia, 1991.

ANDRADE, I.; FLORES, H. Optimazation of spray-dray drying of roselle extract (hibiscus sabdariffal). **Proceedings of the 14th International Drying Symposium**, p. 597–604, 2004.

AOAC. **Association of Official Analytical Chemists; Official methods of Analysis**. Volume 15 ed. Washington: The Association, 1990.

ARAÚJO, T. P. M.; RANGEL, A. H. N.; NOVAES, L. P. Influência das estações do ano sobre a composição do leite de búfalas mantido em tanque de resfriamento. **ACSA - Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 7, n. 1, p. 1–5, 2011.

AZEREDO, H. M. C. DE. Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos. **Alimentos Nutritivos Araraquara**, p. 89–97, 2005.

BEHMER, M. L. **Tecnologia do Leite**. 13. ed. São Paulo: Nobel, 1999. p. 320

BERNARDES, O. Bubalinocultura no Brasil: situação e importância econômica. **Revista Brasileira Reprodução Animal**, v. 31, p. 293–298, 2007.

BARNES, G.; GENTLE, I. Capillarity and the mechanics of surfaces. 2005, p. 42.

BHANDARI, B. .; HOWES, T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 40, n. 1, p. 71–79, 1999.

BIRCHAL, V. S.; PASSOS, M. L. Modeling and simulation of milk emulsion drying in spray dryers. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 2, p. 293–302, jun. 2005.

BORGHESE, A. **Buffalo production and research**. 67. ed. Rome: Food and agriculture organization of the united nations, 2005. p. 320.

BOSS, E. A. **Modelagem e otimização do processo de liofilização: aplicação para leite desnatado e café solúvel**. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento e da Reforma Agrária: Resolução Nº 51, de 18 de setembro de 2002. **Regulamento técnico de produção, identidade e qualidade de leite tipo A**. São Paulo, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento e da Reforma Agrária: Resolução Nº 146 de 07 de março de 1996. in: **Regulamento técnico de identidade e qualidade de leite em pó.** São Paulo, 1996.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.

BUENO, A. L.; CZEPIELEWSKI, M. A. The importance for growth of dietary intake of calcium and vitamin D. **Jornal de Pediatria**, v. 84, n. 5, p. 386–394, 13 out. 2008.

BYLUND, G. Dairy Processing Handbook Introdution. **Tetra pak processing publisher**, 1995.

CCGL. **Manual de higiene e resfriamento do leite**. 1. ed. Rio Grande do Sul: Clássica editora, 1982. p. 151.

CEBALLOS, A. M.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 2, p. 360–365, jul. 2012.

CERQUEIRA, M. B. . Levantamento da variação dos componentes minerais: sódio, potássio, cálcio e cinzas, no leite bovino cru da bacia leiteira de Goiânia. **Revista da SBCTA (Sociedade Brasileira de Ciência e tecnologia de Alimentos)**, p. 23–42, 1990.

CFIS. **Interagency Program - Food Directorate - Health Canada**, 10 ago. 2005. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ahc-asc/branch-dirgen/hpfb-dgpsa/fd-da/bfriia-braaii/interagenc-eng.php>. Acesso em: 25 set. 2013

CHAN, C.M. **Polymer Surface Modification and Characterization**.1994, p. 295.

CHEN, X. D.; KIM, E. H.J.; PEARCE, D. Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 2. Effects of spray drying conditions on the surface composition. **Journal of Food Engineering**, v. 94, n. 2, p. 169–181, 2009.

COCCO, R. R.; JÄRVINEN, K. M.; SAMPSON, H. A. Mutational analysis of major, sequential IgE-binding epitopes in αs1-casein, a major cow's milk allergen. **Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 112, n. 2, p. 433–437, 2003.

COSTA, N. L. DA. **Búfalos, em terras baixas do sul do Rio Grande do Sul**. EMBRAPA-CPATB, 1991. p. 24.

COULTER, S. T. Evaporation of Water from Milk by Spray Drying1,2. **Journal of Dairy Science**, v. 38, n. 10, p. 1180–1184, 1955.

DALLA DEA, R. C.; SILVA, M. V. DA; ARTHUR, V. Disponibilidade de cálcio do leite de búfala irradiado por raios gama. **Alimentos Nutritivos**, v. 21, p. 203–208, 2010.

DODDS, J.; GALET, L.; GUILHOT, B. Surface modification of silica particles by dry coating: Characterization and powder ageing. **Powder Technology**, v. 190, n. 1, p. 200–209, 2009.

EARLY, R. **Tecnología de los productos lácteos**. 1° ed. Editorial Acribia, 2000. 360p.

EUA. **The Water Buffalo: New Prospects for an Underutilized Animal : Report**. Washington: National Academy of Ciencces, 1981. p. 116.

EXL, B. M.; FRITSCHÉ, R. Cow's milk protein allergy and possible means for its prevention. **Nutrition**, v. 17, n. 7, p. 642–651, 2001.

FÄLDT, P.; BERGENSTÅHL, B. Spray-dried whey protein/lactose/soybean oil emulsions. 2. Redispersability, wettability and particle structure. **Food Hydrocolloids**, v. 10, n. 4, p. 431–439, 1996.

FAO, F. AND A. O. OF THE U. N. **The Husbandry and health of the domestic buffalo**. Editor W. Ross Cockrili, 1974. p. 993.

FAOSTAT. **Top production- Buffalo milk, whole, fresh-2011**. Disponível em: <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> Acesso em: 25 set. 2013.

FEDERACITE. **O búfalo e sua rentabilidade**. Agropecuaria, 1994. p. 94.

FENNEMA, O. R.; DAMODARN, S.; PARKIN, K. L. **. Química de Alimentos de Fennema**. 2010. 4. ed. p. 900.

FONSECA, C. R.; BENTO, M. S. G.; OLIVEIRA, C. A. F. Physical properties of goat milk powder with soy lecithin added before spray drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, p. 608–611, 2011.

FORNY, L.; MARABI, A.; PALZER, S. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. **Powder Technology**, v. 206, n. 1-2, p. 72–78, jan. 2011.

FORNY, L.; PALZER, S.; PALZER, S. Wetting, disintegration and dissolution of agglomerated water soluble powders. **Powder Technology**, v. 206, n. 1, p. 72–78, 2011.

FOSCHIERA, J. L. **Indústria de laticínios: industrialização do leite, análises, produção de derivados**. Porto Alegre: Suliani Editografia, 2004. p. 88.

FREUDIG, B.; HOGEKAMP, S.; SCHUBERT, H. Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 38, n. 4-6, p. 525–532, set. 1999.

FUQUAY, J. W.; SINDHU, J. S.; ARORA, S. Milk | Buffalo Milk. In: **Encyclopedia of Dairy Sciences**. p. 503–511, 2011.

GALET, L.; PATRY, S.; DODDS, J. Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 2, p. 470–475, 2010.

GAVA, A. J.; FRIAS, J. R. G.; SILVA, C. A. B. DA. **Tecnologia de Alimentos: Princípios e Aplicações**. 1. ed., 2009, p. 512.

GHARSALLAOUI, A.; ROUDAUT, G.; SAUREL, R. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview. **Food Research International**, v. 40, n. 9, p. 1107–1121, nov. 2007.

GOPALAN, S. Cow's milk protein allergy and intolerance–practical issues in diagnosis. **Apollo Medicine**, v. 8, n. 4, p. 305–306, 2011.

GRANELLI, K; FÄLDT, P. B.; APPELQVIST, L. Å.; BERGENSTÅHL, B. Influence of surface structure on cholesterol oxidation in model food powders. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 71, n. 1, p. 75–82, 1996.

GRAPPIN, R.; BEUVIER, E. Possible implications of milk pasteurization on the manufacture and sensory quality of ripened cheese. **International Dairy Journal**, v. 7, n. 12, p. 751–761, 1997.

GUERRA, R. B.; NEVES, E. C. A.; PENA, R. S. Caracterização e processamento de leite bubalino em pó em secador por nebulização. **Ciência Tecnologia Alimentos**, v. 25, p. 443–447, 2005.

HALL, C. W.; HEDRICK, T. I. Drying of milk and milk products. 2nd edition. 1971.

HARDAS, N.; DANVIRIYAKUL, S.; FOLEY, J.L.; NAWAR, W.W.; CHINACHOTI, P. Accelerated Stability Studies of Microencapsulated Anhydrous Milk Fat. **LWT - Food Science and Technology**, v. 33, n. 7, p. 506–513, 2000.

HARDY, J.; SCHER, J.; BANON, S. Water activity and hydration of dary powders. **Le Lait**, v. 82, n. 4, p. 441–452, 1 jul. 2002.

HARVEY, C.; HILL, H. **Leche produccion y control**. Editorial academia SL, 1975. p. 506.

HILLER, B.; LORENZEN, P. C. Functional properties of milk proteins as affected by Maillard reaction induced oligomerisation. **Food Research International**, v. 43, n. 4, p. 1155–1166, 2010.

HOLANDA JR., E. V.; HOLANDA, E. D.; MADALENA, F. E.; AMARAL, J. B. C. MIRANDA, W.M.; Viabilidade financeira da pasteurização lenta de leite na fazenda: estudo de caso. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 54, n. 1, p. 68–74, fev. 2002.

HØST, A. JACOBSEN, H. P.; HALKEN, S.; HOLMENLUND, D. The natural history of cow's milk protein allergy/intolerance. **European journal of clinical nutrition**, v. 49 Suppl 1, p. S13–8, set. 1995.

HUDSON, B. J. F.; AMES, J. M. The Maillard Reaction. **Biochemistry of Food Proteins**, p. 99–153, 1992.

HUI, Y. H. **Dairy Science and Technology Handbook**. v. 1 ed. London: Wiley-Vch, 1993. p. 400a.

HUI, Y. H. **Dairy science and technology handbook. 3: Applications science, technology and engineering.** 1993b, p. 473.

IDF. **Wettability GEA Niro Method.** Disponível em: <http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkw6u9bbd >. Acesso em: 1 set. 2013.

ILARI, J. L.; MEKKAOUI, L. Physical properties of constitutive size classes of spray-dried skim milk powder and their mixtures. **Le Lait**, v. 85, n. 4-5, p. 279–294, 1 jul. 2005.

ISENGARD, H. D. MATHLOUTHI, M.; GALLIER, S. G.; KEITH, C.; SINGH, H.; Chemical and structural characterisation of almond oil bodies and bovine milk fat globules. **Food Chemistry**, v. 132, n. 4, p. 1996–2006, 2012.

IVESON, S. M.; HOLT, S.; BIGGS, S. Contact angle measurements of iron ore powders. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 166, n. 1, p. 203–214, 2000.

JAYASUNDERA, M.; ADHIKARI, B.; GHANDI, A. Surface modification of spray dried food and emulsion powders with surface-active proteins: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 3, p. 266–277, ago. 2009.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 194–205, 2008.

JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 194–205, jan. 2008.

JÚNIOR, L. C. R.; SALLES, M. S. V.; MACHADO, P. F. Leite com mais sólidos rende mais. **Anualpec**, 2011.

KANG, S.; WANAPAT, M.; CHERDTHONG, A. Effects of energy level and Leucaena leucocephala leaf meal as a protein source on rumen fermentation efficiency and digestibility in swamp buffalo. **Animal Feed Science and Technology**, v. 174, n. 3, p. 131–139, 2012.

KIESVAARA, J.; YLIRUUSI, J. The use of the Washburn method in determining the contact angles of lactose powder. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 92, n. 1-3, p. 81–88, 3 maio 1993.

KIM, E. H. J.; CHEN, X. D.; PEARCE, D. Surface characterization of four industrial spray-dried dairy powders in relation to chemical composition, structure and wetting property. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 26, n. 3, p. 197–212, 2002.

KIRDPONPATTARA, S.; PHISALAPHONG, M.; NEWBY, B. Z. Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials. **Journal of colloid and interface science**, v. 397, n. null, p. 169–76, 1 maio 2013.

KITAMURA, Y.; ITOH, H.; ECHIZEN, H.; SATAKE, T. Experimental vacuum spray dringos probiotic foods, includet with lactic acid bacteria. **Journal of Food Processingand Preservation**, v. 33, p. 714–726, 2009.

LAZGHAB, M.; SALEH, K.; KOMUNJER, L. Wettability assessment of finely divided solids. **Powder Technology**, v. 157, n. 1-3, p. 79–91, set. 2005.

LOPES, F. . **Caracterização da Produtividade e da Qualidade do Leite de Búfalas na Zona da Mata Sul de Pernambuco**. Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2009.

LU, X.; LU, Q.; WANG, Z. Laser induced periodic structure on lecithin-doped polyimide film surface and its ability to align liquid crystal molecules. **Polymer**, v. 44, n. 16, p. 4501–4507, jul. 2003.

MACEDO, M. P.; WECHSLER, F. S.; OLIVEIRA, R. F. D. Composição Físico-Química e Produção do Leite de Búfalas da Raça Mediterrâneo no Oeste do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Zootecnia**, p. 1084–1088, 2001.

MAHAN, I. K. L.; ESCOTT, S. **Krause alimentos, nutrição e dietoterapia**. 13. ed, Esevier editora. 2013, p. 1256.

MAIA, A. B. R.; GOLGHER, M. Parâmetros para Avaliação da Qualidade de Reconstituição do Leite em pó Desidratado em Secador de Aspersão (“Spray-Drier”). **Boletim SBCTA**, p. 235–254, set. 1983.

MARTINS, E. C.; LEONARDI, R. R.; OLIVEIRA, C. R. Liofilização como alternativa para conservação do leite humano. **Revista do Instituto de Ciências da Saúde**, p. 119–122, 2011.

MCKENNA, A. B.; LLOYD, R. J.; SINGH, H. Microstructure of whole milk powder and of insolubles detected by powder functional testing. **The Joranal of scanning Microscopies**, v. 21, p. 305–315, 1999.

MÉNARD, O.; AHMAD, S.; LOPEZ, C. Buffalo vs. cow milk fat globules: Size distribution, zeta-potential, compositions in total fatty acids and in polar lipids from the milk fat globule membrane. **Food Chemistry**, v. 120, n. 2, p. 544–551, 2010.

MENDES, P. N. **Otimização do processo de produção de leite condensado empregando pré-concentração por membranas**. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2011.

MICIŃSKI, J.; KOWALSKI, I. M.; ZWIERZCHOWSKI, G.; SZAREK, J.; PIEROŻYŃSKI, B. ZABŁOCKA, E. Characteristics of cow’s milk proteins including allergenic properties and methods for its reduction. **Polish Annals of Medicine**, v. 20, n. 1, p. 69–76, 2013.

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

MILLQVIST-FUREBY, A.; SMITH, P. In-situ lecithination of dairy powders in spray-drying for confectionery applications. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 920–927, 2007.

MINOLTA, K. **Precise Color Communication: Color Control from Feeling to Instrumentation**. Brasil: Ltda., MINOLTA Co., 1994. p. 94.

MORALES, F. J.; ROMERO, C.; JIMÉNEZ-PÉREZ, S. Fluorescence associated with Maillard reaction in milk and milk-resembling systems. **Food Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 423–428, 1996.

MURRIETA-PAZOS, I.; CUQ, B.; SCHER, J. Food powders: Surface and form characterization revisited. **Journal of Food Engineering**, v. 112, n. 1, p. 1–21, 2012.

MUSTER, T. H.; PRESTIDGE, C. A.; HAYES, R. A. Water adsorption kinetics and contact angles of silica particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 176, n. 2, p. 253–266, 2001.

NEFF, E.; MORRIS, H. A. L. Agglomeration of Milk Powder and Its Influence on Reconstitution Properties. **Journal of Dairy Science**, v. 51, n. 3, p. 330–338, mar. 1968.

NETO, O. C. C. **Avaliação do iogurte natural produzido com leite de búfala contendo diferentes níveis de gordura**. Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, 2003.

NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. G. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 919–925, 2006.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, p. 641–650, 2009.

ÖZKAN, N.; WALISINGHE, N.; CHEN, X. D. Characterization of stickiness and cake formation in whole and skim milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 55, n. 4, p. 293–303, 2002.

PARAÍSO, P. R.; ANDRADE, C. M. G.; ZEMP, R. J. Destilação da Micela I: modelagem e simulação da evaporação do hexano. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 459–467, dez. 2003.

PATEL, R. S.; MISTRY, V. V. Physicochemical and Structural Properties of Ultrafiltered Buffalo Milk and Milk Powder. **Journal of Dairy Science**, v. 80, n. 5, p. 812–817, maio 1997.

PEREYRA GONZALES, A. S.; NARANJO, G. B.; MALEC, L. S. Maillard reaction kinetics in milk powder: Effect of water activity at mild temperatures. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 1, p. 40–45, 2010.

PIGNATA, M. C. **Queijo muçarela de búfala elaborado com inclusão de leite de vaca: qualidade nutricional e instrumental**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB, 2013.

PINHEIRO, A. J. R.; MOSQUIM, M. C. A. V. **Apostila: Processamento de leite de consumo.** UFV: Viçosa, 1991.

PRADO, F. C.; PARADA, J. L.; SOCCOL, C. R. Trends in non-dairy probiotic beverages. **Food Research International**, v. 41, n. 2, p. 111–123, 2008.

RODRIGUES, C. F. DE C.; FACHINI, C.; REICHERT, R. H. Oportunidades e desafios da bubalinocultura familiar da região sudoeste paulista. **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, p. 100–109, 2008.

ROGÉRIO, H. A.; COSTA, A. O. S. DA; JUNIOR, E. F. DA C. Aplicações industriais de evaporadores de múltiplo efeito. **Enciclopédia Biosfera.** v.9, N.16; p. 2815–2834, 2013.

ROOS, Y.; KAREL, M. Applying state diagrams to food processing and development. **Food technology**, v. 45, n. 12, p. 66, 68–71, 107, 1 dez. 1991.

ROSA, E. D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L. A. Secagem por atomização na industria alimentícia: fundamentos e aplicações. Disponível em: <http://www.fazu.br/hd2/jornada2006/palestras/enge/palestra2.pdf>. Acesso em: 10 set. 2013.

ROUSSET, P.; SELLAPPAN, P.; DAOUD, P. Effect of emulsifiers on surface properties of sucrose by inverse gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 969, n. 1-2, p. 97–101, set. 2002.

SALMAN, A. D.; HOUNSLOW, M.; DUMOULIN, E. Fluidized bed agglomeration of skim milk powder: Analysis of sampling for the follow-up of agglomerate growth. **Powder Technology**, v. 238, p. 161–168, 2013.

SANTOS, A. B.; FERREIRA, V. P.; GROSSO, C. R. F. Microcápsulas: uma alternativa viável. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 51, p. 89–97, 2000.

SCHIEBER, A.; ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v. 46, n. 2, p. 488–495, 2012.

SCHUBERT, H. Principles of agglomeration. **International chemical engineering**, v. 21, n. 3, p. 363–377, 1981.

SCHUBERT, H.; AX, K.; BEHREND, O. Product engineering of dispersed systems. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 1, p. 9–16, 2003.

SCHUCHMANN, H. Production of instant foods by jet agglomeration. **Food Control**, v. 6, n. 2, p. 95–100, 1995.

SCHUCK, P.; JEANTET, R.; DOLIVET, A. **Analytical Methods for Food and Dairy Powders**. 1. ed. Wiley, John & Sons, Incorporated, 2012. p. 248

SCOTT, R.; ROBINSON, R.; WILBEY, R. **Fabricación de queso.** 2. ed. ACRIBIA EDITORIAL, 2002. p. 506.

SHARMA, A.; JANA, A. H.; CHAVAN, R. S. Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications-A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 11, n. 5, p. 518–528, 24 set. 2012.

SHEEHAN, W. J.; PHIPATANAKUL, W. Tolerance to water buffalo milk in a child with cow milk allergy. **Annals of allergy, asthma & immunology : official publication of the American College of Allergy, Asthma, & Immunology**, v. 102, n. 4, p. 349, abr. 2009.

SHELLY, R. R. DEL C.; LAGARRIGA, J. M. **Produtos lácteos: Tecnología**. 2004, Edicions U ed. p. 450.

SHITTU, T. A.; LAWAL, M. O. Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages. **Food Chemistry**, v. 100, n. 1, p. 91–98, 2007.

SHUBERT, H. Instantization of Powdered Food Products.International Chemical engineering. **International Chemical engineering**, v. 33, p. 28–45, 1993.

SILVEIRA, A. C. P.; JÚNIOR, P. H. R.; CARVALHO, A. F. DE. Secagem por *spray-drying*: uma revisão. **Inst. Laticínios Cândido Tostes**, p. 51–58, 2013.

SOBRINHO, E. C. S.; FARIAS, M. C. A microencapsulação na indústria alimentícia. **Pharmacia Brasileira**, v. 24, p. 84–92, 2012.

SPILBURG, C. A.; GOLDBERG, A. C.; OSTLUND, R. E. Fat-free foods supplemented with soy stanol-lecithin powder reduce cholesterol absorption and LDL cholesterol. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 103, n. 5, p. 577–81, maio 2003.

SUBRAHMANYAM, T. V.; PRESTIDGE, C. A.; RALSTON, J. Contact angle and surface analysis studies of sphalerite particles. **Minerals Engineering**, v. 9, n. 7, p. 727–741, 1996.

SUSANA, L.; CAMPACI, F.; SANTOMASO, A. C. Wettability of mineral and metallic powders: Applicability and limitations of sessile drop method and Washburn's technique. **Powder Technology**, v. 226, p. 68–77, 2012.

TAMIME, A. Y. Dried Milk Products. In: **Dairy powders and concentrated products**. 1. ed. Chichester: Wiley-Blackwell, 2009. p. 99–148.

TAMPY, G. K.; CHEN, W.J.; SAVAGE, R. L. Wettability measurements of coal using a modified Washburn technique. **Energy and Fuels**, v. 2, n. 6, p. 782–786, 1988.

THOMAS, M. E. C.; DESOBRY-BANON, S.; DESOBRY, S. Milk powders ageing: effect on physical and functional properties. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 44, n. 5, p. 297–322, jan. 2004.

TOMA, S. J. **Effect of lecithin on the reconstitutability of whole milk powder**. University of british columbia, 1965.

TOMA, S. J.; NAKAI, S. Effects of Lecithin on Reconstitutability of Dry Whole Milk. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 5, n. 4, p. 223–225, 1972.

TONHATI, H. **Critérios de seleção para produção total de leite em bubalinos criados no estado de São Paulo, Brasil**. Universidade Estadual Paulista, 2002.

VALSECHI, A. O. **Leite e seus derivados**. Universidade federal de São Carlos - SP, 2001.

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

VANDAMME, T. Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges. **Progress in Retinal and Eye Research**, v. 21, n. 1, p. 15–34, jan. 2002.

VARNAM, A. H.; SUTHERLAND, J. P. **Leche y productos lacteos: tecnologia, quimica y microbiologia**. Acribia editorial,, 1995. p. 488.

VEISSEYRE, R. **Lactologia técnica: composición, recogida, tratamiento y transformación de la leche**. 2. ed. Zaragoza: p. 629.

VERRUMA, M.; SALGADO, J. Análise química do leite de búfala em comparação ao leite de vaca. **Ciência e Agricultura**, p. 131–137, 1994.

VIEIRA DE SÁ, F.; BARBOSA, M. **O leite e seus produtos**. 2. ed. Editora, Clássica, 1990. p. 520.

VIOTTO, W. H.; CUNHA, C. . Teor de sólidos do leite e rendimento industrial. In: TALENTO (Ed.). **Perspectivas e avanços da qualidade do leite no Brasil**. Goiânia: p. 241–258, 2006.

VISSOTTO, F. Z.; MONTENEGRO, F. M.; OLIVEIRA, S. J. R. DE. Avaliação da influência dos processos de lecitinação e de aglomeração nas propriedades físicas de achocolatado em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 3, p. 666–671, set. 2006.

VOGLER. Emulsificantes. Disponível em: < http://www.insumos.com.br/sorvetes_e_casquinhas/materias/152.pdf>. Acesso em: 13 set. 2013.

WALTON, D. E.; MUMFORD, C. J. The Morphology of Spray-Dried Particles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 77, n. 5, p. 442–460, 1999.

WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **Physical Review**, v. 17, n. 3, p. 273–283, 1921.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.). **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. p. 3–34.

ZIGLIO, A. C. **Use of capsaicin as a preservative to wood decay fungi.** Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP, , 9 ago. 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-16082010-143912/pt-br.php>. Acesso em: 9 set. 2013.