

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Processo

*Este exemplar corresponde a página
final da tese defendida por Marcia
Regina da Silva e aprovada pela
Comissão Julgadora em 02.07.93.*

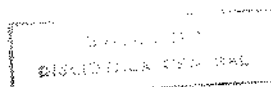
Marcia Regina da Silva
" ESTUDO DE ESTABILIDADE DO LEITE EM PÓ
INTEGRAL UTILIZANDO-SE ABSORVEDORES DE
OXIGENIO EM EMBALAGENS METALICAS E
EMBALAGENS FLEXIVEIS DE ALTA BARREIRA "

MARCIA REGINA DA/SILVA 3915
Engenheira de Alimentos

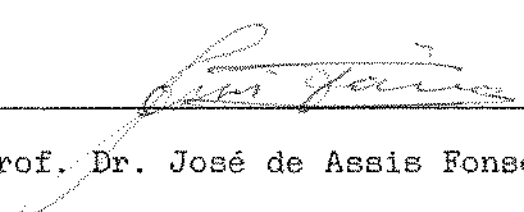
PROF. DR. JOSE DE ASSIS FONSECA/FARIA
Orientador

TESE APRESENTADA A FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PARA A OBTENÇÃO DO TITULO
DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS.

Campinas, 1993



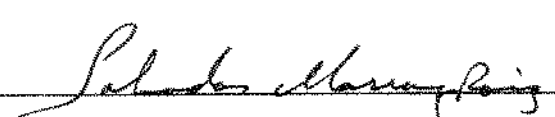
BANCA EXAMINADORA



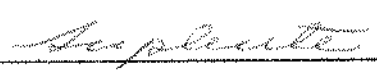
Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador



Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano
Membro



Prof.Dr. Salvador Massaguer Roig
Membro



Prof. Dr^a. Maria Helena Damázio
Membro

Ao JUNIOR,

Pelo amor, cumplicidade e pelos bons momentos

passados juntos nestes 12 anos...

"O mundo fica perfeito contigo ..."

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu companheiro de todos os momentos, Junior.

A minha filha Flávia, pelo amor incondicional.

A meus pais e sogros pelo apoio irrestrito.

Aos meus "irmãos" de coração Ivana, César e Maria Helena.

Ao professor Dr. José de Assis Fonseca Faria pela orientação desta tese.

Aos professores Drs. Maria Helena Damásio, Daniel Barrera Arellano e Salvador Massaguer Roig pelas sugestões e contribuições na elaboração final desta tese.

Aos funcionários do Laboratório de Tecnologia de Alimentos da FEA, Alice, Ana Maria, Ana Loudes, Maria José e Nelson.

Aos demais funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos.

Aos colaboradores da avaliação sensorial da tese; professora Dr^a. Maria Helena Damásio, Ana Paula e Cesarina, pela ajuda e permissão da utilização do laboratório. Aos meus "preciosos" provadores, pela boa vontade, disponibilidade e amizade no decorrer deste trabalho.

A Nestlé, à Unipac e à Mitsubishi pelo fornecimento do leite em pó integral, material de embalagem e absorvedores de oxigênio respectivamente.

A todos os amigos da pós-graduação pelo incentivo e colaboração.

Aos órgãos CNPQ, FAPESP e FAEP pelas bolsas de estudos.

Ao Departamento de Tecnologia de Alimentos e à Faculdade de Engenharia de Alimentos pela possibilidade de realização deste trabalho.

A Associação Brasileira de Indústrias de Alimentação pelo auxílio financeiro na impressão deste trabalho.

Aos funcionários da secretaria, Marlene, Susi, Marçal e Marcos.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização desta tese.

INDICE GERAL

	Página
INDICE DE TABELAS	1
INDICE DE FIGURAS	iv
INDICE DE ANEXOS	viii
RESUMO	xiii
SUMMARY	xv
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISAO BIBLIOGRAFICA	3
2.1. LEITE E SEUS DERIVADOS	3
2.1.1. Introdução	3
2.1.2. Leite em pó	4
2.1.3. Legislação brasileira para o leite em pó....	8
2.2. ALTERAÇÕES NO LEITE EM PO DURANTE SEU ACONDICIONAMENTO, DISTRIBUIÇÃO E ESTOCAGEM	10
2.2.1. Oxidação em alimentos	10
2.2.2. Controle das reações oxidativas	16
2.2.2.1. Antioxidantes primários	17
2.2.2.2. Antioxidantes secundários	20
2.2.3. Reações oxidativas em leite em pó	21
2.2.4. Outras reações deteriorativas	25
2.3. ABSORVEDORES DE OXIGENIO	28
2.3.1. Introdução	28
2.3.2. Efeitos tecnológicos do uso dos absorvedores de oxigênio	30
2.3.3. Características e aplicações dos absorvedores "Ageless"	32
2.3.4. Condições essenciais de uso do "Ageless" ...	34
2.3.5. Aspectos toxicológicos	36

2.4. EMBALAGENS PARA LEITE EM PO INTEGRAL	37
2.4.1. Embalagem e o alimento	37
2.4.2. Embalagem para leite em pó	39
2.4.3. Embalagem e absorvedores de oxigênio	40
2.5. ESTIMATIVA DA VIDA UTIL DO LEITE EM PO INTEGRAL ...	43
III. MATERIAL E METODOS	47
3.1. MATERIAL	47
3.1.1. Matéria prima	47
3.1.2. Embalagem e acondicionamento	47
3.1.3. Absorvedores de oxigênio	48
3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	48
3.2.1. Temperaturas de estocagem	48
3.2.2. Umidade relativa	48
3.2.3. Tratamentos	49
3.3. METODOS	50
3.3.1. Composição e caracterização do leite em pó integral	50
3.3.2. Análises físico-químicas e microbioló- gicas realizadas durante a estocagem do produto	56
3.3.3. Análise sensorial	58
3.3.4. Caracterização da embalagem flexível	63
3.3.5. Análise estatística	64
3.3.6. Estimativa da vida útil do leite em pó integral	65

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LEITE EM PO INTEGRAL	66
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM FLEXIVEL	67
4.3. TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DURANTE O PERÍODO DE ESTOCAGEM	67
4.4. RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA O LEITE EM PO EM EMBALAGENS METÁLICAS	68
4.4.1. Índice de Acidez	68
4.4.2. Índice de Solubilidade	70
4.4.3. Índice de Peróxido	72
4.4.4. Atividade de Água	74
4.4.5. Vitaminas	76
4.4.6. Análises microbiológicas	78
4.4.7. Concentração gasosa	79
4.5. RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS PARA O LEITE EM PO EM EMBALAGENS FLEXÍVEIS	82
4.5.1. Índice de Acidez	82
4.5.2. Índice de Solubilidade	82
4.5.3. Índice de Peróxido	85
4.5.4. Atividade de Água	85
4.5.5. Vitaminas	88
4.5.6. Análises microbiológicas	90
4.5.7. Concentração gasosa	90
4.6. ESTUDO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	93
4.7. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS E DAS TEMPERATURAS NO COMPORTAMENTO GLOBAL FÍSICO-QUÍMICO	94

4.8. ANÁLISE SENSORIAL	95
4.8.1. Seleção de Atributos	95
4.8.2. Estudo de correlação entre os atributos sensoriais	97
4.8.3. Resultados sensoriais para leite em pó em embalagens metálicas	99
4.8.4. Resultados sensoriais para o leite em pó em embalagens flexíveis	100
4.9. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS E DAS TEMPERATURAS NO COMPORTAMENTO GLOBAL SENSORIAL	114
4.10. ESTUDO DE CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E OS ATRIBUTOS SENSORIAIS	114
4.11. ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DO LEITE EM PÓ INTEGRAL ..	116
V. CONCLUSÕES	122
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
ANEXOS	135

INDICE DE TABELAS

	página
TABELA 1 - Composição centesimal do leite em pó integral e desnatado	5
TABELA 2 - Composição do leite em pó integral.....	66
TABELA 3 - Caracterização do leite em pó integral..	66
TABELA 4 - Evolução do índice de acidez na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas	69
TABELA 5 - Evolução do índice de peróxido na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas	73
TABELA 6 - Evolução da atividade de água na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas	75
TABELA 7 - Concentração de vitamina A no leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas	77

TABELA 8 - Concentração de vitamina C no leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas	77
TABELA 9 - Contagens da microflora do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas	80
TABELA 10- Concentração de oxigênio no espaço livre das embalagens metálicas durante a estocagem do leite em pó integral	81
TABELA 11- Concentração de gás carbônico no espaço livre das embalagens metálicas durante a estocagem do leite em pó integral ...	81
TABELA 12- Evolução do índice de acidez na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis	83
TABELA 13- Evolução do índice de peróxido na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis	86
TABELA 14- Concentração de vitamina A no leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis.....	89

TABELA 15- Concentração de vitamina C no leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis	89
TABELA 16- Contagens da microflora do leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis	91
TABELA 17- Concentração de oxigênio no espaço livre das embalagens flexíveis durante a estocagem do leite em pó integral	92
TABELA 18- Concentração de gás carbônico no espaço livre das embalagens flexíveis durante a estocagem do leite em pó integral ..	92
TABELA 19- Matriz dos coeficientes de correlação entre os parâmetros físico-químicos ...	93
TABELA 20- Matriz dos coeficientes de correlação entre os atributos sensoriais	98
TABELA 21- Matriz dos coeficientes de correlação entre os parâmetros físico-químicos e os atributos sensoriais	115

INDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 1 - Fluxograma de processamento do leite em pó desnatado e integral, obtido pelo processo "spray-drying"	7
FIGURA 2 - Mecanismos propostos para a decomposição dos hidroperóxidos e produtos resultantes	14
FIGURA 3 - Interações entre os principais componentes da oxidação e suas modificações em alimentos	15
FIGURA 4 - Efeitos primários obtidos através do uso dos absorvedores de oxigênio	31
FIGURA 5- Propriedades requeridas para um material de embalagem para alimentos	42
FIGURA 6 - Planejamento experimental realizado para o armazenamento de leite em pó integral	51

FIGURA 7 - Evolução do índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.....	71
FIGURA 8 - Evolução do índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.....	84
FIGURA 9 - Evolução da atividade de água na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	87
FIGURA 10- Evolução do atributo sabor caracterís- tico de leite na estocagem do leite em pó integral em embalagens metá- licas	102
FIGURA 11- Evolução do atributo sabor velho na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas	103
FIGURA 12- Evolução do atributo sabor oxidado na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas	104
FIGURA 13- Evolução do atributo sabor adstringen- te/aderente na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas..	105

FIGURA 14- Evolução do atributo sabor encorpado na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.....	106
FIGURA 15- Evolução da escala hedônica na estocagem do leite em pó integral embalagens metálicas	107
FIGURA 16- Evolução do atributo sabor característico de leite na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	108
FIGURA 17- Evolução do atributo sabor velho na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	109
FIGURA 18- Evolução do atributo sabor oxidado na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	110
FIGURA 19- Evolução do atributo sabor adstringente/aderente na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis..	111
FIGURA 20- Evolução do atributo sabor encorpado na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.....	112

FIGURA 21- Evolução da escala hedônica na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	113
FIGURA 22- Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens metálicas à 37°C, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala logarítma)	118
FIGURA 23- Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens metálicas ao ambiente, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala logarítma)	119
FIGURA 24- Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens flexíveis à 37°C, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala linear)	120
FIGURA 25- Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens flexíveis ao ambiente, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala logarítma)	121

INDICE DE ANEXOS

	página
ANEXO 1 - Tipo de "Ageless®"	136
ANEXO 2 - Tamanhos de "Ageless®"	136
ANEXO 3 - Modelo da ficha sensorial para o teste triangular utilizada durante a etapa de seleção de provadores	137
ANEXO 4 - Modelo da ficha sensorial utilizada durante a etapa de seleção de atributos	138
ANEXO 5 - Modelo da ficha preliminar utilizada inicialmente para a análise descritiva quantitativa do leite em pó integral	139
ANEXO 6 - Modelo da ficha definitiva utilizada para a análise descritiva quantitativa do leite em pó integral durante sua estocagem	140
ANEXO 7 - Valores estatísticos de F	141
TABELA 7.1. Valores de F(ANOVA) para os parâmetros fisico-químicos (embalagens metálicas).....	142
TABELA 7.2. Valores de F(MANOVA) para os parâmetros fisico-químicos (embalagens metálicas).....	143
TABELA 7.3. Valores de F(ANOVA) para os parâmetros fisico-químicos (embalagens flexíveis).....	144

TABELA 7.4. Valores de F(MANOVA) para os parâmetros físico-químicos (embalagens flexíveis).....	145
TABELA 7.5. Valores de F(ANOVA) para os atributos sensoriais (embalagens metálicas).....	146
TABELA 7.6. Valores de F(MANOVA) para os atributos sensoriais(embalagens metálicas).....	147
TABELA 7.7. Valores de F(ANOVA) para os atributos sensoriais (embalagens flexíveis).....	148
TABELA 7.8. Valores de F(MANOVA) para os atributos sensoriais(embalagens flexíveis).....	149
ANEXO 8 - Tabelas complementares	150
TABELA 8.1 - Evolução do índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas	151
TABELA 8.2 - Evolução do índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	152
TABELA 8.3 - Evolução da atividade de água na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	153
TABELA 8.4 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor característico de leite em embalagens metálicas	154

TABELA 8.5 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor velho em embalagens metálicas 155

TABELA 8.6 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor oxidado em embalagens metálicas 156

TABELA 8.7 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor adstringente/aderente em embalagens metálicas 157

TABELA 8.8 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor encorpado em embalagens metálicas..... 158

TABELA 8.9 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral na escala hedônica em embalagens metálicas 159

TABELA 8.10- Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor característico de leite em embalagens flexíveis 160

TABELA 8.11- Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor velho em embalagens flexíveis 161

TABELA 8.12- Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor oxidado em embalagens flexíveis	162
--	-----

TABELA 8.13- Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor adstringente/aderente em embalagens flexíveis	163
--	-----

TABELA 8.14- Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor encorpado em embalagens flexíveis.....	164
---	-----

TABELA 8.15- Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral na escala hedônica em embalagens flexíveis	165
--	-----

ANEXO 9 - Perda das vitaminas A e C em termos percentuais durante a estocagem do leite em pó integral	166
---	-----

TABELA 9.1 - Perda de vitamina A(%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas	167
---	-----

TABELA 9.2 - Perda de vitamina C(%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas	167
---	-----

TABELA 9.3 - Perda de vitamina A(%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	168
---	-----

TABELA 9.4 - Perda de vitamina C(%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis	168
---	-----

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a utilização de absorvedores de oxigênio como uma nova opção tecnológica para a preservação de leite em pó integral, em nossos sistemas de embalagem.

O absorvedor de oxigênio "Ageless®" foi fornecido pela Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. do Japão e utilizado no acondicionamento de leite em pó integral, em embalagens metálicas e flexíveis de alta barreira à gases e ao vapor de água. Além do absorvedor, foram utilizados acondicionamentos sob gás inerte para embalagens metálicas e à vácuo para embalagens flexíveis.

A estocagem do produto foi aproximadamente de 18 meses, em duas condições de temperatura: ambiente e a 37°C. Durante este período de armazenamento foram realizadas as seguintes análises: índice de acidez, índice de solubilidade, índice de peróxido, atividade de água, análises microbiológicas, determinações de vitaminas A e C e concentração de oxigênio e gás carbônico do espaço livre das embalagens. Paralelamente, foi realizada uma análise sensorial, utilizando-se análise descritiva quantitativa, com os seguintes atributos de sabor: característico de leite, velho, oxidado, adstringente/aderente, encorpado, ao lado de uma escala hedônica.

Para a avaliação dos resultados, utilizou-se análise de variância multivariada (MANOVA) e análise de variância (ANOVA), onde a significância estatística das diferenças entre as médias foi determinada pelo Teste de Tukey. Foi realizado, também, um estudo de correlação entre os principais parâmetros físico-químicos e os atributos sensoriais utilizados e estimada a vida útil do leite em pó integral nas diferentes condições de estocagem e tratamentos.

Com base nos atributos sensoriais, concluiu-se que, para o leite em pó integral acondicionado em embalagem metálica e estocado a 37°C, a vida útil foi superior a 20 meses para o tratamento absorvedor. Para o armazenamento a temperatura ambiente, a vida útil foi de 19 meses para os tratamentos absorvedor e inertização e 45 dias para o tratamento controle.

Para o leite em pó em embalagem flexível e estocado a 37°C, a vida útil foi de 8 meses para o tratamento absorvedor e 4 meses para o tratamento à vácuo. Para as amostras à temperatura ambiente, a vida útil foi de 12 meses para o tratamento absorvedor, 4 meses para o tratamento à vácuo e 2 meses para o tratamento controle.

SUMMARY

The objective of this research was to study the use of oxygen absorber as an option for preservation of whole dry milk in our packing systems.

The oxygen absorbers were obtained from the Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (Japan) and were utilized during the packaging of whole dry milk in cans and pouches of flexible material with low gas permeability. In addition, the milk was packed in cans under inert atmosphere and in flexible pouches under vacuum.

The storage period of the product was approximately 18 months and two storage conditions were used: room temperature and 37°C. During this period the following physico-chemical analyses were conducted: titratable acidity, solubility index, peroxide value, water activity, microbiological analysis, vitamin A and C, oxygen and carbon dioxide content in the headspace of packages. Besides a sensory evaluation of the samples was carried out, utilizing a quantitative descriptive analysis with the following flavor attributes: characteristic of milk, stale, oxidize, adstringent, heavy and also a hedonic scale.

The results were evaluated by using multivariate analysis of variance (MANOVA) and analysis of variance (ANOVA). The statistic significance of the difference between means was determined by Tukey's Studentized Range (HSD) Test. Also, correlation study between physico-chemical analysis and sensory attributes and a shelf life estimation of the whole dry milk were made.

Based on the sensory attributes it was concluded that for the whole dry milk in can at 37°C the shelf life was over 20 months for absorber treatment. For the dry milk at room temperature the shelf-life was 19 months for the absorber

treatment and under inert atmosphere samples and 45 days for the control treatment.

For the whole dry milk in flexible pouch and stored at 37°C the shelf life was 8 months for the absorber treatment and 4 months for vacuum packed samples. For the samples at room temperature the shelf life was 12 months for the absorber treatment, 4 months for the vacuum packed samples and 2 months for the control treatment.

I. INTRODUÇÃO

É conhecido que, devido ao alto teor de gordura presente no leite em pó integral (26%), a presença do oxigênio atmosférico é responsável por reações oxidativas indesejáveis durante sua estocagem e comercialização, afetando parâmetros organolépticos importantes como odor e sabor. MADI *et alii* (1984) afirmam que as partículas de leite em pó consistem em uma matriz protéica e gordurosa envolvida por uma camada de lactose vítrea, contendo bolhas de ar presas em seu interior que chegam a ocupar de 15 a 20% do volume. Portanto, em contato com o ar atmosférico a vida útil do leite em pó integral torna-se reduzida, onde muitas vezes é inferior ao tempo envolvido nas etapas de armazenamento, transporte e comercialização nos pontos de vendas.

Existem vários métodos que retiram de alguma maneira o oxigênio do contato direto com os alimentos, como o uso de atmosferas controladas / modificadas (HOTCHKISS, 1988 e LABUZA & BREENE, 1989), filmes com propriedades sequestrantes de oxigênio (ROONEY, 1981; ROONEY, 1983 e ZIMMERMAN *et alii*, 1974), uso de antioxidantes (TASMA *et alii*, 1962; HALL *et alii*, 1985 e MADI *et alii*, 1984), uso de agentes redutores como sulfitos, ascorbatos (DZIEZAK, 1986) e o uso de enzimas como o sistema comercial glucose-oxidase (LABUZA & BREENE, 1989). Porém, SPAULDING (1988) afirma que, na prática comercial, embalagens à vácuo e atmosferas controladas / modificadas raramente alcançam níveis residuais de oxigênio menores que 0,5%. Segundo ZIMMERMAN *et alii* (1974), para alguns alimentos como o leite em pó integral, é necessário a redução a níveis de 0,1% de oxigênio a fim de assegurar suas qualidades organolépticas. Hoje, o acondicionamento do leite em pó em atmosfera inertizada tem sido adotado em muitos países, entre eles o Brasil, devido aos critérios de não-adição de substâncias químicas ao leite, principalmente ao destinado à alimentação infantil. Questiona-se muito a utilização de aditivos e preservativos químicos em contato direto com os

alimentos, devido ao aspecto toxicológico, o que torna os absorvedores de oxigênio uma tecnologia atraente sob este ponto de vista, já que estes não se misturam com os alimentos. Os absorvedores de oxigênio são pequenos sachês colocados no interior da embalagem, com a finalidade de remover quimicamente o oxigênio presente, prevenindo ou retardando reações oxidativas e microbiológicas indesejáveis.

Os absorvedores de oxigênio são originários do Japão. Desde 1977, a Mitsubishi Gás Chemical Co. tem comercializado absorvedores de oxigênio de marca "Ageless[®]", sendo utilizados em outros países da Europa e nos Estados Unidos. Estes absorvedores são compostos por pó de ferro, baseados no fato do ferro requerer oxigênio para oxidar-se em determinada unidade ambiente, consumindo desta maneira o oxigênio presente no interior da embalagem e formando óxido de ferro, o qual apresenta baixa toxicidade. A remoção do oxigênio pelos absorvedores chega a ser considerada completa devido aos baixíssimos níveis residuais que são alcançados, além de manter a embalagem livre do oxigênio por um período de tempo maior, pois podem ainda absorver o oxigênio que venha a permear o material da embalagem. Os absorvedores podem ser considerados agentes que prolongam a vida útil dos alimentos, incentivando o desenvolvimento de novos produtos e a preferência por produtos naturais. Além do uso em alimentos diversos, podem ser utilizados em roupas, produtos de madeira, lentes, drogas medicinais, produtos metálicos de precisão e outros (NAKAMURA & HOSHINO, 1983).

Considerando os aspectos levantados acima, a presente tese teve como objetivo principal, estudar a utilização dos absorvedores de oxigênio produzidos pela Mitsubishi, com a finalidade de retardar e/ou inibir reações oxidativas que ocorrem durante o armazenamento do leite em pó integral. Comparou-se também os processos convencionais, como o acondicionamento à vácuo em embalagens flexíveis de baixa permeabilidade ao oxigênio e o processo de inertização em latas de folhas-de-flandres.

II. REVISAO BIBLIOGRAFICA

2.1. LEITE E SEUS DERIVADOS

2.1.1. Introdução

O leite e seus derivados são de importância na alimentação humana, especialmente para crianças e jovens, constituindo uma fonte de proteína animal, vitaminas e ácidos graxos essenciais. Em regiões tradicionais produtoras de leite tais como Europa, América do Norte, Austrália e Nova Zelândia, o consumo per-capita de produtos lácteos é 1 kg/dia, enquanto a média para países em desenvolvimento é 100 g/dia. Entretanto, segundo JENSEN & NIELSEN (1982), existem grandes diferenças entre países em desenvolvimento, sendo que o consumo depende do padrão de vida de cada região. Na maioria das regiões da África, Sul do Saara e Extremo Oriente, o consumo médio é menor que 25 a 30 g/dia. Os autores afirmam ainda, que vários fatores são desfavoráveis para a produção de leite em muitas regiões como: a falta de água, condições climáticas interferindo nas pastagens e graves doenças no rebanho. Deve-se considerar também, fatores econômicos como o alto custo de produção de leite em grandes áreas e problemas devido a alta perecibilidade deste produto em climas tropicais.

O leite é definido como um líquido alimentício secretado pela glândula mamária de animais, contendo água, gordura, proteínas, lactose e minerais. A água(87%) é o meio no qual todos os outros componentes estão dissolvidos ou suspensos. Uma pequena porcentagem de água no leite está ligada à lactose, proteínas e sais. A lactose(4,9%) é o carboidrato característico do leite. O teor protéico do leite é cerca de 3,5%, onde a caseína corresponde a 80% do total e os 20% restantes se dividem entre a lactoalbumina e lactoglobulina. As cinzas correspondem a 0,7%. A acidez, expressa em % de ácido láctico, varia entre 0,15 a 0,18% e o pH entre 6,5 a 6,7. A gordura é o componente mais

variável, cerca de 3,5 a 3,7% do leite. O leite de vaca difere largamente em termos de composição, onde fatores como alimentação, raça, período de lactação, época do ano, doenças, idade do animal, condições climáticas e outros podem resultar em diferentes tipos de leite. O leite também contém várias enzimas, tais como lipases, fosfatases, oxidases, lactoperoxidases, proteases, cáatalases e outras, as quais atuam como catalisadores biológicos capazes de deteriorar o leite quando ativas. Várias vitaminas estão presentes no leite "in natura", como a vitamina "A" (teores de 136 a 176 mg/100mL), vitamina "C"(1,57 a 2,75 mg/100 mL), vitamina "E"(0,02 a 0,18 mg/100 mL), vitamina "D"(0 a 10,9 mg/100 mL) entre outras. Os triglicerídios correspondem a 98-99 % da gordura e 1 a 2% são fosfolipídios, esteróis, carotenóides, vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e alguns traços de ácidos graxos livres. (JOHNSON,1974).

2.1.2. Leite em pó

Tanto o processo de congelamento como a secagem do leite representam tratamentos semelhantes, onde a fase aquosa é imobilizada ou removida, permanecendo os outros componentes dissolvidos ou suspensos. A alteração do estado da água ligada é um parâmetro signficante na desestabilização da emulsão gordurosa, sendo que a desestabilização da membrana do glóbulo de gordura contribui para o surgimento de alterações no sabor e nas propriedades físicas em produtos congelados ou secos. Reações de escurecimento entre açúcares e aminoácidos também ocorrem nestes produtos, com a formação de compostos de cor escura, as melanoidinas. Outras reações, como a polimerização, são importantes em leite em pó integral, envolvendo ácidos graxos polinsaturados e copolimerização de lipídios oxidados com proteínas, originando produtos insolúveis e de cor escura (HARGROVE & ALFORD, 1974).

O leite "in natura" é definido por HARGROVE & ALFORD (1974) como uma mistura balanceada de proteínas, gordura, carboidratos, sais e água, coexistindo como emulsões e suspensões coloidais. Os produtos derivados do leite são obtidos por alteração destas relações e por remoção ou mudança de proporção de um ou mais componentes. A Tabela 1 apresenta alguns tipos de leite em pó obtidos por processos de secagem e suas composições.

TABELA 1 - Composição centesimal do leite em pó integral e desnatado.

Constituinte	leite em pó	leite em pó desnatado	
	integral	convencional	instantâneo
Proteína	26,4	35,9	35,8
Gordura	27,5	0,8	0,7
Umidade	2,0	3,0	4,0
Lactose	38,2	52,3	51,6
Cinzas	5,9	8,0	7,9

Fonte: HARGROVE & ALFORD (1974)

O leite em pó desnatado é obtido à partir do leite desnatado por secagem em "drum dryer" ou "spray dryer". O processo "drum-drying", segundo HARGROVE & ALFORD (1974), produz um leite relativamente insolúvel sendo utilizado principalmente para a alimentação animal. A Food and Agriculture Organization (F.A.O.) e os padrões americanos requerem um máximo de 5% de umidade e menos de 1,5% de gordura para este tipo de leite.

O leite em pó integral é obtido por "drum-drying" ou "spray-drying", sendo usualmente acondicionado em atmosfera de gás inerte para prevenir oxidação e formação de "flavors"

indesejáveis. Os padrões americanos requerem um conteúdo mínimo de 26% de gordura e 1,5 a 3,0% de umidade. A F.A.O. permite até 5% de umidade e 26% de gordura (HARGROVE & ALFORD, 1974). Antes da II Grande Guerra Mundial o processo "drum-drying" era utilizado, mas foi substituído devido ao custo, baixa solubilidade e pelas características de "flavor" queimado no produto, originadas pela severidade do tratamento térmico (HALL & HEDRICK, 1971). Atualmente, o processo "spray-drying" é o mais utilizado, fornecendo um produto com melhores características físico-químicas e organolépticas e maior vida útil (BOERSEN, 1990).

Basicamente, o leite em pó desnatado e o integral seguem um processamento semelhante. A Figura 1 apresenta o fluxograma de produção destes dois tipos de leite pelo processo "spray-drying". Resumidamente, a matéria-prima é condensada em evaporadores e depois atomizada dentro de câmaras de secagem. A etapa de clarificação tem como finalidade remover leucócitos e materiais estranhos. A homogeneização melhora a vida útil do produto devido a estabilização e proteção dos glóbulos de gordura. O pré-aquecimento destrói as lipases causadoras da rancidez hidrolítica, reduz o número de células de microrganismos e custos na próxima etapa de evaporação (HALL & HEDRICK, 1971). Segundo BOERSEN (1990), a secagem por "spray-drying" é a etapa principal, composta basicamente por sub-processos de atomização, incorporação de ingredientes secos e vários estágios de desidratação e lecitinação. O produto atomizado é introduzido na câmara de secagem e o ar aquecido é forçado a passar em fluxo co-corrente à alimentação. O fluxo de ar quente arrasta a umidade do produto. A seguir o produto é resfriado e acondicionado. SANDERSON (1978) menciona que, o leite em pó integral não é rapidamente reconstituído em água à temperaturas inferiores a 45°C, devido a natureza hidrofóbica da gordura. O processo de lecitinação tem como objetivo, melhorar as propriedades de reconstituição do leite em pó.

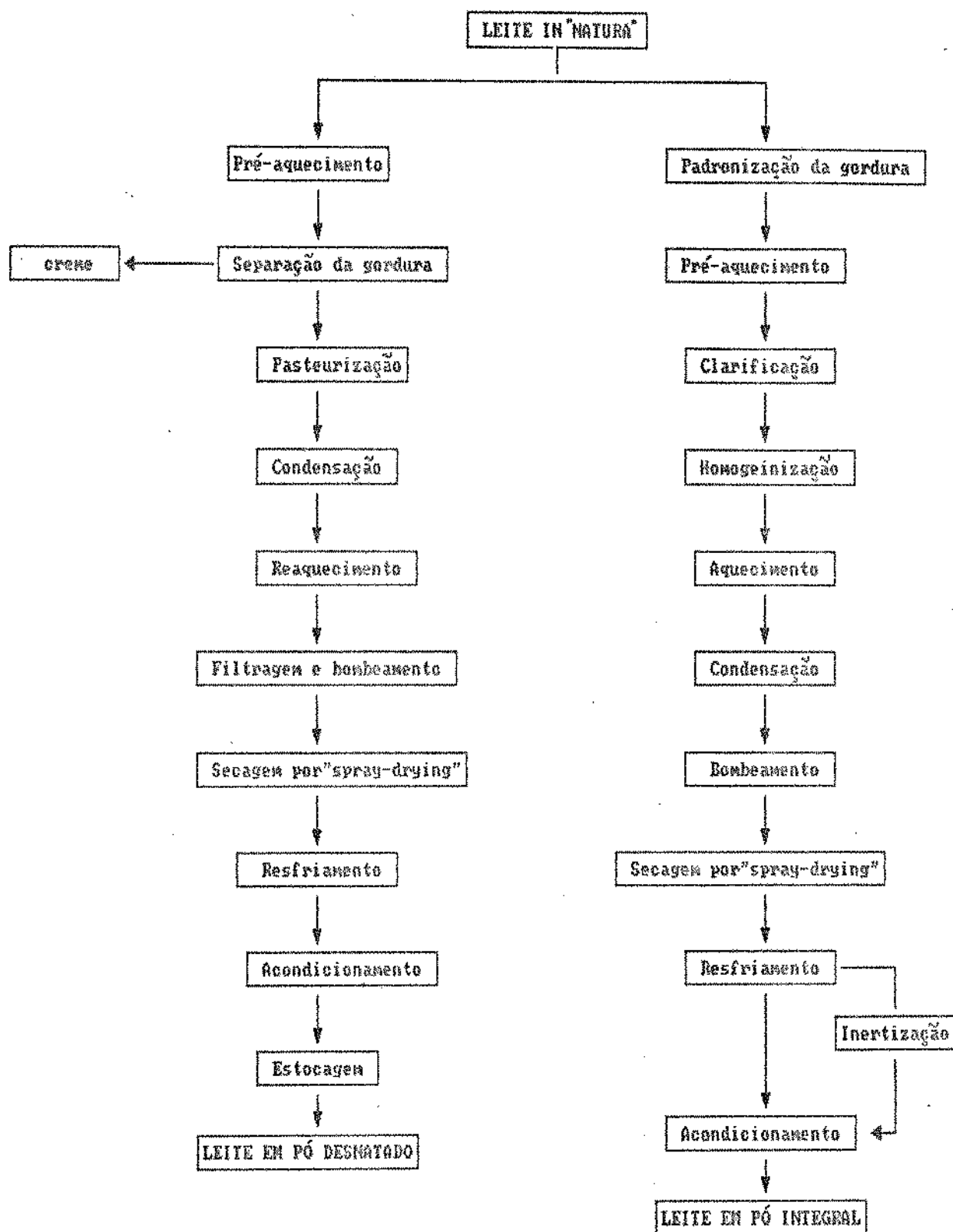


FIGURA 1 - Fluxograma de processamento do leite em pó desnatado e integral, obtido pelo processo "spray-drying" (HALL & HEDRICK, 1971).

2.1.3. Legislação brasileira para leite em pó.

Segundo ORTIZ et alii (1980), o Decreto nº 30.691 de março de 1952, publicado no diário oficial de 07/07/1952, alterado pelo Decreto nº 1255 de 25/06/1962 do Ministério da Agricultura no Capítulo V, define os parâmetros para leites desidratados e, especificamente para o leite em pó, cita:

Art 667 - O leite em pó para consumo humano direto, deve atender às seguintes especificações:

1. ser fabricado com matéria-prima que satisfaça as exigências deste Regulamento;
2. apresentar características normais ao produto, inclusive solubilidade mínima de 98% na reconstituição determinada gravimetricamente;
3. apresentar composição tal que o produto reconstituído, conforme indicação na rotulagem, satisfaça ao padrão do leite de consumo a que corresponder;
4. não apresentar mais de 3% de umidade;
5. não revelar presença de conservadores e de antioxidantes;
6. ser acondicionado de maneira a ficar ao abrigo do ar e de qualquer causa de deterioração, exigindo-se tratamento por gás inerte aprovado pelo D.I.P.O.A. quando se trate de leite em pó integral, padronizado, magro e semi-desnatado. Para o leite em pó desnatado a juízo do D.I.P.O.A., será permitido a embalagem em sacos de polietileno, contidos em sacos de papel multifolhado.

Art 668 - Quanto ao teor de gordura, fica estabelecido a seguinte classificação do leite em pó:

1. leite em pó integral ou gordo: o que apresentar no mínimo 26% de gordura.
2. leite em pó padronizado: o que apresentar no mínimo 24% de gordura.

3. leite em pó magro: o que apresentar no mínimo, 16% de gordura.
4. leite em pó semi-desnatado ou semi-descremado: o que apresentar mínimo de 10% de gordura.
5. leite em pó desnatado: o que apresentar menos de 10% de gordura.

Art 669 - Considera-se impróprio para consumo o leite desidratado que apresentar:

1. cheiro e sabor estranhos, de ranço, de mofo e outros;
2. defeitos de consistência como coagulação ou dessoro no leite parcialmente desidratado, arenosidade ou granulação excessiva no leite condensado e insolubilidade no leite em pó e nas farinhas lácteas;
3. estufamento de latas em leite parcialmente desidratado;
4. presença de corpos estranhos e de parasitas de qualquer natureza;
5. embalagem defeituosa, expondo o produto à contaminação e a deterioração;
6. substâncias não aprovadas pela D.I.P.O.A.

Parágrafo único - Permite-se a embalagem do leite em pó para fins industriais, culinário ou para alimentação de animais em sacos de polietileno, contidos em saco de papel multifolhado ou em caixas de papelão

2.2. ALTERAÇÕES NO LEITE EM PO DURANTE SEU ACONDICIONAMENTO, DISTRIBUIÇÃO E ESTOCAGEM.

2.2.1. Oxidação em alimentos

O problema da deterioração de alimentos devido às reações oxidativas é de grande importância econômica na produção de alimentos ricos em lipídios.

Os triacilglicerídios é o grupo de compostos lipídicos com grande importância em termos de oxidação. São formados da esterificação do glicerol com ácidos graxos, sendo estes extremamente susceptíveis ao ataque pelo oxigênio (LABUZA, 1971).

Rancidez

A rancidez é sem dúvida, uma das alterações mais significantes em alimentos, gerando produtos organolépticamente inaceitáveis, devido a produção de odores e sabores estranhos, além de outros efeitos degradativos como a perda de cor, destruição de vitaminas, polimerização de compostos e perda do valor nutritivo devido a formação de produtos secundários de reação, após cozimento ou processamento. (FRANKEL, 1980)

LABUZA (1971) define rancidez como o desenvolvimento de sabores estranhos, tornando o alimento inaceitável a nível comercial.

Tipos de rancidez

A rancidez abrange basicamente dois tipos: a rancidez hidrolítica e a rancidez oxidativa. Segundo HAMILTON (1983), a rancidez hidrolítica é causada pela ação de enzimas lipases, as quais catalisam a hidrólise dos triacilglicerídios liberando

ácidos graxos. A rancidez oxidativa pode ocorrer pela ação de enzimas lipoxigenases ou por via não-enzimática. A via não enzimática (autooxidação ou fotoxidação) é de grande interesse devido a frequência com que ocorre nos alimentos.

Autooxidação

A autooxidação é uma reação química natural que ocorre entre o oxigênio atmosférico e compostos insaturados. Sabe-se hoje que esta reação é muito mais complexa do que uma simples adição do oxigênio ao substrato, onde o passo inicial para a autooxidação é a formação de radicais livres (CHAN *et alii*, 1982). Segundo PARKS (1974), a reação se inicia pela remoção de um átomo de hidrogênio do grupo alfa-metileno adjacente à dupla ligação. No radical livre resultante, o qual é estabilizado por ressonância, ocorre a adição do oxigênio formando um peróxido, onde este torna a reagir com outra molécula insaturada. Segundo GUNSTONE (1984), para ocorrer a reação entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados, um deles deve ser ativado: o ácido graxo é convertido num radical estabilizado por ressonância (autooxidação) ou o oxigênio é elevado a um nível mais alto de energia (fotoxidação).

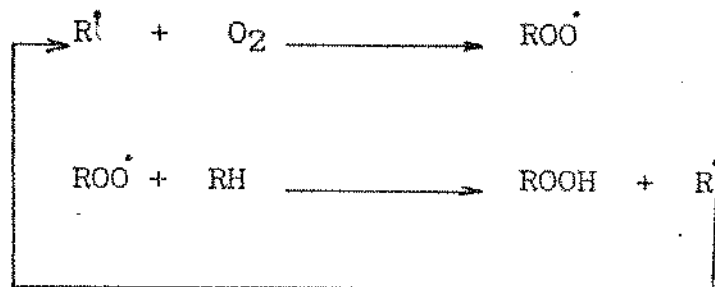
Mecanismo de reação

Quanto ao mecanismo da oxidação, LABUZA (1971) menciona que várias hipóteses são aceitas, baseadas na formação de radicais livres. Segundo este autor, a oxidação pode ser descrita em 3 etapas:

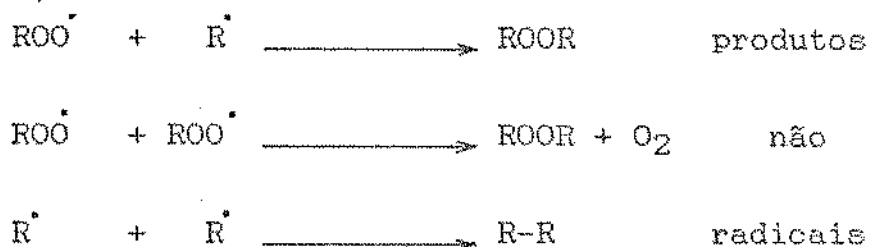
1ª Etapa: INICIAÇÃO



2ª Etapa: PROPAGAÇÃO



3ª Etapa: TERMINAÇÃO



Onde: RH = ácido graxo

R[•] = radical de ácido graxo

ROO[•] = radical peróxido

ROOH = hidroperóxido

Na etapa de iniciação, vários caminhos são citados para a produção de radicais livres entre os quais: a dissociação térmica, decomposição por hidroperóxidos, catálise por metais e exposição à luz. Na etapa de propagação, o radical peróxido formado (ROO[•]) reage novamente com o ácido graxo (RH) e produz um hidroperóxido (ROOH) e um novo radical (R[•]). Nas reações de terminação, os radicais livres se combinam a fim de formar produtos estáveis (HAMILTON, 1983).

Degradação de hidroperóxidos

Os hidroperóxidos são considerados os produtos primários da reação do oxigênio com os lipídios. Estes compostos não são voláteis, não tem odor nem sabor. Mas são instáveis, originando produtos de decomposição que alteram as características organolépticas dos alimentos (FRANKEL, 1983). Não é um simples composto o responsável, mas o efeito combinado de vários compostos oxidados, produtos voláteis de degradação da gordura e ainda outros tipos de voláteis presentes nos alimentos (HALL *et alii*, 1985). A Figura 2 apresenta resumidamente os vários mecanismos propostos para a decomposição dos hidroperóxidos.

Segundo LABUZA (1971), a decomposição de hidroperóxidos ocorre em 2 fases: a monomolecular, onde a concentração desses compostos é baixa:



e a bimolecular, quando a concentração aumenta:



Segundo FRANKEL (1983), apesar dos hidroperóxidos geralmente não possuírem gosto e sabor, os produtos de decomposição causam grande impacto no "flavor" do alimento, sendo que sua decomposição origina aldeídos, cetonas, alcóois, ácidos e outros. Alguns aldeídos voláteis, são extremamente potentes e alteram o "flavor" do alimento em concentrações menores que 1 ppm. A Figura 3 mostra a interação entre os componentes da oxidação e suas principais modificações nos alimentos.

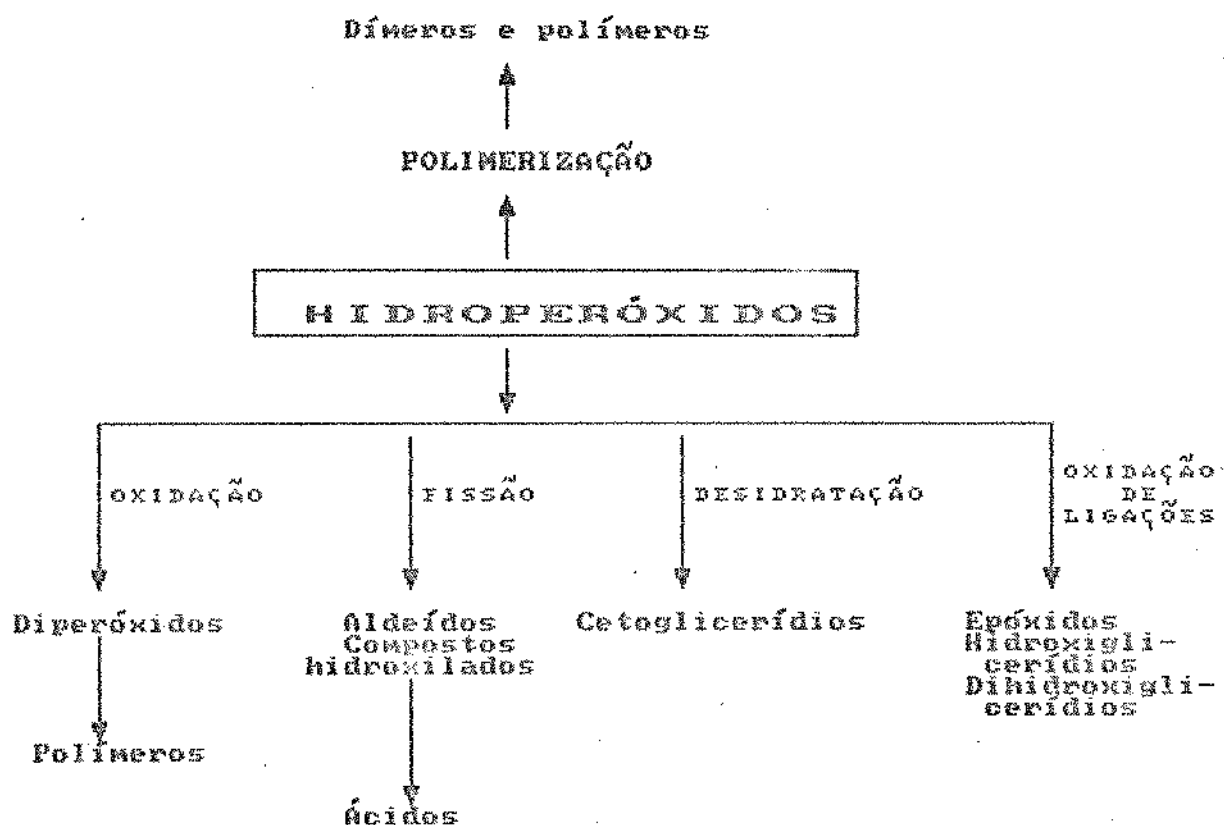


FIGURA 2 - Mecanismos propostos para a decomposição dos hidroperóxidos e produtos resultantes (CHAN et alii, 1982)

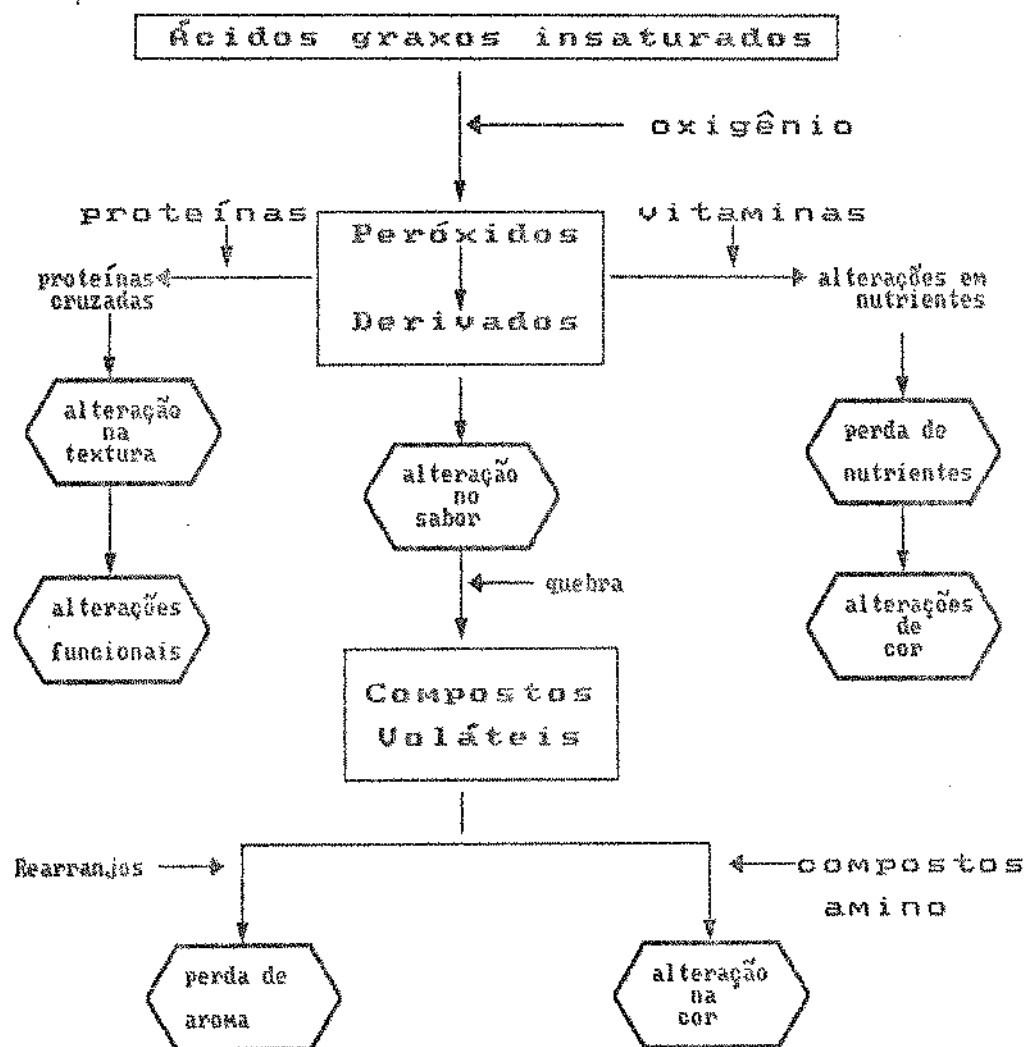


FIGURA 3 - Interações entre os principais componentes da oxidação e suas modificações em alimentos. (ERICKSSON, 1982).

Catálise da oxidação

ERIKSSON (1982) menciona vários compostos que atuam na catálise da oxidação. A lipoxigenase é uma enzima que introduz o oxigênio em ácidos graxos livres, produzindo hidroperóxidos. Neste caso, afirma o autor, o tratamento térmico do alimento em questão é a etapa que inibe a ação desta enzima. Segundo LABUZA (1971), alguns metais aumentam a velocidade da oxidação, atuando como catalisadores. Nesta classe incluem-se o cobalto, ferro, cobre, níquel e manganês. As hemoproteínas contêm um átomo de ferro no centro de uma estrutura porfirínica, o qual também pode catalisar a oxidação de ácidos graxos. Os tocoferóis são conhecidos primariamente como antioxidantes, porém podem ocorrer o efeito reverso (pró-oxidação), quando sua concentração aumenta. ERIKSSON (1982) afirma que a razão entre a concentração de tocoferol e ácido linoleico é um fator crítico para determinar a ação anti ou pró-oxidante do tocoferol. Além desses fatores, a oxidação é afetada pelo oxigênio, luz, calor, condições alcalinas, grau de insaturação, etc (DZIEZAK, 1986). FRANKEL (1980) lembra que, a oxidação ocorre rapidamente quando grande área superficial do alimento é exposta ao ar em elevadas temperaturas. É importante o controle de temperatura e luz durante a estocagem de alimentos ricos em lipídios.

2.2.2. Controle das reações oxidativas

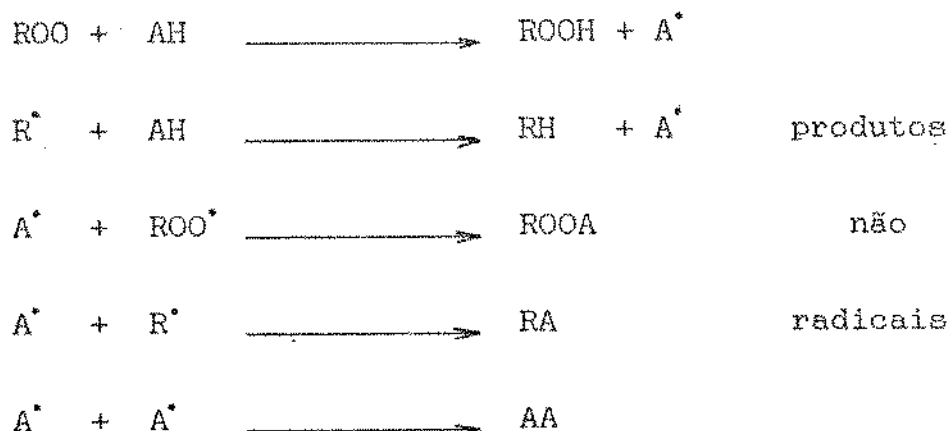
Segundo FRANKEL (1980), a autooxidação pode ser inibida ou retardada pela adição de baixas concentrações de antioxidantes, os quais interferem nas etapas de iniciação e propagação de radicais livres. Porém LABUZA (1971) lembra que os antioxidantes não melhoram a qualidade do produto, mas somente preserva os compostos susceptíveis à oxidação.

LABUZA (1971) classifica em 3 tipos os antioxidantes: Tipo I - inibidores da reação em cadeia, sendo principalmente os compostos fenólicos, os quais podem doar um hidrogênio a um

radical. Tipo II - previnem a produção de radicais livres, como os quelantes de metais. Tipo III - onde estão incluídos os fatores ambientais, como redução da pressão de oxigênio no interior da embalagem. Uma classificação mais recente foi dada por RICHARDSON e KORYCKA - DAHL(1983) (citados por MIGUEL, 1989) onde os antioxidantes podem ser classificados em primários, sendo os inibidores da reação em cadeia e os sequestrantes de oxigênio, e secundários, incluindo os quelantes e os sinergistas.

2.2.2.1. Antioxidantes primários

a) Inibidores da reação em cadeia: são compostos capazes de interromper a cadeia de radicais livres de reações oxidativas, por doação de um hidrogênio de seu grupo fenólico, formando espécies inativas que não mais atuam nas etapas de iniciação e propagação (DZIEZAK, 1986). LABUZA (1971) propõe o seguinte mecanismo para a reação:



Onde: AH = antioxidante

A[•] = radical inerte

ROO[•] e R[•] = radicais livres

FRANKEL (1980) afirma que o átomo de hidrogênio ativo do antioxidante é retirado pelos radicais ROO[•] e R[•], com maior

facilidade que os hidrogênios alílicos das moléculas insaturadas, formando espécies inativas e um radical inerte ($A^\bullet$), estabilizado por ressonância.

Segundo DZIEZAK (1986), atualmente os antioxidantes mais conhecidos e permitidos em alimentos são:

- BHA (2 e 3 t-butil-4-hidroxianisol)
- BHT (2 e 6 di-t-butil-4-metóxfenol), usado frequentemente com o BHA, apresentando efeito sinergista.
- PG (propil galato), utilizado com o ácido cítrico (quelante de metais), BHA e BHT, porém proibido o uso com TBHQ.
- TBHQ (t-butil-hidroquinona) é considerado como o melhor antioxidante na proteção de óleos de fritura contra a oxidação, porém, seu uso não é permitido em vários países.
- Tocoferóis: antioxidante natural presente em tecidos vegetais. Devido sua sensibilidade à temperatura, uma parte é perdida durante o refino, desodorização e o processamento de óleos.

b) Sequestrantes de oxigênio: nem todos antioxidantes são interceptores de radicais livres. Os agentes redutores, segundo DZIEZAK (1986), são exemplos disto. O palmitato de ascorbila é um eficiente sequestrante de oxigênio, aprovado pela Food and Drug Administration (F.D.A.), sem limites de uso, onde sua atividade antioxidante pode ser detectada à níveis de 0,003 a 5%. Os sulfitos possuem, além da atividade antimicrobiana, atividade antioxidante. A F.D.A. aprova seu uso em determinados alimentos, desde que concentrações superiores a 10 ppm sejam declaradas no rótulo. O ácido ascórbico também é usado para remover o oxigênio no interior da embalagem. É aprovado pela F.D.A. sem restrições de uso, apresentando efeito sinergista quando usado com o tocoferol (DZIEZAK, 1986).

A enzima glucose-oxidase catalisa a reação entre o oxigênio e a glucose, produzindo ácido D-glucônico e peróxido de

hidrogênio. A enzima catalase, constituinte do sistema comercial glucose-oxidase, previne a acumulação do peróxido de hidrogênio no alimento. Esta enzima é obtida de uma linhagem do Aspergillus niger. Não tem sido largamente utilizada em alimentos devido a seu custo e pela necessidade de adição de glucose em alimentos não-doces (DZIEZAK, 1986). Segundo LABUZA e BREENE (1989), além do custo, é difícil de se estimar a quantidade de enzima necessária e o nível de oxigênio a ser retirado, levando em conta o ponto de vista econômico. Os autores citam que, o maior uso desta enzima, é na preparação de ovos desidratados, os quais contêm cerca de 0,5% de glucose, a qual durante a secagem pode interagir com as proteínas do ovo, resultando num escurecimento do produto, odores indesejáveis e diminuição da funcionabilidade. Algumas patentes sugerem o uso da glucose-oxidase em sachês, especialmente em alimentos desidratados, onde o sachê poderia conter a umidade necessária para a reação. Não existem dados sobre sua eficiência em função da atividade de água, mas é conhecido que a atividade enzimática diminui com a redução da atividade de água. A glucose-oxidase apresenta estabilidade por mais de 2 horas em água a 40°C e pH 4 a 6. LABUZA e BREENE (1989) apresentam uma extensa revisão sobre sequestrantes utilizados em alimentos, como os sequestrantes de etileno, de etanol, de acetaldeído, etc, além dos de oxigênio. Dentro deste aspecto, os absorvedores de oxigênio "Ageless" são incluídos, os quais serão abordados em um tópico específico.

Outro sistema sequestrante de oxigênio são os materiais que contêm tintas fotosensíveis, as quais são impregnadas num filme de etil-celulose. ROONEY (1981 e 1983) e ROONEY et alii (1980) apresentam um estudo detalhado sobre este sistema; porém, estes não são aprovados para uso em contato com alimentos.

A American Can Co. desenvolveu um filme com propriedades sequestrantes ao oxigênio, usando catalisador platina ou paládio na reação entre O₂ e H₂. Segundo ZIMMERMAN et alii (1974), o filme tem a seguinte estrutura: poliéster/folha de

alumínio/ionômero/catalisador/ionômero. A camada de ionômero interna é uma fraca barreira gasosa. Assim o H_2 e O_2 passam através dela e entram em contato com o catalisador, onde reagem formando água. Sendo o ionômero uma boa barreira à umidade, a água permanece presa entre as duas camadas do ionômero. A folha de alumínio e o filme de poliéster atuam como barreira adicional impedindo a penetração do oxigênio atmosférico. O alimento necessita ser acondicionado com mistura de 92% N_2 e 8% H_2 . Existem estudos sobre a aplicação deste sistema em alimentos desidratados utilizados em operações militares; entretanto, há pouco uso comercial devido ao alto custo e restrições governamentais quanto ao uso de metais.

2.2.2.2 Antioxidantes secundários.

Nesta classificação incluem-se os agentes quelantes e os sinergistas. Segundo STUCKEY (1962 e 1968) (citados por MIGUEL 1989), os sinergistas são substâncias com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, porém podem aumentar a atividade de antioxidantes primários, quando utilizados combinados. Como exemplo, tem-se o uso de compostos fenólicos com o ácido cítrico, fosfórico ou ascórbico.

Os quelantes são agentes que complexam íons metálicos pró-oxidantes como ferro e cobre. Um dos mais utilizados, é o ácido cítrico que além do efeito na oxidação, inativa certas enzimas deteriorativas. Os níveis utilizados de ácido cítrico são 0,1 a 0,3%. Os polifosfatos são derivados do ácido fosfórico e usados como sequestrantes de metais, sendo mais utilizados o pirofosfato ácido de sódio e tripolifosfato de sódio. O ácido etileno-diamino-tetracético (E.D.T.A.) forma complexos altamente estáveis com ferro, cobre e cálcio. Outros agentes quelantes como ácido tartárico e seus sais e ésteres, lecitina, etc, são citados por DZIEZAK (1986).

2.2.3. Reações oxidativas em leite em pó.

Em geral, as propriedades requeridas para o acondicionamento do leite em pó integral, baseiam-se na proteção à contaminação por microrganismos, ganho de umidade, oxigênio, luz, insetos e odores estranhos. A embalagem deve possuir, também, propriedades mecânicas e físicas adequadas a fim de resistir ao manuseio durante acondicionamento, distribuição e estocagem (JENSEN & NIELSEN, 1982).

TASMA & PALLANSCH (1964) mencionam que as alterações no "flavor" do leite em pó durante a estocagem apresentam mudanças complexas devido a parâmetros como temperatura, teor de água e concentração de oxigênio. Porém, segundo JENSEN & NIELSEN (1982), o efeito do oxigênio tem a maior influência em sua estabilidade durante estocagem. SANDERSON (1978) afirma que, o conteúdo de oxigênio no espaço livre das embalagens para leite em pó integral, deve ser reduzido abaixo de 2%, para garantir sua preservação efetiva. MIN et alii (1989) citam que além da oxidação lipídica, reações de escurecimento não-enzimático podem ocorrer tornando o produto inaceitável à nível de consumo, devido ao conjunto de alterações em sua qualidade organoléptica.

A maioria do leite em pó integral produzido no Brasil é acondicionado em embalagens metálicas com injeção de gás inerte. Recentemente, passou-se a utilizar sacos de polietileno pigmentado e estruturas laminadas. Segundo MADI et alii (1984), a utilização de embalagens flexíveis com alta permeabilidade ao oxigênio não é recomendável para este produto, acarretando uma diminuição na sua vida útil. SANDERSON (1978) cita que as latas apresentam grandes vantagens desde que forneçam proteção mecânica, eliminem a interferência da luz, atuem como excelente barreira aos gases e ao vapor d'água e permitem que o produto seja embalado em atmosfera inertizada. Apesar do acondicionamento em embalagens metálicas ser largamente utilizado, é necessário

considerar o custo deste sistema e a vida de prateleira desejada ao produto, em determinadas condições de estocagem. Atualmente, embalagens flexíveis laminadas com boa resistência mecânica e adequada barreira à luz, oxigênio e vapor de água são opções a serem avaliadas em termos comerciais, afirmam MRITHYUNJAYA & BHANUMURTHI (1987).

As partículas do leite em pó integral obtidas pelo processo "spray-drying" consistem numa matriz de proteína e gordura envolvida por uma camada de lactose vítrea. Segundo QUAST (1974), o oxigênio ocorre em diferentes formas dentro de um sistema alimento-embalagem. Na forma dissolvida, onde sua solubilidade depende do meio em questão, da temperatura e pressão. A forma dispersa constitui a maior fração do oxigênio total presente nas polpas e em produtos de alta viscosidade. A forma adsorvida é a fração que apresenta maior dificuldade para remoção, porém corresponde a pequenas quantidades. E por último, o oxigênio contido no espaço livre das embalagens. A quantidade de oxigênio adsorvido é maior nos alimentos desidratados com baixo teor de umidade. MIN et alii (1989) mencionam que o oxigênio residual pode estar preso na estrutura do leite em pó integral, não sendo facilmente eliminado por vácuo ou tratamento com gás inerte, durante seu acondicionamento.

Segundo MIN et alii (1989), o leite em pó integral tem uma vida útil inferior a 6 meses, principalmente devido à oxidação lipídica. Os lipídios insaturados do leite reagem com o oxigênio molecular formando hidroperóxidos. Estes compostos sofrem reações de quebra, originando aldeídos e cetonas de cadeia curta, os quais são responsáveis pelos odores e sabores indesejáveis ao leite em pó. O uso de embalagens com aplicação de gás inerte, à vácuo ou com sequestrantes de oxigênio têm sido utilizadas efetivamente para minimizar a formação destes compostos voláteis durante sua estocagem. O acondicionamento do leite em pó em atmosfera inertizada reduz, mas não elimina completamente, o desenvolvimento de sabor oxidado, mesmo quando estocado à baixa

temperatura. Entretanto, MADI et alii (1984) mencionaram que o acondicionamento do leite em pó em atmosferas com teor de oxigênio menor que 2% é satisfatório na maioria das condições de estocagem. Muitas operações de inertização reduzem o teor de oxigênio a níveis inferiores a 2,5%, porém, sabe-se que para condições de estocagem severas, como por exemplo 35 a 40°C, isto não é suficiente.

Há na literatura vários trabalhos sobre a estabilidade do leite em pó em diferentes condições de estocagem e dados sobre sua vida útil. HENRY et alii (1948) (citados por DRISCOLL et alii, 1985) concluíram que o leite em pó desnatado contendo 2,9% de umidade, acondicionado em latas e inertizadas com nitrogênio, quando estocado a 20°C foi considerado bom por um período de 2 anos. Estes autores também estudaram diferentes condições de estocagem para o leite em pó desnatado e concluíram que a deterioração organoléptica foi devido ao desenvolvimento de "flavor" oxidado e/ou velho, afetado principalmente por altas temperaturas de estocagem. O leite mantido a 32°C desenvolveu odores estranhos após 6 meses, a 21°C não apresentou mudanças perceptíveis até 24 meses e a 10°C resultou em mínimas mudanças após 52 meses. MADI et alii (1984) utilizaram 3 condições de estocagem diferentes a fim de se estabelecer a vida útil do leite em pó integral em embalagens metálicas e flexíveis. Não houve diferença significativa entre as amostras em embalagens metálicas com níveis de oxigênio entre 2 a 12%. Concluíram que a vida útil para latas com injeção de gás inerte foi de 6 meses nas 3 condições de estocagem, para a embalagem com material laminado a 23°C / 65% UR e 30°C / 80% UR foi de 6 meses e para a embalagem de polietileno pigmentado a vida útil foi de 3 meses, para as condições 23°C / 65% UR e 30°C / 80% UR e de 20 dias a 38°C / 90% UR. Semelhante estudo foi realizado por BOON et alii (1976), estocando leite em pó integral em nitrogênio e ao ar atmosférico por 16 meses a 37°C. Concluíram que os aldeídos saturados são os que aparecem em maior concentração e que os aldeídos insaturados são muito instáveis e podem polimerizar-se ou rapidamente oxidar-

se a ácidos ou aldeídos saturados. Assim, os aldeídos saturados tendem a acumular-se devido a sua estabilidade, sendo estes que conferem ao leite o sabor de sebo, velho e ranço. Já os insaturados, segundo os autores, conferem sabores de sebo, papelão, frutas e outros. Segundo REENER (1988), a oxidação do leite em pó integral estocado na ausência de luz a 25°C, desenvolve produtos voláteis como o hexanal, o qual confere odor indesejável ao produto em baixas concentrações. MIN et alii (1989) identificaram, por cromatografia gasosa, o pentano e acetona como os dois compostos voláteis em maiores quantidades no espaço livre das embalagens de leite em pó integral e que a quantidade total destes compostos aumentaram com o aumento do tempo de estocagem.

Vários estudos utilizaram antioxidantes com a finalidade de se preservar da oxidação o leite em pó integral, como propilgalato, laurilgalato e BHA (TASMA et alii, 1962); BHA e BHT (HALL et alii, 1985); BHA (MRITHYUNJAYA & BHANUMURTHY, 1987), etc. Porém, segundo MADI et alii (1984), o acondicionamento em gás inerte tem sido adotado em muitos países, devido aos critérios de não-adição de substâncias químicas aos alimentos.

Os sistemas sequestrantes de oxigênio, conforme já mencionado, também são utilizados para o acondicionamento do leite em pó. Um deles é baseado na reação entre o oxigênio atmosférico e hidrogênio, formando água, catalisada por paládio ou platina. TASMA et alii (1967) utilizaram este sistema para leite em pó integral, em latas inertizadas com mistura de 95% de N₂ e 5% de H₂, estocadas a 4°C. Concluíram que este sistema melhorou a estabilidade organoléptica do produto, pois rapidamente reduziu o nível de oxigênio à baixíssimas concentrações. ZIMMERMAN et alii (1974) utilizaram o mesmo sistema, porém em um filme polimérico. A mistura de gases utilizada foi de 92% de N₂ e 8% de H₂. Após 48 horas de estocagem, obtiveram concentrações de oxigênio menores que 0,1%. Não foi observado alterações no "flavor" do produto por 12 meses,

em diferentes condições de temperatura e umidade de estocagem. Num trabalho mais recente, MIN *et alii* (1989) utilizaram também um filme com catalizador de paládio preso em sua estrutura, onde o leite em pó integral foi acondicionado em "pouches" inertizadas com 100% de N₂ e com uma mistura de 92% de N₂ e 8% de H₂, sendo que este sistema com N₂, H₂ e catalisador foi mais eficiente na preservação do leite em pó, em relação ao tratamento somente com 100% de nitrogênio.

2.2.4. Outras reações deteriorativas

Atualmente, o conceito de atividade de água (A_w) é largamente utilizado. A teoria da atividade de água envolve basicamente a idéia que a reatividade de compostos químicos, os quais afetam as propriedades dos alimentos, estão relacionados com o ambiente aquoso onde estas espécies reativas se encontram. Em sistemas heterogêneos como os alimentos, a reatividade de seus componentes é influenciada pela afinidade por moléculas de água e as influências competitivas entre grupos químicos hidrofóbicos ou hidrofílicos vizinhos e a complexibilidade de estrutura deste sistema. Mudanças no ambiente como luz, calor, pressão, pH e aditivos podem alterar o estado molecular da água e desta forma influenciar nas reatividades dos constituintes e suas propriedades funcionais. É geralmente aceito que a atividade de água de um produto está intimamente relacionada com propriedades físicas, químicas e biológicas dos alimentos, do que apenas com seu conteúdo total de umidade. Mudanças específicas na cor, aroma, sabor, textura, estabilidade e aceitabilidade dos alimentos tem sido associados com várias faixas de atividade de água. A atividade de água pode ter efeitos diretos e complexos sob várias reações químicas, reações de escurecimento e proliferação de microrganismos (ROCKLAND & NISHI, 1980). Segundo BURVALL *et alii* (1978), a ação microbiológica pode ser desprezada em A_w menores que 0,7. As reações de escurecimento não-enzimático ocorrem em velocidades máximas entre A_w entre 0,3 a 0,7, dependendo do tipo de alimento. Em altas atividades de

água, as velocidades de reações diminuem devido a diluição de reagentes. Em leite em pó, as reações de escurecimento são desprezíveis se a A_w for menor que 0,2 e em atividade muito baixa, a oxidação de lipídios torna-se importante. REENER (1988) lembra que a redução do conteúdo de água no leite em pó por volta de 4%, não torna o produto estéril, mas não permite crescimento microbiano e nem atividade enzimática, mas a associação de elevadas temperaturas e aumento no conteúdo de umidade afetam a estabilidade do produto.

Uma reação importante que pode ocorrer durante a estocagem do leite em temperatura ambiente é a reação de Maillard, onde açúcares redutores, como a lactose, presentes no leite, reagem com proteínas e peptídeos. Um dos primeiros produtos detectados nesta reação é o hidroximetilfurfural (HMF), onde sua concentração aumenta quando o tempo e temperatura de estocagem aumentam. No curso desta reação, ocorre a formação de dióxido de carbono na etapa chamada degradação de Strecker, juntamente com a formação de substâncias voláteis como os aldeídos, causando odores e sabores indesejáveis no produto. Os grupos "amino" da lisina estão envolvidos nesta reação, causando uma redução no conteúdo de lisina disponível, principal razão da diminuição do valor nutricional do leite durante seu processamento e estocagem. Outra consequência desta reação, é a produção de substâncias as quais levam às alterações na cor, em estágios avançados da reação (REENER, 1988; MIN *et alii*, 1989 e BURVALL *et alii*, 1978). Segundo MADI *et alii* (1984), quando a umidade do produto excede 5% a 30°C, a velocidade desta reação aumenta significativamente. REENER (1988) também concorda, afirmando que as reações de escurecimento não enzimático ocorrem à temperatura ambiente em leite em pó integral, se o conteúdo de umidade for superior a 5%. TASMA & PALLANCH (1964) avaliaram a estabilidade do leite em pó integral com diferentes conteúdos de umidade e temperaturas de estocagem, os quais foram submetidos à avaliação organoléptica por um período de 6 meses, concluindo que as amostras com alto conteúdo de umidade estocadas em temperaturas elevadas

desenvolveram rápida deterioração de "flavor". BURVALL et alii (1978) estudaram o efeito da atividade de água no valor nutricional da proteína durante a estocagem de leite em pó, concluindo que a perda de lisina foi baixa após um ano de estocagem em Aw de 0,11 e em Aw de 0,62 a perda foi de 25% após 9 meses. Os autores afirmaram ainda, que cerca de 50% de perda do aminoácido lisina ocorre sem existir um escurecimento no produto, concluindo que o escurecimento não é um bom indicador da deterioração protéica.

O conteúdo de vitaminas também pode ser afetado pelas condições de estocagem do leite em pó. Por exemplo, a perda de vitamina C depende do oxigênio e da permeabilidade ao vapor d'água do material de embalagem. O leite em pó deve ser protegido da luz a fim de minimizar perdas de vitaminas sensíveis à luz, em particular a riboflavina. DeBOER et alii (1984) verificaram que 20% da atividade da vitamina A era perdida em leite em pó, quando estocado a 21°C, 27% perdida quando a 26°C e 38% quando estocado a 32°C.

MADI et alii (1984) citam outros fatores a serem considerados na estocagem do leite em pó integral: como sua susceptibilidade à contaminação por odores estranhos, devendo-se evitar estocagem próximo a produtos como peixe e especiarias. O desenvolvimento de odor estranho juntamente com a perda de vitaminas, pode ocorrer quando o leite é exposto à luz, principalmente se acondicionado em sacos de polietileno ou em vidros.

2.3. ABSORVEDORES DE OXIGENIO

2.3.1. Introdução

O progresso tecnológico relata várias substâncias químicas adicionadas aos alimentos com a finalidade de prolongar sua vida útil. Atualmente, muitas destas substâncias são questionadas e muitas restrições ao uso estão sendo feitas, como exemplo, a utilização de antioxidantes em como o BHA e BHT. É necessário então, o desenvolvimento de métodos que preservem as qualidades físico-químicas e organolépticas dos alimentos sem o emprego de aditivos químicos (NAKAMURA & HOSHINO, 1983). Segundo SPAULDING(1988), a introdução dos absorvedores de oxigênio provenientes do Japão, tem revolucionado em termos de embalagem e estabilidade em diferentes alimentos. Estes absorvedores de oxigênio quando utilizados corretamente, podem manter níveis residuais de oxigênio a 0,01%, em contraste as práticas comerciais de embalagem à vácuo e atmosferas modificadas/controladas que raramente alcançam níveis de oxigênio menores que 0,5%. Este fato preserva o alimento de reações indesejáveis como a oxidação, além de inibir o crescimento de microrganismos aeróbicos. Com a utilização dos absorvedores de oxigênio, os alimentos podem ser formulados com pouco ou sem preservativos químicos.

Com referência ao uso dos absorvedores, existem dados na literatura, por volta de 1920, que relatam sobre a remoção de oxigênio de embalagens utilizando-se sulfato ferroso e uma substância absorvedora de umidade, pó de cobre e cloreto de amônio, porém, nunca foram colocados em prática. Na década de 60, foi desenvolvido nos Estados Unidos o uso da mistura gasosa nitrogênio-hidrogênio e catalisador paládio, entretanto, foi um método pouco utilizado devido ao alto custo e o perigo no manuseio de hidrogênio. No Japão, em 1969, foi desenvolvido um absorvedor de oxigênio inorgânico constituído principalmente de

hiposulfito de sódio, não sendo também largamente utilizado (NAKAMURA & HOSHINO, 1983).

Mais recentemente, o ferro vem sendo utilizado a fim de reduzir o conteúdo de oxigênio no interior da embalagem. Segundo KLEIN & KNORR(1990), há vários estudos sobre a eficácia deste sistema na extensão da vida útil dos alimentos, porém, pouca informação existe sobre sua cinética.

Geralmente, o absorvedor de oxigênio é um pequeno sachê colocado no interior da embalagem, com a finalidade de remover quimicamente o oxigênio. Atualmente, o absorvedor comercializado em maior escala é o "Ageless", a base de ferro, desenvolvido e produzido pela Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. (NAKAMURA & HOSHINO, 1983). Segundo LABUZA & BREENE (1989), o "Ageless" é um produto basicamente de ferro, o qual se oxida ao estado férrico, utilizando o oxigênio atmosférico. A atividade de água do alimento deve ser alta para ocorrer a oxidação do ferro. Níveis de 0,01% de oxigênio podem ser alcançados. O ferro é contido em um sachê, de dimensões 150 x 150 mm, feito de material permeável ao oxigênio. SPAULDING (1988) afirma que os absorvedores, "Ageless", detém pelo menos 75% do mercado japonês, principalmente em produtos desidratados distribuídos à temperatura ambiente. Os absorvedores "Ageless" são encontrados em supermercados japoneses, americanos e europeus, em alimentos como pão, bolos, bolachas, café, peixes desidratados e chocolates.

A idéia do uso de absorvedores ou sequestrantes de oxigênio não é recente. Há pelo menos 50 patentes registradas, utilizando diferentes sistemas. A Carnation Co. possui um sistema, o qual utiliza um sal sulfito e um sulfato de cobre. A American Can Co. desenvolveu um filme sequestrante de oxigênio que requer o acondicionamento em 8% de hidrogênio e sítios de catálise com paládio. A Toppan Printing Co. mantém várias patentes

americanas e japonesas e comercializa um sachê similar ao da Mitsubishi. Outro sistema da Mitsubishi Co. utiliza carbonato de ferro como substrato oxidável, misturado com um metal alcalino. Neste caso, um mol de gás carbônico é produzido para cada mol de oxigênio reagido; aumentando a concentração de gás carbônico produz-se um efeito antibacteriano sob microrganismos anaeróbicos. Um hidróxido de metal é adicionado a este sistema aumentando o pH, para que o gás carbônico se desenvolva no espaço gasoso e substitua o volume de oxigênio reagido (LABUZA & BREENE, 1989). Outro sistema sequestrante de oxigênio foi utilizado por KLEIN & KNORR (1990), baseado no pó de ferro e cloreto de sódio. O cloreto de sódio é utilizado como catalisador com a finalidade de otimizar a redução do oxigênio, ocorrendo em valores aproximados de 1 a 1,5% de remoção de O₂ por hora a 22°C.

2.3.2. Efeitos tecnológicos do uso dos absorvedores de oxigênio

a) Efeitos primários ou diretos: a remoção completa do oxigênio por um absorvedor evita o crescimento de fungos e bactérias aeróbicas e reações oxidativas. A Figura 4 mostra detalhadamente estes efeitos e suas implicações nos alimentos. Estes absorvedores não são somente utilizados em alimentos, mas também em roupas, produtos de madeira, lentes ópticas, produtos metálicos de precisão e outros. Em alimentos, é efetivo na prevenção do crescimento de fungos e geração de micotoxinas. Retarda ou mesmo inibe reações oxidativas em óleos e gorduras, previne alterações na cor e em nutrientes como vitaminas, mantém o "flavor" e textura dos alimentos. Protege medicamentos e previne ferrugem em produtos metálicos. Podem ser utilizados também na remoção parcial do oxigênio, com aplicações para frutas e vegetais (NAKAMURA e HOSHINO, 1983).

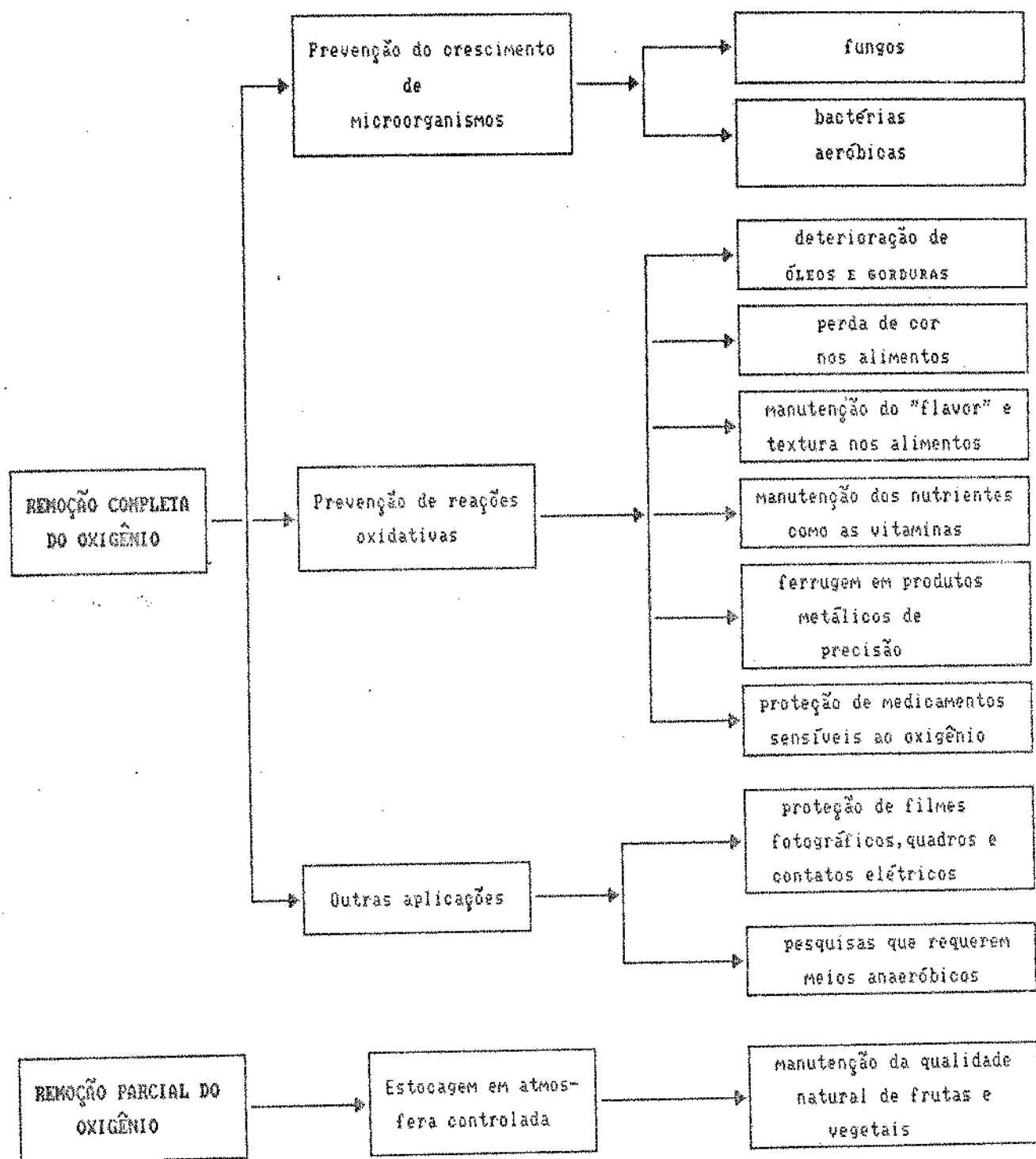
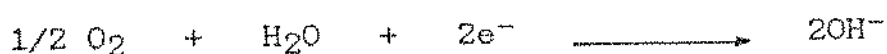


FIGURA 4 - Efeitos primários obtidos através do uso dos absorvedores de oxigênio (NAKAMURA & HOSHINO, 1983).

b) Efeitos secundários ou indiretos: a utilização dos absorvedores de oxigênio assegura uma prolongada vida útil do produto, facilita controle do processamento, reduz perdas durante etapas de transporte e distribuição, proporciona a expansão de áreas de comercialização e a possibilidade de novos produtos e estimula a preferência por produtos naturais sem aditivos químicos em contato direto com os alimentos (NAKAMURA & HOSHINO, 1983).

2.3.3. Características e aplicações dos absorvedores "Ageless"

Atualmente, a maioria dos absorvedores de oxigênio disponíveis são compostos principalmente por pó de ferro, baseados no fato do ferro requerer oxigênio para oxidar-se. Segundo NAKAMURA & HOSHINO (1983), o mecanismo desta oxidação é muito complexo e pode ser expresso de maneira simplificada pelas seguintes reações:



Segundo LABUZA & BREENE (1989), 1 grama de ferro reage com 0,0136 moles de oxigênio, sendo equivalente a 0,336 litros de oxigênio a 25°C. Sob condições estequiométricas ideais, uma grama de ferro consome $3,36 \times 10^5$ litros de oxigênio se o ferro é totalmente disponível. Na forma sólida, o ferro teria menor disponibilidade, mas em pó rapidamente todo o ferro se torna disponível. A quantidade de ferro necessária depende do nível inicial de oxigênio no espaço livre da embalagem, da quantidade de oxigênio dissolvido no alimento e da velocidade de permeação do oxigênio através do material da embalagem. Isto é difícil de se calcular, porém, uma regra geral é que uma grama de ferro reage com 300 cm³ de oxigênio.

O absorvedor de oxigênio "Ageless" é comercializado em vários tipos (Z, S, FX, E, G, SS) e tamanhos que variam com sua capacidade em absorver o oxigênio. Estes são apresentados nos Anexos 1 e 2. O tipo Z é recomendado para alimentos com atividade de água menores que 0,85, sendo que a absorção de oxigênio leva de 1 a 4 dias e resulta num nível residual de oxigênio de 100 ppm. Os sachês são disponíveis em vários tamanhos, os quais podem reagir com 20 a 2000 cm³ de oxigênio. Filmes com altas permeabilidades ao oxigênio mantêm por poucos dias este nível residual e rapidamente retornam à 21% de oxigênio. Outros tipos de "Ageless" (S e FX) são mais efetivos em atividades de água maiores e tem velocidades de reação mais rápidas (até 2 dias). O tipo FX não absorve oxigênio se exposto a uma atividade de água menor que 0,85, sendo facilmente manuseado se o ambiente for mantido seco. O tipo E contém hidróxido de cálcio, o qual sequestra também gás carbônico, sendo utilizados em embalagens para café torrado (LABUZA, 1987 e LABUZA & BREENE, 1989).

Poucos estudos utilizando estes absorvedores de oxigênio são encontrados na literatura. TAKENAGA *et al* (1987) utilizaram o "Ageless" Z-50, na estocagem de soja torrada e moída em várias temperaturas, acondicionada em "pouches". Concluíram

que a acidez e o índice de peróxidos não aumentaram em relação ao controle. LABUZA (1987) cita um cereal destinado à alimentação infantil produzido no Japão, o qual é projetado para conter o sachê "Ageless" num compartimento separado, a fim de prevenir o consumo acidental por crianças. LABUZA & BREENE (1989) mencionam sobre o uso do "Ageless" em embalagens para salgadinhos tipo "snack". Nestes, foram encontrados níveis de oxigênio menores que 0,1% por 3 meses, enquanto que em "pouches" com inertização, o oxigênio atingiu concentrações de 2% no mesmo período de tempo.

Além dos absorvedores de oxigênio, a Mitsubishi Gas Chemical Co. produz e comercializa indicadores ou detectores de oxigênio de marca comercial "Ageless-eye®". São pequenos tabletes que indicam a presença de oxigênio por mudança de cor; adquirindo cor rosa quando no ambiente em que se encontra a concentração de oxigênio for menor que 0,1%. A coloração muda à azulada se o conteúdo de oxigênio aumenta. Esta mudança de cor é reversível e depende da concentração de oxigênio no meio. A utilização destes indicadores de oxigênio tem aplicação prática, principalmente em embalagens transparentes. Segundo NAKAMURA & HOSHINO (1983), apresentam as seguintes vantagens: é de fácil aplicação, proporciona imediata detecção de ar causada por defeitos na selagem e microporos nos filmes poliméricos, facilita a seleção adequada do tipo e tamanho do absorvedor correto para uma determinada aplicação e auxilia na seleção do material de embalagem com adequadas propriedades de barreira gasosa. Como observação final, "Ageless-eye" não indica o nível de qualidade do produto em si, mas apenas a presença ou não do oxigênio no meio.

2.3.4. Condições essenciais de uso do "Ageless"

A utilização de um absorvedor de oxigênio adequado, isto é, que garanta sua efetividade, requer a criação de um

ambiente interno livre de oxigênio por um determinado período de tempo. Segundo NAKAMURA & HOSHINO (1983), as seguintes condições são essenciais a fim de assegurar o uso correto dos absorvedores:

- a) Seleção do material de embalagem na utilização dos absorvedores de oxigênio: deve-se selecionar materiais de embalagem com propriedades de alta barreira gasosa, porém, muitos destes filmes são onerosos, sendo necessário otimizar o material ideal e a vida útil desejada à um determinado produto. Além das propriedades de barreira gasosa, as propriedades físicas como resistência ao impacto, vibração e compressão, estabilidade a umidade, luz, calor e frio, devem ser consideradas. Acrescenta-se também, aspectos sanitários durante o processamento e comercialização. Além destes fatores, as condições em que ocorre a estocagem do produto são importantes, visto que a permeabilidade dos materiais depende da temperatura e da umidade relativa.
- b) Método de selagem: é necessário selecionar um filme com adequadas características de selagem, tanto quanto de boas propriedades como barreira gasosa. Defeitos na selagem podem ser causados por pó, óleo, ou por falta de ajustes necessários.
- c) Controle da composição gasosa: ao se utilizar os absorvedores de oxigênio, torna-se necessário verificar na embalagem se o oxigênio foi totalmente removido. Esta inspeção pode ser realizada por cromatografia gasosa, determinando-se a composição gasosa do espaço-livre das embalagens, ou simplesmente pelo uso dos indicadores de oxigênio "Ageless-eye".

Além desses fatores, ao selecionar o absorvedor de oxigênio correto, deve-se também considerar o alimento em questão (tipo, forma, peso, atividade de água, geração de gases, etc), seu processamento, a vida útil desejada e seu modo de distribuição e comercialização, o tipo e forma da embalagem, etc. Testes completos e rigorosos são necessários, levando-se em conta as condições reais de processo, temperatura e umidade relativa de estocagem (NAKAMURA & HOSHINO, 1983).

2.3.5. Aspectos toxicológicos

Conforme já mencionado, a maioria dos absorvedores de oxigênio são compostos por pó de ferro. Deste modo, o oxigênio presente no interior da embalagem, produz óxido de ferro, o qual apresenta baixa toxicidade.

Segundo LABUZA (1987), a dose letal 50 (DL50) para o ferro, isto é, dose letal para matar 50% de uma população, é de 16 gramas por quilo de peso corpóreo. Estes sachês contêm cerca de 7 gramas de ferro, significando que, se considerarmos a ingestão accidental por um pessoa de 70 quilos, o consumo é de 0,1 grama por quilo de peso corpóreo, correspondendo a 160 vezes menos do que o DL50 para o ferro. Deve-se lembrar, entretanto, que para crianças esta relação se altera. O único potencial de toxicidade seria a ingestão de muito ferro se acidentalmente consumido. O produto foi aprovado pelo Ministério da Saúde do Japão e pela Food and Drugs Administration (F.D.A.). Recomenda-se que, o material de embalagem dos sachês não deva gerar odores e gases e deva ser inutilizado após o uso, sem necessitar de tratamento especial.

2.4. EMBALAGENS PARA LEITE EM PO INTEGRAL

2.4.1. Embalagem e o alimento

A embalagem tem grande importância na distribuição e comercialização de alimentos industrializados e "in natura" tanto para mercado interno como para as exportações. KAREL (1974) afirma que a embalagem afeta a qualidade dos alimentos pelo controle que exerce em fatores que podem atuar nos componentes do alimento, como o processamento, estocagem e manuseio. Os fatores incluem luz, concentração de gases, concentração de vapor de água, transferência de calor, contaminação, ataque por insetos e outros.

MORROW (1982) define compatibilidade embalagem/produto como o período de tempo no qual o produto retém uma cor, sabor e textura aceitável, enquanto a embalagem exibe a menor quantidade possível de corrosão interna e perda de integridade. Segundo KAREL (1974), a proteção dos alimentos a gases e vapores do meio ambiente onde o alimento se encontra depende da integridade da embalagem, incluindo sua selagem ou recravação e da própria permeabilidade do material da embalagem. Gases e vapores podem ainda permear pelo material através de microporos. As diferentes características de diversos polímeros em permitir a difusão de gases provêm em parte da cristalinidade, em parte das diferentes motilidades entre diferentes tipos de cadeias poliméricas e em parte da influência específica de grupos funcionais de polímeros na solubilidade de gases e vapores na porção amorfa deste polímero (KAREL, 1974)

Os sólidos poliméricos podem ser cristalinos, amorfos ou semi-cristalinos. Os materiais de embalagem são também semi-cristalinos ou amorfos. Em materiais semi-cristalinos, parte do volume é ocupado por muitas cadeias poliméricas agregadas e ordenadas chamadas de regiões cristalinas, sendo consideradas

impermeáveis a gases e vapores. O resto do volume é ocupado por regiões amorfas, isto é, cadeias poliméricas substancialmente no estado desordenado. Polímeros amorfos contêm somente estas últimas regiões. O conteúdo cristalino de um polímero é da maior importância na determinação da sua permeabilidade (KAREL, 1974).

A maioria dos alimentos processados termicamente são embalados em latas cilíndricas. Um dos pontos mais importantes na seleção da embalagem correta para um determinado alimento, é a composição deste produto em termos percentuais, pH, ácidos graxos livres, sal, etc. O conhecimento da composição do produto influenciará na decisão de quais materiais fornecerão maior proteção ao produto e minimização de reações com a embalagem. É importante também determinar os aspectos econômicos e práticos da embalagem a ser utilizada (MORROW, 1982).

A idéia de se modificar a atmosfera ao redor de um produto alimentício com a finalidade de se prolongar sua vida útil, se transformou em tecnologia aplicada comercialmente na preservação de carnes, aves, pescados, produtos de panificação, de confeitaria, frutas e hortaliças. A substituição do ar atmosférico ao redor do produto por uma mistura otimizada de gás carbônico, nitrogênio e oxigênio pode propiciar um aumento de vida útil, pois a degradação dos alimentos devido a oxidação, crescimento de fungos e bactérias, ação enzimática e ataque de insetos é retardada. No acondicionamento de diferentes produtos em diferentes tipos de embalagens utilizam-se várias misturas gasosas, sendo o gás carbônico, o nitrogênio e oxigênio os mais comuns. Existem diversas técnicas distintas para se modificar a atmosfera no interior de uma embalagem para produtos que não respiram. Uma delas é através do "gas flushing" na qual a mistura gasosa desejada substitui a atmosfera de ar que envolve o produto. Outro método é o processo de vácuo compensado, que consiste em retirada do ar do interior da embalagem e, então, restabelecer um aumento da pressão com a injeção da mistura de gases inertes. O processo de vácuo compensado, embora cause menor

velocidade de produção, permitirá a obtenção de maior eficiência em relação à atmosfera gasosa no interior da embalagem e com um menor consumo de gás no processo (SARANTOPOULOS & SOLER, 1988).

2.4.2. Embalagem para leite em pó

RICHARDSON (1976) afirma que as propriedades da embalagem podem ter uma influência particular na vida de prateleira de alimentos desidratados, como no caso do leite em pó, especialmente quando este alimento é sensível à entrada de vapor de água e/ou oxigênio. Por causa dos custos da embalagem serem frequentemente elementos dominantes nos custos finais, é necessário decidir qual a necessária vida de prateleira para o mercado consumidor e qual o material de embalagem que permita a barreira mínima para proteger o produto.

A estabilidade do leite em pó integral depende do grau de transformação de sua qualidade e retenção do sabor fresco e natural, tanto quanto boas propriedades após sua reconstituição, quando estocado sob dadas condições (IPSEN, 1989). Conforme já mencionado, a oxidação de lipídios pode ser minimizada pelo uso de antioxidantes ou por limitação no conteúdo de oxigênio em contato com o leite em pó. Entretanto, o uso de inertização, embalagens à vácuo ou sistemas sequestrantes de oxigênio têm sido encontrado ser mais efetivo na preservação do leite em pó integral durante estocagem (MIN et alii, 1989).

Vários tipos de embalagens são utilizados em pesquisas relatadas na literatura para o leite em pó. DRISCOLL et alii (1985) utilizaram tanto latas como embalagens flexíveis ("polibags"), onde as amostras em latas receberam maior aceitação no decorrer da estocagem, devido as "polibags" apresentarem maior permeabilidade ao oxigênio, portanto ocorrendo nas amostras de leite em pó embaladas nestas, maior produção de odores e sabores indesejáveis. Outro trabalho, realizado por MIN et alii (1989),

utilizaram para o acondicionamento de leite em pó integral "pouches" constituídas de um material com a estrutura: ionômero/paládio/ionômero/folha de alumínio/poliéster e inertizadas com 100% de nitrogênio ou com mistura de 92% de nitrogênio e 8% de hidrogênio, sendo que este último acondicionamento foi considerado melhor, devido a sua melhor estabilidade organoléptica durante os testes. MRITHYUNJAYA & BHANUMURTHI (1987) utilizaram também latas para acondicionamento de leite em pó e "pouches" constituídas de material laminado com poliéster metalizado e polietileno de baixa densidade e "pouches" de laminado com folha de alumínio e polietileno. Em todos os casos as amostras foram inertizadas com nitrogênio. Foi concluído que as "pouches" forneceram uma proteção levemente superior da lata. Geralmente as latas são de folhas de flandres com baixa estanhagem, acabamento brilhante e, portanto, sem vernizes de proteção.

2.4.3. Embalagem e absorvedores de oxigênio

Ao se utilizar absorvedores de oxigênio, é muito importante assegurar a impermeabilidade a gases e vapores que possam permear pelo material da embalagem. Embora filmes plásticos aparentam ser impermeáveis ao oxigênio, estes apresentam permeabilidade em níveis que dependem do tipo do plástico usado. NAKAMURA & HOSHINO (1983) citam como exemplo, atmosferas dentro de embalagens formadas com polietileno, polipropileno/polietileno e celofane/polietileno, que rapidamente retornam à concentração ambiente de oxigênio, quando embaladas com um absorvedor de oxigênio em seu interior. Filmes com permeabilidade não excedendo a $20\text{ml/m}^2 \cdot 1\text{atm} \cdot 24\text{hs}$ são recomendados para embalagens quando se utiliza absorvedores de oxigênio. São filmes com excelentes propriedades quanto a barreira gasosa, mas geralmente são muito onerosos.

As resinas de alta barreira à base do copolímero de etileno-vinil álcool (EVOH), desenvolvidas no Japão em 1971, tem sido amplamente utilizadas em co-extrusão com polipropileno, para a produção de embalagens. Suas características de barreira a gases, em especial ao oxigênio, são excelentes. Entretanto, é um material que apresenta alta sensibilidade a umidade, motivo pelo qual deve sempre ser protegido com o uso de poliolifinas nas combinações de laminados para alimentos. Um fator restritivo ao uso do EVOH é seu alto custo, limitando em alguns casos, a viabilidade das embalagens plásticas de alta barreira. Apesar disto, trata-se de uma resina muito utilizada nos países da Europa, América do Norte e em especial, no Japão (ORTIZ et alii, 1988).

Ao selecionar um filme, é necessário considerar não somente suas propriedades como barreira gasosa, mas também sua resistência física. Itens como resistência ao impacto, vibração ou compressão, etc tão quanto aos aspectos sanitários e fácil manuseio, devem ser considerados. É importante levar em conta as condições de estocagem do alimento e sua embalagem, visto que a permeabilidade ao oxigênio de um determinado filme depende da temperatura e da umidade relativa. Estes aspectos são resumidos na Figura 5. (NAKAMURA & HOSHINO, 1983).

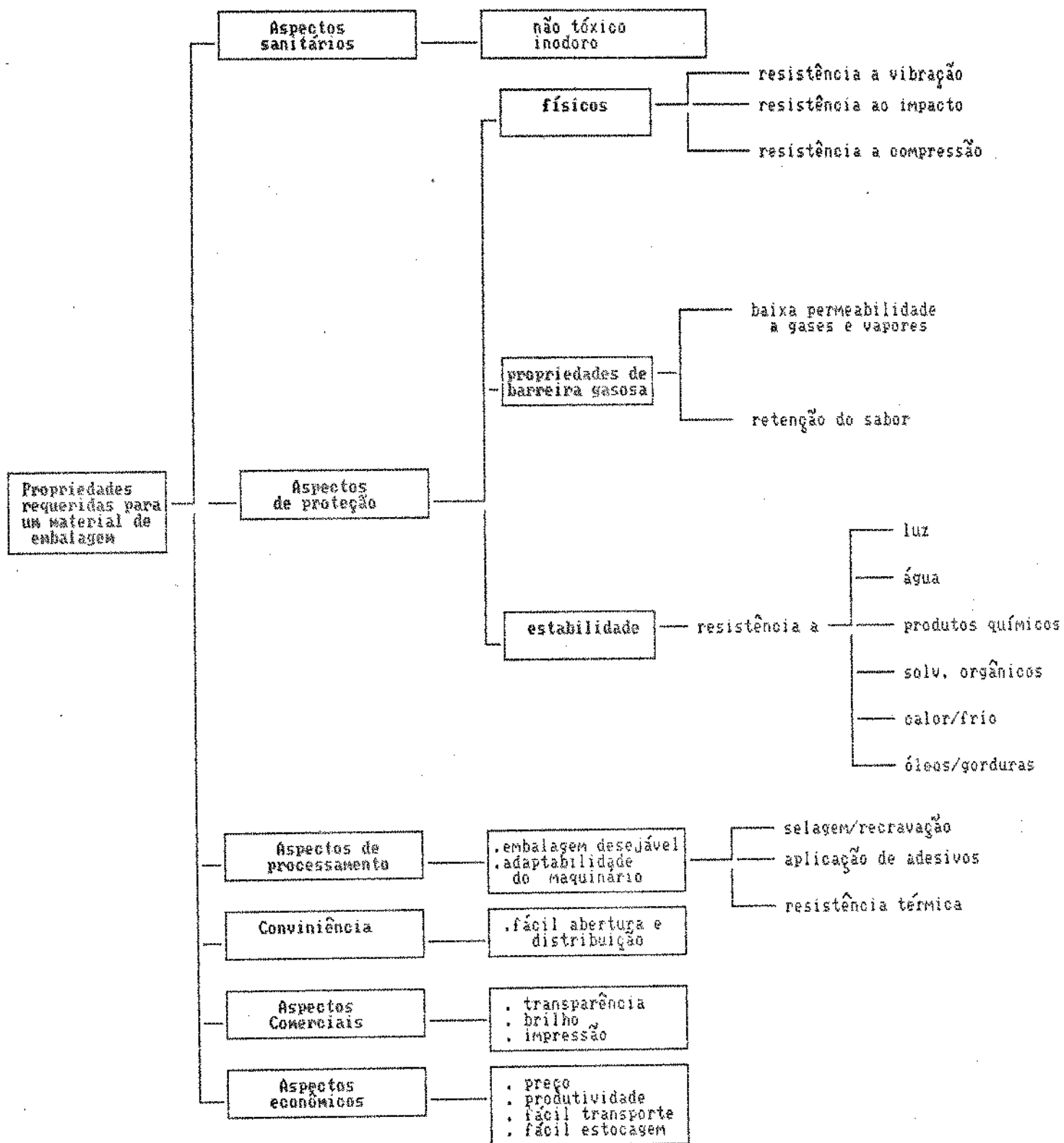


FIGURA 5- Propriedades requeridas para um material de embalagem para alimentos (NAKAMURA & HOSHINO, 1983)

2.5. ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DO LEITE EM PO INTEGRAL

A vida comercial de um alimento processado é definida por GIMENEZ(1986) como o tempo entre sua elaboração e o momento em que sua qualidade alcança um valor mínimo, a partir do qual não é mais recomendado para consumo, principalmente porque perdeu grande parte de suas características organolépticas desejadas pelo consumidor. Segundo RICHARDSON(1976), a vida de prateleira de um alimento pode terminar devido a deterioração microbiana, deterioração na sua qualidade organoléptica ou perda do valor nutritivo. De outro modo, LABUZA & SCHMIDL(1985) definem a vida de prateleira de um alimento, como o tempo quando as amostras estocadas são percebidas como "diferentes". Esta percepção pode estar baseada num painel sensorial de preferência ou num painel pequeno, mas seletivo de provadores. A vida de prateleira de um produto depende tanto das condições ambientais as quais o produto será exposto, como de sua qualidade inicial. A mais importante destas condições é a temperatura, onde esta afeta às velocidades das reações químicas e microbiológicas. Porém, outros fatores como o material de embalagem, a umidade relativa ambiente e a exposição à luz, podem ser relevantes para alimentos específicos. Neste aspecto, as propriedades da embalagem podem ter uma influência particular na vida de prateleira de alimentos desidratados, especialmente quando o alimento é sensível ao contato com o vapor d'água e/ou o oxigênio. Devido ao custo da embalagem ser importante no custo final do produto, deve-se decidir para um alimento processado, qual é a vida de prateleira adequada para a comercialização deste e então selecionar materiais de embalagem que forneçam boas propriedades quanto a barreira gasosa, a fim de conferir a vida útil desejada ao produto. Devido a complexidade das reações que conduzem a deterioração de um alimento, a melhor maneira de se determinar a vida comercial, segundo GIMENEZ(1986), é a avaliação organoléptica.

Vários aspectos são levantados quando se deseja obter a verdadeira vida útil ou vida de prateleira de um alimento, sendo que condições ambientais adversas ocorreram durante sua comercialização, distribuição e estocagem. LABUZA & SCHMIDL (1988) basicamente mencionam os seguintes aspectos :

- A determinação da vida útil de um alimento requer vários testes com o decorrer do tempo sob diferentes condições de estocagem, o que nem sempre é possível devido ao custo da matéria prima, disponibilidade de equipamentos que simulem diversas condições ambientais, disponibilidade de tempo para a realização dos testes, etc.

- Saber se são mudanças físicas , químicas ou ambas que ocorrem com o alimento e quais testes paralelos à avaliação organoléptica devem ser realizados a fim de auxiliar na determinação de sua vida útil real.

- Ter idéia da velocidade destas mudanças ou perdas de qualidade, sob diferentes condições de armazenamento.

- A escolha do atributo sensorial que melhor avalie a perda de qualidade que ocorre com o alimento ao longo do tempo.

- Saber se as diferenças sensoriais encontradas por um painel treinado tem um real efeito na aceitabilidade deste alimento e como serão percebidos pelos consumidores.

- Escolher amostras "controles", as quais não sofrerão alterações com o decorrer do tempo de estocagem e que estejam sempre disponíveis com o menor número de variações possíveis durante o armazenamento do produto.

- Escolher quais as condições abusivas que podem conduzir a perda de qualidade do produto, as quais geralmente não ocorrem sob condições normais de distribuição.

- A aceitabilidade do alimento pode subir ou descer durante o decorrer do armazenamento e os provadores podem responder diferentemente a estas mudanças.

- Decidir qual o tempo limite de estocagem e os intervalos de tempo em que ocorrerá os testes.

- A escolha da equipe de provadores. A disponibilidade de tempo dos provadores deve ser considerada, já que os testes podem se prolongar por longos períodos de tempo, além da acuidade sensorial, prática e boa vontade em participar do painel.

- Finalmente, escolha de métodos estatísticos adequados para avaliação dos resultados obtidos.

A escala hedônica é útil para avaliar a aceitação por consumidores de um produto, mas não é designada propriamente para avaliar mudanças quantitativas ao longo do tempo de estocagem, mas, aliada às informações obtidas por uma análise descritiva quantitativa, pode-se optar por uma escala hedônica e acompanhar a evolução destes parâmetros ao longo do tempo de estocagem. A análise descritiva quantitativa (Q.D.A.) pode ser utilizada para caracterizar, discriminar e quantificar alterações de cor, sabor e/ou textura, que podem ocorrer durante a armazenagem de um produto. A escala hedônica pode variar entre 1 a 5 e 1 a 9 com extremos de "gostei muito" ou "gostei muitíssimo" a "desgostei muito" ou "desgostei muitíssimo". LABUZA & SCHMIDL (1988) sugerem um procedimento, o qual consiste em se obter um gráfico com os valores médios obtidos na escala hedônica por um painel treinado, versus o tempo de estocagem. E então traçada uma regressão linear e estimado o final da vida útil do produto em questão, como sendo

o tempo quando se atinge um valor nível pré-fixado, como por exemplo 5,0. MORROW (1982) cita a faixa de 4,5 a 5,0 em uma escala hedônica variando entre 1 a 9, como o limite de aceitação de um alimento. De outro modo, GIMENEZ (1986) cita o valor de 3,0 em uma escala hedônica variando de 1 a 5, sendo o valor que se estabelece como o final da vida comercial de um produto. Melhores resultados podem ser obtidos construindo-se um gráfico com o logaritmo dos valores obtidos na escala hedônica versus o tempo de estocagem e procedendo-se da mesma maneira como descrito acima (LABUZA & SCHMIDL, 1988).

III . MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. Matéria-prima

Utilizou-se o leite em pó integral, marca comercial NINHO, produzido na Nestlé Industrial e Comercial Ltda, unidade de Porto Ferreira/São Paulo, lote de 04 de maio de 1990.

3.1.2. Embalagem e Acondicionamento

Foram utilizados no experimento dois tipos de embalagens:

a) Embalagens metálicas: 454 gramas de leite em pó integral foram acondicionados em latas comerciais da Nestlé, constituídas de folhas-de-flandres estanhadas eletroliticamente e com vedante termoplástico naagrafagem. Utilizou-se a própria linha de acondicionamento da Nestlé-Porto Ferreira/S.P. para as operações de inertização e recravagem.

b) Embalagens flexíveis: 200 gramas de leite em pó integral foram acondicionados em embalagens flexíveis transparentes, obtidas por coextrusão sendo a estrutura resultante: polipropileno/adeseivo/etileno-vinil-alcool/adeseivo/polipropileno, com dimensões de 153 x 203 mm. Estas embalagens foram fornecidas pela UNIPAC Ind. Com. Ltda., São Paulo. O leite em pó integral foi transportado à granel, em sacos de papel kraft e na Faculdade de Engenharia de Alimentos (UNICAMP) foi acondicionado nestas embalagens, as quais foram fechadas em seladora semi-automática, SELOVAC CV 60, em 27 de junho de 1990.

3.1.3. Absorvedores de oxigênio

Os absorvedores de oxigênio foram fornecidos pela Mitsubishi Gás Chemical Company, Inc., Tóquio-Japão, de marca comercial "Ageless". O tipo utilizado no experimento foi o Z-50, o qual corresponde a uma capacidade de absorção de 50 mL de oxigênio. Foram também fornecidos pela Mitsubishi, indicadores da marca comercial "Ageless-eye", os quais são utilizados junto com os absorvedores para indicar a concentração de oxigênio dentro das embalagens.

3.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Temperaturas de estocagem

Foram utilizadas duas condições:

a) Ambiente. Caixas de papelão com as amostras foram mantidas em prateleiras durante o tempo de estocagem. Registrou-se as temperaturas máxima e mínima. As amostras acondicionadas em embalagens flexíveis transparentes foram devidamente protegidas para evitar a exposição a luz.

b) Isotérmica. As amostras foram mantidas em estufa, FANEM modelo 347CD, à temperatura de 37 ± 1 °C, durante todo o período de teste.

3.2.2. Umidade relativa

Os valores de umidade relativa do ar para a região de Campinas foram obtidos da Seção de Climatologia do Instituto Agrônomo de Campinas, durante o período de estocagem. A umidade relativa no interior da estufa foi obtida através de um higrômetro colocado em seu interior e tomada a média de várias

leituras ao longo do tempo.

3.2.3.Tratamentos

Devido às características específicas das embalagens utilizadas, para as embalagens metálicas foram dados os seguintes tratamentos:

1)Absorvedor: lote no qual foram colocados, manualmente, na linha de processamento após o enchimento da lata, dois absorvedores Z-50 e um indicador de oxigênio. Este tratamento foi denominado ABSORVEDOR, durante o experimento.

2)Controle: lote sem nenhum tratamento específico, onde as amostras foram acondicionadas em latas à pressão atmosférica, contendo cerca de 21% de oxigênio. Este tratamento foi denominado CONTROLE.

3)Inertização: lote no qual o acondicionamento foi realizado em câmaras de inertização na linha de processamento convencional utilizado pela Nestlé. Este tratamento foi denominado INERTIZAÇÃO.

Para embalagens flexíveis, foram dados os seguintes tratamentos:

4)Absorvedor: lote no qual foi colocado manualmente um absorvedor Z-50 e um indicador de oxigênio. Este tratamento foi denominado ABSORVEDOR.

5)Controle: lote sem nenhum tratamento específico, portanto amostras acondicionadas em embalagens flexíveis à pressão atmosférica (21% de oxigênio). Este tratamento foi denominado CONTROLE.

6) Vácuo: lote onde as amostras foram acondicionadas à vácuo, em seladora semi-automática, Selovac CV60. Este tratamento foi denominado VACUO durante o experimento.

A Figura 6 apresenta o planejamento experimental, onde 12 lotes de amostras diferentes foram avaliadas por um período de 18 meses, em intervalos regulares de 2 meses.

3.3. METODOS

3.3.1. Composição e caracterização do leite em pó integral.

a) Composição

Foram realizadas as seguintes determinações a fim de avaliar a composição centesimal do leite em pó integral utilizado:

Umidade

Método A.O.A.C.n.16*212(1984).

Cinzas

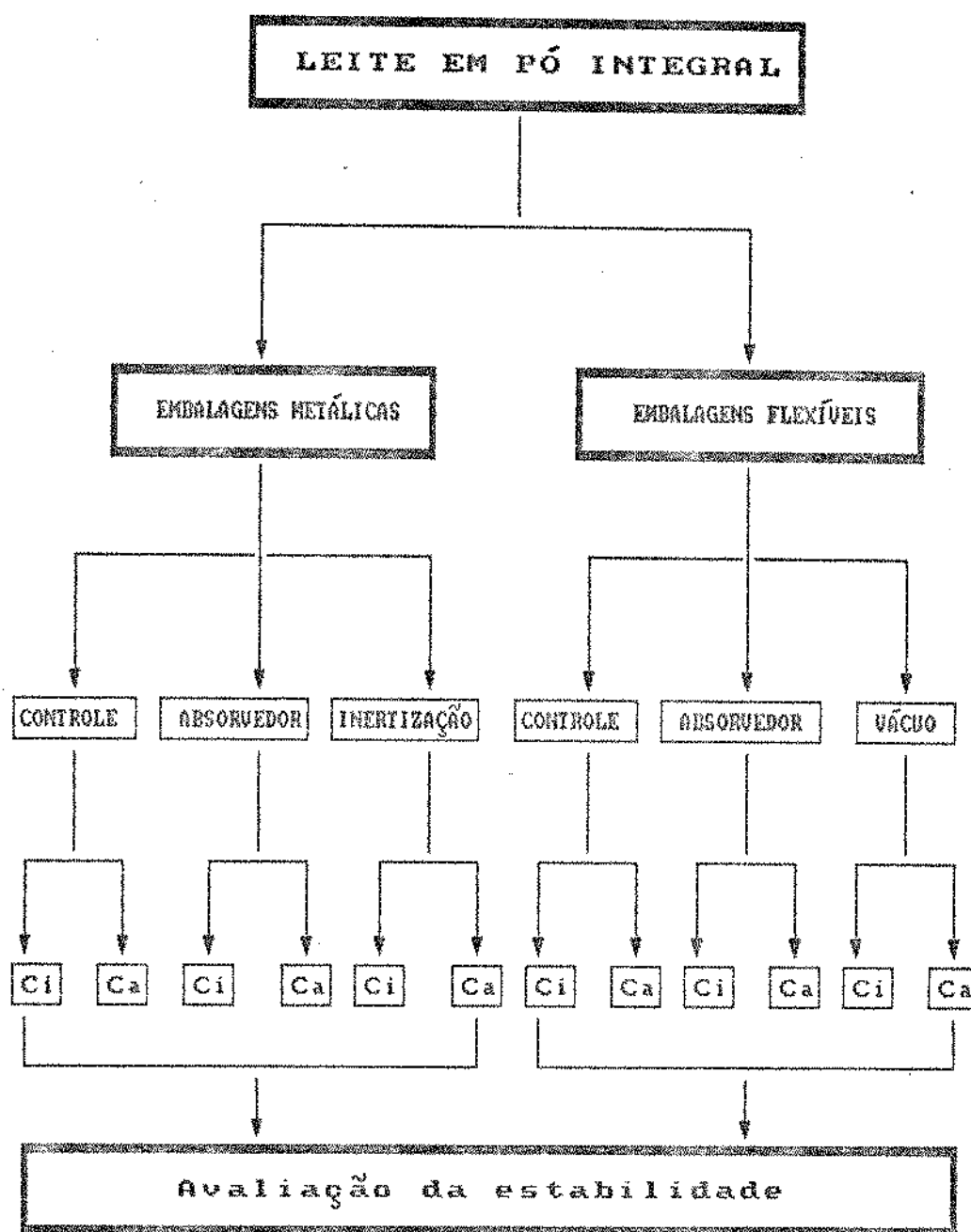
Método A.O.A.C n.16*216(1984).

Proteínas

Método de Kjeldahl, segundo A.O.A.C. n*16.213(1984).

Lípidios

Método de Bligh & Dyer, descrito por CONTRERAS-GUZMAN (1982).



ONDE : Ci = condição isotérmica (temperatura de 37°C)
 Ca = condição ambiente (temperatura ambiente)

FIGURA 6 - Planejamento experimental realizado para o armazenamento de leite em pó integral.

b) Caracterização

As seguintes técnicas foram utilizadas para a caracterização e monitoramento da estabilidade do leite em pó integral:

Índice de acidez

O leite em pó integral foi reconstituído na proporção de 1 grama de leite para 7 gramas de água, à temperatura ambiente. Titulou-se 10mL desta amostra em presença de indicador de fenolftaleína, com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1N padronizada, até o aparecimento de uma coloração rosa tênue. O resultado foi expresso em acidez titulável em ácido láctico (LARA et alii, 1976).

Índice de solubilidade

Utilizou-se o método oficial descrito pelo American Dry Milk Institute (A.D.M.I.) (1971), com as seguintes modificações: 26 gramas de leite em pó integral foram adicionadas a 200mL de água destilada a 25°C. A mistura foi agitada por 90 segundos em agitador mecânico marca Fisatom modelo 710, a rotação de 3000 rpm. A amostra foi cuidadosamente transferida para tubos cônicos de 50mL, graduados conforme as especificações do A.D.M.I. (1971) e centrifugados por 5 minutos em centrífuga Fanem modelo 216, na rotação de 840 rpm. A seguir, foi retirado o sobrenadante, cuidadosamente para não agitar o decantado, com auxílio de uma pipeta de 5mL, permanecendo uma camada aquosa de 5 a 10mL sobre o decantado. A seguir adicionou-se 25mL de água destilada, agitando suavemente com um bastão de vidro e completou-se o volume com 50mL de água destilada. Nova centrifugação foi feita a 840 rpm por 5 minutos. A leitura do sedimento foi realizada sob luz forte, na própria escala graduada do tubo cônico, dada em mililitros de sedimento.

Índice de peróxido

A extração da gordura do leite em pó integral foi baseada no método de Bligh & Dyer descrito por CONTRERAS-GUZMAN (1982) e o índice de peróxido determinado utilizando-se a metodologia Cd 8-53 descrita pela A.O.C.S.(1977), como se segue: em frascos de cor âmbar com capacidade de 290mL e tampa rosqueada, foi pesado 9 a 10 gramas de leite em pó integral e adicionado 30mL de clorofórmio, 60mL de metanol e 24mL de água. A mistura foi agitada por 30 minutos em agitador rotativo para tubos. A seguir adicionou-se 30mL de clorofórmio e 30mL de solução aquosa de sulfato de sódio 1,5%. Nesta etapa ocorreu a separação das fases, onde as amostras permaneceram por 1 hora em ambiente escuro. Após decorrido este tempo, a camada superior (metanol + água) foi retirada cuidadosamente com trompa de vácuo. A camada inferior foi rapidamente filtrada em papel de filtro comum em erlenmeyer de boca esmerilhada e com tampa. A este, adicionou-se 4 a 5 gramas de sulfato de sódio anidro, agitando-se vigorosamente por 2 minutos. Nova filtragem foi realizada em balões de 250mL de boca esmerilhada envoltos em folha de alumínio. O extrato clorofórmico obtido foi evaporado em rotavapor à temperatura constante de 50°C, utilizando-se vácuo durante a evaporação. Terminado este processo, foi pesado analiticamente cerca de 3 a 4 gramas de gordura extraída do leite em pó integral, em erlenmeyer de boca esmerilhada com tampa. O índice de peróxido foi determinado segundo A.O.C.S.(1977), sendo expresso em miliequivalentes de peróxidos por quilograma de gordura.

Vitamina C

A quantificação de Vitamina C foi baseada na metodologia fornecida pela NESTLE(s.d.), como se segue: 5 a 10 gramas de leite em pó foi pesado em um becker e dissolvido em solução de ácido oxálico a 2%. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100mL, utilizando a solução de ácido oxálico a 2%. Adicionou-se 20mL de solução de ácido tricloroacético a 10% e

completou-se o volume com ácido oxálico a 2%. Agitou-se vigorosamente. Filtrou-se em papel de filtro e erlenmeyer de cor âmbar. Pipetou-se 20mL do filtrado com pipeta volumétrica em becker de 100mL e adicionou-se 30mL de solução de ácido oxálico a 2%. Titulou-se com uma solução de 2,6 diclorofenol-indofenol a 0,04% (D.I.) até o ponto final da titulação, ou seja, até obter a coloração rosa característica e persistente por 15 segundos.

Cálculo:

$$\text{Vitamina C (mg/100g)} = (V \times 500) / (T \times M)$$

onde: V= volume em mL da solução D.I. gasto com a amostra

T= volume em mL da solução D.I. gasto para titular 5mL de uma solução padrão de ácido ascórbico a 0,2 mg/mL

M= gramas do leite em pó utilizado

Vitamina A

A quantificação de Vitamina A foi baseada na metodologia fornecida pela NESTLE(s.d.), como se segue: pesou-se em um becker 10,0 gramas do leite em pó e dissolveu-se em água destilada a 80°C. Transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de cor âmbar de 50mL. Resfriou-se a 20°C e completou-se o volume. Agitou-se vigorosamente. Transferiu-se esta solução para um erlenmeyer de cor âmbar de 125mL. Pipetou-se 2mL desta solução em 4 tubos de centrifuga (tubos de cor âmbar, fundo cônico, diâmetro 14 mm e volume de 12mL). Adicionou-se a cada tubo, 2mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 1,0N. Procedeu-se a inertização com nitrogênio e tampou-se os tubos com rolhas de borracha e agitou-se. Colocou-se em banho a 60°C por 35 minutos. Após, resfriou-se a temperatura ambiente e adicionou-se a cada tubo, 2mL de éter de petróleo. Agitou-se mecanicamente por 10 minutos. Centrifugou-se por 30 segundos a 200rpm. Retirou-se a fase superior (éter + vitamina A) com auxílio de seringa. Transferiu-se para um balão de fundo chato de cor âmbar de 125mL.

Procedeu-se por mais 3 extrações adicionando-se sucessivamente a cada tubo, 2mL de etér de petróleo e agitando por 5 minutos e centrifugando por 30 segundos a 2000rpm. Ajuntou-se os extratos obtidos. Após, evaporou-se o extrato etéreo obtido em rotavapor a temperatura de 60°C, sob corrente de nitrogênio. Tampou-se imediatamente. Terminada a evaporação, dissolveu-se, cuidadosamente, o resíduo em 1 mL de clorofórmio. Adicionou-se 4mL de 1,3-dicloro-2-propanol (B.D.H.) ativado a temperatura ambiente. Agitou-se por 1 minuto. Transferiu-se para uma célula de 2cm de fenda estreita. Mediu-se a absorbância a 550nm contra um branco previamente preparado, utilizando-se 1mL de clorofórmio. Efetuou-se a reação colorimétrica 2 ou 3 vezes e utilizou-se a média das medidas para o cálculo. Tomou-se alíquotas de uma solução padrão com cerca de 20 UI de vitamina A por mL e construiu-se uma curva padrão. Determinou-se na curva padrão obtida, o valor em UI de vitamina A por mL na amostra em questão.

Cálculo:

$$\text{Vitamina A (UI/100g)} = (A \times 50 \times 100) / (M \times 2)$$

onde:

A = UI de vitamina A /mL da amostra obtida na curva padrão

M = peso da amostra em gramas

50 = volume(mL) da solução amostra

2 = alíquota(mL) para a reação

Análises microbiológicas

A metodologia utilizada foi segundo REINBOLD et alii(1978). Foram realizadas as seguintes análises:

a) Contagem total de microrganismos aeróbicos estritos e facultativos viáveis:

* meio utilizado: P.C.A.- Plate Counter Agar (DIFCO)

* incubação: 32°C por 48±3 horas.

b) Contagem de fungos e leveduras:

* meio utilizado: P.D.A.- Potato Dextrose Agar (MERCK),
acidificado com solução de ácido tartárico 10% (pH 3,5)

* incubação: 21°C por 3 a 5 dias

c) Contagem de coliformes totais:

* meio utilizado: V.R.B.- Violet Red Bile (DIFCO)

* incubação: 35°C por 18 a 20 horas.

3.3.2. Análises físico-químicas e microbiológicas realizadas durante a estocagem do produto

O leite em pó integral foi estocado por um período de 18 meses. As análises foram realizadas em intervalos regulares de 2 meses, onde as amostras foram retiradas dos respectivos lotes, aleatoriamente. Foram feitas as seguintes análises, segundo os métodos citados no item 3.3.1 :

Índice de acidez

Índice de solubilidade

Índice de peróxido

Atividade de água

A determinação da atividade de água das amostras foi realizada em higrômetro eletrônico digital, marca NOVASINA Aw-center, fabricado pela NOVASINA (Suíça), com 3 células para as amostras e câmara com controle de temperatura. As determinações foram feitas a 25±1 °C.

Determinações de oxigênio e gás carbônico

As determinações destes gases nos espaços vazios das embalagens ("headspace") foram realizadas por cromatografia gasosa, utilizando-se um Cromatógrafo de gás, modelo CG20, nas seguintes condições:

a) Coluna: aço inox com fase estacionária peneira molecular (mesh 60/80) para oxigênio e Porapak Q (mesh 100/120) para gás carbônico. Comprimento 1,5 metros e diâmetro externo 3,2 milímetros. Temperatura de 30°C.

b) Injetor: temperatura de 40°C.

c) Gás de arraste: hidrogênio, com vazão de 15 mL/min.

d) Detector: Condutividade térmica, à temperatura de 50°C e 150mA de corrente.

e) Amostra: 1,0 mL de ar do espaço vazio das embalagens foi retirado utilizando-se "kit" especial desenvolvido por FARIA(1990).

A quantificação foi feita por calibração externa, onde a porcentagem de oxigênio e gás carbônico foram determinadas por medida da altura do pico do cromatograma destes componentes, utilizando-se curvas de calibração para cada gás.

As análises de vitamina A, vitamina C, microbiológicas e determinações de oxigênio e gás carbônico foram realizadas em intervalos de tempo mais longos, devido as limitações de reagentes, equipamentos, meios de cultura, etc.

3.3.3. Análise sensorial

A análise sensorial foi realizada no Laboratório de Análise Sensorial da FEA/UNICAMP, dotado de cabines individuais com cuspideiras e luz vermelha para evitar interferência da cor nas análises sensoriais do produto.

Preparo e apresentação das amostras

Todas as amostras utilizadas nas diferentes etapas descritas a seguir, foram igualmente preparadas, onde 26 gramas de leite em pó integral foram reconstituídos em 200 mL de água destilada à temperatura ambiente, sempre imediatamente antes dos testes sensoriais. As amostras foram servidas na quantidade de 20 mL, em beckers codificados com números de 3 dígitos. Em todos os testes foi utilizado luz vermelha.

Seleção de provadores

20 provadores foram escolhidos entre técnicos e pós-graduandos da FEA/UNICAMP, os quais participavam frequentemente de testes sensoriais e, portanto, possuíam prática e disponibilidade. A disponibilidade de tempo foi um fator importante a ser considerado, já que os testes se prolongariam por 18 meses. Para a seleção com base na acuidade do provador, foi utilizado o teste Triangular e os resultados foram analisados por Análise Sequencial (SHIROSE & MORI, 1984). No teste triangular, as amostras foram apresentadas em grupos de três, sendo duas iguais e uma diferente. Os provadores foram instruídos a indicar a amostra diferente. O modelo da ficha utilizada no teste triangular encontra-se no Anexo 3. Duas amostras diferentes foram servidas aos provadores, a saber:

a)Amostra A: leite em pó integral NINHO(NESTLE) recém-processado e reconstituído. Esta amostra foi considerada como "Padrão".

b)Amostra B: no leite em pó reconstituído (Amostra A), forçou-se uma oxidação, segundo metodologia proposta por SHIPE *et alii*(1978). Resumidamente, para cada 1000 mL de leite em pó reconstituído, foi adicionado 2 mL da solução A e 1 mL da solução B, descritas abaixo:

* Solução A: 4 gramas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvidas em um litro de água destilada a temperatura ambiente.

* Solução B: 2 gramas de ácido ascórbico em 100 mL de água destilada a temperatura ambiente.

Após a adição destas soluções, a Amostra B permaneceu sob refrigeração entre 5 a 10°C por um período de 24 horas, antes dos testes sensoriais. Esta amostra foi considerada "Oxidada".

Nesta etapa de seleção, iniciou-se o teste com 20 provadores. Foram realizadas em média 12 repetições por provador, sendo que os testes foram conduzidos durante duas semanas, feitos 2 testes por dia (manhã e tarde). Após o final desta etapa, foram selecionados 11 provadores.

Seleção de Atributos

Nesta etapa utilizou-se o método de "Grid" ou Método de Rede (MOSKOWITZ,1983), onde 3 amostras (A,C,D) foram apresentadas aos provadores selecionados, em grupos de 2 amostras com 4 repetições por provador. Foram utilizadas as seguintes amostras:

a)Amostra A: leite em pó integral recém-processado NINHO/NESTLE, reconstituído.

b)Amostra C: leite em pó integral NINHO/NESTLE, com 540 dias a temperatura ambiente, o qual permaneceu em estufa a 60°C por 30 dias antes dos testes sensoriais e então reconstituído.

c)Amostra D: leite em pó integral NINHO/NESTLE, com 720 dias a temperatura ambiente e então reconstituído.

Os grupos 1, 2 e 3 foram apresentados aos provadores, conforme o delineamento:

1) A x C , 2) A x D e 3) C x D.

Neste método, pediu-se aos provadores que descrevessem características de Similaridade e Diferença entre as amostras, considerando o odor e o sabor. O modelo de ficha utilizado nesta etapa encontra-se no Anexo 4.

Após a aplicação destes testes, obtidas as fichas com as similaridades e diferenças entre as amostras, observamos a frequência com que determinados atributos surgiam. Em uma reunião com os provadores , concluiu-se que o sabor seria o principal atributo a se avaliar durante a estocagem do produto e foram levantados vários atributos sensoriais que melhor caracterizavam o leite em pó integral e suas alterações organolépticas ao longo do tempo.

Treinamento dos provadores

Em uma segunda reunião com os provadores, foi aplicado um teste sensorial contendo uma ficha preliminar, a qual encontra-se no Anexo 5. Foram servidas as seguintes amostras, com apenas uma

repetição por provador:

a) Amostra A : leite em pó integral, reconstituído conforme acima.

b) Amostra C : leite em pó integral, reconstituído conforme acima.

c) Amostra D : leite em pó integral, reconstituído conforme acima.

d) Amostra E : leite em pó integral NINHO/NESTLE com 540 dias à temperatura ambiente e então reconstituído.

Nova discussão foi aberta com os provadores, com o objetivo de familiarizá-los com a ficha sensorial preliminar proposta. Foram sugeridas algumas modificações nesta ficha, obtendo-se então a ficha definitiva, a qual seria utilizada ao longo do período de estocagem. A ficha definitiva encontra-se no Anexo 6.

Testes sensoriais durante o período de estocagem.

a) Equipe de provadores: ficou constituída de 11 provadores selecionados e treinados, entre técnicos e pós-graduandos da FEA/UNICAMP, sendo 2 homens e 9 mulheres, na faixa etária entre 20 e 40 anos.

b) Delineamento experimental: as amostras foram apresentadas aos provadores no decorrer de 18 meses, paralelamente às análises físico-químicas, em intervalos regulares de 2 meses, obedecendo ao seguinte delineamento de blocos incompletos ao acaso:

Blóco	Amostras		
1	1	6	10
2	4	7	12
3	2	5	9
4	3	8	11

As amostras de 1 a 6 correspondiam às embalagens metálicas, onde:

1 = Controle a 37°C	2 = Controle ao ambiente
3 = Absorvedor a 37°C	4 = Absorvedor ao ambiente
5 = Inertização a 37°C	6 = Inertização ao ambiente

As amostras de 7 a 12 correspondiam às embalagens flexíveis, onde:

7 = Controle a 37°C	8 = Controle ao ambiente
9 = Absorvedor a 37°C	10 = Absorvedor ao ambiente
11 = Vácuo a 37°C	12 = Vácuo ao ambiente

Cada bloco foi servido a todos os provadores, variando-se de todas as maneiras possíveis, as posições das amostras no bloco, como por exemplo:

Bloco 1

Provedor	Amostras		
1	1	6	10
2	6	10	1
3	10	1	6
4	1	10	6
5	6	1	10
6	10	6	1
7	1	6	10
8	6	10	1
9	10	1	6
10	1	10	6
11	6	1	10

Em cada sessão foi apresentado apenas um bloco. Os testes foram realizados, preferencialmente, no período da manhã entre 9 e 10 horas.

c) Método utilizado: utilizou-se análise descritiva quantitativa (MOSKOWITZ, 1983), conforme a ficha definitiva apresentada no Anexo 6, com escalas não estruturadas de 9 cm, com as intensidades dos atributos de sabor variando entre nenhum e forte. Incluiu-se, também, a escala hedônica variando de "desgostei muitíssimo" a "gostei muitíssimo".

3.3.4. Caracterização da embalagem flexível

A fim de caracterizar a embalagem flexível utilizada, o laminado com a estrutura polipropileno/adesivo/etileno-vinil-alcool/adesivo/polipropileno, foram realizadas as seguintes determinações: espessura, gramatura, permeabilidade ao vapor de água e permeabilidade ao oxigênio, segundo metodologia proposta

por PADULA et alii(1989).

3.3.5. Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas através de microcomputador, utilizando-se programas do pacote estatístico SAS.

Para cada tipo de embalagem e para cada tempo de estocagem, foram realizadas as seguintes análises, segundo O'MAHONY (1985):

- Análise de variância (ANOVA) de 3 fatores(tratamento, temperatura e repetição) para o estudo de cada parâmetro físico-químico (índice de acidez, de solubilidade, de peróxido e atividade de água). A significância estatística da diferença entre as médias foi determinada pelo Teste de Tukey;

- Análise de variância multivariada (MANOVA) de 3 fatores(tratamento, temperatura e repetição) para o estudo dos parâmetros físico-químicos;

- Estudo de correlação entre os parâmetros físico-químicos;

- Análise de variância (ANOVA) de 3 fatores(tratamento, temperatura e provador) para o estudo de cada atributo sensorial. A significância estatística da diferença entre as médias foi determinada pelo Teste de Tukey;

- Análise de variância multivariada (MANOVA) de 3 fatores(tratamento, temperatura e provador) para o estudo dos atributos sensoriais;

- Estudo de correlação entre os atributos sensoriais;

- Estudo de correlação entre os atributos sensoriais e os parâmetros físico-químicos.

3.3.6. Estimativa da vida útil do leite em pó integral.

A vida útil do leite em pó integral foi estimada segundo a metodologia proposta por LABUZA & SCHMIDL (1988), utilizando-se os resultados obtidos na escala hedônica para as amostras acondicionadas em embalagens metálicas e flexíveis. Os cálculos foram realizados utilizando-se o software HARVARD GRAPHICS.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LEITE EM PO INTEGRAL.

A Tabela 2 apresenta a composição e a Tabela 3 as características do leite em pó utilizado no experimento antes do armazenamento.

TABELA 2 - Composição do leite em pó integral.

Constituinte	Quantidade
Umidade(%)	2,02
Cinzas(%)	5,75
Proteínas(%)	27,10
Lipídios(%)	26,75

TABELA 3 - Caracterização do leite em pó integral

Constituinte	Quantidade
Índice de acidez(% de ácido láctico)	0,26
Índice de solubilidade(mL)	0,6
Índice de peróxido(meq/Kg gordura)	0,0
Vitamina A (UI/100g)	1250
Vitamina C (mg/100g)	10,5
Contagem total(UFC/g)	< 10
Fungos e leveduras(UFC/g)	< 23
Coliformes(UFC/g)	< 10

onde: UFC = Unidades Formadoras de Colônias

UI = Unidades Internacionais

Contagem total = contagem total de microrganismos
aeróbicos e facultativos viáveis.

Quanto a composição centesimal, o leite em pó se encontra dentro da faixa ideal quanto a umidade e teor lipídico definidos pela legislação brasileira, isto é, não apresenta mais do que 3% de umidade e mínimo 26% de gordura.

Do ponto de vista microbiológico, o leite em pó apresentou qualidade satisfatória com contagens dentro dos limites especificados pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (C.N.N.P.A), citados por MADI et alii(1984).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA EMBALAGEM FLEXÍVEL

A espessura média das embalagens flexíveis utilizadas foi 0,135 mm e a gramatura média foi 131 g/m².

A taxa de permeabilidade ao oxigênio, obtida a 25°C e 0%U.R., foi 2,818 cm³(CNTP)/m².atm.dia. A taxa de permeabilidade ao vapor d'água, obtida a 38°C e 90%U.R., foi 2,06 g/m².dia. Segundo NAKAMURA & HOSHINO (1983), quando se utiliza os absorvedores "Ageless", filmes poliméricos com permeabilidade ao oxigênio inferior a 20 cm³/m².atm.dia, são recomendados. Portanto a embalagem flexível utilizada satisfaz esta recomendação.

4.3. TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DURANTE O PERÍODO DE ESTOCAGEM.

Durante a estocagem do leite em pó à temperatura ambiente, foram coletados valores de temperaturas máxima e mínima frequentemente, obtendo-se a média de 26°C.

A partir dos valores mensais, fornecidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas, durante os meses em que ocorreu o armazenamento do leite, foi calculada a umidade relativa ambiente média, obtendo-se o valor de 75,4% de umidade relativa. A umidade

relativa média da estufa a 37°C foi 46%, medida com um higrômetro Polymeter, marca Fischer.

4.4. RESULTADOS DAS ANALISES FISICO-QUIMICAS PARA O LEITE EM PO EM EMBALAGENS METALICAS.

4.4.1. Indice de Acidez

Os resultados obtidos na determinação do índice de acidez do leite em pó integral são apresentados na Tabela 4. De uma maneira geral, os tratamentos (controle, absorvedor e inertização) não diferiram com o decorrer do tempo. Porém, o efeito da temperatura apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) em termos de acidez, onde as amostras estocadas a 37°C apresentaram de maneira global, valores superiores neste parâmetro.

Um aumento no índice de acidez de um produto é devido às reações lipolíticas que ocorrem nos alimentos. A lipólise é definida por ARNOLD *et alii* (1975), como uma quebra hidrolítica de triglicerídios, catalisada por enzimas, resultando em ácidos graxos livres. Pode ocorrer em leite e seus derivados com consequente produção de "flavors" rançosos. As enzimas capazes de catalisar a hidrólise de triglicerídios são as lipases e as esterases. HAMILTON (1983) afirma que os ácidos graxos liberados pela lipólise dos triglicerídios podem atuar como pró-oxidante com ação catalítica sobre a decomposição de hidroperóxidos em processos oxidativos. IPSEN (1989) estudou a extensão da lipólise no leite em pó durante sua estocagem, concluindo que está relacionada à lipólise no leite "in natura" utilizado no processo e sua contagem microbiana inicial. Isto indica que lipases termoestáveis de origem bacteriana são responsáveis pela lipólise no leite em pó sob determinadas condições de umidade. O autor concorda, também, que a lipólise e consequente produção de ácidos graxos, provavelmente causa um aumento nas velocidades das reações oxidativas.

TABELA 4 - Evolução do índice de acidez na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas.

ÍNDICE DE ACIDEZ(%de ácido láctico)						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
98	0,28	0,25	0,26	0,27	0,28	0,27
159	0,29	0,26	0,26	0,24	0,27	0,25
228	0,29	0,26	0,30	0,28	0,29	0,26
280	0,29	0,27	0,29	0,27	0,29	0,27
340	0,36	0,30	0,32	0,33	0,35	0,32
395	0,30	0,29	0,28	0,26	0,30	0,28
458	0,31	0,27	0,29	0,27	0,29	0,29
516	0,33	0,34	0,29	0,25	0,30	0,24
577	0,32	0,30	0,33	0,28	0,29	0,28

O fato do índice de acidez não apresentar diferenças entre os tratamentos e não apresentar variações acentuadas ao longo do armazenamento, deve-se à boa qualidade microbiológica do leite em pó utilizado no experimento e a baixa permeabilidade ao vapor de água deste tipo de embalagem utilizada, já que a lipólise, sendo uma reação enzimática, depende da atividade de água do produto.

4.4.2. Índice de Solubilidade

A Figura 7 ilustra o comportamento obtido para o índice de solubilidade. A partir dos 340 dias de armazenamento, o tratamento controle apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) dos demais tratamentos, apresentando, de maneira geral, valores superiores neste parâmetro. Os tratamentos absorvedor e inertização não diferiram ao longo da estocagem. A Tabela 8.1 do Anexo 8 apresenta os valores obtidos neste parâmetro.

As temperaturas apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) a partir dos 340 dias de estocagem e as amostras mantidas a 37°C atingiram índices de solubilidade superiores às demais. Índices de solubilidade elevados resultam em amostras com maior sedimentação após certo tempo da reconstituição, portanto, maior insolubilidade. A solubilidade é definida por TASMA & KONTSON (1974) como a qualidade de dispersar partículas suficientemente pequenas a fim de minimizar a sedimentação, após o leite reconstituído permanecer durante um certo período de tempo ou após a centrifugação.

Este aumento no índice de solubilidade na estocagem foi observado também por vários autores. KIESER & CLARKE (1984) estudaram o efeito da temperatura na estocagem do leite em pó desnatado e concluíram que o índice de solubilidade aumentou com o tempo, sendo que a temperatura acelerou este efeito. Os autores afirmam, ainda, que utilizando-se um pó com elevado índice de solubilidade, pode ocorrer sedimentação em produtos recombina-

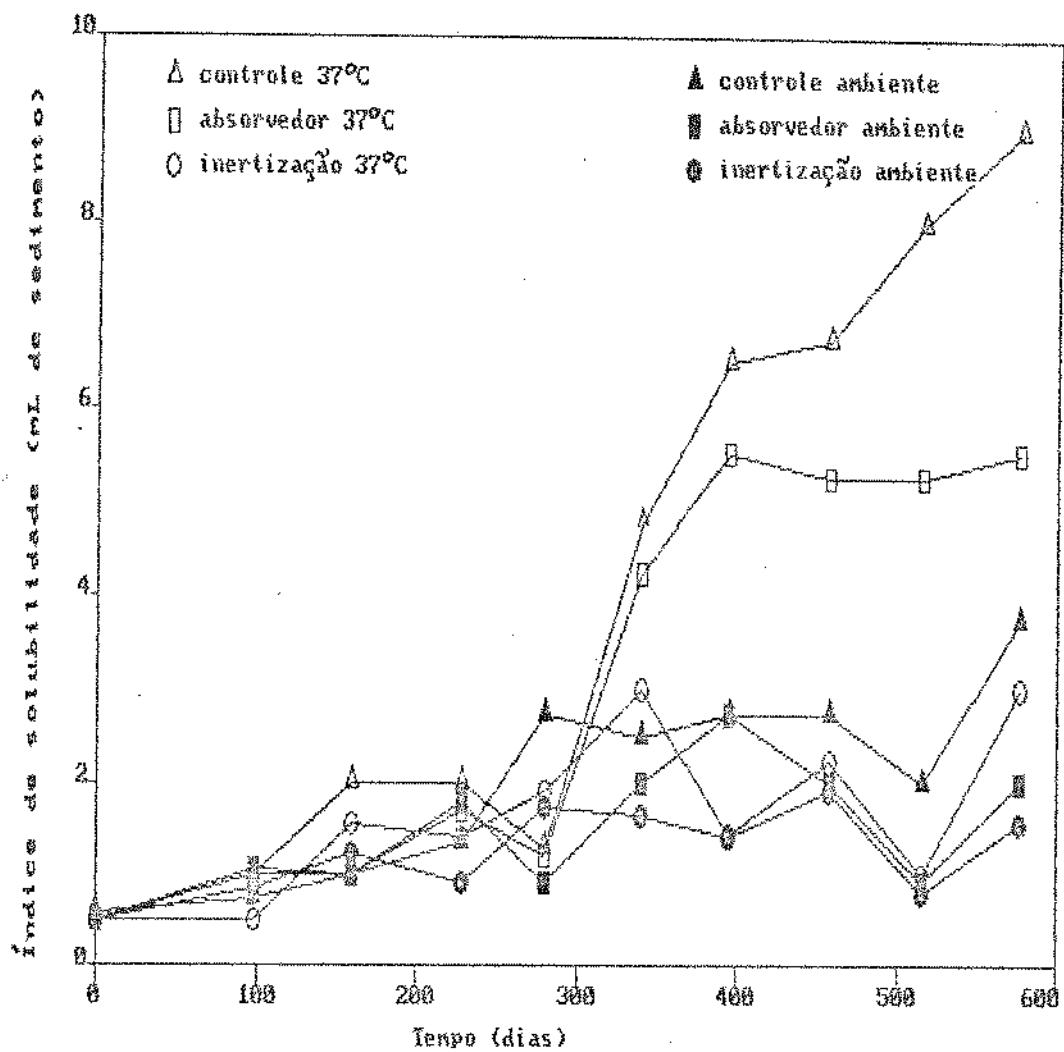


FIGURA 7 - Evolução do Índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.

MRITHYUNJAYA & BHANUMURTHI (1987) consideram o índice de solubilidade um importante atributo de qualidade para o leite em pó. Neste experimento, houve aumento tanto em amostras acondicionadas em latas como em laminados flexíveis, atingindo valores elevados quando estocados a temperaturas maiores.

4.4.3. Índice de Peróxido

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos para o índice de peróxido durante o período de armazenamento. Estatisticamente, os tratamentos e as temperaturas diferiram ($p < 0,05$) ao longo do tempo, porém não existe um comportamento definido. Se observarmos a Tabela 5, durante o experimento foram obtidos baixos índices de peróxido, não superiores a 2,1 meq/Kg de gordura, mesmo em amostras com alterações organolépticas já detectadas sensorialmente.

Alguns trabalhos mencionam a dificuldade de se correlacionar medidas de oxidação em alimentos como o índice de peróxido, com medidas sensoriais. Isto foi observado por LABUZA(1971), afirmando que, em leite em pó integral é possível detectar alterações sensoriais mesmo quando o índice de peróxidos é muito baixo, cerca de 0,02 meq/Kg de gordura. MADI *et alii*(1984) também encontraram baixos valores para o índice de peróxido durante estocagem de leite em pó integral, atingindo valores não superiores a 3 meq/Kg de gordura.

A maior dificuldade na determinação de um parâmetro como o índice de peróxido é a etapa de extração da gordura de produtos complexos como o leite em pó integral. O índice de peróxido é uma medida da oxidação no seus primeiros estágios de desenvolvimento. Os métodos mais utilizados para esta determinação estão baseados em titulações iodométricas, as quais medem o iodo liberado do iodeto de potássio pelos peróxidos presentes na gordura, onde as duas principais fontes de erro encontram-se na

TABELA 5 - Evolução do índice de peróxido na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas.

INDICE DE PEROXIDO (meq/Kg de gordura)						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	0	0	0	0	0	0
98	1,12	1,10	0,89	1,00	0,77	0,87
159	0,66	0,86	0,93	1,44	1,66	1,76
228	0,66	0,55	0,47	1,56	0,38	0,84
280	0,51	0,79	0,45	0,22	0,68	0,08
340	1,72	1,35	1,04	0,95	0,97	1,01
395	1,54	1,52	1,17	1,19	1,25	1,25
458	1,30	1,25	0,49	0,71	1,08	0,91
516	1,39	0,90	0,41	0,46	0,58	0,35
577	1,61	2,10	1,63	1,37	0,93	0,76

absorção de iodo pelas duplas ligações do material insaturado e pela liberação de iodo do iodeto de potássio pelo oxigênio atmosférico presente na solução a ser titulada (LEA,1931 e MEHLENBACHER,1960, citados por MIGUEL,1989). A etapa de extração da gordura pode ser considerada crítica, pois qualquer passo pode alterar quantitativamente o valor do índice de peróxido, já que estes compostos são extremamente instáveis e podem ser decompostos de várias maneiras. Neste experimento optou-se pela extração da gordura a frio, utilizando-se uma mistura de clorofórmio, metanol e água. Outros autores sugerem a extração da gordura com cloreto de metileno (KONTSON *et alii*,1973), mistura de clorofórmio e metanol (HUBBARD *et alii*,1977) e especificamente para o leite em pó, NEWSTEAD & HEADIFEN (1981) sugerem a determinação colorimétrica do índice de peróxido para este produto.

4.4.4. Atividade de Água

Os resultados obtidos para a atividade de água estão apresentados na Tabela 6. Os tratamentos e as temperaturas não apresentaram diferença significativa na durante a estocagem.

A lata, sendo considerada uma boa barreira ao vapor de água e a gases, atua impedindo que a amostra absorva umidade. Se observarmos pela Tabela 6, os valores de atividade de água permaneceram entre 0,2 e 0,3 durante todo o experimento. BURVALL *et alii*(1978) afirmam que o conteúdo de umidade de um alimento expresso como atividade de água, é de importância fundamental na estabilidade durante seu armazenamento. MADI *et alii*(1984) concluíram que a aglomeração do leite em pó integral inicia-se a uma atividade de água entre 0,4 e 0,5. LABUZA(1971) afirma que uma umidade de 4% no leite em pó integral é próxima do nível da monocamada e abaixo desta, a deterioração oxidativa predomina e acima desta o escurecimento enzimático é acelerado. RENNER (1988) cita o valor de 0,5 de atividade de água em produtos derivados do

TABELA 6 - Evolução da atividade de água na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas.

ATIVIDADE DE AGUA						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	-	-	-	-	-	-
159	0,243	0,226	0,246	0,248	0,268	0,236
228	0,236	0,235	0,236	0,242	0,232	0,232
280	0,251	0,284	0,251	0,263	0,249	0,256
340	0,245	0,250	0,249	0,257	0,262	0,246
395	0,240	0,234	0,252	0,242	0,249	0,224
458	0,222	0,237	0,250	0,236	0,226	0,232
516	0,259	0,216	0,241	0,237	0,248	0,231
577	0,257	0,239	0,217	0,234	0,218	0,217

leite, para que reações de escurecimento não-enzimático ocorram à temperatura ambiente. LABUZA(1980) conclue que os alimentos desidratados, como o leite em pó, são mais estáveis com respeito a oxidação lipídica, na monocamada. Como a maioria das reações, quando a atividade de água diminui, a velocidade das reações oxidativas diminuem e então aumentam novamente quando se atinge valores de atividade de água abaixo da monocamada. Este efeito é atribuído às alterações na hidratação de traços de metais catalizadores, os quais tornam-se mais ativos com a retirada de água.

4.4.5. Vitaminas

A Tabela 7 apresenta os valores de vitamina A e a Tabela 8 os valores de vitamina C durante o período de estocagem do leite em pó integral. As Tabelas 9.1 e 9.2 do Anexo 9 mostram as porcentagens de perda destas vitaminas.

JENSEN & NIELSEN (1982) afirmam que o conteúdo de vitaminas e minerais no leite é alto, entretanto existem perdas durante a secagem e estocagem, dependendo das condições que estas ocorrem. Segundo WOOLLARD & WOOLLARD (1981), a concentração da vitamina A depende da quantidade de gordura no leite em pó, sendo que um leite com 25 a 30% de gordura apresenta cerca de 800 a 1200 UI/100g. Se observarmos a Tabela 7, em todas as amostras a quantidade de vitamina A diminuiu com o decorrer do tempo, sendo que o tratamento com absorvedor foi o que melhor reteve este nutriente. A elevação da temperatura acelerou a perda de vitamina A. DeBOER *et alii*(1984) encontraram resultados semelhantes em leite em pó desnatado, onde um aumento na temperatura de estocagem ocasionou perdas elevadas de vitamina A.

Se observarmos a Tabela 8, para a vitamina C, o mesmo comportamento foi observado, onde o tratamento absorvedor foi o que melhor preservou este nutriente.

TABELA 7 - Concentração de vitamina A no leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas.

Vitamina A (U.I./100g)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	1250	1250	1250	1250	1250	1250
274	702	957	1069	1133	1056	1075
577	621	779	984	1105	803	938

TABELA 8 - Concentração de vitamina C no leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas.

Vitamina C (mg/100g)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
274	9,4	6,1	11,3	12,4	5,3	10,8
577	3,6	4,8	9,4	9,3	7,2	8,4

JENSEN & NIELSEN(1982) afirmam que 20% de vitamina C é perdida durante o processo de secagem do leite. Porém, RENNER(1988) afirma que o conteúdo de vitamina C pode ser afetado pelas condições de estocagem, embora as perdas sejam relativamente pequenas dependendo, principalmente, da permeabilidade do material de embalagem ao oxigênio e ao vapor de água. A fim de minimizar estas perdas, os requerimentos nas dietas atuais, conduzem a fortificação de muitos pós com ésteres de retinol (WOOLLARD & WOOLLARD,1981 e INDYK,1982).

4.4.6. Análises microbiológicas

As contagens obtidas da microflora do leite em pó integral armazenado em embalagens metálicas encontram-se na Tabela 9.

As amostras apresentaram qualidade microbiológica satisfatória, durante todo período de estocagem. Isto é devido à boa qualidade da matéria prima utilizada e a proteção adequada fornecida pela lata. Segundo MADI *et alii* (1984), a Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (C.N.N.P.A.) especifica os seguintes limites máximos para o leite em pó:

Contagem de bactérias mesófilas	máx. de $5,0 \times 10^4$ UFC/g
Coliformes totais	máximo de 10 UFC/g
Coliformes fecais	ausente em 1,0 grama
Bolores e leveduras	máximo de 10^3 UFC/g

O maior problema seria quanto ao desenvolvimento de coliformes, o qual não ocorreu. Segundo GHODEKER *et alii*(1980), alguns autores reconhecem a existência de bactérias coliformes em leite em pó, as quais são responsáveis por intoxicações alimentares. Geralmente, considera-se que as coliformes estão presentes no leite cru e são destruídas durante seu processamento, mas pode ocorrer a recontaminação do produto após o processo. Estes autores encontraram alta porcentagem de

incidência dessas bactérias em leite em pó e concluíram que foi devido às condições de processamento e distribuição inadequadas. Com o uso de altas temperaturas como um pré aquecimento do leite antes da secagem e apropriada limpeza e esterilização dos equipamentos pode-se evitar este problema.

4.4.7. Concentração gasosa

As concentrações gasosas de oxigênio e gás carbônico no espaço livre das embalagens metálicas durante a estocagem são apresentadas na Tabela 10 e 11, respectivamente. Os resultados mostram que o tratamento com absorvedor manteve, desde o início, baixas concentrações de oxigênio, o mesmo ocorrendo com o tratamento de inertização. Para o controle, aos 160 dias de estocagem, a concentração de oxigênio encontrava-se em torno de 10 e 12% e diminuiu com o decorrer do tempo, devido provavelmente às reações oxidativas que ocorreram nestas amostras e da baixa permeabilidade aos gases neste tipo de embalagem. MIN *et alii* (1989) observaram também que o conteúdo de oxigênio diminuiu durante o decorrer de tempo do armazenamento do leite em pó integral.

O processo de inertização realizado pela Nestlé, é feito em câmaras de inertização, onde inicialmente é feito vácuo nas latas e após são inertizadas com uma mistura gasosa de nitrogênio, oxigênio e gás carbônico. A concentração inicial do gás carbônico encontra-se na faixa de 12 a 14 %. Como podemos observar pela Tabela 11, a concentração de gás carbônico diminuiu com o aumento do tempo de estocagem para o tratamento com inertização. Nos tratamentos controle e absorvedor, a concentração de gás carbônico manteve-se zero durante todo o período.

TABELA 9 - Contagens da microflora do leite em pó integral acondicionado em embalagens metálicas.

		Contagem (UFC/g)					
Contagem e Tempo(dias)		Tratamento					
		Controle		Absorvedor		Inertização	
		37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
Total	(217)	<10*	<10*	<10*	<10	<10	<10
	(577)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Fungos e le- duras	(217)	15	<10*	<10*	10	<15	33*
	(577)	<10	<10*	<10	<10	<10*	<10
Coli- formes	(217)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	(577)	<10	<10	<10	<10	<10	<10

* estimado

TABELA 10 - Concentração de oxigênio no espaço livre das embalagens metálicas durante a estocagem do leite em pó integral.

Oxigênio (%v/v)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C
160	10,68	12,41	2,23	3,77	1,61	3,89
395	0,96	20,23	0,00	0,00	0,00	0,76
577	0,00	4,68	0,78	0,00	0,78	0,00

TABELA 11 - Concentração de gás carbônico no espaço livre das embalagens metálicas durante a estocagem do leite em pó integral.

Gás carbônico (%v/v)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C
228	0	0	0	0	8,74	7,56
395	0	0	0	0	0	0,69
577	0	0	0	0	0	0,50

4.5. RESULTADOS DAS ANALISES FISICO-QUIMICAS PARA O LEITE EM PO EM EMBALAGENS FLEXIVEIS.

4.5.1. Indice de Acidez

A Tabela 12 apresenta os valores para o índice de acidez, durante o armazenamento das amostras acondicionadas em embalagens flexíveis. De maneira geral, não houve diferença significativa entre os tratamentos (controle, absorvedor e vácuo) e entre as duas temperaturas utilizadas (ambiente e 37°C). Porém, ocorreu um aumento nos valores de acidez com o aumento do tempo de estocagem. Isto deve-se a maior permeabilidade ao vapor de água que este tipo de embalagem apresenta, se comparada com as metálicas e, portanto, a extensão de reações enzimáticas, como a lipólise, devem ser consideradas. O mesmo foi observado por MADI et alii (1984) num experimento com leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis de vários tipos, onde o índice de acidez aumentou com o decorrer da estocagem, provavelmente devido ao ganho de umidade das amostras.

4.5.2. Indice de Solubilidade

Tanto os tratamentos quanto as temperaturas apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) durante o decorrer da estocagem neste parâmetro. Podemos observar, pela Figura 8, que o índice de solubilidade aumentou com o tempo e com a temperatura de estocagem, onde as amostras mantidas a 37°C alcançaram valores superiores. Os tratamentos, absorvedor e vácuo estocados ao ambiente, foram os que apresentaram menores índices de solubilidade, portanto maior solubilidade ao serem reconstituídos.

Os valores obtidos neste índice encontram-se na Tabela 8.2 do Anexo 8.

TABELA 12 - Evolução do índice de acidez na estocagem do
leite em pó integral acondicionado em embalagens
flexíveis.

INDICE DE ACIDEZ(%de acido láctico)						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
44	0,26	0,26	0,24	0,25	0,26	0,26
105	0,28	0,27	0,26	0,27	0,28	0,27
174	0,27	0,28	0,27	0,27	0,28	0,28
226	0,29	0,27	0,28	0,27	0,29	0,26
286	0,35	0,33	0,34	0,32	0,30	0,32
341	0,30	0,28	0,29	0,28	0,29	0,28
404	0,33	0,28	0,28	0,29	0,31	0,30
462	0,39	0,36	0,26	0,23	0,35	0,27
523	0,39	0,30	0,34	0,30	0,31	0,29

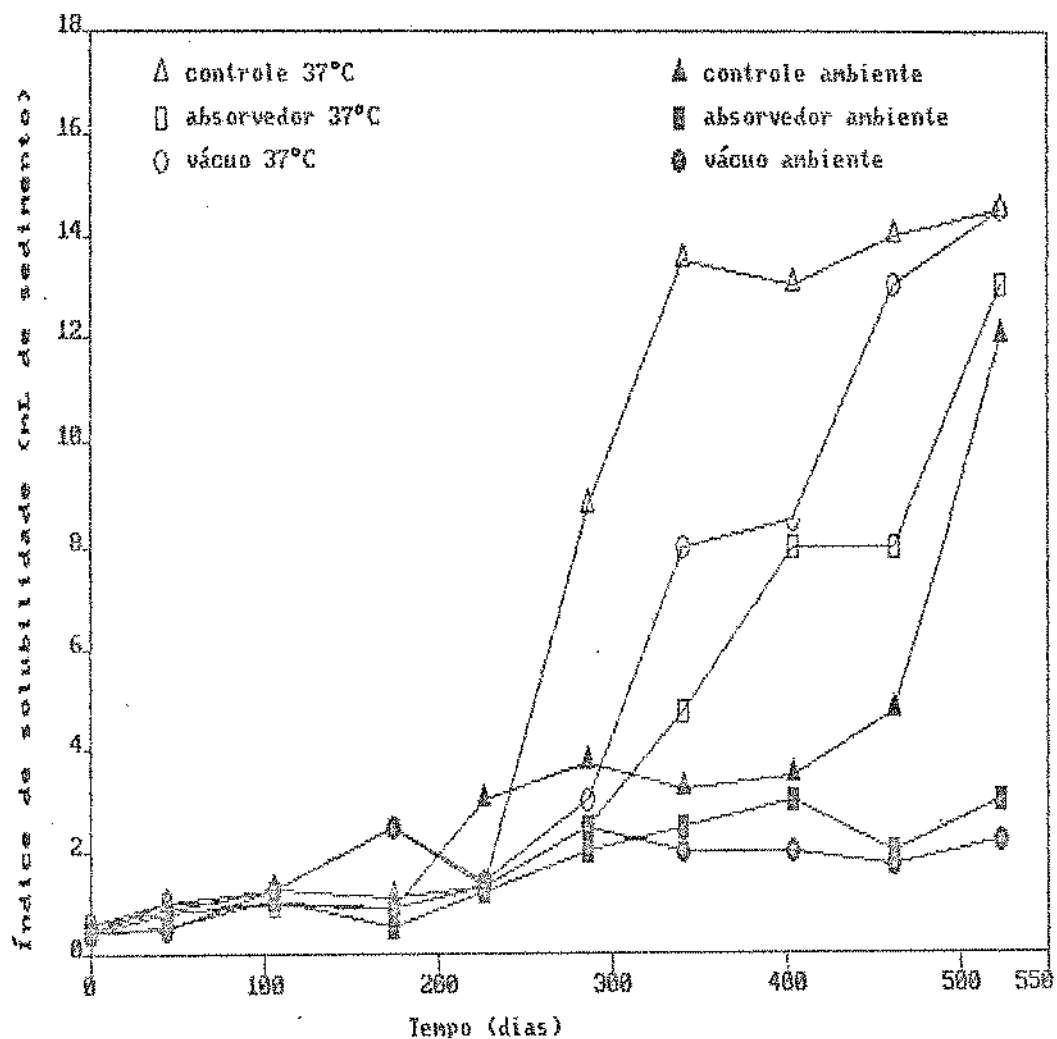


FIGURA 8 - Evolução do Índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

Alguns autores, como JENSEN & NIELSEN(1982), afirmam que a solubilidade diminui durante um período de armazenamento, provavelmente, devido às mudanças na fração protéica do leite em pó. KIESER & CLARKE(1984) acrescentam que o principal componente do sedimento formado é a caseína. Desta maneira, as reações oxidativas podem alterar a fração protéica do leite em pó, ocasionando a sedimentação neste produto. As reações de escurecimento não-enzimático também devem ser consideradas, principalmente quando se usa embalagens permeáveis ao vapor de água e conseqüente elevação na atividade de água do produto.

4.5.3. Índice de Peróxido

A Tabela 13 apresenta os valores obtidos para o índice de peróxido no decorrer do armazenamento das amostras acondicionadas nas embalagens flexíveis. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os tratamentos e entre as temperaturas, porém não existe um comportamento definido na evolução deste índice, semelhante ao ocorrido com as amostras acondicionadas em embalagens metálicas. Pode-se verificar, também, que os valores alcançados para o índice de peróxido foram menores que 2 meq/Kg de gordura, mesmo em amostras com alterações organolépticas já detectadas.

4.5.4. Atividade de Água

Pela Figura 9 podemos observar, que este parâmetro aumentou com o decorrer do tempo, para a maioria das amostras. Porém, estatisticamente, não houve diferença entre os tratamentos e as temperaturas utilizadas. Os valores obtidos para a atividade de água encontram-se na Tabela 8.3 do Anexo 8.

TABELA 13 - Evolução do índice de peróxido na estocagem do leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis.

INDICE DE PEROXIDO (meq/Kg de gordura)						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	0	0	0	0	0	0
44	1,09	0,94	0,90	1,07	1,14	0,96
105	0,80	0,87	0,81	1,10	1,12	1,08
174	0,36	0,40	0,30	0,44	0,29	0,29
226	0,60	0,66	0,00	0,34	0,48	0,24
286	1,05	1,57	0,37	0,95	1,06	0,97
341	1,24	1,41	1,27	1,27	0,28	1,45
404	0,65	0,72	1,07	1,00	0,84	1,16
462	0,40	0,61	0,31	0,58	0,70	0,83
528	1,72	1,05	1,54	1,27	1,12	0,93

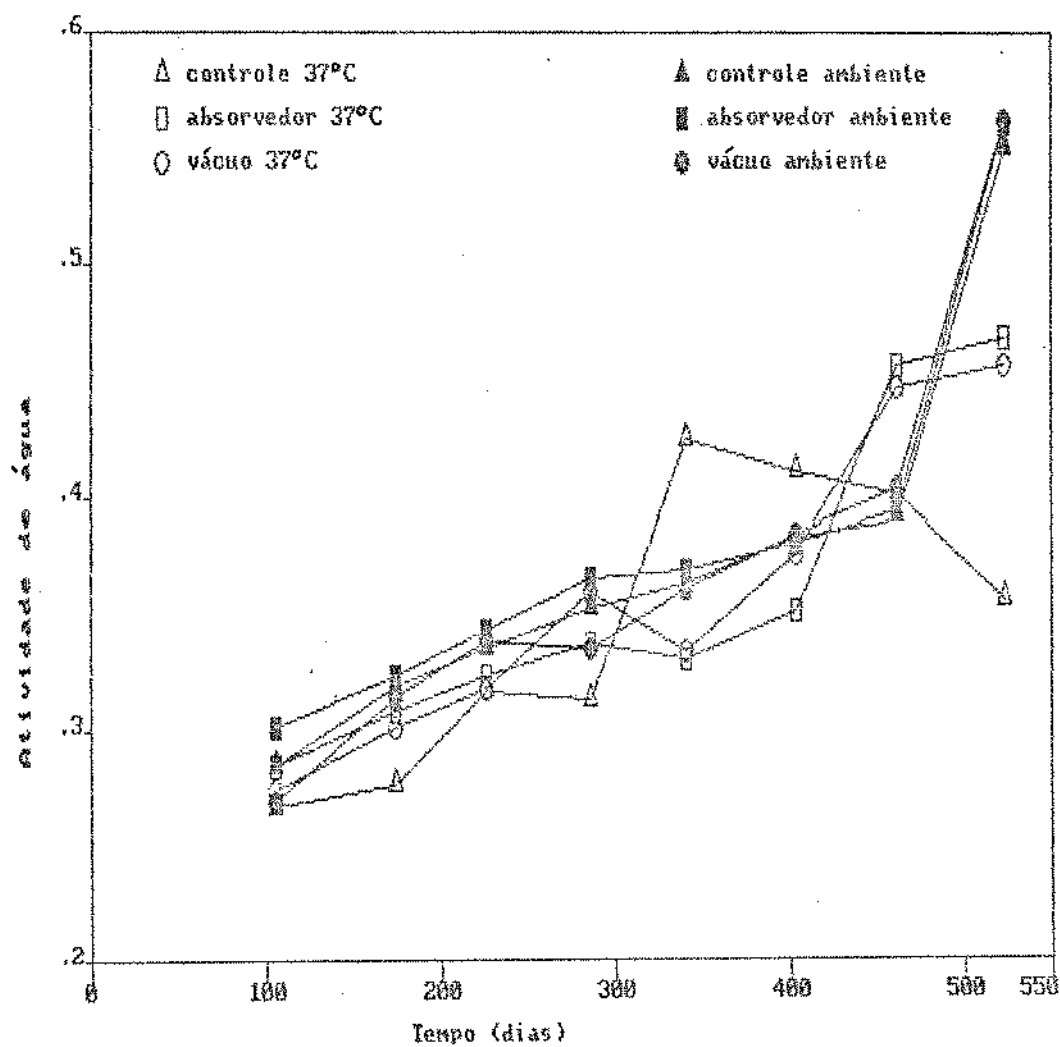


FIGURA 9 - Evolução da atividade de água na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

Segundo LABUZA(1982), o ganho de umidade para um alimento desidratado pode atingir uma atividade de água não segura, provavelmente acima de 0,7, onde microrganismos patogênicos poderiam se desenvolver. Afirma ainda que, para muitos alimentos, o ganho de umidade atingindo valores acima da monocamada (atividades de água entre 0,2 e 0,3), as velocidades para reações enzimáticas e químicas aumentam, levando a perda de qualidade do produto. Sabe-se que, para cada aumento de 0,1 na atividade de água, a velocidade de certas reações duplicam ou até triplicam. Portanto, o uso de embalagens constituídas de materiais de alta barreira ao vapor de água torna-se necessário para alimentos como o leite em pó.

As amostras acondicionadas nas embalagens flexíveis, apesar destas serem constituídas de materiais considerados de alta barreira ao vapor de água e ao oxigênio, apresentaram um ganho de umidade maior se comparadas às amostras acondicionadas em latas. Este ganho de umidade e consequente elevação na atividade de água do produto, estaria relacionado com a evolução nos valores dos índices de acidez e solubilidade durante o período de armazenamento. Se observarmos pela Figura 9, algumas amostras atingiram valores de atividade de água superiores a 0,5, o que poderia comprometer a estabilidade do produto frente à estas reações que conduzem a perda de qualidade.

4.5.5. Vitaminas

Os resultados obtidos na determinação de vitamina A e vitamina C estão apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente. Em geral, um comportamento semelhante às embalagens metálicas foi observado, onde tanto o conteúdo de vitamina A e C diminuíram com o aumento no tempo de estocagem. As maiores perdas foram observadas no tratamento controle, e o tratamento absorvedor foi o que melhor reteve estes nutrientes. As Tabelas 9.3 e 9.4 do Anexo 9 mostram as porcentagens de perda.

TABELA 14 - Concentração de vitamina A no leite em pó
integral acondicionado em embalagens flexíveis.

Vitamina A (U.I./100g)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	1250	1250	1250	1250	1250	1250
230	572	728	1152	916	863	958
523	803	666	950	985	700	655

TABELA 15 - Concentração de vitamina C no leite em pó
integral acondicionado em embalagens flexíveis.

Vitamina C (mg/100g)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
230	5,3	5,4	10,6	10,6	5,2	7,7
523	5,9	3,6	9,5	11,9	7,2	5,9

4.5.6. Análises microbiológicas

As contagens microbiológicas realizadas no leite em pó integral, armazenado em embalagens flexíveis, encontram-se na Tabela 16. Semelhante às amostras acondicionadas em latas, estas apresentaram, com o decorrer da estocagem, qualidade microbiológica satisfatória. Apesar do aumento nos valores de atividade de água ocorrido nestas amostras, não foram atingidos até o final da estocagem valores de atividade que poderiam comprometer as características microbiológicas do produto. Segundo LABUZA(1980), a maioria das bactérias cessa seu crescimento em atividades de água inferiores a 0,9, as leveduras em atividades inferiores a 0,85 e os fungos em atividades menores que 0,7. Certamente, existem algumas exceções, mas muitos autores afirmam que alimentos com atividade de água igual ou menor que 0,6, são estáveis do ponto de vista microbilógico.

4.5.7. Concentração gasosa

A Tabela 17 apresenta os valores obtidos para a concentração de oxigênio no espaço livre das embalagens flexíveis durante o armazenamento do leite em pó. O tratamento com absorvedor manteve desde o início baixas concentrações de oxigênio em contraste com o controle, onde a concentração de oxigênio foi alta no início e diminuiu com o decorrer do tempo de estocagem, devido ao consumo por reações oxidativas.

A Tabela 18 apresenta os valores para a concentração de gás carbônico durante a estocagem. Semelhante às embalagens metálicas, não foi detectado a presença de gás carbônico durante o armazenamento das amostras em estudo.

TABELA 16 - Contagens da microflora do leite em pó integral acondicionado em embalagens flexíveis.

		Contagem (UFC/g)					
Contagem e Tempo(dias)		Tratamento					
		Controle		Absorvedor		Vácuo	
		37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
Total	(163)	<10*	10	10	<10	<10	<10
	(523)	<10*	10	<10	<10	10	<10*
Fungos e le- duras	(163)	<10*	10*	10*	10*	<10	<10
	(523)	<10	<10	<10	10	<10	<10
Coli- formas	(163)	<10	<10	<10	<10	<10	<10
	(523)	<10	<10	<10	<10	<10	<10

* estimado

TABELA 17 - Concentração de oxigênio no espaço livre das embalagens flexíveis durante a estocagem do leite em pó integral.

Oxigênio (%v/v)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C
106	13,62	13,82	0,47	0,38	2,02	4,65
341	10,65	17,47	0,00	0,00	0,86	1,06
523	0,47	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00

TABELA 18 - Concentração de gás carbônico no espaço livre das embalagens flexíveis durante a estocagem do leite em pó integral.

Gás carbônico (%v/v)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C
174	0	0	0	0	0	0
351	0	0	0	0	0	0
523	0	0	0	0	0	0

4.6. ESTUDO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS.

A Tabela 19 apresenta os coeficientes de correlação obtidos entre os parâmetros fisico-químicos : índices de acidez, solubilidade, peróxido e atividade de água. Foram utilizados 96 conjuntos de dados para a obtenção destes coeficientes.

TABELA 19 - Matriz de coeficientes de correlação entre os parâmetros fisico-químicos.

Parâmetro	Índice de Acidez	Índice de Solubilidade	Índice de Peróxido	Atividade de Água
Índice de Acidez	1,0000	-	-	-
Índice de Solu- bilidade	0,5778	1,0000	-	-
Índice de Peróxido	0,2326	0,1803	1,0000	-
Atividade de Água	0,2044	0,5116	-0,0588	1,0000

Como podemos verificar pela Tabela 19, a maioria dos coeficientes de correlação obtidos foram baixos. Do total de 6 coeficientes; quatro foram menores que 0,5 e somente dois foram maiores que 0,5, destacando-se os coeficientes entre o índice de acidez e o índice de solubilidade ($r = 0,5778$) e entre o índice de solubilidade e a atividade de água ($r = 0,5116$). Devido aos baixos coeficientes de correlação obtidos, pode-se concluir que os métodos físico-químicos utilizados são independentes entre si e não devem ser substituídos um por outro durante o monitoramento de testes de estocagem. Tais resultados não permitem concluir sobre o uso dos tratamentos com relação ao aumento da estabilidade do leite em pó.

4.7. INFLUENCIA DOS TRATAMENTOS E DAS TEMPERATURAS NO COMPORTAMENTO GLOBAL FISICO-QUIMICO.

Para estudar a influência das condições de estocagem no comportamento dos parâmetros físico-químicos como um todo, foi realizada uma análise de variância multivariada (MANOVA) de dois fatores (tratamento e temperatura) para cada tipo de embalagem e tempo de estocagem. Os valores estatísticos de F encontram-se nas Tabelas 7.2 e 7.4 do Anexo 7.

Tanto para as amostras acondicionadas em embalagens metálicas como em flexíveis, mediante a MANOVA, concluiu-se que as condições de estocagem provocaram variações nos parâmetros físico-químicos (índices de acidez, solubilidade e peróxido e atividade de água) com efeito significativo ($p < 0,05$) dos tratamentos e das temperaturas.

4.8. ANALISE SENSORIAL

4.8.1. Seleção de Atributos

Através da utilização do método de "Grid" ou Rede (MOSKOWITZ 1983), os atributos de sabor levantados com maior frequência pela equipe de provadores para a avaliação sensorial do leite em pó integral foram os seguintes: característico de leite, velho, oxidado, adstringente/aderente, aguado e encorpado. A ficha preliminar construída com base nestes atributos encontra-se no Anexo 5. Considerou-se interessante incluir também uma escala hedônica, para se ter idéia das alterações no nível de aceitação das amostras durante a estocagem. Foi realizada uma discussão, utilizando-se a ficha preliminar inicialmente proposta e algumas modificações foram sugeridas, escolhendo-se então os principais atributos a serem utilizados na avaliação do leite em pó integral, durante seu armazenamento: característico de leite, velho, oxidado, adstringente/aderente e encorpado, mantendo-se também a escala hedônica. A ficha utilizada durante os testes sensoriais realizados durante a estocagem do produto encontra-se no Anexo 6.

A qualidade de um alimento inclui aspectos de sabor, textura, aparência e valor nutricional, tanto quanto estabilidade e fatores econômicos. O sabor, segundo SATTAR & DeMAN(1975), é um conceito psicológico e químico, composto principalmente de sabor e aroma. Vários métodos físico-químicos são utilizados para avaliar alterações no sabor, sendo que os organolépticos são os mais largamente utilizados.

A oxidação em produtos lácteos apresenta sabores definidos na literatura como oxidado, de papelão, metálico, velho, oleoso e de peixe. Da oxidação de lipídios, ocorre a formação de hidroperóxidos os quais não possuem odores. Os produtos de quebra destes hidroperóxidos são alcoóis, ácidos, aldeídos e cetonas.

Muitos autores concordam que algumas cetonas conferem um sabor metálico aos produtos lácteos e em combinação com os aldeídos conferem um sabor de papelão. As lipases secretadas por contaminação microbiana podem produzir um sabor definido como lipolizado, o qual encontra-se muitas vezes descrito por ranço, butírico ou de sabão, o qual é usualmente acompanhado por um sabor amargo resultante da degradação proteica que ocorre paralelamente. Os maiores contribuintes para a formação deste tipo de sabor são os ácidos graxos como o butírico, capríco, cáprico e láurico (SHIPE et alii, 1978).

Os atributos sensoriais levantados no experimento, foram em concordância com diversos autores. Os atributos oxidado e velho foram utilizados para o leite em pó por TASMA et alii (1962), SATHER et alii (1963), KURTZ (1964), HAMMOND & SEALS (1972), MADI et alii (1984), DRISCOLL et alii (1985), MILLS (1986) e RENNER (1988). TASMA & PALLANSCH (1964) associaram o termo oxidado com sistemas onde o oxigênio é o principal elemento responsável pelas reações deteriorativas, porém, o atributo velho foi detectado principalmente no leite em pó acondicionado com alto teor de umidade, sendo associado não só às mudanças oxidativas, mas às interações entre açúcares e proteínas associadas ao escurecimento não-enzimático. O termo adstringente, segundo a HARWALKAR (1972), é um defeito comum encontrado em produtos como o leite em pó. SHIPE et alii (1978) afirmam que o termo adstringente tem sido associado frequentemente com produtos lácteos que foram processados a altas temperaturas. Nestes casos, a adstringência tem sido atribuída a alguns polipeptídios e sais, sendo que a fortificação do leite com sais de ferro podem produzir este tipo de sabor. TASMA et alii (1962), SATHER et alii (1963) e KURTZ (1964) utilizaram também o termo adstringente durante estudos com leite em pó. O atributo característico de leite foi utilizado por MILLS (1986). Outros termos secundários são encontrados na literatura para o leite em pó, como metálico (HAMMOND & SEALS, 1972 e DRISCOLL et alii, 1985); estranho (TASMA et alii, 1962; KURTZ, 1964 e MADI et alii, 1984); cozido (TASMA et

alii,1962; SATHER et alii,1963 e DRISCOLL et alii,1985), ranço e queimado (MADI et alii,1984). Quanto às escalas de aceitação (escala hedônica), foram utilizadas por MADI et alii(1984) e SATHER et alii(1963).

4.8.2. Estudo da correlação entre os atributos sensoriais

A Tabela 20 apresenta a matriz obtida com os coeficientes de correlação entre os atributos sensoriais utilizados no decorrer do experimento. Foram utilizados na obtenção destes coeficientes, 96 conjuntos de valores experimentais.

Como podemos observar pela Tabela 20, constatou-se altos valores de coeficientes de correlação. Do total de quinze coeficientes obtidos, somente cinco foram menores que 0,8, enquanto sete foram maiores que 0,9 e três ficaram entre 0,8 e 0,9, destacando-se o coeficiente entre os atributos de sabor oxidado e velho que foi de 0,9671. Isto indica que dos seis atributos sensoriais avaliados, alguns deles forneceram informações similares. Uma redução no número de atributos pode ser uma importante vantagem do ponto de vista experimental em futuros trabalhos, além de reduzir, consideravelmente, a quantidade de dados a serem interpretados.

TABELA 20 - Matriz dos coeficientes de correlação entre os atributos sensoriais.

Atributo	CL	VE	OX	AA	EN	EH
CL	1,000	-	-	-	-	-
VE	-0,9202	1,0000	-	-	-	-
OX	-0,9272	0,9671	1,0000	-	-	-
AA	-0,9076	0,9110	0,9494	1,0000	-	-
EN	-0,7810	0,7234	-0,7343	-0,7241	1,0000	-
EH	0,9221	-0,8879	-0,8895	-0,8817	0,7774	1,0000

Onde: CL = característico de leite

VE = velho

OX = oxidado

AA = adstringente/aderente

EN = encorpado

EH = escala hedônica

4.8.3. Resultados sensoriais para o leite em pó em embalagens metálicas.

As Figuras 10 ,11,12 e 13 apresentam a evolução ao longo do tempo dos atributos característico de leite, velho, oxidado e adstringente/aderente, respectivamente. Estes atributos apresentaram semelhante resposta durante o armazenamento do produto, sendo portanto discutidos agrupadamente. A partir de 159 dias de estocagem, o tratamento controle apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) dos demais, o mesmo não ocorrendo entre os tratamentos absorvedor e inertização, que de maneira geral não diferiram ao longo do tempo. Para os atributos característico de leite e velho, não houve diferença entre as temperaturas. Porém se observarmos as Figuras 10 e 11 , as amostras mantidas a 37°C apresentaram valores inferiores para o atributo de sabor característico de leite e superiores para o atributo velho, com o decorrer do tempo, indicando uma perda de qualidade mais acentuada. Quanto aos atributos oxidado e adstringente/aderente, as temperaturas apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) até aos 458 dias. A partir de 516 dias não diferiram, até o final da estocagem. Porém, se observarmos as Figuras 12 e 13, o tratamento controle armazenado a 37°C apresentou valores superiores nestes atributos durante o decorrer do tempo.

A Figura 14 mostra o comportamento obtido para o atributo de sabor encorpado para o leite em pó. De maneira geral, não houve diferença entre os tratamentos em estudo. Semelhante comportamento foi verificado para as temperaturas, onde não diferiram ao longo do tempo. Isto pode ser observado pela proximidade das curvas obtidas experimentalmente, quando comparadas às obtidas nos outros atributos.

A Figura 15 apresenta os resultados obtidos na escala hedônica (ou aceitação) para o leite em pó. Semelhante aos atributos característico de leite, velho, oxidado e

adstringente/aderente, a partir de 159 dias de estocagem o tratamento controle apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) dos demais e os tratamentos absorvedor e inertização não diferiram ao longo do tempo. As temperaturas não apresentaram diferença significativa com o decorrer do tempo, porém, o tratamento controle, armazenado a 37°C obteve valores inferiores na escala hedônica durante todo o tempo, se comparado com outras amostras. Os valores obtidos nestes atributos sensoriais e na escala hedônica estão apresentados nas Tabelas 8.4, 8.5, 8.6, 8.7, 8.8 e 8.9 do Anexo 8.

Para a maioria dos atributos sensoriais, ao final da estocagem (cerca de 577 dias), os pontos se desviaram do comportamento até então apresentado, devido à forte influência negativa de algumas amostras já com alterações organolépticas significativas, as quais afetaram sensivelmente a percepção dos provadores, na discriminação das diferentes amostras.

4.8.4. Resultados sensoriais para o leite em pó em embalagens flexíveis.

Os comportamentos obtidos para os atributos característico de leite, velho, oxidado e adstringente/aderente encontram-se nas Figuras 16, 17, 18 e 19. Estes atributos apresentaram comportamento semelhante com o decorrer do tempo, sendo portanto discutidos agrupadamente. A partir de 105 dias de estocagem, os tratamentos controle e vácuo não apresentaram diferença entre si e o tratamento absorvedor diferiu, significativamente, dos demais tratamentos até aos 462 dias de estocagem. Porém, aos 523 dias, os tratamentos não diferiram entre si. Quanto ao efeito da temperatura, não houve, estatisticamente, um comportamento definido com o decorrer do tempo. Porém, os tratamentos mantidos a 37°C, principalmente o controle e o vácuo, apresentaram valores inferiores no atributo característico de leite e superiores nos atributos velho, oxidado e adstringente/aderente. Isto indica que

o aumento na temperatura de estocagem acelerou reações deteriorativas no leite em pó durante seu armazenamento, as quais conduziram à perda de qualidade organoléptica.

A Figura 20 apresenta o comportamento do atributo encorpado das amostras acondicionadas em flexíveis. De maneira geral, até aos 226 dias de estocagem os tratamentos não apresentaram diferença e a partir de 286 dias, apenas o tratamento absorvedor diferiu dos demais ($p < 0,05$). No final da estocagem (523 dias) os tratamentos não apresentaram diferença entre si. O tratamento absorvedor, mantido a temperatura ambiente, apresentou valores superiores neste atributo de sabor, durante o decorrer do armazenamento.

Quanto a escala hedônica (ou aceitação), os resultados encontram-se na Figura 21. Até aos 462 dias de estocagem os tratamentos controle e vácuo não diferiram entre si e o tratamento absorvedor apresentou diferença significativa dos demais ($p < 0,05$). Aos 523 dias de estocagem, semelhante aos demais atributos, os tratamentos não diferiram à nível de significância de 5%. Os valores obtidos nestes atributos sensoriais e na escala hedônica encontram-se nas Tabelas 8.10, 8.11, 8.12, 8.13, 8.14 e 8.15 do Anexo 8.

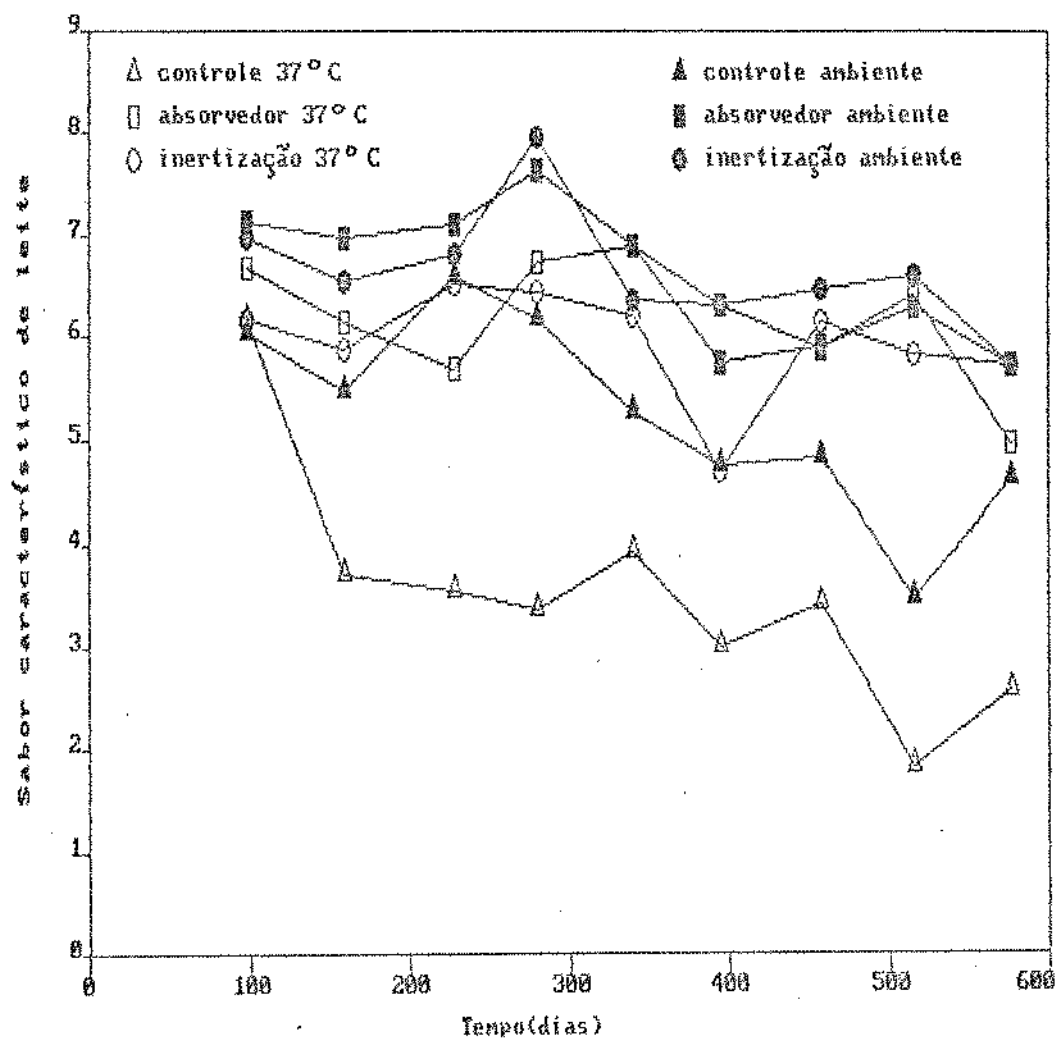


FIGURA 10 - Evolução do atributo sabor característico de leite na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas

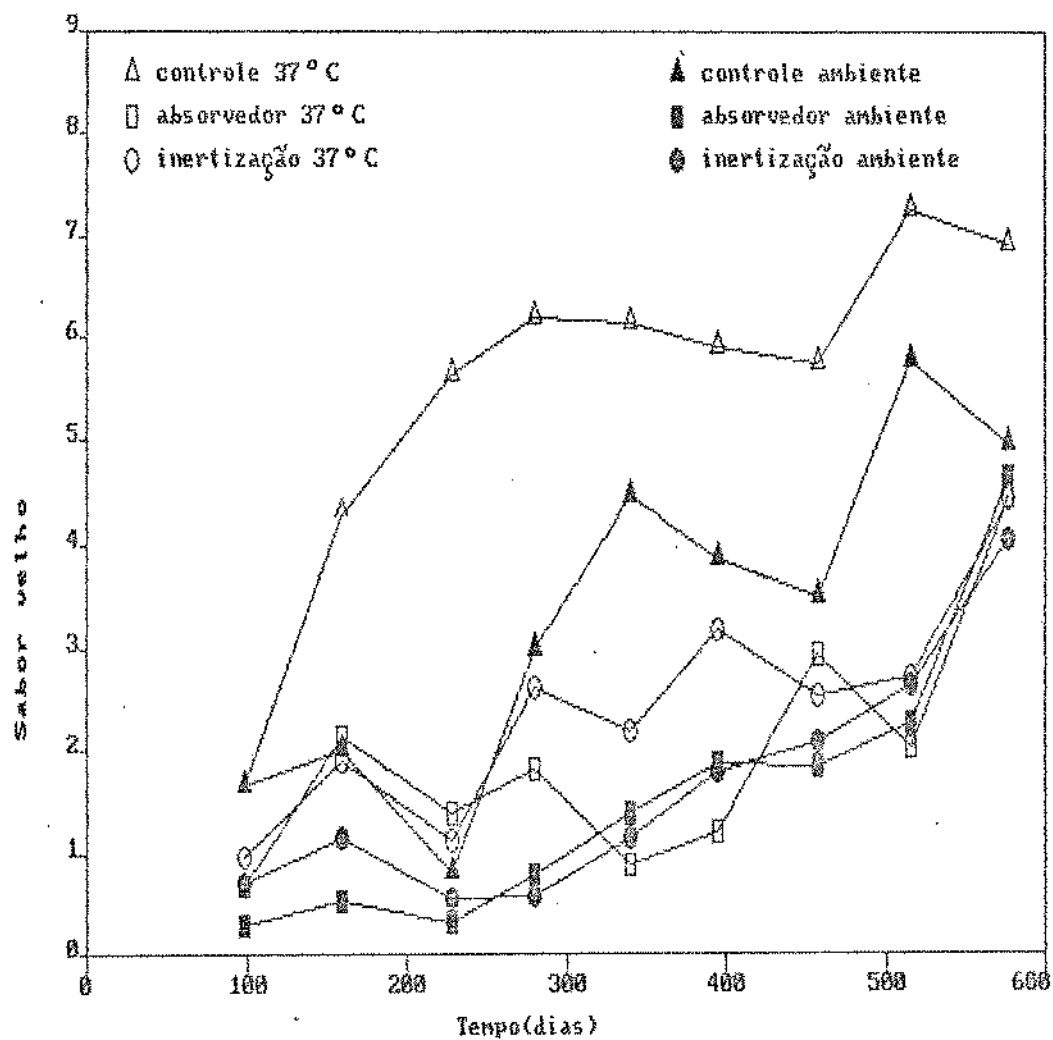


FIGURA 11 - Evolução do atributo sabor velho na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas

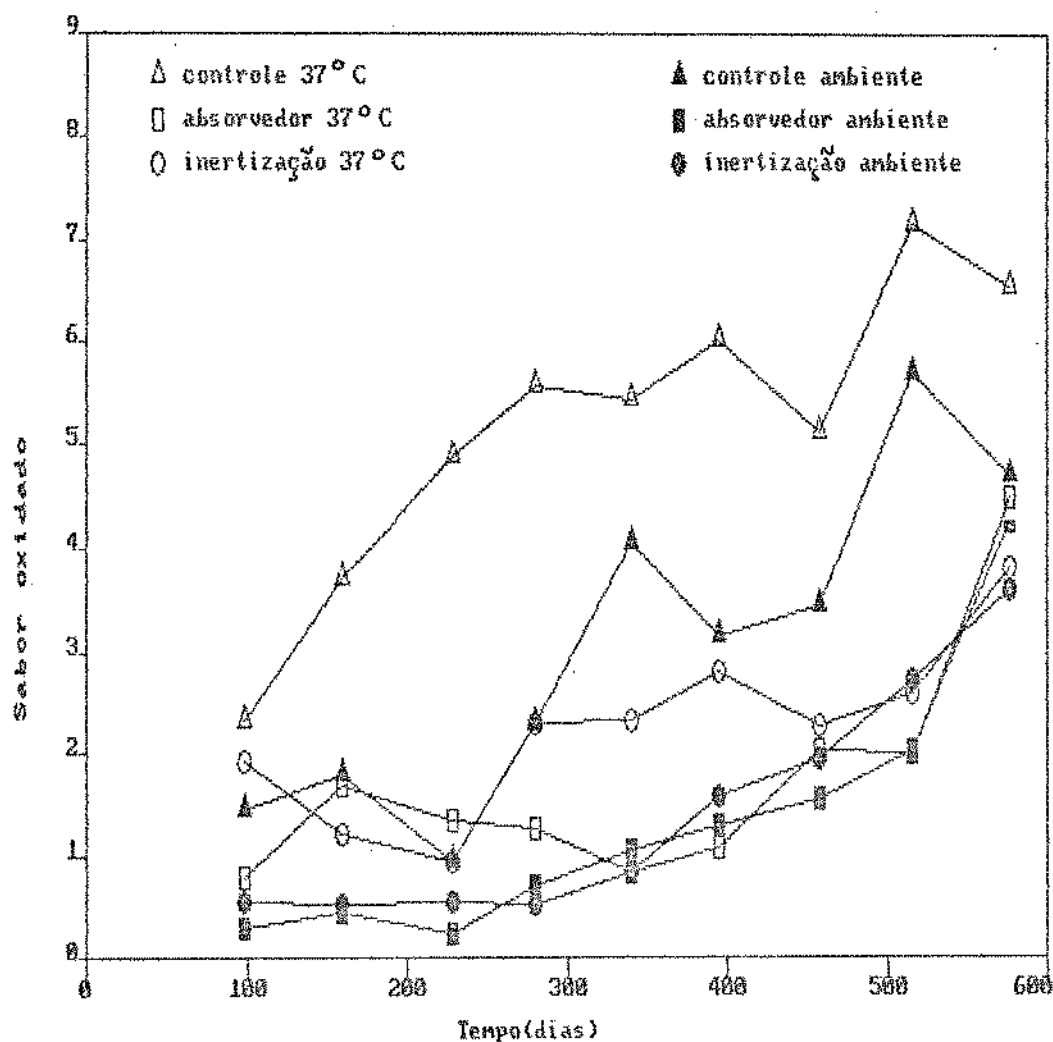


FIGURA 12 - Evolução do atributo sabor oxidado na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.

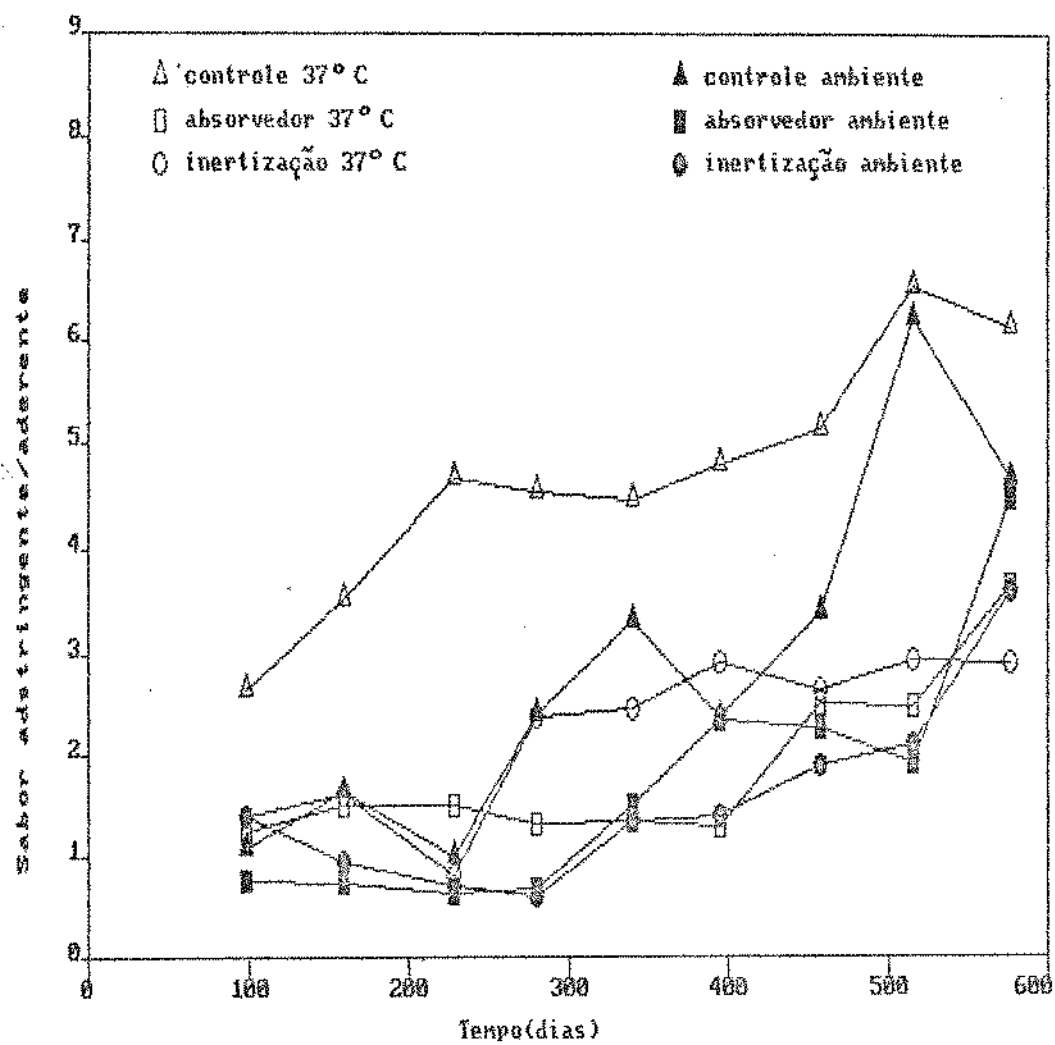


FIGURA 13 - Evolução do atributo de sabor adstringente/aderente na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.

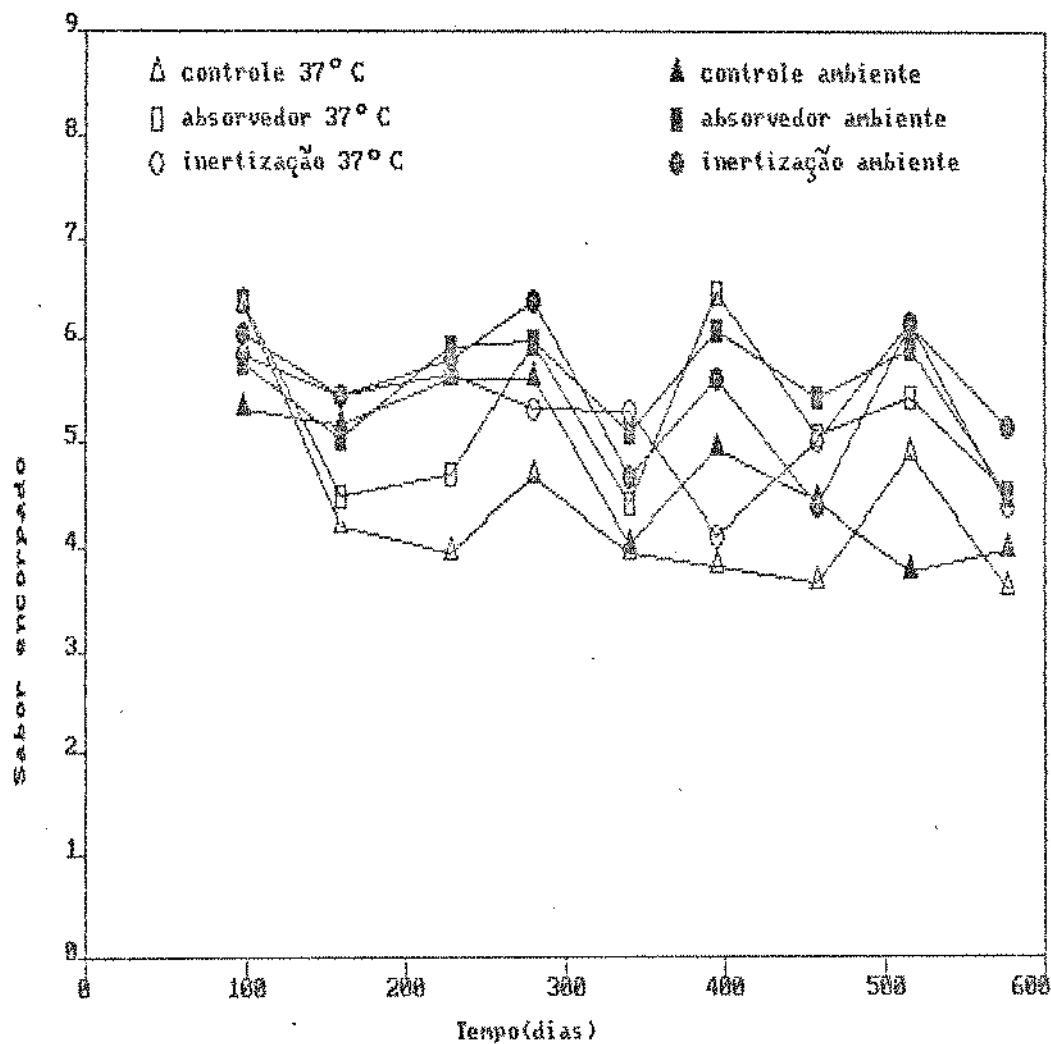


FIGURA 14 - Evolução do atributo sabor encorpado na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.

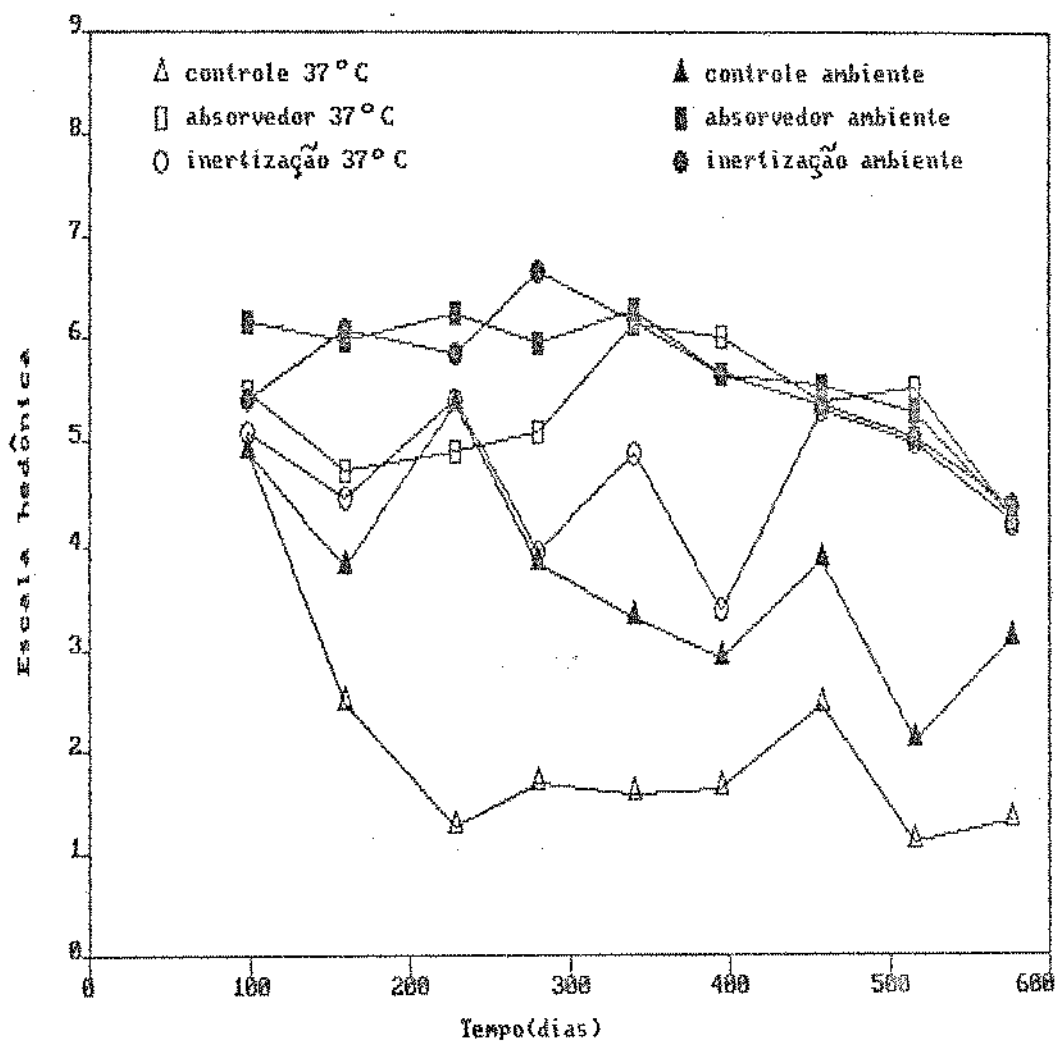


FIGURA 15 - Evolução da escala hedônica na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.

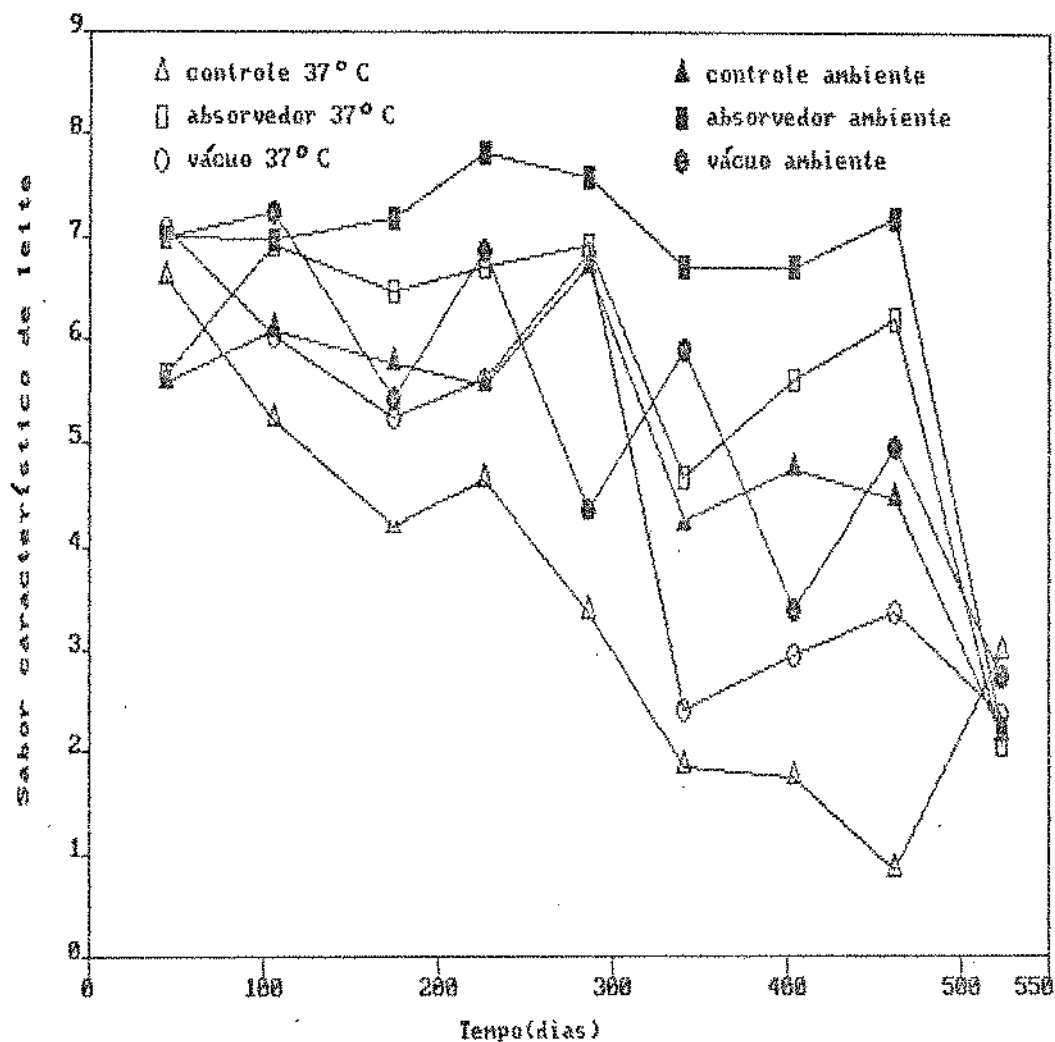


FIGURA 16 - Evolução do atributo sabor característico de leite na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

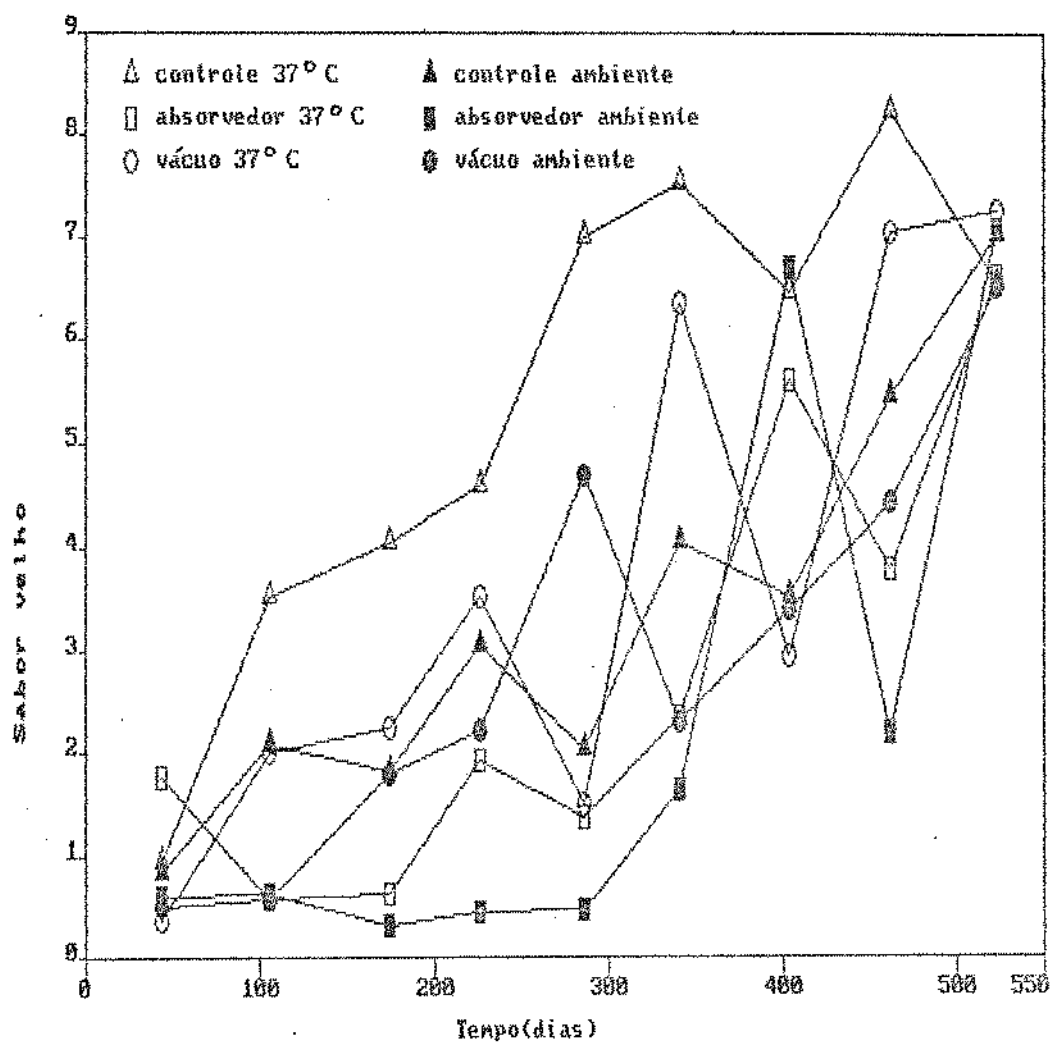


FIGURA 17 - Evolução do atributo sabor velho na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

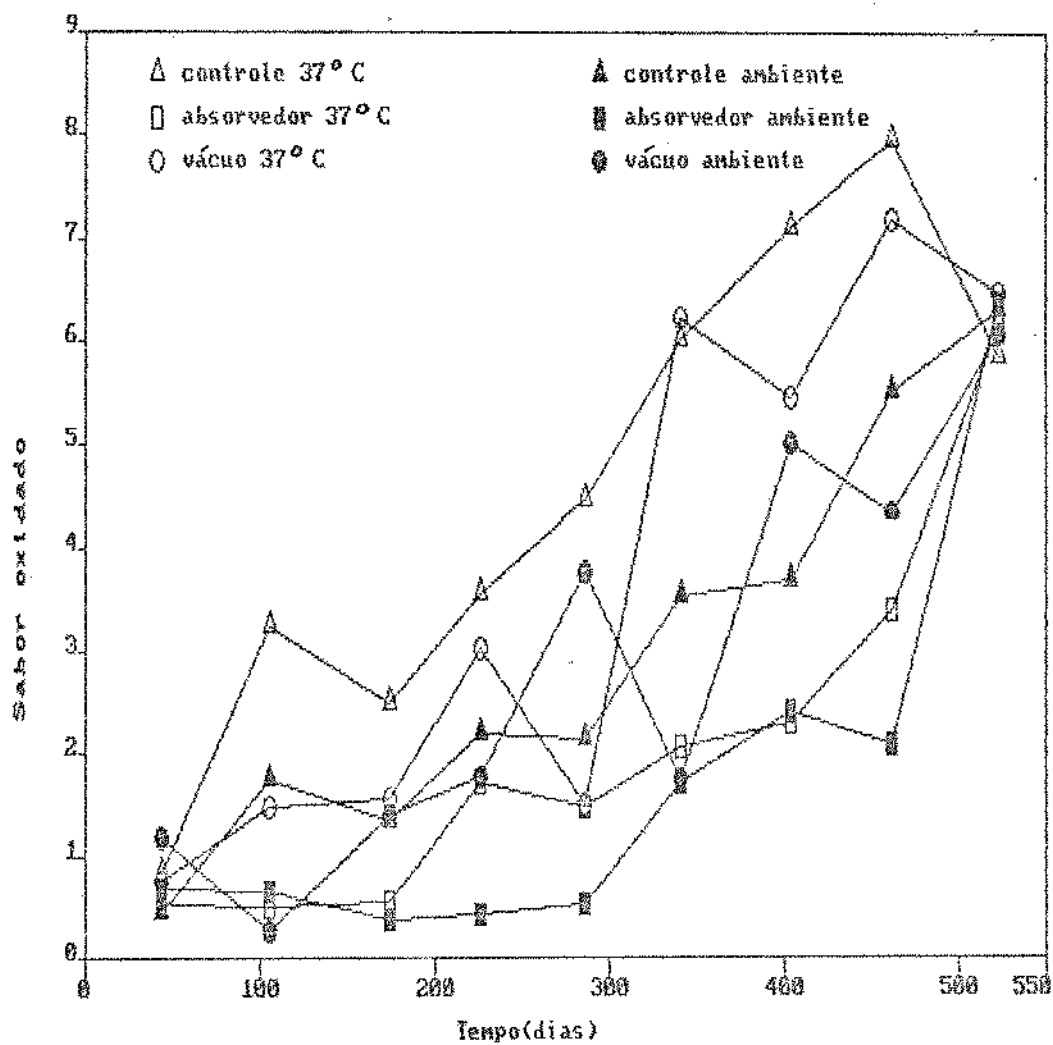


FIGURA 18 - Evolução do atributo sabor oxidado na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

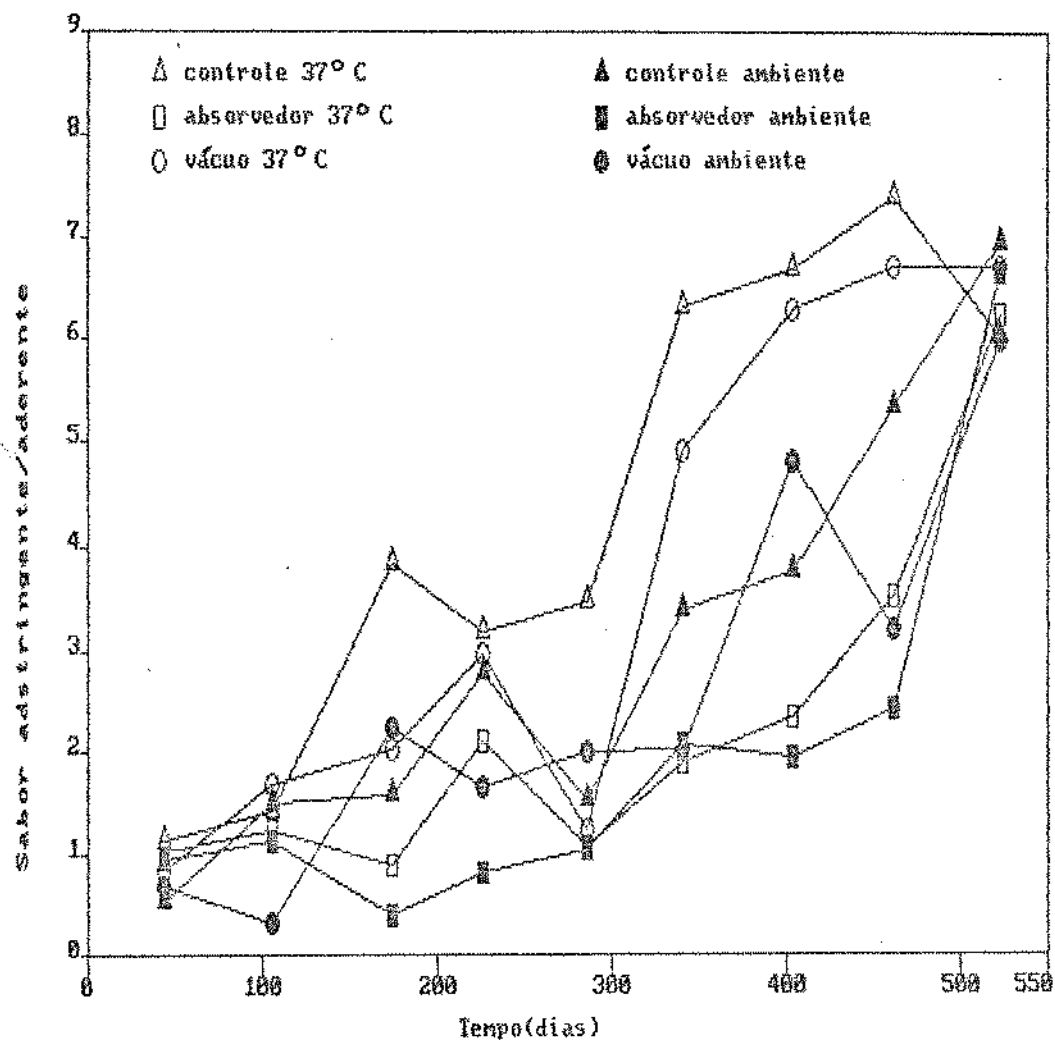


FIGURA 19 - Evolução do atributo de sabor adstringente/aderente na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

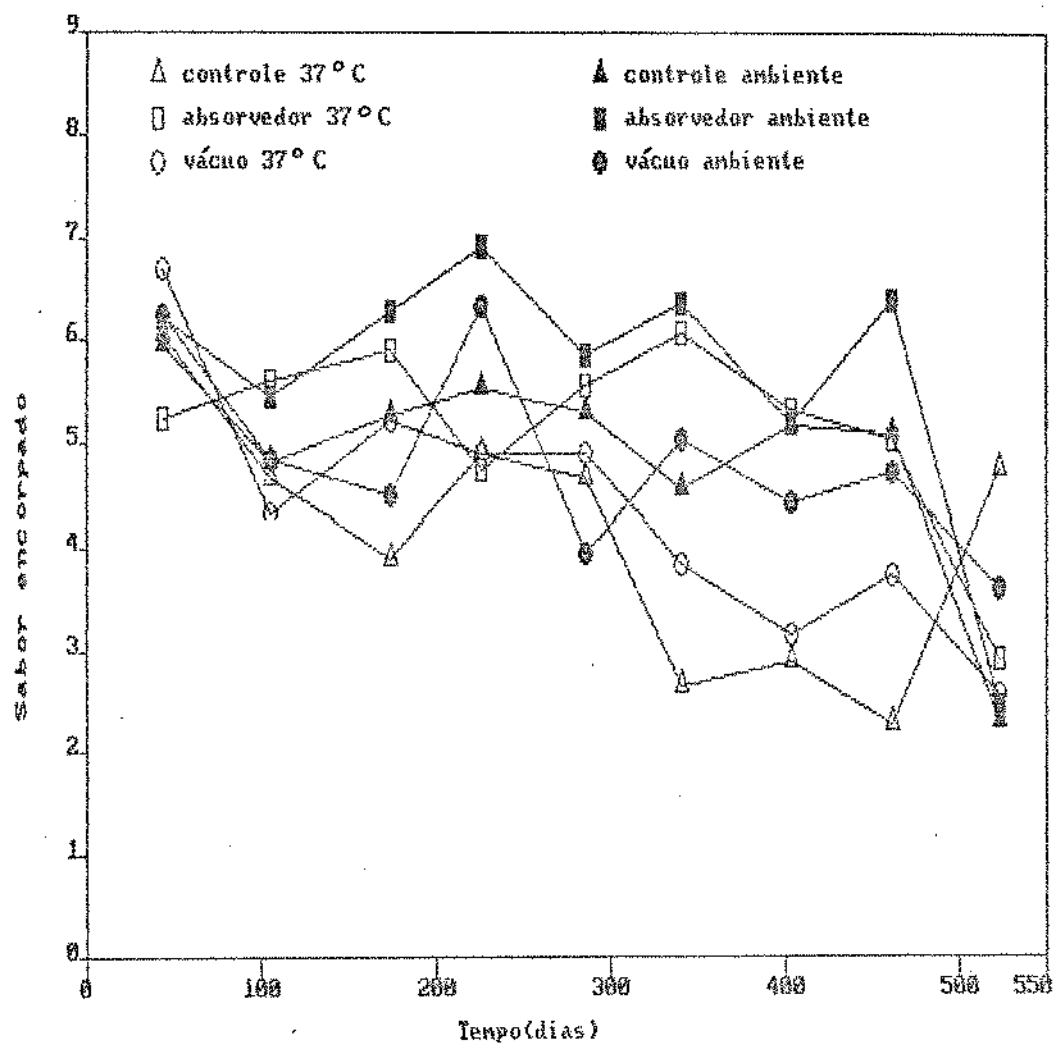


FIGURA 20 - Evolução do atributo sabor encorpado na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

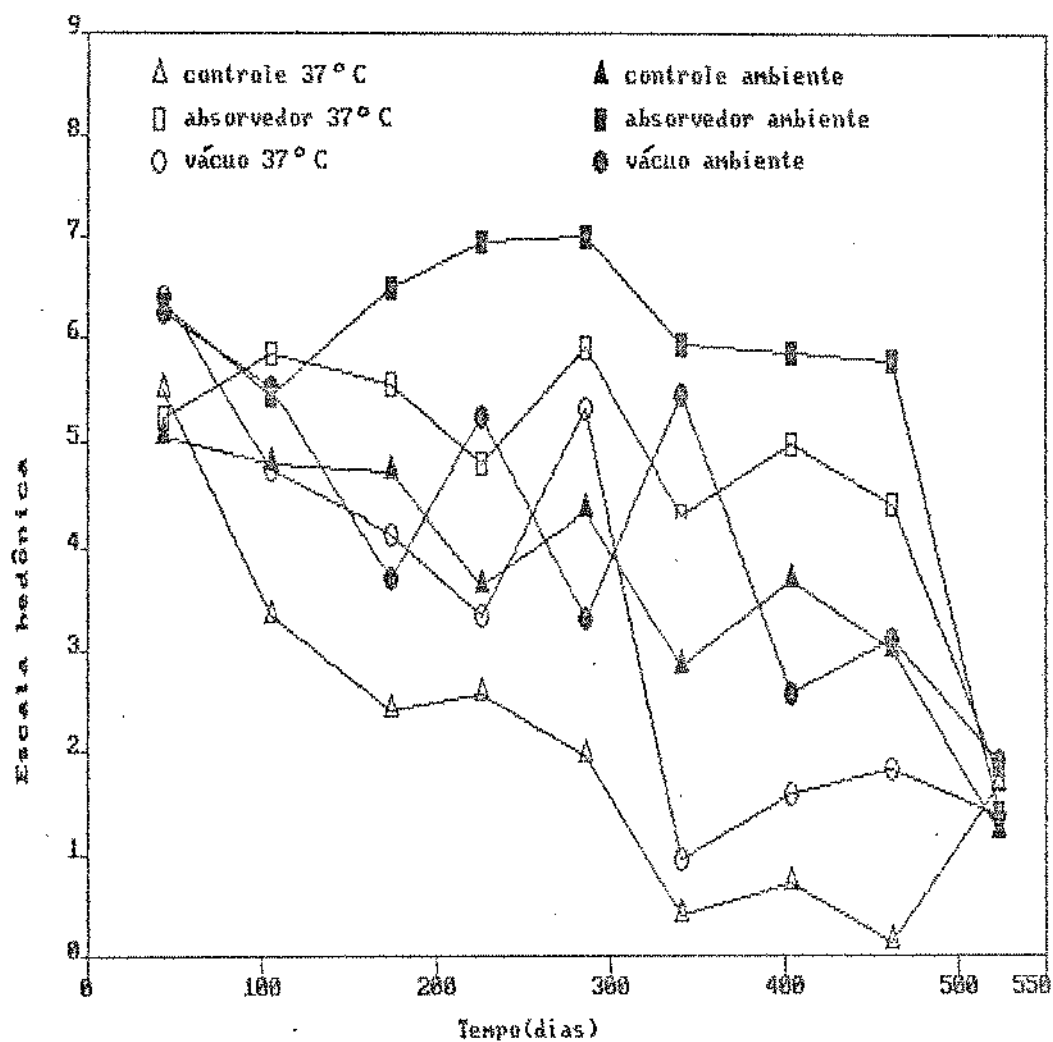


FIGURA 21 - Evolução da escala hedônica na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

4.9. INFLUÊNCIA DOS TRATAMENTOS E DAS TEMPERATURAS NO COMPORTAMENTO GLOBAL SENSORIAL.

Para estudar a influência das condições de estocagem no comportamento dos atributos sensoriais como um todo, foi realizada uma análise de variância multivariada(MANOVA) de dois fatores (tratamento e temperatura) para cada tipo de embalagem e tempo de estocagem. Os valores estatísticos de F encontram-se nas Tabelas 7.6 e 7.8 do Anexo 7.

Para as amostras acondicionadas tanto em embalagens metálicas como em embalagens flexíveis, concluiu-se mediante a MANOVA, que as modificações nas condições de estocagem provocaram variações nos atributos sensoriais com efeito significativo ($p < 0,05$) dos tratamentos e sem significância para temperaturas, na maioria dos tempos de estocagem.

4.10. ESTUDO DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E OS ATRIBUTOS SENSORIAIS.

Para finalizar este estudo, foi analisada a relação existente entre as medidas físico-químicas e as sensoriais. Estes resultados estão apresentados na Tabela 21. Para a obtenção destes coeficientes, foram utilizados 96 conjuntos de dados.

Observando a Tabela 21, do total de vinte e quatro coeficientes obtidos, quatorze são menores que 0,5 e dez são maiores que 0,5, destacando-se o coeficiente entre o índice de solubilidade e o atributo de sabor adstringente/aderente que foi de 0,7162, seguido pelos coeficientes obtidos entre índice de solubilidade com o sabor característico de leite ($r = -0,6739$) e com sabor oxidado ($r = 0,6731$). Podemos observar, também, que os melhores coeficientes de correlação foram entre o índice de solubilidade com os atributos sensoriais. Isto indica, que o índice de solubilidade pode ser considerado o melhor parâmetro na

monitorização da perda de qualidade durante a estocagem de leite em pó, caminhando paralelamente às análises sensoriais, em termos de deterioração de sua qualidade global.

TABELA 21 - Matriz dos coeficientes de correlação entre os parâmetros físico-químicos e os atributos sensoriais.

Parâmetro ----- Atributo	Índice de Acidez	Índice de Solubilidade	Índice de Peróxido	Atividade de Água
Característico de Leite	-0,5287	-0,6739	-0,2442	-0,4208
Velho	0,5510	0,6587	0,2299	0,4026
Oxidado	0,5724	0,6731	0,2203	0,4275
Adstringente/ Aderente	0,5342	0,7162	0,2147	0,4867
Encorpado	-0,4412	-0,5227	-0,2194	-0,3695
Escala Hedônica	-0,4613	-0,6136	-0,1831	-0,3840

4.11. ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DO LEITE EM PÓ INTEGRAL

A vida útil do leite em pó integral armazenado durante 18 meses foi estimada, segundo metodologia proposta por LABUZA & SCHMIDL (1988), utilizando-se os resultados obtidos na escala hedônica para as amostras acondicionadas em embalagens metálicas e flexíveis.

Estes autores sugerem um procedimento, o qual consiste em construir um gráfico com os valores médios obtidos na escala hedônica por um painel treinado, versus o tempo de estocagem. E então traçada uma regressão linear e estimado o final da vida útil do produto em questão, como sendo o tempo quando se atinge um valor pré-fixado, como por exemplo 5,0. Melhores resultados podem ser obtidos com um gráfico do logaritmo dos valores obtidos na escala hedônica versus o tempo de estocagem e procedendo-se da mesma maneira como descrito acima.

O procedimento acima, para as diferentes amostras de leite em pó integral, encontra-se nas Figuras 22 a 25.

Podemos observar pela Figura 22 e 23 que, para o leite em pó acondicionado em embalagens metálicas, a vida útil para o tratamento absorvedor é superior a 20 meses, quando estocado a 37°C e foi aproximadamente 19 meses a temperatura ambiente. Para o tratamento inertização a vida útil também foi de 19 meses, quando estocado ao ambiente. Para o tratamento controle, sua vida útil foi estimada em apenas 45 dias à temperatura ambiente. Porém, para os tratamentos controle e inertização à 37°C, não foi possível estimar sua baixa vida útil por esta metodologia, devido às retas obtidas não atingirem em nenhum momento o valor 5,0 da escala hedônica.

Pelas Figuras 24 e 25 podemos concluir que, a vida útil do leite em pó integral em embalagens flexíveis, foi de 8 meses a

37°C e 12 meses quando estocado ao ambiente, para o tratamento absorvedor; para o tratamento vácuo, a vida útil foi de 4 meses tanto a 37°C quanto à temperatura ambiente e para o tratamento controle, armazenado ao ambiente, a vida útil foi aproximadamente 2 meses. A 37°C não foi possível estimar a baixíssima vida útil desta amostra pela metodologia descrita, pois a reta obtida não atingiu o valor 5,0 da escala hedônica.

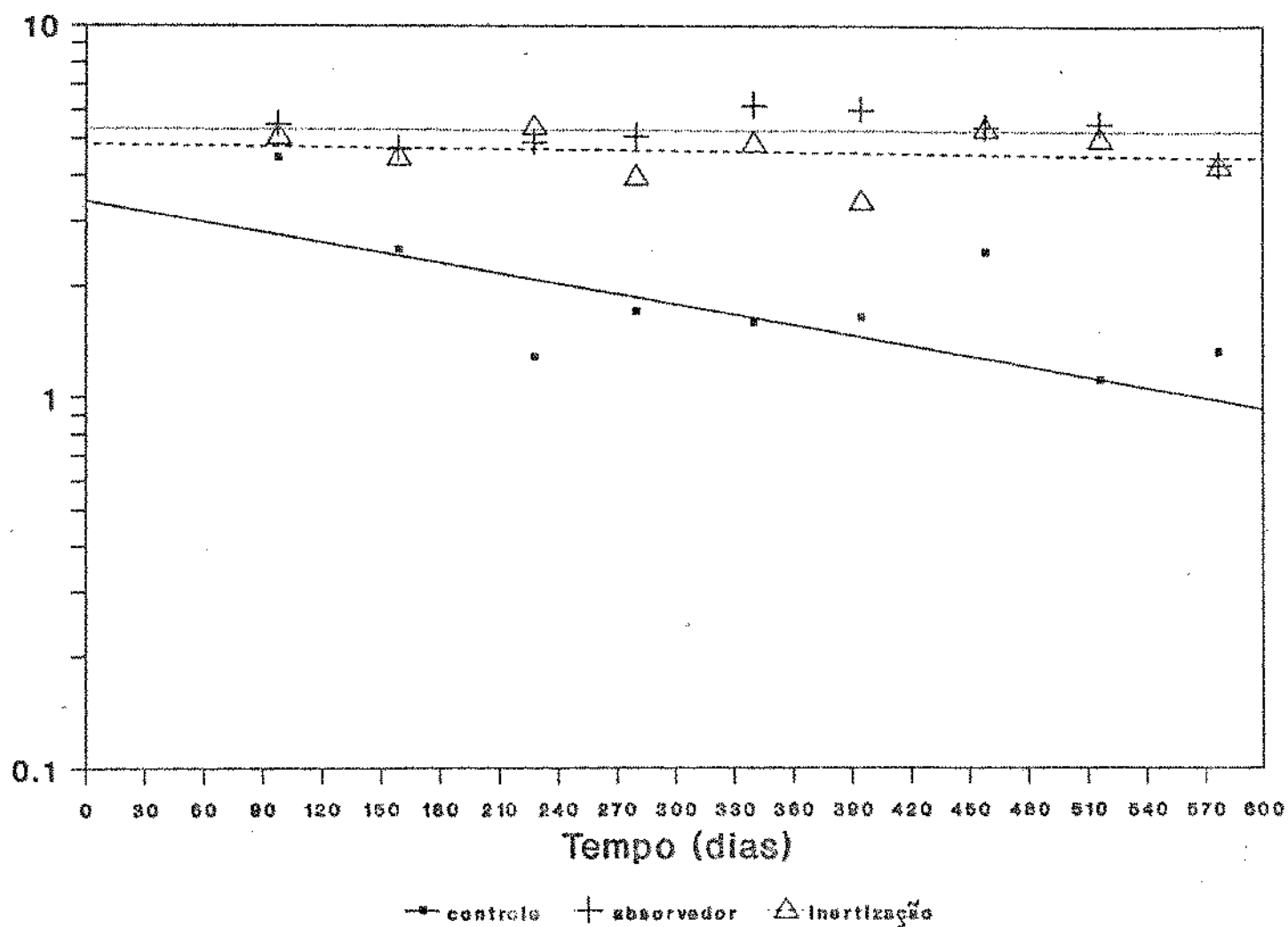


FIGURA 22 - Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens metálicas à 37°C, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala logarítma)

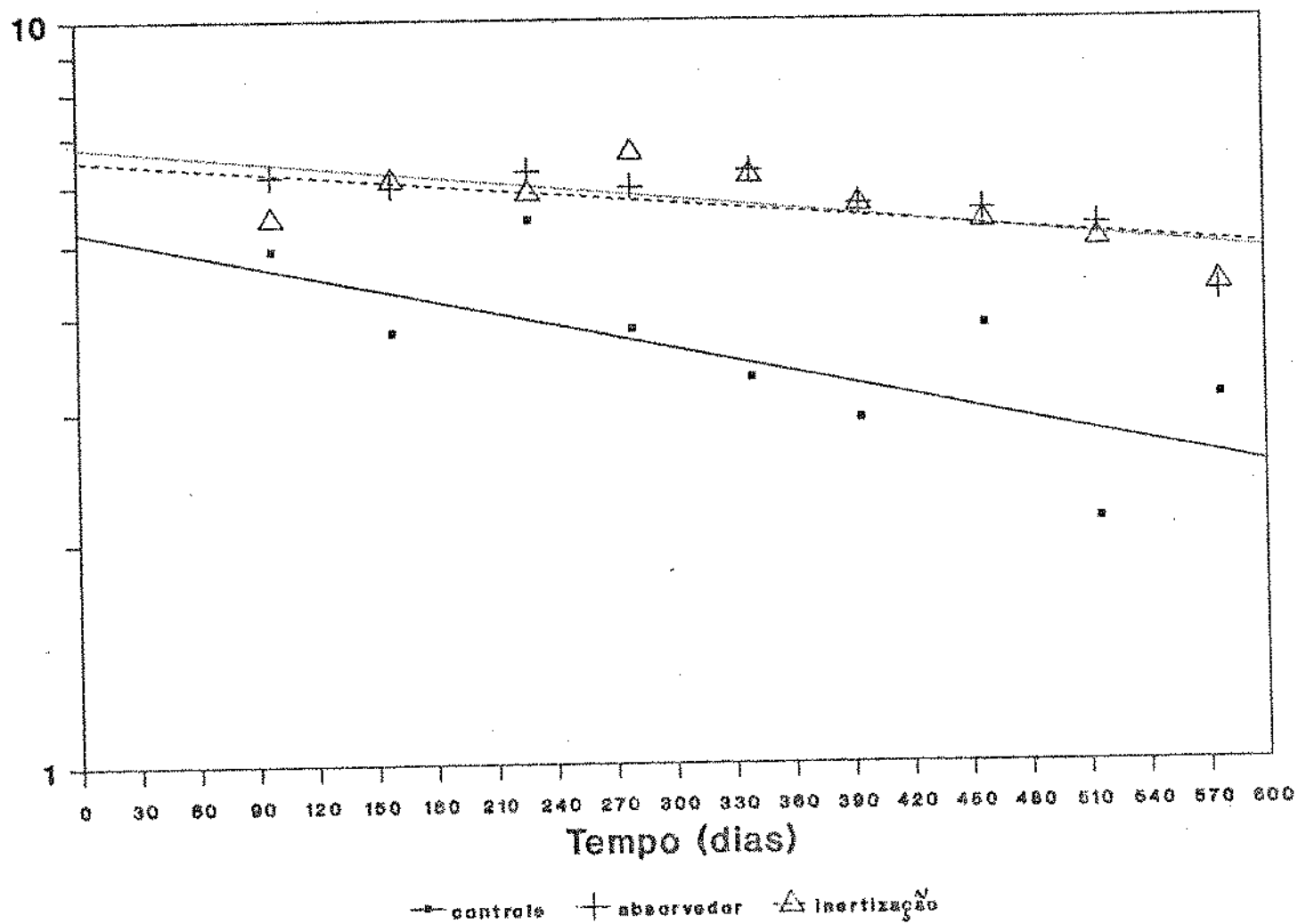


FIGURA 23 - Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens metálicas ao ambiente, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala logaritmo).

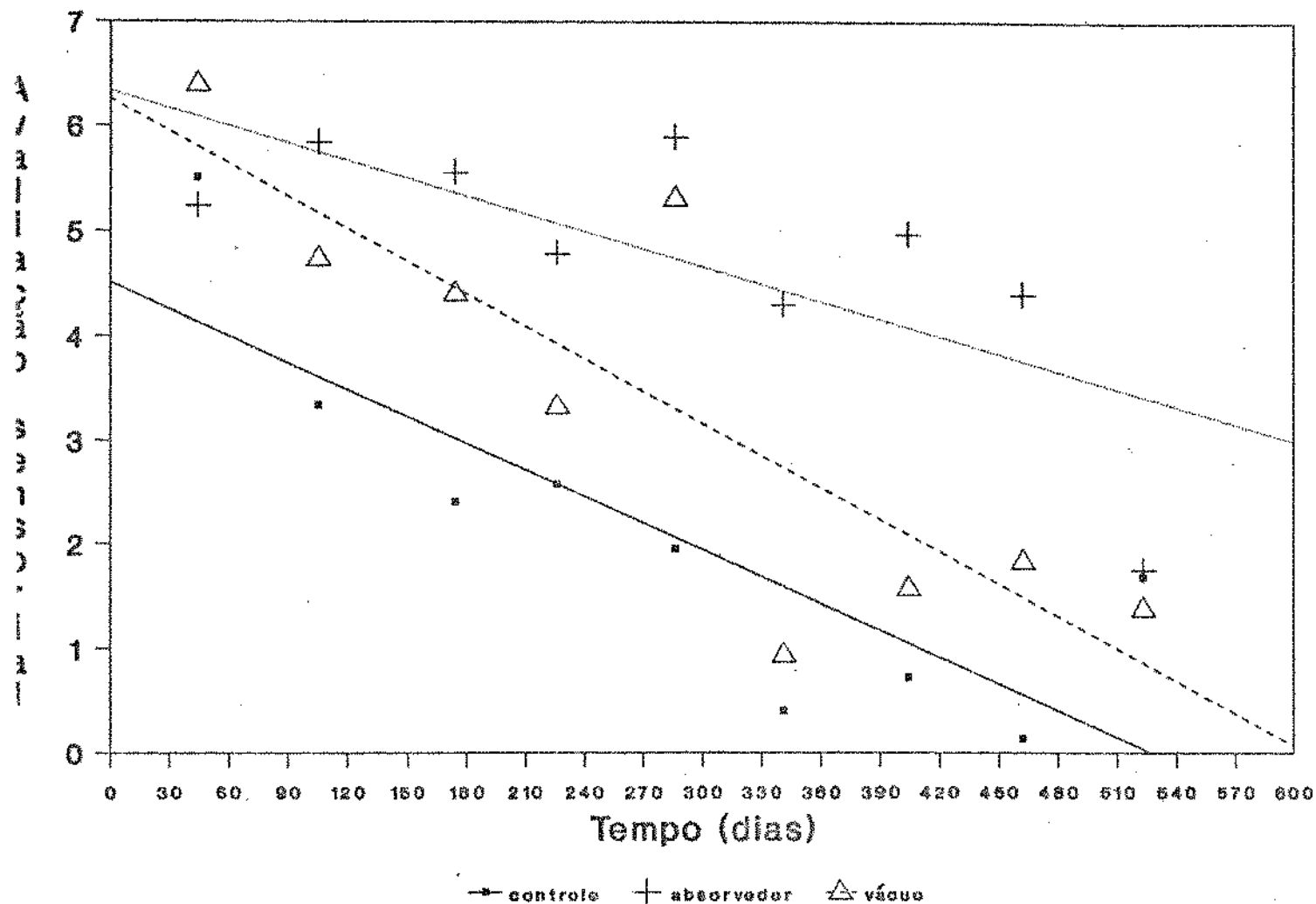


FIGURA 24 - Estimativa da vida útil para o leite em pó integral em embalagens flexíveis à 37°C, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala linear)

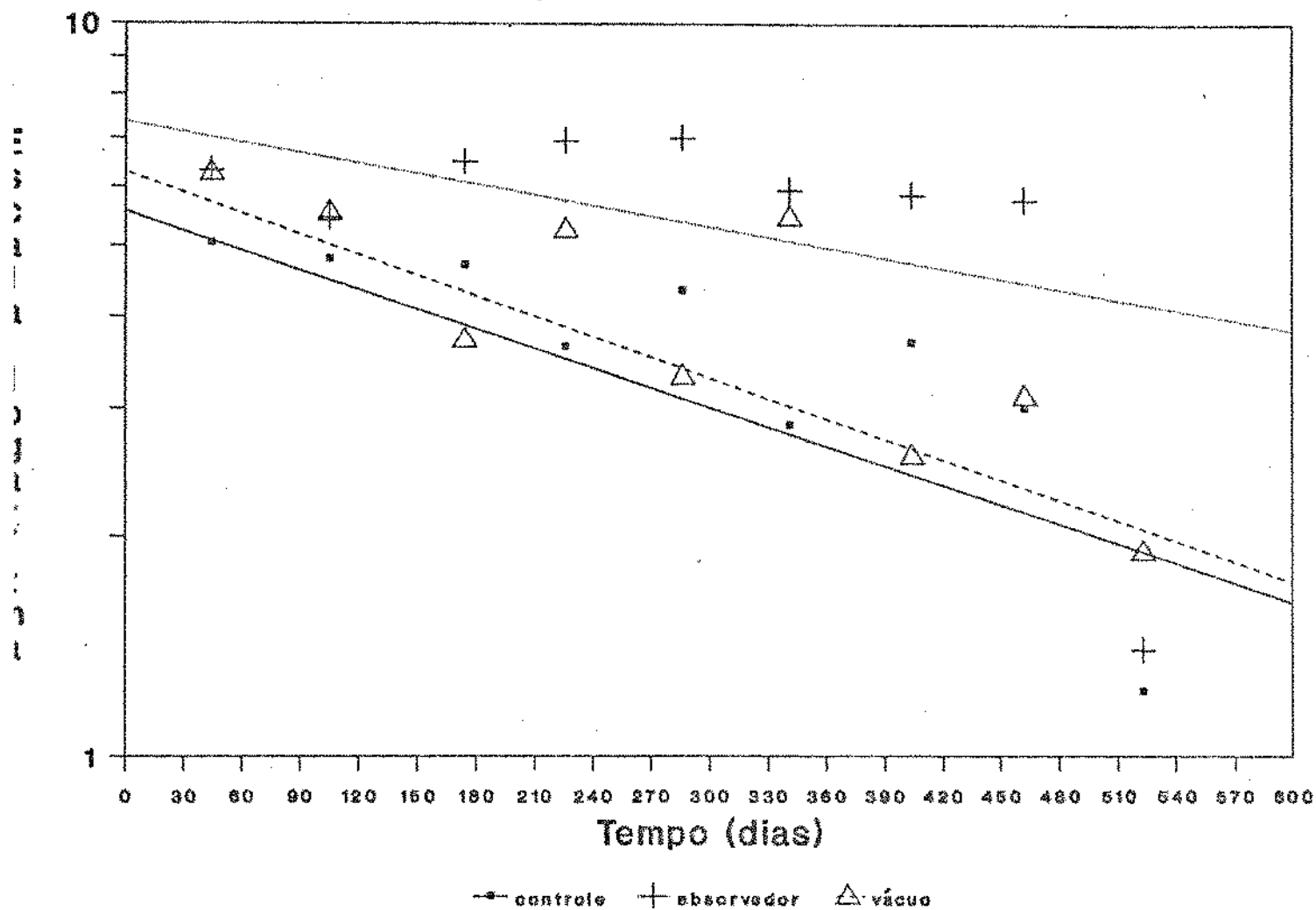


FIGURA 25 - Estimativa da vida útil para o leite em pó, integral em embalagens flexíveis ao ambiente, através dos valores médios obtidos na escala hedônica (em escala logarítma).

V. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos no presente trabalho, foi concluído que:

1 - Para um produto como o leite em pó integral, é necessário seu acondicionamento em atmosfera livre de oxigênio, a fim de assegurar suas qualidades nutricionais e organolépticas. Portanto, os absorvedores de oxigênio foram eficientes neste aspecto, conferindo ao produto uma vida útil semelhante a obtida pelo processo convencional de inertização, ou seja, cerca de um ano e meio.

2 - Como se previa, a lata foi superior em relação a embalagem flexível utilizada, fornecendo uma maior vida útil ao produto na maioria dos tratamentos e condições de estocagem. Quando se utiliza absorvedores de oxigênio, é importante que as características da embalagem sejam mantidas íntegras, como sua recravação, durante o período de armazenamento, distribuição e comercialização do produto, a fim de garantir as qualidades desejadas pelo mercado consumidor.

3 - Quanto ao efeito das condições de estocagem, a elevação da temperatura reduziu a vida útil do produto, principalmente, quando acondicionado nas embalagens flexíveis. Não é aconselhável o armazenamento do leite em pó em temperaturas abusivas a fim de se evitar uma redução em sua vida útil.

4 - Quanto aos parâmetros físico-químicos estudados ao longo da estocagem, o índice de solubilidade pode ser considerado um importante parâmetro de monitoramento em testes de estabilidade de leite em pó integral. Os demais parâmetros não apresentaram boa correlação com a estabilidade do produto.

5 - Das análises realizadas neste trabalho, a etapa sensorial foi importante na estimativa da vida útil do leite em pó, fornecendo melhores resultados, quando comparada com as análises físico-químicas.

6 - A vida útil do leite em pó integral em embalagens metálicas, com base nos atributos sensoriais, foi estimada em 19 meses para os tratamentos absorvedor e inertização e 45 dias para o tratamento controle, durante estocagem à temperatura ambiente. Para o tratamento absorvedor, à 37°C, foi superior a 20 meses.

7 - Para o leite em pó em embalagens flexíveis, a vida útil foi estimada em 8 meses e 4 meses para os tratamentos absorvedor e vácuo, respectivamente, quando armazenados a 37°C. Para a estocagem a temperatura ambiente, a vida útil foi de 2 meses para o tratamento controle, 12 meses para o tratamento absorvedor e 4 meses para o tratamento vácuo.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1- AMERICAN DRY MILK INSTITUTE, Inc. Standards for grades of dry milks, including methods of analysis. Chicago, 1971. p.1 - 35. (Bulletin 916).
- 2- A.O.A.C. ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis. 14. ed. Arlington, 1984. p. 302 - 303.
- 3- A.O.C.S. AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. Official and tentatives methods. 3. ed. Illinois, 1977.
- 4- ARNOLD, R.G.; SHAHANI, K.M.; DWIVEDI, B.K. Application of lipolytic enzymes to flavor development in dairy products. Journal of Dairy Science 58(8): 1127 - 1143, 1975.
- 5- BOERSEN, A. C. Spray drying technology. Journal of the Society of Dairy Technology 43(1): 5 - 7, 1990.
- 6- BOON, P. M.; KEEN, A. R.; WALKER, N. J. Off flavour in stored whole milk powder. II. Separation and identification of individual monocarbonyl components. New Zealand Journal of Dairy Science and Technology 11(3): 189 - 195, 1976.
- 7- BURVALL, A.; ASP, N.; BOSSON, A., SAN JOSE, C.; DAHLQUIST, A. Storage of lactose - hydrolysed dried milk: effect of water activity on the protein nutritional value. Journal of Dairy Research 45(3): 381 - 389, 1978.
- 8- CHAN, H. W.; COXON, D. T.; PEERS, K. E.; PRICE, K. R. Oxidative reactions of unsaturated lipids. Food Chemistry 9(1-2): 21 - 34, 1982.

- 9- CONTRERAS-GUSMÁN, E. S. Manual de métodos para avaliação de produtos alimentares para merenda escolar. Campinas, Fundação Tropical de Pesquisas, Ciências e Tecnologia, 1982.
- 10- DAMASIO, M. H. Medida das propriedades mecânicas e da textura de géis mistos de K-carragenato-goma garrofin-goma guar. Influência da composição e relação entre os dados instrumentais e sensoriais. Campinas, 1990. 263 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.
- 11- DeBOER, M.; DeMAN, L.; DeMAN, J. M. Effect of time and storage conditions on vitamin A in instantized nonfat dry milk. *Journal of Dairy Science* 67(10): 2188 -2191, 1984.
- 12- DRISCOLL, N. R.; BRENNAND, C. P.; HENDRICKS, D. G. Sensory quality of nonfat dry milk after long - term storage. *Journal of Dairy Science* 68(8): 1931 - 1935, 1985.
- 13- DZIEZAK, J. D. Preservatives: antioxidants. The ultimate answer to oxidation. *Food Technology* 40(9): 94 - 102, 1986.
- 14- ERIKSSON, C. E. Lipid oxidation catalysts and inhibitors in raw materials and processed foods. *Food Chemistry* 9(1-2): 3 -19, 1982.
- 15- FARIA, J. A. F. Aparelho para retirada de amostras de ar em latas. Roteiro de Aulas Práticas, UNICAMP/FEA, 1990.
- 16- FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. *Progress in Lipid Research* 19(1-2): 1 - 22, 1980.
- 17- FRANKEL, E. N. Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. *Journal of the American Oil Chemists Society* 61(12): 1908 - 1917, 1984.

- 18- FRANKEL, E. N. Volatile lipid oxidation products. *Progress in Lipid Research* 22(1): 1 - 33, 1983.
- 19- GIMENEZ, M. F. Determinación de la vida comercial de um alimento deshidratado. *Alimentaria*, enero - febrero, 1986. p. 43-48.
- 20- GHODEKER, D. R.; SRINIVASAN, R. A.; NAMBU DRIPAD, V. K. N. Coliform bacteria in dried milks. *The Indian Journal of Dairy Science* 33(4): 490 - 496, 1980.
- 21- GUNSTONE, F. O. Reaction of oxygen and unsaturated fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists Society* 61(2): 441 - 447, 1984.
- 22- HALL, G.; ANDRESSON, J.; LINGNERT, H.; OLOFSSON, B. Flavour changes in whole milk powder during storage. II. The kinetics of the formation of volatile fat oxidation products and other volatile compounds. *Journal of Food Quality* 7(3): 153 - 190, 1985.
- 23- HALL, C. W. & HEDRICK, T. I. Drying of milk and milk products. 2.ed. Westport, AVI Publ., 1971. 338p.
- 24- HAMILTON, R. J. The chemistry of rancidity in foods. In: HAMILTON, R. J. & ALLEN, J. C. Rancidity in foods. London, Applied Sci. Publ., 1983. p. 1 - 20.
- 25- HAMMOND, E. G. & SEALS, R. G. Oxidized flavor in milk and its simulation. *Journal of Dairy Science* 55(11): 1567 - 1569, 1972.
- 26- HARGROVE, R. E. & ALFORD, J. A. Composition of milk products. In: WEBB, B. H.; JOHNSON, A. H., ALFORD, J. A. *Fundamentals of dairy chemistry*. 2. ed. Westport, AVI Publ., 1974. p. 58 - 86.

- 27- HARWALKAR, V.R. Isolation and partial characterization of an astringent fraction from milk and nonfat dry milk. *Journal Dairy Science* 55(10): 1400 - 1404, 1972.
- 28- HENRY, K.M.; KON, S.K.; LEU, C.H.; WHITE, J.C.D. Deterioration on storage of dried skim milk. *Journal Dairy Research* 15:292, 1948.
- 29- HOTCHKISS, J.H. Experimental approaches to determining the safety of food packaged in modified atmospheres. *Food Technology* 42(9): 55 - 64, 1988.
- 30- HUBBARD, W. D.; SHEPPARD, A. J.; NEWKIRK, D. R.; PROSSER, A. R.; OSGOOD, T. Comparison of various methods for the extraction of total lipids, fatty acids, cholesterol, and other sterols from food products. *Journal of the American Oil Chemists Society* 54(2): 81 - 83, 1977.
- 31- INDYK, H. The routine determination of vitamin A in fortified milk powder products. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 17(3): 257 - 267, 1982.
- 32- IPSEN, R. Factors affecting the storage stability of whole milk powder. *Scandinavian Dairy Industry* 3(2): 24 - 26, 1989.
- 33- JENSEN, G. K. & NIELSEN, P. Reviews of the progress of dairy science: milk powder and recombination of milk and milk products. *Journal of Dairy Research* 49(3): 515 - 544, 1982.
- 34- JOHNSON, A. H. The composition of milk. In: WEBB, B. H.; JOHNSON, A. H.; ALFORD, J. A. *Fundamentals of dairy chemistry*. 2. ed. Westport, AVI Publ., 1974. p. 1 - 57.
- 35- KAREL, M. Packaging protection for oxygen - sensitive products. *Food Technology* 28(8): 50 - 60 e 65, 1974.

- 36- KIESER, F. G. & CLARKE, P. T. The effect of storage on the properties of non - fat milk powders. *The Australian Journal of Dairy Technology* 39(2): 74 - 77, 1984.
- 37- KLEIN, T. & KNORR, D. Oxygen absorption properties of powdered iron. *Journal of Food Science* 55(3): 869 - 870, 1990.
- 38- KONTSON, A.; TAMSMA, A.; KURTZ, F.E. Method for extracting fat from dry whole milk. *Journal of Dairy Science* 56(1): 144 - 145, 1973.
- 39- KURTZ, F. E. Direct recovery of off flavors from foam - dried whole milk. *Journal of Dairy Science* 48(3): 266 - 268, 1964.
- 40- LABUZA, T. F. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology* 2(3) 355 - 405, 1971.
- 41- LABUZA, T. F. Moisture gain and loss in packaged foods. *Food Technology* 36(4): 92 - 97, 1982.
- 42- LABUZA, T. P. Oxygen scavenger sachets. *Cereal Foods World* 32(3): 276 - 277, 1987.
- 43- LABUZA, T. P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology* 34(4): 36 - 41, 1980.
- 44- LABUZA, T. P. & BREENE, W. M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. *Journal of Food Processing and Preservation* 13(1): 1 - 69, 1989.
- 45- LABUZA, T. P. & RIBOH, D. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. *Food Technology* 36(10): 66 - 74, 1982.

- 46- LABUZA, T. P. & SCHMIDL, M. K. Accelerated shelf - life testing of foods. *Food Technology* 39(9): 57 - 64 e 134, 1985.
- 47- LABUZA, T. P. & SCHMIDL, M. K. Use of sensory data in the shelf life testing of foods: principles and graphical methods for evaluation. *Cereal Foods World* 33(2): 193 - 206, 1988.
- 48- LARA, A. B. W.; NAZARIO, G.; ALMEIDA, M. E. W.; PREGNOLATTO, W. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 2. ed. São Paulo, Cia Melhoramentos, 1976. p. 171 - 172.
- 49- LEA, C. H. The effect of light on the oxidation of fats. *Processing Royal Society of London* 108B(8): 175 - 189, 1931.
- 50- MADI, L. F. C.; ORTIZ, S. A.; ARDITO, E. F. G.; MORI, E. E. M., FERREIRA, V. L. P.; DELAZARI, I.; FIGUEIREDO, I. B.; SHIROSE, I.; TRAVAGLINI, M. E. Estudo da estabilidade e vida de prateleira do leite em pó integral. *Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos* 21(3): 381 - 428, 1984.
- 51- MEHLENBACHER, V. C. The analysis of fats and oils. Champaign, Garrard Press Publ., 1960. 616p.
- 52- MIGUEL, A. M. R. Utilização do Rancimat para a determinação do período de indução de óleos comestíveis. Campinas, 1989. 181 p. Tese (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.
- 53- MILLS, O. E. A headspace sampling method for monitoring flavor volatiles of protein products. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 21(4): 49 - 56, 1986.
- 54- MIN, D. B.; LEE, S. H.; LINDAMOOD, J. B.; CHANG, K.S.; REINECCIUS, G. A. Effects of packaging conditions on the flavor stability of dry whole milk. *Journal of Food Science* 54(5): 1222 - 1245, 1989.

- 55- MORROW, N.H. Determining the container product compatibility for canned foods. *Food Technology* 36(4): 98 - 102, 1982.
- 56- MOSKOWITZ, H. R. *Product testing and sensory evaluation of foods - Marketing and R & D Approaches*. Westport, Food & Nutrition Press, 1983. 605 p.
- 57- MRITHYUNJAYA, N. & BHANUMURTHI, J. L. Shelf - life of laminate and tin pached whole milk powder. *Indian Journal Dairy Science* 40(1): 78 - 81, 1987.
- 58- NAKAMURA, H. & HOSHINO, J. Thecniques for the preservation of food by employment of an oxygen absorber. In: *Sanitation control for food sterilizing techniques*. Tokyo, Sanyo Pub. Co., 1983. p. 1 - 45.
- 59- NESTLE Industrial e Comercial Ltda. *Análises de vitaminas A e C*. Porto Ferreira, s.d. (boletim)
- 60- NEWSTEAD, D. F. & HEADIFEN, J. A. A reappraisal of the method for estimation of the peroxide value of fat in whole milk powder. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 15(1): 13 - 18, 1981.
- 61- O'MAHONY, M. *Sensory evalution of food. Statistical methods and procedures*. New York, Marcel Dekber, Inc., 1985. 487 p.
- 62- ORTIZ, S.A.; GARCIA, E.E.C.; FELICIO, P.E. Embalagens termoprocessáveis. In: *Novas tecnologias de acondicionamento de alimentos. Embalagens flexíveis e semi-rígidas*. Campinas, ITAL/SBCTA, 1988. p.37-104.
- 63- ORTIZ, S. A.; MADI, L. F. C.; ALVIM, D. D.; FERNANDEZ, M. H. C. *Manual de legislação de embalagens para alimentos no Brasil*. Campinas, ITAL e SBCTA, 1980. p. 1 - 35.

- 64- PADULA, M.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. J.; ARDITO, E. F. G.; GARCIA, E. E. C.; OLIVEIRA, L.M.; ALVES, R. M. V. Embalagens plásticas: controle de qualidade. Campinas, Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1989. 202 p.
- 65- PARKS, O. W. The lipids of milk: deterioration. Part II: Autoxidation. In: WEBB, B. H.; JOHNSON, A. H.; ALFORD, J. A. *Fundamentals of dairy chemistry*. 2. ed. Westport, AVI Publ., 1974. p. 240 - 272.
- 66- QUAST, D. G. Deseaeração de alimentos. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos 40: 1 - 33, 1974.
- 67- REINBOLD, G. W.; CLARK, W. S.; DIZIKES, J. L.; JOHNS, C. K. Microbiological methods for concentrated and dry milk products. In: MARTH, E. H. *Standards methods for the examination of dairy products*. 14. ed. Washington, American Public Health Association, 1978. p. 151 - 156.
- 68- RENNER, E. Storage stability and some nutritional aspects of milk powders and ultra high temperature products at high Ambient temperatures. *Journal of Dairy Research* 55(1): 125 - 142, 1988.
- 69- RICHARDSON, K. C. Shelf - life of packaged foods. *CSIRO Food Research Quarterly* 36(1): 1 - 7, 1976.
- 70- ROCKLAND, L. B. & NISHI, S. K. Influence of water activity on food product quality and stability. *Food Technology* 34(4): 42 - 41 e 59, 1980.
- 71- ROONEY, M. L. Oxygen scavenging from air in package headspace by singlet oxygen reactions in polymer media. *Journal of Food Science* 47(1): 291 - 294, 1981.

- 72- ROONEY, M. L. Photosensitive oxygen scavenger films: an alternative to vacuum packaging. *CSIRO Food Research Quarterly* 43(1): 9 - 11, 1983.
- 73- ROONEY, M. L.; HOLLAND, R. V.; SHORTER, A. J. Photochemical removal of headspace oxygen by a singlet oxygen reaction. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 32(3): 265 - 272, 1980.
- 74- SANDERSON, W. B. Instant milk powders: manufacture and keeping quality. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 13(3): 137 - 143, 1978.
- 75- SARANTOPOULOS, C. & SOLER, R. M. Embalagens com atmosfera modificada/controlada. In: *Novas tecnologias de acondicionamento de alimentos. Embalagens flexiveis e semi-rigidas*. Campinas, ITAL/SBCTA, 1988. p.105-140.
- 76- SATHER, L. A.; CALVIN, L. D.; TASMA, A. Relation of preference panel and trained panel scores on dry whole milk. *Journal of Dairy Science* 46(10): 1054 - 1058, 1963.
- 77- SATTAR, A. & DeMAN, J. M. Photooxidation of milk and milk products: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 71(1): 13 - 37, 1975.
- 78- SCLULER, P. Autoxidation of fats and its prevention with antioxidants. Basel, F. HOFFMANN. La Roche & Co. 1980. 6p.
- 79- SHIPE, W. F.; BASSETTE, R.; DEANE, D. D.; DUNKLEY, W. L.; HAMMOND, E. G.; HARPER, W. J.; KLEYN, D. H.; MORGAN, M. E.; NELSON, J. H.; SCALAN, R. A. Off flavours of milk: Nomenclature, standards and bibliography. *Journal of Dairy Science* 61(7): 855 - 869, 1978.

- 80- SHIROSE, I. & MORI, E. E. M. Aplicação da análise sequencial à seleção de provadores pelo teste triangular. Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos 14: 39 - 55, 1984.
- 81- SPAULDING, M. Oxygen absorbers keep food fresher. Packaging, Janeiro, 1988. p. 8 - 10.
- 82- STUCKEY, B.N. Antioxidants. In: SCHLITZ, H.W.; DAY, E.A.; SINNHUBER, R.O. eds. Symposium on foods: lipids and their oxidation. Westport, AVI, 1962. p.139-158.
- 83- STUCKEY, B.N. Antioxidants as food stabilizers. In: FURIA, T.E. ed. Handbook of food additives. Boca Raton, CRC Press, 1968. v.1 p.185-223.
- 84- TAKENAGA, F.; ITOH, S.; TSUYUKI, H. Prevention of lipid oxidation in roasted and ground soybean with oxygen absorber during storage. Journal of the Japanese Society for Food Science e Technology 34(11): 705 - 713, 1987.
- 85- TAMSMA, A. & KONTSON, A. Preparation of a foam spray dried whole milk type product with good sinkability, dispersibility and solubility. Journal of Dairy Science 57(10): 1149 - 1151, 1974
- 86- TAMSMA, A.; KURTZ, F. E.; PALLANSCH, M. J. Effect of oxygen removal technique on flavor stability of low - heat foam spray dried whole milk. Journal of Dairy Science 50(10): 1562 - 1565, 1967.
- 87- TAMSMA, A.; MUCHA, T. J.; PALLANSCH, M. J. Factors related to the flavor stability during storage of foam - dried whole milk. III. Effect of antioxidants. Journal of Dairy Science 46(2): 114 - 119, 1962.

- 88- TAMSMA, A. & PALLANSCH, M. J. Factors related to the storage stability of foam - dried whole milk. IV. Effect of powder moisture content and in - pack oxygen at different storage temperatures. *Journal of Dairy Science* 47(9): 970 - 976, 1964.
- 89- WOOLLARD, D. C. & WOOLLARD, G. A. Determination of vitamin A in fortified milk powders using high performance liquid chromatography. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology* 16(2): 99 - 112, 1981.
- 90- ZIMMERMAN, P. L.; ERNST, L. J.; OSSIAN, W. F. Scavenger pouch protects oxygen - sensitive foods. *Food Technology* 28(8): 63 - 65, 1974.

ANEXOS

ANEXO 1 - Tipos de "Ageless[®]"

Tipos de Ageless	Características de aplicação	Atividade de água do alimento	Tempo de Desoxigenação	Tempo de exposição máxima ao ar
Z	Para alimentos desidratados	0,85 ou menor	1 a 4 dias Diferindo pelo tamanho	4 HORAS. ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO INICIA QUANDO OS SACHÊS SÃO REMOVIDOS. USO RÁPIDO
S	Tipo de trabalho rápido	0,65 ou mais	12 a 48 horas	1 HORA. ABSORÇÃO DE OXIGÊNIO INICIA QUANDO OS SACHÊS SÃO REMOVIDOS. USO RÁPIDO
FX	- Para alimentos úmidos - Estável antes do uso - Excelente resistência a água	0,85 ou mais	12 a 24 horas	12 HORAS. SE NÃO EXISTE UMIDADE, A EFETIVIDADE DO FX QUANDO REMOVIDO DA EMBALAGEM NÃO É PREJUDICADA.
E	- Absorve gás carbônico e oxigênio - Para café torrado		Difere por tamanho	4 HORAS. ABSORÇÃO INICIA QUANDO O SACHÊ É REMOVIDO
G	Gera o mesmo volume de gás carbônico tanto quanto o oxigênio é removido.			
SS	Uso para produtos congelados, reagindo mais rapidamente que o tipo S quando estocado a baixas temperaturas.			

FONTE: NAKAMURA & HOSHINO (1983)

ANEXO 2 - Tamanhos de "Ageless[®]"

Tipo	Tamanho	Capacidade de absorção de oxigênio (mL)	Correspondente ao volume de ar (mL)
Z	S	FX	20
			30
			50
			100
			200
			300
			500
			1000
			2000
			10000
Tipo	Tamanho	Capacidade de absorção de oxigênio (mL)	Capacidade de absorção de gás carbônico (mL)
E	250	25	250
	500	50	500
	1000	100	1000
	2000	200	2000

FONTE: NAKAMURA & HOSHINO (1983)

ANEXO 3 - Modelo da ficha sensorial para o teste
triangular utilizada durante a etapa de
seleção de provadores.

Nome _____ Data _____

Em cada prova, duas das três amostras são iguais e uma é
diferente. Faça um círculo no número da amostra diferente.

1. Prova _____

2. Prova _____

Comentários _____

ANEXO 4 - Modelo da ficha sensorial utilizada durante a
etapa de seleção de atributos.

Nome _____ Data _____

Comparar as duas amostras descrevendo em que são similares e
em que são diferentes, quanto a odor e sabor.

Amostras _____ e _____

Variáveis	Similaridade	Diferença
ODOR		
SABOR		

ANEXO 5 - Modelo da ficha preliminar utilizada inicialmente para a análise descritiva quantitativa do leite em pó integral.

Nome _____ Data ____/____/____

Amostra _____

Por favor, prove as amostras e avalie quanto ao sabor de acordo com as escalas abaixo:

característico de leite	_____
	fraco forte
velho	_____
	fraco forte
oxidado	_____
	fraco forte
adstringente/aderente	_____
	fraco forte
aguado	_____
	fraco forte
encorpado	_____
	fraco forte
aceitação	_____
	desgostei gostei
	muitíssimo muitíssimo

ANEXO 6 - Modelo da ficha definitiva utilizada para
a análise descritiva quantitativa do leite
em pó integral durante sua estocagem.

Nome _____ Data ____/____/____

Amostra _____

Por favor, prove as amostras e avalie quanto ao
sabor de acordo com as escalas abaixo:

característico de leite	-----
	nenhum forte
velho	-----
	nenhum forte
oxidado	-----
	nenhum forte
adstringente/aderente	-----
	nenhum forte
encorpado	-----
	nenhum forte
aceitação	-----
	desgostei gostei
	muitíssimo muitíssimo

ANEXO 7

Valores estadísticos de F

TABELA 7.1 - Valores de F (ANOVA) para os parâmetros
físico-químicos (embalagens metálicas)

Tempo (dias)	Temperatura			
	Índice de Acidez	Índice de Solubilidade	Índice de Peróxido	Atividade de Água
98	2,04 ^{ns}	0,25 ^{ns}	1,77 ^{ns}	-
159	65,29*	7,13*	10,29*	8,48*
228	49,79*	3,68 ^{ns}	7,54*	1,42 ^{ns}
280	97,42*	1,14 ^{ns}	1,77 ^{ns}	8,30*
340	3,77 ^{ns}	115,03*	3,59 ^{ns}	0,04 ^{ns}
395	10,71*	11,78*	0,00 ^{ns}	4,60 ^{ns}
458	11,88*	17,06*	0,00 ^{ns}	0,24 ^{ns}
516	5,93*	14,43*	7,13*	8,12*
577	14,83*	30,79*	0,00 ^{ns}	1,73 ^{ns}

Tempo (dias)	Tratamento			
	Índice de Acidez	Índice de Solubilidade	Índice de Peróxido	Atividade de Água
98	1,08 ^{ns}	4,03 ^{ns}	12,71*	--
159	15,60*	3,54 ^{ns}	50,14*	3,49 ^{ns}
228	4,98*	4,28 ^{ns}	1,86 ^{ns}	4,94*
280	1,49 ^{ns}	3,63 ^{ns}	2,09 ^{ns}	2,73 ^{ns}
340	0,28 ^{ns}	17,34*	24,58*	0,91 ^{ns}
395	6,98*	9,76*	13,66*	4,60 ^{ns}
458	0,94 ^{ns}	6,40*	35,28*	3,56 ^{ns}
516	10,78*	6,55*	30,57*	0,03 ^{ns}
577	4,46 ^{ns}	15,28*	23,85*	5,09*

* - significativo a nível de 5%
ns - não significativo

TABELA 7.2 - Valores de F (MANOVA) para os parâmetros
físico-químicos (embalagens metálicas)

Tempo (dias)	Tratamento	Temperatura
98	5,4008*	2,1410ns
159	9,8834*	27,9570*
228	2,2201ns	16,6312*
280	1,5520ns	28,2272*
340	9,9740*	97,5346*
395	10,5101*	51,3788*
458	20,0025*	5,5768ns
516	15,9824*	35,6130*
577	11,4227*	12,5884*

* - significativo a nível de 5%

ns - não significativo a nível de 5%

TABELA 7.3 - Valores de F (ANOVA) para os parâmetros físico-químicos(embalagens flexíveis)

Tempo (dias)	Temperatura			
	Índice de Acidez	Índice de Solubilidade	Índice de Peróxido	Atividade de Água
44	0,68 ^{ns}	40,00*	0,55*	-
105	0,22 ^{ns}	0,64 ^{ns}	2,78 ^{ns}	6,23*
174	0,84 ^{ns}	6,67 ^{ns}	7,12*	22,61*
226	14,44*	2,08 ^{ns}	0,32*	195,03*
286	0,98 ^{ns}	6,10*	5,82*	1,78 ^{ns}
341	11,79*	24,60*	8,70*	0,00 ^{ns}
404	2,67 ^{ns}	94,26*	1,35 ^{ns}	0,13 ^{ns}
462	23,22*	114,65*	71,16*	20,78*
523	19,32*	27,11*	19,33*	57,42*
Tempo (dias)	Tratamento			
	Índice de Acidez	Índice de Solubilidade	Índice de Peróxido	Atividade de Água
44	21,75*	6,10*	0,29*	-
105	3,06*	5,30*	5,28*	10,16*
174	2,65 ^{ns}	241,70*	6,56*	4,18*
226	2,23 ^{ns}	3,03 ^{ns}	8,83*	10,79*
286	3,21 ^{ns}	11,22*	7,27*	1,15 ^{ns}
341	1,32 ^{ns}	5,15*	0,70 ^{ns}	3,21 ^{ns}
404	1,26 ^{ns}	7,11*	5,57*	4,17 ^{ns}
462	55,67*	9,40*	69,61*	5,15 ^{ns}
523	5,21*	4,56 ^{ns}	8,24*	5,03*

* - significativo a nível de 5%

ns - não significativo

TABELA 7.4 - Valores de F (MANOVA) para os parâmetros
físico-químicos (embalagens flexíveis)

Tempo (dias)	Tratamento	Temperatura
44	15,8198*	21,4180*
105	7,0559*	1,8021 ^{ns}
174	18,0640*	7,4622*
226	5,1204*	49,8459*
286	7,2292*	4,3368 ^{ns}
341	4,9646*	187,6317*
404	7,2147*	369,2109*
462	144,7565*	639,8305*
523	39,4308*	386,6760*

* - significativo a nível de 5%

ns - não significativo a nível de 5%

TABELA 7.5 - Valores de F (ANOVA) para os atributos sensoriais
(embalagens metálicas)

Tempo (dias)	Temperatura					
	CL	VE	OX	AA	EN	EH
98	1,17 ^{ns}	1,28 ^{ns}	5,24 ^{ns}	4,18*	1,78 ^{ns}	1,39 ^{ns}
159	5,17*	9,70*	8,80*	10,58*	1,53 ^{ns}	11,23*
228	14,70*	19,70*	13,01*	15,73*	7,82*	17,62*
280	12,07*	11,67*	11,77*	10,68*	2,53 ^{ns}	0,22 ^{ns}
340	1,38 ^{ns}	2,86 ^{ns}	7,11*	4,79*	0,03 ^{ns}	12,31*
395	5,05*	3,89 ^{ns}	5,60*	4,11*	3,39 ^{ns}	8,32*
458	1,92 ^{ns}	7,63*	4,55*	4,23*	0,17 ^{ns}	1,62 ^{ns}
516	2,33 ^{ns}	0,74 ^{ns}	0,79 ^{ns}	1,97 ^{ns}	0,21 ^{ns}	1,32 ^{ns}
577	4,21*	2,14 ^{ns}	2,28 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,76 ^{ns}	1,74 ^{ns}

Tempo (dias)	Tratamento					
	CL	VE	OX	AA	EN	EH
98	1,68 ^{ns}	6,62*	3,75 ^{ns}	2,20 ^{ns}	0,16 ^{ns}	2,52 ^{ns}
159	7,17*	6,25*	7,87*	7,43*	1,56 ^{ns}	11,60*
228	5,75*	10,61*	8,10*	11,01*	2,28 ^{ns}	10,41*
280	10,78*	11,80*	11,45*	10,70*	1,49 ^{ns}	4,51*
340	32,67*	35,32*	38,77*	23,52*	3,20 ^{ns}	60,04*
395	9,99*	18,10*	15,84*	5,24*	7,72*	27,28*
458	9,74*	11,08*	11,34*	8,42*	2,89 ^{ns}	12,64*
516	23,96*	27,46*	31,70*	41,17*	5,07*	28,17*
577	8,57*	4,48*	4,92*	6,55*	1,87 ^{ns}	9,44*

Onde: * - significativo a nível de 5% e ns - não significativo.

CL = característico de leite

AA = adstringente/aderente

VE = velho

EN = encorpado

OX = oxidado

EH = escala hedônica

TABELA 7.6 - Valores de F (MANOVA) para os atributos sensoriais (embalagens metálicas)

Tempo (dias)	Tratamento	Temperatura
98	1,4918 ^{ns}	1,7065 ^{ns}
159	2,4594*	2,1720 ^{ns}
228	2,3402*	3,9420*
280	2,5672*	3,3513*
340	7,7684*	1,5286 ^{ns}
395	4,0333*	1,3095 ^{ns}
458	2,9444*	1,7932 ^{ns}
516	6,7040*	1,3824 ^{ns}
577	1,8384 ^{ns}	2,5744*

* - significativo a nível de 5%

ns - não significativo a nível de 5%

TABELA 7.7 - Valores de F (ANOVA) para os atributos sensoriais
(embalagens flexíveis)

Tempo (dias)	Temperatura					
	CL	VE	OX	AA	EN	EH
44	1,03ns	3,77ns	0,29ns	1,78ns	1,19ns	0,25ns
105	3,55ns	6,11*	5,08*	1,05ns	0,29ns	4,23*
174	4,24*	5,69*	2,12ns	2,98ns	0,57ns	3,24ns
226	3,57ns	3,22ns	4,17ns	2,11ns	7,11*	6,77*
286	1,07ns	0,69ns	0,31ns	0,61ns	0,01ns	0,87ns
341	19,10*	24,61*	17,80*	10,30*	4,16*	22,37*
404	11,15*	0,56ns	5,99*	10,48*	8,57*	13,73*
462	19,72*	17,40*	18,22*	11,05*	9,82*	13,65*
523	0,04ns	0,04ns	0,02ns	0,24ns	0,97ns	0,07ns

Tempo (dias)	Tratamento					
	CL	VE	OX	AA	EN	EH
44	1,71ns	2,57ns	0,07ns	0,37ns	0,15ns	2,85ns
105	4,36*	12,03*	10,16*	2,70ns	3,16ns	8,03*
174	7,93*	11,74*	6,23*	6,30*	5,28*	8,60*
226	4,56*	4,93*	2,83ns	1,61ns	0,47ns	5,90*
286	6,90*	7,21*	5,13*	5,22*	4,78*	13,06*
341	10,32*	15,82*	8,87*	8,01*	7,28*	11,01*
404	18,79*	9,51*	14,83*	19,02*	5,36*	27,84*
462	25,86*	16,74*	21,77*	11,15*	4,98*	17,95*
523	0,44ns	0,07ns	0,02ns	0,03ns	1,50ns	0,08ns

Onde: * - significativo a nível de 5% e ns - não significativo
 CL = característico de leite AA = adstringente/aderente
 VE = velho EN = encorpado
 OX = oxidado EH = escala hedônica

TABELA 7.8 - Valores de F (MANOVA) para os atributos sensoriais (embalagens flexíveis)

Tempo (dias)	Tratamento	Temperatura
44	0,8518 ^{ns}	1,1950 ^{ns}
105	3,3048*	1,4320 ^{ns}
174	2,3373*	1,1502 ^{ns}
226	1,2935 ^{ns}	1,5864 ^{ns}
286	1,9022 ^{ns}	0,2502 ^{ns}
341	3,0038*	4,6563*
404	5,6352*	2,7324*
462	4,4891*	4,3413*
523	0,5971 ^{ns}	0,3764 ^{ns}

* - significativo a nível de 5%

ns - não significativo a nível de 5%

ANEXO 8

Tabelas complementares

TABELA 8.1 - Evolução do índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas.

INDICE DE SOLUBILIDADE (mL)						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
98	1,00	0,75	1,00	1,05	0,50	0,85
159	2,00	1,00	1,00	1,00	1,55	1,25
228	2,00	1,35	1,70	1,80	1,40	0,90
280	1,30	2,75	1,20	0,90	1,90	1,75
340	4,75	2,50	4,25	2,00	3,00	1,65
395	6,50	2,75	5,50	2,75	1,45	1,40
458	6,75	2,75	5,25	2,00	2,25	1,90
516	8,00	2,00	5,25	0,90	1,00	0,80
577	0,90	3,75	5,50	2,00	3,00	1,55

TABELA 8.2 - Evolução do índice de solubilidade na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

INDICE DE SOLUBILIDADE (mL)						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
0	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
44	1,00	0,80	1,00	0,55	0,85	0,50
105	1,25	1,00	0,95	1,05	1,25	1,25
174	1,10	0,90	0,90	0,55	2,50	2,50
226	1,35	3,00	1,35	1,20	1,45	1,35
286	8,75	3,75	2,50	2,00	3,00	2,50
341	13,50	3,25	4,75	2,50	8,00	2,00
404	13,00	3,50	8,00	3,00	8,50	2,00
462	14,00	4,75	8,00	2,00	13,00	1,75
523	14,50	12,00	13,00	3,00	14,50	2,25

TABELA 8.3 - Evolução da atividade de água na estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis.

ATIVIDADE DE AGUA						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	-	-	-	-	-	-
105	0,267	0,285	0,285	0,301	0,274	0,270
174	0,277	0,319	0,308	0,324	0,301	0,314
226	0,316	0,335	0,323	0,344	0,318	0,339
286	0,313	0,353	0,338	0,366	0,360	0,335
341	0,425	0,363	0,331	0,369	0,334	0,361
404	0,411	0,384	0,352	0,381	0,377	0,385
462	0,401	0,390	0,457	0,394	0,447	0,404
523	0,357	0,550	0,468	0,560	0,456	0,561

TABELA 8.4 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor característico de leite em embalagens metálicas.

CARACTERISTICO DE LEITE						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	6,17	6,04	6,66	7,13	6,17	6,97
159	3,70	5,47	6,15	6,95	5,88	6,55
228	3,56	6,58	5,70	7,09	6,50	6,80
280	3,35	6,17	6,73	7,62	6,42	7,93
340	3,91	5,28	6,87	6,89	6,19	6,36
395	2,98	4,73	6,30	5,75	4,69	6,30
458	3,42	4,83	5,88	5,91	6,13	6,47
516	1,82	3,46	6,40	6,27	5,83	6,60
577	2,57	4,60	4,95	5,67	5,71	5,71

TABELA 8.5 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor velho em embalagens metálicas.

VELHO						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	2,15	1,68	0,70	0,29	0,97	0,72
159	4,27	2,02	2,14	0,52	1,91	1,16
228	5,63	0,83	1,39	0,31	1,15	0,56
280	6,20	3,00	1,83	0,80	2,62	0,58
340	6,15	4,46	0,90	1,40	2,21	1,17
395	5,91	3,86	1,23	1,88	3,18	1,81
458	5,75	3,50	2,94	1,85	2,53	2,09
516	7,24	5,76	2,05	2,27	2,72	2,65
577	6,92	4,94	4,45	4,62	4,41	4,06

TABELA 8.6 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor oxidado em embalagens metálicas.

OXIDADO						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	2,33	1,45	0,80	0,30	1,92	0,55
159	3,70	1,81	1,70	0,45	1,21	0,54
228	4,86	0,94	1,34	0,23	0,94	0,56
280	5,57	2,30	1,27	0,72	2,30	0,53
340	5,43	4,06	0,85	1,05	2,34	0,85
395	6,00	3,15	1,09	1,29	2,81	1,58
458	5,10	3,45	2,41	1,57	2,27	1,95
516	7,14	5,70	2,02	2,03	2,60	2,73
577	6,53	4,68	4,48	4,25	3,80	3,60

TABELA 8.7 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o
leite em pó integral no atributo de sabor
adstringente/aderente em embalagens metálicas.

ADSTRINDENTE/ADERENTE						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	2,66	1,08	1,25	0,77	1,40	1,41
159	3,51	1,64	1,50	0,75	1,62	0,94
228	4,65	1,01	1,51	0,63	0,83	0,71
280	4,52	2,42	1,32	0,68	2,38	0,60
340	4,44	3,32	1,34	1,50	2,45	1,36
395	4,80	2,39	1,31	2,35	2,91	1,41
458	5,13	3,40	2,52	2,27	2,66	1,91
516	6,54	6,22	2,50	1,93	2,93	2,11
577	6,13	4,65	3,64	4,48	2,90	3,59

TABELA 8.8 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor encorpado em embalagens metálicas.

ENCORPADO						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	6,35	5,31	6,37	5,76	5,84	6,05
159	4,20	5,15	4,48	5,02	5,46	5,45
228	3,95	5,61	4,69	5,94	5,66	5,79
280	4,65	5,62	5,95	5,98	5,33	6,38
340	3,94	4,02	4,39	5,09	5,29	4,67
395	3,80	4,93	6,45	6,10	4,11	5,61
458	5,65	4,41	5,05	5,42	5,00	4,37
516	4,88	3,76	5,42	5,91	6,18	6,13
577	3,59	3,97	4,50	4,48	4,38	5,14

TABELA 8.9 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o
leite em pó integral na escala hedônica
em embalagens metálicas.

ESCALA HEDONICA						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
98	4,45	4,90	5,48	6,17	5,07	5,41
159	2,50	3,80	4,70	5,97	4,45	6,10
228	1,28	5,36	4,89	6,26	5,39	5,86
280	1,70	3,83	5,08	5,95	3,95	6,65
340	1,58	3,30	6,15	6,27	4,86	6,16
395	1,64	2,91	6,00	5,64	3,38	5,64
458	2,45	3,87	5,38	5,53	5,30	5,34
516	1,11	2,13	5,50	5,27	4,98	5,03
577	1,32	3,10	4,25	4,27	4,22	4,38

TABELA 8.10 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor característico de leite em embalagens flexíveis.

CARACTERISTICO DE LEITE						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	6,60	5,58	5,66	7,00	7,07	6,98
105	5,22	6,10	6,90	6,96	6,03	7,22
174	4,22	5,78	6,46	7,18	5,25	5,43
226	4,63	5,57	6,70	7,80	5,60	6,85
286	3,37	6,71	6,91	7,58	6,83	4,34
341	1,84	4,24	4,67	6,68	2,41	5,91
404	1,75	4,73	5,60	6,70	2,95	3,40
462	0,84	4,46	6,20	7,17	3,36	4,94
523	2,96	2,18	2,07	2,23	2,35	2,73

TABELA 8.11 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor velho em embalagens flexíveis.

VELHO						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	0,94	0,85	1,78	0,60	0,37	0,50
105	3,53	2,09	0,57	0,63	2,00	0,58
174	4,05	1,83	0,64	0,31	2,24	1,79
226	4,58	3,05	1,92	0,45	3,52	2,23
286	6,98	2,03	1,38	0,48	1,51	4,68
341	7,53	4,06	2,36	1,65	6,36	2,30
404	6,47	3,53	5,60	6,70	2,95	3,40
462	8,23	5,45	3,79	2,20	7,04	4,41
523	6,53	7,02	6,61	7,08	7,25	6,50

TABELA 8.12 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o
leite em pó integral no atributo de sabor
oxidado em embalagens flexíveis.

OXIDADO						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	0,86	0,45	0,54	0,69	0,76	1,20
105	3,24	1,75	0,50	0,65	1,47	0,27
174	2,50	1,35	0,56	0,36	1,55	1,39
226	3,55	2,20	1,73	0,43	3,02	1,77
286	4,46	2,15	1,48	0,54	1,52	3,76
341	6,01	3,53	2,06	1,71	6,23	1,75
404	7,10	3,67	2,29	2,41	5,45	5,00
462	7,93	5,50	3,40	2,08	7,17	4,31
523	5,84	6,31	6,18	6,39	6,45	6,07

TABELA 8.13 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o
leite em pó integral no atributo de sabor
adstringente/aderente em embalagens flexíveis.

ADSTRINGENTE/ADERENTE						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	1,15	0,53	1,04	0,94	0,84	0,70
105	1,44	1,52	1,24	1,15	1,70	0,33
174	3,85	1,59	0,90	0,40	2,05	2,26
226	3,17	2,78	2,13	0,83	2,97	1,68
286	3,47	1,54	1,09	1,06	1,25	2,00
341	6,29	3,39	1,90	2,09	4,90	2,03
404	6,67	3,75	2,36	1,96	6,27	4,80
462	7,38	5,31	3,52	2,43	6,70	3,20
523	6,00	6,94	6,21	6,65	6,71	5,98

TABELA 8.14 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral no atributo de sabor encorpado em embalagens flexíveis.

ENCORPADO						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	6,05	5,95	5,23	6,23	6,70	6,70
105	4,67	4,82	5,60	5,45	4,31	4,85
174	3,90	5,26	5,91	6,28	5,21	4,51
226	4,90	5,53	4,75	6,92	4,90	6,32
286	4,67	5,29	5,57	5,85	4,90	3,94
341	2,66	4,54	6,05	6,34	3,85	5,03
404	2,88	5,17	5,31	5,18	3,15	4,42
462	2,27	5,08	5,04	6,37	3,72	4,71
523	4,74	2,31	2,90	2,45	2,56	3,60

TABELA 8.15 - Valores obtidos na avaliação sensorial para o leite em pó integral na escala hedônica em embalagens flexíveis.

ESCALA HEDONICA						
TEMPO (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
44	5,50	5,05	5,24	6,32	6,40	6,26
105	3,34	4,79	5,84	5,46	4,74	5,53
174	2,40	4,71	5,55	6,49	4,41	3,71
226	2,57	3,63	4,78	6,93	3,33	5,25
286	1,95	4,34	5,89	7,00	5,31	3,31
341	0,40	2,84	4,30	5,94	0,84	5,46
404	0,72	3,68	4,97	5,85	1,58	2,58
462	0,13	3,00	4,39	5,76	1,83	3,11
523	1,68	1,23	1,75	1,40	1,38	1,90

ANEXO 9

Perda das vitaminas A e C em termos percentuais
durante a estocagem do leite em pó integral

TABELA 9.1 - Perda de vitamina A (%) durante a estocagem do leite em Pó integral em embalagens metálicas

Perda de vitamina A (%)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
274	44,0	23,5	14,5	9,4	15,5	14,0
577	50,3	37,7	21,3	11,6	35,8	25,0

TABELA 9.2 - Perda de vitamina C (%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens metálicas

Perda de vitamina C (%)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Inertização	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
274	10,5	42,0	0	0	50,0	0
577	65,7	54,3	10,5	11,4	31,4	20,0

TABELA 9.3 - Perda de vitamina A (%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis

Perda de vitamina A (%)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
230	54,3	41,8	7,9	26,7	31,0	23,4
523	36,0	46,7	24,0	21,2	44,0	47,6

TABELA 9.4 - Perda de vitamina C (%) durante a estocagem do leite em pó integral em embalagens flexíveis

Perda de vitamina C (%)						
Tempo (dias)	Tratamento					
	Controle		Absorvedor		Vácuo	
	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente	37°C	Ambiente
230	49,5	48,6	0	0	50,5	26,7
523	43,8	65,7	9,5	0	31,4	43,8