UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Departamento de Tecnologia de Alimentos

Produção de doce de leite formulado com leite em pó: influência das variáveis de processo no desenvolvimento da cor, textura e propriedades sensoriais

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Flávia Berwerth Bellard,** aprovada pela Comissão Julgadora em 11 de dezembro de 2001.

Campinas, 11 de dezembro de 2001

Profa. Dra. Marisa de N. Hoelz Jackix
Presidente da Banca

Flávia Berwerth Bellarde

Engenheira de Alimentos

Profa. Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix

Orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos

Novembro – 2001

- BIBLIOTECA -
FEA - UNICAMP

7
UNIDADE FEA
N.º CHAMADA:
B414p
V. Ex.
47936
PROC. 16.837/02
C D X
PREÇO R$ 11,00
DATA 15-02-02
N.º CPD
T/FEA/2002.1736
CM00163707-8

Consulta
10/11/03

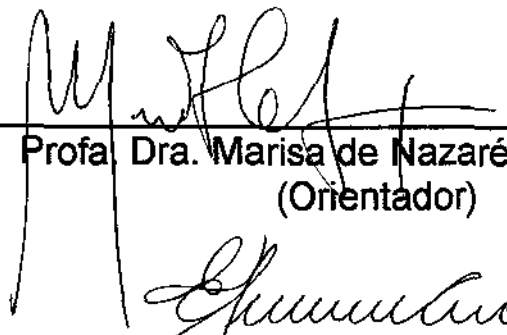
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

Bellarde, Flávia Berwerth
B414p Produção de doce de leite formulado com leite em pó: influência das variáveis de processo no desenvolvimento da cor, textura e propriedades sensoriais / Flávia Berwerth Bellarde. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

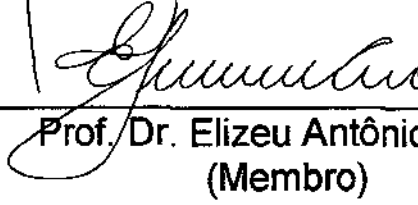
Orientador: Marisa de Nazaré Hoelz Jackix
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Doce de leite. 2.Leite em pó. 3.Cor. I.Jackix, Marisa de Nazaré Hoelz. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

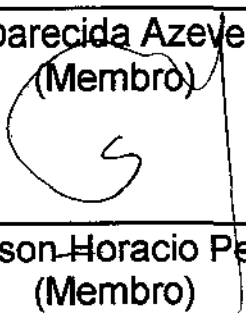


Profa. Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix
(Orientador)

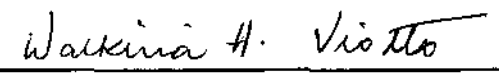


Prof. Dr. Elizeu Antônio Rossi
(Membro)

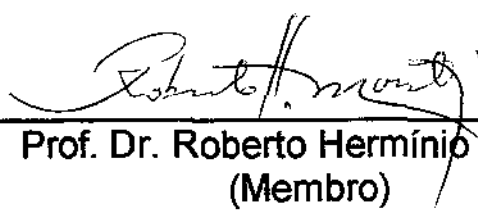
Profa. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
(Membro)



Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa Garcia
(Membro)



Profa. Dra. Walkíria H. Viotto
(Membro)



Prof. Dr. Roberto Hermínio Moretti
(Membro)

Profa. Dra. Adilma Regina P. Scamparini
(Membro)

"Se não houver frutos, valeu a beleza das flores.

Se não houver flores, valeu a sombra das folhas.

Se não houver folhas, valeu a intenção da semente".

(Henfil)

Este Trabalho é dedicado aos meus filhos Beatriz e Pedro,

na ordem que Deus me presenteou, e aos meus pais

José Roberto e Ceres que sempre me incentivaram e apoiaram.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix, pela orientação, confiança e amizade;

À Profa. Dra. Maria Aparecida A. Pereira da Silva, pela amizade e ajuda prestada;

À Banca Examinadora, pelas críticas e sugestões apresentadas;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro;

À Nestlé Industrial e Comercial (Fábrica de Araraquara-SP), pela doação do leite em pó utilizado nos experimentos;

À Pfizer, pela concessão do concentrado protéico de soro;

À Equipe Sensorial, pela paciência e disponibilidade;

Aos funcionários Ana Koon e Priscila, do Laboratório de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados, pela amizade e colaboração técnica;

Ao Valdeci (Planta Piloto), por sua disposição em ajudar sempre;

Ao Cosme (Secretaria de Pós Graduação), por sua paciência e atenção;

Aos funcionários do Laboratório de Análise Sensorial e do Laboratório de Cereais, pela colaboração prestada;

Às colegas: Márcia, Glória, Ana Lúcia, pela amizade e bons momentos de convivência;

À Juliana, pela valiosa colaboração na elaboração do Abstract;

À Henriette, pelo grande auxílio na parte estatística;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS ..... **xv**

LISTA DE TABELAS ..... **xix**

LISTA DE ANEXOS ..... **xxi**

RESUMO ..... **xxiii**

ABSTRACT ..... **xxv**

1. INTRODUÇÃO **1**

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **5**

2.1. PRODUÇÃO DE DOCE DE LEITE 5
2.1.1. Aspectos Gerais 5
2.1.2. Matéria-prima utilizada no doce de leite 9
2.1.3. Processamento 14

2.2. FORMAÇÃO DA COR CARACTERÍSTICA DO DOCE DE LEITE 18
2.2.1. Desenvolvimento da Reação de Maillard 20
2.2.2. Fatores que interferem na formação da cor do doce de leite 22

2.3. FORMAÇÃO DA TEXTURA CARACTERÍSTICA DO DOCE DE LEITE 25
2.3.1. Fatores que interferem no desenvolvimento da textura do doce de leite 26
2.3.2. Caracterização e influência da proteína 28

3. MATERIAL E MÉTODOS **33**

3.1. MATERIAL 33
3.1.1. Matéria-prima 33
3.1.1.1. Leite em pó 33
3.1.1.2. Concentrado protéico de soro 33
3.1.1.3. Sacarose 33
3.1.1.4. Xarope de glucose 33
3.1.1.5. Bicarbonato de sódio 33
3.1.2. Embalagem 33
3.1.3. Produtos comerciais brasileiros e argentinos 34
3.1.4. Reagentes 34
3.1.5. Equipamentos 34

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS 35
3.2.1. Testes preliminares para determinação dos valores limites das variáveis de processo 35
3.2.2. Influência da concentração, temperatura e tempo de processo nas características do doce de leite 38

3.2.2.1. Formulações do doce de leite 38
3.2.2.2. Delineamento Experimental 39
3.2.3. Processo na autoclave 41
3.2.4. Substituição parcial do leite em pó por concentrado protéico de soro de leite 41
3.2.5. Processo contínuo de doce de leite em trocador de calor 43
3.2.6. Análise sensorial 49
3.2.6.1. Avaliação de aceitação e preferência 49
3.2.6.2. Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) 53
3.2.6.2.1. Pré seleção dos provadores 53
3.2.6.2.2. Desenvolvimento da terminologia descritiva 54
3.2.6.2.3. Treinamento e seleção dos provadores 59
3.2.6.2.4. Avaliação final das amostras 59

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS 60
3.3.1. Correção da acidez do leite 60
3.3.2. Determinação de cor 60
3.3.3. Determinação de textura 63
3.3.4. Determinação do hidroximetilfurfural (HMF) 64
3.3.5. Determinação da atividade de água (a_a) 64
3.3.6. Sólidos solúveis 64
3.3.7. pH 64
3.3.8. Determinação da acidez titulável 65
3.3.9. Sólidos totais e umidade 65
3.3.10. Determinação de lipídeos totais 65
3.3.11. Determinação de proteínas 65
3.3.12. Determinação de açúcares 66
3.3.12.1. Açúcares redutores em lactose 66
3.3.12.2. Açúcares não redutores em sacarose 66
3.3.13. Determinação de cinzas 66
3.3.14. Controle de cristalização 66

3.4. ANÁLISES ESTATÍSTICAS 67
3.4.1. Análise de variância 67
3.4.2. Metodologia de superfície de resposta 67

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 69

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA 69

4.2. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO 70
4.2.1. Cor Instrumental 70
4.2.2. Teor do hidroximetilfurfural (HMF) 75
4.2.3. Textura Instrumental 79
4.2.4. Variações e valores limites 85

4.3. PROPRIEDADES DOS DOCES DE LEITE FORMULADOS COM LEITE EM PÓ PROCESSADOS POR AUTOCLAVAGEM 87
4.3.1. Influência da concentração de sólidos, tempo e temperatura de processo na formação da cor do doce de leite 87

4.3.1.1. Cor instrumental (parâmetros ***L, a, b***)..... 89
4.3.1.2. Teor de hidroximetilfurfural (HMF)..... 103
4.3.1.3. Cor Sensorial..... 107
4.3.2. Avaliação de sabor de doce de leite..... 111
4.3.3. Influência da concentração de sólidos, temperatura e tempo de processo na textura do doce de leite..... 112
4.3.3.1. Parâmetros de textura: dureza, adesividade, gomosidade, coesividade, elasticidade..... 116

4.4. PROCESSAMENTO CONTÍNUO DO DOCE DE LEITE NO TROCADOR DE CALOR/MISTURADOR ESTÁTICO..... 139
4.4.1. Teste de preferência e aceitação do doce de leite em processo contínuo. Comparação com amostras comerciais..... 140
4.4.2. Escala do ideal na análise sensorial do doce de leite em processo contínuo. Comparação com amostras comerciais..... 145
4.4.2.1. Comparação de cor sensorial e instrumental..... 149
4.4.3. Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) do doce de leite em processo contínuo. Comparação com amostras comerciais..... 153
4.4.3.1. Seleção dos provadores..... 153
4.4.3.2. Avaliação final das amostras..... 156
4.4.5. Caracterização do doce de leite..... 171
4.4.5.1. Caracterização físico-química..... 171
4.4.5.2. Composição centesimal..... 172
4.4.5.3. Formação de cristais..... 174

4.5. SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO LEITE EM PÓ POR CONCENTRADO PROTÉICO DE SORO..... 175

5. CONCLUSÕES..... **181**

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... **183**

7. ANEXOS..... **191**

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Fluxograma de processo tradicional de doce de leite..... 15

FIGURA 2. Fluxograma de processo contínuo de doce de leite..... 17

FIGURA 3. Esquema geral da Reação de Maillard..... 21

FIGURA 4. Fluxograma de processo de doce de leite empregado em testes preliminares..... 37

FIGURA 5. Fluxograma de processamento de doce de leite utilizando trocador de calor/misturador estático..... 44

FIGURA 6. Equipamento utilizado no processamento contínuo..... 45

FIGURA 6a. Esquema legendado do trocador de calor/misturador estático..... 47

FIGURA 7. Ficha utilizada para o teste de aceitação de doce de leite no delineamento experimental..... 50

FIGURA 8. Ficha utilizada para o teste de aceitação dos produtos comerciais de doce de leite..... 51

FIGURA 9. Ficha utilizada para escala do ideal na análise de doce de leite..... 52

FIGURA 10. Ficha utilizada para o teste triangular na seleção de provadores..... 54

FIGURA 11. Ficha utilizada no método rede..... 55

FIGURA 12. Ficha de avaliação..... 56

FIGURA 13. Definição dos termos e referências de doce de leite utilizados na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ)..... 57

FIGURA 14. Representação de cor..... 61

FIGURA 15a. Luminosidade (*L*) do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 73

FIGURA 15b. Cromaticidade ***a*** do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 73

FIGURA 15c. Cromaticidade ***b*** do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 73

FIGURA 16. Teor de hidroximetilfurfural (HMF) do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 77

FIGURA 17a. Parâmetro dureza do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 81

FIGURA 17b. Parâmetro coesividade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 81

FIGURA 17c. Parâmetro elasticidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 81

FIGURA 17d. Parâmetro elasticidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 83

FIGURA 17e. Parâmetro mastigabilidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 83

FIGURA 17f. Parâmetro gomosidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C..... 83

FIGURA 18. Superfície de resposta e de contorno para a Luminosidade (*L*) do doce de leite..... 93

FIGURA 19. Superfície de resposta e de contorno para a cromaticidade ***a*** do doce de leite..... 97

FIGURA 20. Superfície de resposta e de contorno para a cromaticidade ***b*** do doce de leite..... 101

FIGURA 21. Superfície de resposta e de contorno para o teor de hidroximetilfurfural no doce de leite..... 105

FIGURA 22. Superfície de resposta e de contorno para a avaliação sensorial de cor de doce de leite..... 109

FIGURA 23. Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro dureza do doce de leite..... 119

FIGURA 24. Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro adesividade do doce de leite..... 123

FIGURA 25. Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro gomosidade do doce de leite..... 127

FIGURA 26. Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro coesividade do doce de leite. Combinação tempo-temperatura..... 131

FIGURA 27. Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro coesividade do doce de leite. Combinação tempo-concentração..... 133

FIGURA 28. Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro elasticidade do doce de leite..... 137

FIGURA 29. Perfil sensorial de aceitação de doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais..... 143

FIGURA 30. Perfil sensorial da escala do ideal para doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais..... 147

FIGURA 31. Perfil de cor instrumental e sensorial do doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais..... 151

FIGURA 32a. Configuração da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) das amostras para os atributos de aroma e sabor..... 161

FIGURA 32b. Configuração da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) das amostras para os atributos de textura e aparência..... 163

FIGURA 33a. Análise do Componente Principal (ACP) para os atributos de aroma e sabor..... 167

FIGURA 33b. Análise do Componente Principal (ACP) para os atributos de textura e aparência..... 169

FIGURA 34a. Comparação de cor entre as amostras de doce de leite elaborado com substituição parcial de soro e a amostra tradicional..... 177

FIGURA 34b. Comparação de textura entre as amostras com substituição parcial de soro e a amostra tradicional..... 177

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição nutricional do leite *in natura* e doce de leite..... 7

TABELA 2. Principais defeitos do doce de leite e possíveis causas..... 9

TABELA 3. Composição média do soro doce seco..... 13

TABELA 4. Formulações de doce de leite utilizadas nos testes preliminares..... 35

TABELA 5. Formulações de doce de leite definidas pelos testes preliminares..... 38

TABELA 6. Variáveis e níveis de variação do delineamento experimental de doce de leite..... 39

TABELA 7. Delineamento experimental para as 3 (três) variáveis independentes.... 40

TABELA 8. Formulações de doce de leite com substituição parcial de concentrado protéico de soro de leite..... 42

TABELA 9. Formulação com parcial substituição de leite em pó por concentrado protéico de soro de leite para o doce de leite processado em autoclave..... 42

TABELA 10. Termos levantados pelo método rede na análise do doce de leite..... 58

TABELA 11. Composição média do Leite em pó Integral Ninho..... 69

TABELA 12. Composição média do concentrado protéico de soro Dairy Lo..... 69

TABELA 13. Valores obtidos para os parâmetros de cor nos testes preliminares..... 71

TABELA 14. Resultados de hidroximetilfurfural (HMF) para os testes preliminares... 77

TABELA 15. Parâmetros de textura para os ensaios preliminares..... 80

TABELA 16. Valores experimentais de avaliação instrumental de cor (parâmetros ***L, a, b***), teor de HMF e análise sensorial de cor..... 87

TABELA 17. Modelo de regressão ajustado e coeficiente de determinação (R^2) para cor instrumental (***L, a, b***), HMF e cor sensorial..... 88

TABELA 17a. Significância (p) dos fatores nas respostas para cor instrumental (***L, a, b***), HMF e cor sensorial..... 88

TABELA 17b. Efeitos estimados dos fatores nas respostas para cor instrumental (***L, a, b***), HMF e cor sensorial..... 89

TABELA 18. Média de aceitação sensorial para as amostras de doce de leite sob diferentes condições de processamento..... 111

TABELA 19. Valores experimentais de determinações de textura experimental..... 113

TABELA 20. Modelo de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para os parâmetros de textura instrumental..... 113

TABELA 20a. Significância (p) dos fatores nas respostas para textura instrumental... 114

TABELA 20b. Efeitos estimados dos fatores nas respostas para textura instrumental 114

TABELA 20c. Médias de mastigabilidade na análise de textura instrumental..... 115

TABELA 21. Média de aceitação sensorial de doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais..... 143

TABELA 22. Motivos de preferência de provadores..... 145

TABELA 23. Médias da escala do ideal para o doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais..... 147

TABELA 24. Análise instrumental de cor para o doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais..... 151

TABELA 25. Valores de F da amostra e F de repetição para cada atributo..... 154

TABELA 26. Médias da Equipe Sensorial e provadores..... 155

TABELA 27a. Média das notas atribuídas pelos provadores por atributo de aroma e sabor para as amostras..... 158

TABELA 27b. Média das notas atribuídas pelos provadores por atributo de textura e aparência para as amostras..... 159

TABELA 28. Resultados físico-químicos dos doces de leite obtidos em autoclave e processo contínuo..... 172

TABELA 29. Composição centesimal dos doces de leite obtidos em autoclave e processo contínuo..... 173

TABELA 30. Resultados de cor e textura para as amostras com substituição parcial de soro..... 177

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: Acidez das misturas definidas no Delineamento Experimental..... **191**

ANEXO 2a: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental Parâmetro *L*..... **191**

ANEXO 2b: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental Parâmetro *a*..... **191**

ANEXO 2c: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental Parâmetro *b*..... **191**

ANEXO 2d: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental Parâmetro HMF..... **192**

ANEXO 2e: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental Parâmetro cor sensorial..... **192**

ANEXO 3a: ANOVA modificada para as médias experimentais de textura instrumental: Parâmetro Dureza..... **192**

ANEXO 3b: ANOVA modificada para as médias experimentais de textura instrumental: Parâmetro Adesividade..... **192**

ANEXO 3c: ANOVA modificada para as médias experimentais de textura instrumental: Parâmetro Gomosidade..... **193**

ANEXO 3d: ANOVA completa para as médias experimentais de textura instrumental: Parâmetro Coesividade..... **193**

ANEXO 3e: ANOVA completa para as médias experimentais de textura instrumental: Parâmetro Elasticidade..... **193**

RESUMO

O doce de leite é um produto tipicamente latino-americano, sendo o Brasil e a Argentina os maiores produtores, e países como a Itália, Espanha, México, Uruguai e Chile, grandes consumidores. O mercado para a indústria de doce de leite no Brasil é promissor, havendo também um crescente interesse na exploração do mercado externo, aumentando a necessidade de estudo de suas características químicas e físicas, além de aplicação de processos tecnológicos mais eficientes na sua fabricação, o que fornecerá a padronização dos parâmetros de cor, textura, brilho, etc. Com base nisso, a finalidade desse trabalho foi produzir doce de leite a partir de leite em pó, em formulações concentradas, avaliando-se a influência da concentração, tempo e temperatura nas propriedades sensoriais e no desenvolvimento da cor e da textura do produto processado em autoclave e em processo contínuo. Além de comparar sensorialmente os produtos deste trabalho com produtos comerciais brasileiros e argentinos, procurou-se verificar a possibilidade de substituição de sólidos de leite por concentrado protéico de soro mantendo semelhantes as características do doce de leite. Os ensaios em autoclave foram realizados utilizando o delineamento central composto rotacional com (5) cinco níveis para variáveis independentes, sendo estas: concentração de sólidos (%), tempo (minutos) e temperatura (° C). As formulações variaram de 55 - 75% de sólidos e as faixas de tempo e temperatura foram de 10 - 35 minutos e 110 - 130° C, respectivamente. Os resultados mostraram que para a cor, as variáveis dependentes (respostas) mais significativas foram a luminosidade e resposta sensorial, e os efeitos tempo e temperatura foram os mais importantes. Um doce com cor próxima ao produto comercial de boa aceitação no mercado pode ser obtido nos 5 (cinco) níveis de concentração estudados porém, a partir de 65% pode-se trabalhar em um menor tempo (8 – 14 minutos) e temperatura de 120° C. Para a textura, as respostas dureza e adesividade foram as mais características. Neste estudo, diferentemente da cor, baixas

RESUMO

concentrações não resultaram em um produto próximo ao padrão. Acima de 65% de sólidos e temperatura superior a 120° C obtém-se um produto semelhante ao comercial, podendo-se trabalhar em baixo tempo. A comparação de amostras brasileiras e argentinas de doce de leite mostrou que a cor, firmeza e sabor são os pontos mais importantes para definir a preferência. Em geral, as amostras brasileiras foram menos escuras e com sabor e aroma menos pronunciados de caramelo e baunilha. A substituição parcial de leite por concentrado protéico de soro permitiu a produção de um doce, mantendo-se as características de cor e textura próximas ao produto tradicional e com 30% de substituição, obteve-se o melhor resultado.

ABSTRACT

Caramellized sweetened condensed milk is a typical latin-american product. Brasil and Argentina are its biggest producers, and some countries like Italy, Spain, Mexico, Uruguay and Chile are great consumers. Caramellized sweetened condensed milk market in Brazil is very promising, and there is also a growing interest in exploring international market. So, it is necessary to study caramellized sweetened condensed milk's physical and chemical characteristics, and also to apply more effective technological processes, which will provide standardization of the parameters color, texture, brightness, etc. Based on these facts, this work has the target of producing caramellized sweetened condensed milk from dried power milk, in concentrate formulations, evaluating concentration, time and temperatures effects in its sensorial and texture as well as its implications on the developing of the product's color, both in continuous process and in autoclave. Besides comparing sensorialy these work's products with brasilian and argentinean ones, we tried to verify the possibility of replacing milk solids by whey protein concentrate, keeping similar the caramellized sweetened condensed milk characteristics. The autoclave experiments were made using central composite design within five levels. The independent variables were: solids concentration (%), time (minutes) and temperature (° C). The formulations changed from 55% to 75% solids, and time and temperature bands were from 10 to 35 minutes and from 110° C to 130° C, respectively. The results showed that to color, the most significative dependent variables were luminosity and sensorial answer, and the effects time and temperature, were the most important. In order to obtain caramellized sweetened condensed milk wich color is next to comercial product's color with good reputation in the market we can work the 5 (five) levels of concentration studied, but, from 65% we can work in smaller times (8 – 14 minutes), and at temperature of 120° C. To texture, the answers hardness and adesivity were the most characteristics. In opposite to what happened with the variable

ABSTRACT

color, low concentrations didn't result in a product near to standard. Above 65% solids and 120° C we can obtain a product similar to comercial one, even working at low time. Comparing brazilian and argetinean samples showed that the most important points of preference are color, flavour and solidity, and that brazilian samples are not so dark and have less caramel and vanilla flavour. It is possible to produce caramellized sweetened condensed milk exchanging a portion of milk by whey protein concentrate, keeping the characteristics color and texture similar to original product. The best result was obtained at a level of 30% exchange.

1. INTRODUÇÃO

O doce de leite ocupa um lugar de destaque na produção dos derivados lácteos na região centro-sul do Brasil (GRANDI, 1985). É um produto tipicamente latino-americano, sendo o Brasil e a Argentina os maiores produtores e países como a Itália, Espanha, México, Uruguai e Chile grandes consumidores (MOURO & HOUGH, 1985).

Por ser um produto de sabor agradável e alto valor nutritivo, é utilizado como matéria-prima na indústria confeiteira e também consumido domesticamente, puro ou combinado com pães, biscoitos, queijos, etc. (GRANDI, 1986).

O mercado para a indústria de doce de leite no Brasil é promissor, havendo também um crescente interesse na exploração do mercado externo como Europa e Estados Unidos. Este fato aumenta a necessidade de estudo de suas características químicas e físicas (PAULETTI *et al*, 1992), além de aplicação de processos tecnológicos mais eficientes na sua fabricação o que fornecerá a padronização da cor, textura, brilho, etc., uma vez que no Brasil, ainda se tem uma grande quantidade de produtos que empregam processos de fabricação quase artesanais. Nestas indústrias, a eficiência dos equipamentos é muito pequena, o que acarreta um grande consumo de energia e controles precários durante o processamento, como conseqüente falta de padronização dos produtos finais.

Isto é facilmente verificado pela variedade das características de doce de diferentes procedências ou de um mesmo fabricante (MARTINS & LOPES, 1980). Talvez, esta falta de padronização e o pequeno grau de industrialização podem ser os fatores determinantes da importância comercial do doce de leite no plano internacional (GRANDI, 1985).

Porém, observa-se que a fabricação tem sofrido modificações tais como: utilização do sistema a vácuo, aumento de teor de sólidos na mistura inicial,

variações nas seqüências e quantidades de ingredientes adicionados ao tacho de cocção. A Argentina (maior produtor e exportador) apresenta consumo per capita de 2 kg/ano e 3% da produção total de leite (HEIMLICH *et al*, 1994) e adota há algum tempo o sistema contínuo de fabricação com qualidade final uniforme (SOUZA *et al*, 1980). As vantagens de tal processo se resume na economia de tempo, energia, mão de obra e controle da produção (MARTINS & LOPES, 1980).

Como a produção de leite em pó tem tido um aumento considerável, VIEIRA (1981) destaca a sua utilização no doce de leite como uma alternativa de produção com um produto final sem diferença em comparação às formulações tradicionais, elaboradas com leite ***in natura***. A substituição parcial dos sólidos de leite por concentrado protéico de soro tem apresentado uma vantagem econômica sem mudar significativamente a qualidade do produto, uma vez que o aumento na produção nacional de queijos tem gerado um crescente volume do soro que causa problemas práticos e econômicos de poluição ambiental (MIZUBUTI, 1994).

Em relação à cor do produto, SILVA (1973), considera que pode variar consideravelmente de lugar para lugar dependendo de numerosos fatores. Deste modo, ela pode servir não só como um indicador de mudanças ocorridas mas como um critério de qualidade.

O doce de leite, pela intensidade das reações de Maillard e de caramelização desenvolve cores desde creme claro até marrom muito escuro. O produto pode ser considerado defeituoso em cor devido a um desenvolvimento muito intenso ou muito fraco. Torna-se evidente o interesse em mensurar objetivamente a cor desse produto (FERREIRA *et al*, 1989). Assim, a seleção de métodos instrumentais sensíveis para se controlar a qualidade industrial do doce de leite se faz necessária, bem como a relação entre medidas instrumentais e sensoriais (PAULETTI *et al*, 1992), uma vez que os consumidores de doce de leite analisam mais a cor e textura do que outros parâmetros (HOUGH *et al*, 1991).

A textura é uma importante característica do doce de leite, uma vez que defeitos na textura renderão ao produto uma condição inaceitável de consumo. A característica reológica do produto também é de grande valia para as operações de evaporação. ROVEDO *et al* (1991) destacam que há pouca informação na literatura sobre o comportamento reológico do doce de leite, e que alguns estudos foram conduzidos com leite concentrado (30% de sólidos), adicionado ou não de açúcar gerando grandes diferenças, uma vez que no doce de leite, este teor varia de 54 a 70% de acordo com o método de preparação.

Assim, é de extrema importância o estudo de novas tecnologias que visem melhorias no processamento de doce de leite, tornando-o um produto que atenda às necessidades do mercado consumidor.

O presente trabalho teve como objetivo, produzir doce de leite a partir de leite em pó em formulações concentradas, avaliando-se a influência da concentração, tempo e temperatura nas propriedades sensoriais e no desenvolvimento da cor e textura do produto a partir de processo em autoclave e contínuo. Além de:

- comparar sensorialmente os produtos obtidos neste trabalho com produtos comerciais brasileiros e argentinos através de testes de preferência e aceitação, teste do ideal e Análise Descritiva Quantitativa (ADQ);
- verificar a possibilidade de substituição de sólidos de leite por concentrado protéico de soro de modo a obter um produto com características semelhantes ao doce tradicional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de doce de leite

2.1.1. Aspectos Gerais

O doce de leite é definido como o produto obtido por concentração e ação do calor à pressão normal ou reduzida do leite ou leite reconstituído, com ou sem adição de outras substâncias alimentícias e adicionado de sacarose que pode ser parcialmente substituída por monossacarídeos e/ou outros dissacarídeos (Portaria nº 354 de 04/09/1997 – RIISPOA – MA). Segundo a legislação, o doce de leite deve apresentar as seguintes especificações:

- máximo de 30 g de umidade/100 g de produto e 30 kg de sacarose/100 l de leite, podendo substituir até 40% por outros açúcares;
- mínimo de 5 g de proteína/100 g de produto e 6-9 g de matéria gorda/100 g de produto;
- cinzas: máximo de 2g/100 g de produto.

É permitido a adição de cacau, chocolate, coco, amêndoas, amendoim, frutas secas, cereais misturados ou isolados em uma proporção entre 5-30% do produto final. O amido ou amido modificado é permitido em uma proporção não superior à 0,5 g/100 ml de leite. Na elaboração do doce de leite estão autorizados os seguintes aditivos:

- Conservadores: ácido sórbico e seus sais (600 mg/kg de produto final, natamicina (1 mg/dm^2);
- Texturizante: lactato de cálcio (quantidade suficiente para o produto final – b.p.f.);
- Aromatizante: baunilha, vanilina (b.p.f.);
- Estabilizante: citrato de sódio (b.p.f.);
- Umectante: sorbitol (5 g/100 g de produto);
- Corante: caramelo (b.p.f.);

- Espessantes (5000 mg/kg): ácido algínico e seus sais, pectina, agar, CMC, gomas (arábica, xantana, caraia, gelana, tragacante, Konjak) gelatina e celulose microcristalina;
- Coadjuvantes de processamento (b.p.f.): lactase, bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio.

Em relação às características organolépticas deve apresentar aspecto próprio da classe e do tipo, com a coloração variando de branco pérola a amarelada ou amarela pardenta, aroma próprio e sabor doce. Não é aceito a presença de microorganismos patogênicos ou causadores da decomposição do produto. Quanto às características microscópicas, deve-se ter ausência de sujidades e substâncias estranhas e presença de elementos histológicos característicos das substâncias adicionadas.

Comumente, o doce de leite é comercializado sob duas formas: em pasta e em barras. A diferença ocorre basicamente no teor de umidade, sendo de 20 a 30% e de 6 a 12%, respectivamente (QUAST & ZAPATA, 1975). A alta concentração de solutos resulta num produto com atividade de água menor que 0,85 o que garante um fator de preservação do produto (FERRAMONDO *et al*, 1984).

Quanto aos aspectos nutricionais, por ser um produto resultante da concentração do açúcar com leite, apresenta um valor nutritivo considerável, podendo contribuir com uma importante parcela das proteínas, calorias, vitaminas e minerais da dieta. Na Tabela 1, pode-se comparar valores nutricionais do leite ***in natura*** com o doce de leite.

Tabela 1 – Composição nutricional do leite ***in natura*** e doce de leite.

Constituintes (g/100g)	Leite ***in natura***	Doce de leite
Calorias (Kcal)	65,0	322,0
Água	87,6	26,6
Proteína	3,3	8,3
Gorduras	3,4	8,3
Lactose	4,7	10,2
Outros açúcares	0,0	45,3
Cálcio (mg/100 g)	120,0	280,0

(fonte: adaptado de MARTINS & LOPES, 1980).

Existe uma dificuldade para a maioria das indústrias que trabalham com doce de leite em manter estável o próprio padrão de qualidade e segundo SANTOS *et al* (1977), esta instabilidade é relacionada à 3 itens, que são descritos a seguir:

a) - instabilidade microbiológica: refere-se ao controle de mofos e leveduras. Deve-se incorporar um rigoroso hábito de higiene em todas as fases do processo;

b) - instabilidade tecnológica: o fabricante deve manter as características gerais do controle de qualidade, evitando-se assim, grandes variações na formulação e/ou processamento;

c) - instabilidade física: manter a textura fina, sem arenosidade devido aos grandes cristais de lactose. Este item é, segundo vários autores, o mais problemático, uma vez que o doce apresenta uma solução supersaturada de lactose. A concentração reduz cerca de 2,5 vezes o volume inicial do leite, acrescido ainda do açúcar; com isso, a relação final de lactose/água ultrapassa a faixa de saturação. Ou ainda devido à absorção de água pela lactose amorfa que fornece uma concentração lábil para a cristalização (SOUZA *et al*, 1981).

Os mesmos autores, descrevem que a técnica de semeadura de cristais de lactose; muito utilizada por outros segmentos da indústria láctea, não é de fácil utilização na indústria de doce de leite, devido a métodos de fabricação e

equipamentos ainda rudimentares. Desta forma, utilizaram a acidificação com cultura láctica com a finalidade de redução da lactose do leite. Variando os níveis de acidificação e o tempo de tratamento térmico, concluíram através de testes sensoriais que a acidificação não alterou a cristalização, apenas o aumento do tratamento térmico a reduziu. Porém, o aumento no tempo de armazenamento aumentou a cristalização comprovando que a estocagem é um limitante de qualidade.

Várias outras alternativas tem sido estudadas para se diminuir o efeito da cristalização. VELASCO (1981a) utilizou a ultrafiltração para a retirada parcial da lactose. SABIONI *et al* (1984), utilizaram a enzima βD galactosidase obtida a partir de células de ***kluyveromyces lactis***, como uma alternativa econômica ao uso de enzimas purificadas. Trabalhando com 40 mg de enzima comercial por litro de leite, SILVA *et al* (1984) conseguiram diminuir a cristalização da lactose em doces com 90 dias de estocagem.

SANTOS *et al* (1977) descrevem algumas situações onde se pode diminuir o problema de cristalização sem a necessidade de utilização de técnicas mais sofisticadas, tais como:

- uso maior de açúcar (28%) e leite de composição mais adequada (baixo teor de lactose/alto teor de proteína);
- emprego de estabilizadores de proteínas que dificultam a movimentação das partículas no produto;
- estabelecer um menor tempo de prateleira;
- não armazenar em temperaturas abaixo de 20° C.

De uma forma simplificada, a Tabela 2 apresenta os principais defeitos no doce de leite e suas possíveis causas (MARTINS & LOPES, 1980).

Tabela 2 – Principais defeitos do doce de leite e possíveis causas.

Defeitos	Possíveis causas
Concentração em excesso	- falta de controle no processo de fabricação
Textura irregular	- eliminação irregular de vapor do interior da massa ou mistura inadequada dos componentes
Pouco brilho	- pouca quantidade de glucose e/ou gordura no produto
Cor muito escura	- uso excessivo de bicarbonato de sódio, com redução exagerada da acidez ou uso de leite muito ácido - grande quantidade de glucose - caramelização excessiva dos carboidratos
Cor muito clara	- pouco tempo de cocção
Sabor e aroma fermentado	- leveduras osmofílicas
Crescimento de mofo na superfície	- umidade relativa do ambiente - tipo de embalagem
Aspecto talhado	- falta de corretivos - baixa qualidade da matéria-prima
Textura quebradiça	- concentração excessiva de sólidos - embalagem permeável ao vapor d'água - umidade relativa do ambiente menor do que a do doce
Textura açucarada	- excesso de sacarose em relação ao extrato seco do leite
Arenosidade	- saturação da lactose

(fonte: adaptado de MARTINS & LOPES, 1980)

2.1.2. Matéria-prima utilizada no doce de leite

Os sólidos do leite tem duas importantes funções na elaboração de doce de leite que são: produção de aroma e formação da textura (SOUZA *et al*, 1981b).

O leite deve ser um produto obtido da ordenha completa de um animal sadio, apresentando-se como um líquido branco, opaco, ligeiramente doce e odor pouco acentuado e com as seguintes características físicas (VEISSEYRE, 1972);

Densidade a 15° C:	1,030 a 1,034
Calor específico:	0,93
Ponto de congelamento:	-0,55° C
pH:	6,5 a 6,6
Acidez (° D):	16-18
Índice de refração a 20° C:	1,35

Define-se o leite como uma emulsão de gordura em uma solução aquosa com numerosos elementos, sendo uns dissolvidos e outros no estado coloidal. Sua composição química varia em função da raça, idade, alimentação, período de lactação, época do ano, condições ambientais, etc. mas em média apresenta (CARUSO & OLIVEIRA, 1983): gordura 3,9%; água 87,0%; lactose 4,9%; proteína 3,5%, cinzas 0,7%.

As proteínas do leite se dividem basicamente em duas partes que são: a caseína (2,7%) e as proteínas do soro (0,8%). As duas apresentam propriedades funcionais diferenciadas (BLENFORD, 1992), como podem ser vistas no quadro abaixo.

FUNÇÃO	CASEÍNA	PROTEÍNAS DO SORO
Estabilidade térmica	presente	ausente
Estabilidade em baixo pH	ausente	presente
Estabilidade da emulsão	presente	média
Viscosidade	presente	baixa
Geleificação térmica	ausente	presente

A utilização de leite em pó na produção do doce de leite é uma alternativa bastante promissora segundo VIEIRA (1981), visto que sua tecnologia é facilmente adaptável às reais condições de produção tais como: custo, facilidade de estocagem da matéria-prima e presença do produto na entressafra. Assim, nas regiões onde há pouca ou nenhuma produção de leite ***in natura***, poderá se incentivar a produção local e se criar novos hábitos alimentares e novas perspectivas industriais.

Para se verificar a viabilidade do leite em pó, o autor estudou a fabricação de doce de leite a partir de leite em pó armazenado e reconstituído apenas no momento da fabricação. Com um produto contendo de 15 a 17% de sólidos totais, obteve um doce em menor espaço de tempo, porém com coloração muito clara devido o pouco período de concentração. Mas, para as características de textura, corpo e sabor, obteve um produto idêntico ao tradicional.

SMITH (1978) destacando a utilização do leite em pó na manufatura de confeitos em geral, apresenta as mesmas vantagens, porém também salienta que algumas desvantagens precisam ser consideradas como possibilidade de uma má reconstituição o que afetará a qualidade final e aumento no custo, proveniente desta reconstituição. Mas esclarece que, para cada produto deve-se sempre comparar as vantagens e desvantagens e decidir a forma do leite a usar. A forma de estocagem também é importante para não haver um desenvolvimento de aroma desagradável e perda de dispersibilidade, o que limitará o valor do leite (KINSELLA, 1984)

É muito importante que durante o processo de secagem do leite, não ocorra grandes modificações nas propriedades físicas das proteínas para não atrapalhar a dissolução em água (VEISSEYRE, 1972) e não interferir na textura e consistência do produto final (WARNECKE, 1995).

O melhor leite em pó utilizado, segundo Kinsella (1984), é aquele obtido pelo processo de **"spray drying"**, isso porque a proteína presente fornecerá o desenvolvimento do corpo, aroma e cor característicos.

O Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA) através da Portaria nº 369 de 04/09/1997, fixa as características mínimas de qualidade que deverá apresentar o leite em pó integral que são:

- matéria gorda: maior ou igual a 26%
- umidade: máximo 3,5% (um aumento para 4,0% melhora a qualidade do leite em pó integral, visto que teores menores de umidade e atividade de água aceleram os processos oxidativos)
- acidez titulável: máximo 18,0 ml NaOH/10 g sólidos não gordurosos

E de acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Leite Desidratado (ABILD), a produção em 1999 foi de 60.000 toneladas de leite em pó desnatado e 247.000 toneladas de leite em pó integral, e até 1997, dos 400 milhões de dólares de importação de produtos lácteos, 60% foi de leite em pó.

A utilização dos sólidos do leite sob outras formas também é objetivo de estudo de vários autores. NEVES & MUNCK (1984) produziram doce de leite a partir do leitelho do creme de baixa acidez, sem diferença significativa do doce tradicional. No estudo de vida de prateleira, a maioria das amostras atingiu 40 dias sem apresentar cristalização acentuada.

SOUZA *et al* (1979) substituíram parcialmente a proteína animal por vegetal formando um produto misto de leite e soja. As formulações contendo extrato de soja tanto em pó quanto líquido e leite apresentaram uma indicação satisfatória de aceitação e um menor tempo de concentração com a forma em pó.

O soro de leite também pode ser utilizado, conferindo características funcionais excelentes na produção de doce de leite. O soro doce em pó é mais usado que o ácido e normalmente o concentrado protéico de soro apresenta boa

solubilidade e funcionalidade numa faixa de 30 a 75% de proteína. Ainda hoje, não se tem um aproveitamento máximo de soro devido o alto custo e a dificuldade de processá-lo. Em média, o soro doce apresenta a seguinte composição segundo MIZUBUTI (1994) (Tabela 3).

Tabela 3 – Composição média do soro doce seco.

CARACTERÍSTICAS	TEOR (%)
Sólidos totais	95,5 – 97,0
Umidade	3,0 – 4,5
Proteína total	12,0 – 15,0
Lactose	69,0 – 75,0
Gordura	0,8 – 1,0
Cinzas	7,3 – 8,3
Cálcio	0,88
Fósforo	1,10

(fonte: MIZUBUTI, 1994)

KELLY (1986), destaca que economicamente é mais viável utilizar concentrado protéico com 35% de proteínas na substituição parcial do leite em pó para os confeitos em geral.

Em um estudo realizado por HEIMLICH *et al* (1994), a substituição parcial (50%) de leite por concentrado protéico de soro a 31,50% de proteína, resultou num doce semelhante ao tradicional em relação à espalhabilidade e relação açúcar - proteína, porém, os autores destacaram que para uma maior substituição se faz necessário maiores pesquisas.

Para o componente açúcar, a legislação limita sua porcentagem no doce; geralmente utiliza-se de 18 a 28% na formulação inicial (SANTOS, 1977) e a sacarose é a mais empregada. Este açúcar fornece a doçura e auxilia na estabilidade microbiológica do produto. Por não ter característica redutora, não participa diretamente da Reação de Maillard e sim após sua hidrólise parcial que contribuirá para o desenvolvimento característico do produto (JEFFERY, 1993).

Além disto, a sacarose também influencia a textura e o corpo do produto, diminuindo o efeito da cristalização. Seu grau de pureza é de grande importância na qualidade do produto uma vez que as impurezas indicam um maior teor de cinzas e consequentemente, de minerais que podem competir com o cálcio presente no leite impedindo que este se ligue com as proteínas e forme a viscosidade característica do produto (ANDERSON, 1995).

Em combinação com a sacarose, pode-se adicionar até 2% de xarope de glucose. Este componente obtido a partir da hidrólise do amido de milho, apresenta as vantagens de ajudar no desenvolvimento da cor, aumentar o brilho e diminuir a formação de cristais devido sua maior solubilidade (DUXBURY, 1991 e HEIMLICH *et al*, 1994).

A lactose presente no doce proveniente do leite (4,5%) possui menor solubilidade e menor doçura que a sacarose. Por ser um açúcar redutor, reage com os aminoácidos livres na Reação de Maillard (GESTERKAMPS, 1994). A partir de 150° C se torna amarela e a 170° C forma o caramelo, porém no leite, o escurecimento se dá em menor temperatura (80° C) devido a presença do aminoácido. Em geral, quando não se quer este fenômeno, trabalha-se com altas temperaturas por curto tempo (VEISSEYRE, 1972).

A utilização de neutralizantes (corretores de acidez) na formulação, se faz importante para evitar a coagulação da proteína pelo aquecimento e também auxiliar o desenvolvimento da cor. O bicarbonato de sódio é bastante empregado numa proporção 1g/kg (HEIMLICH *et al*, 1994) para corrigir a acidez do leite (15 a 20° Dornic) a qual precipitará a caseína e formará uma textura modificada (MARTINS & LOPES, 1980).

2.1.3. Processamento

O processo de fabricação de doce de leite pode ser realizado de forma tradicional, na qual, a concentração da mistura de leite e açúcar ocorre

diretamente em tachos de aço inoxidável providos de parede dupla por onde circula o vapor ou água de resfriamento (MARTINS & LOPES, 1980). Pode-se também empregar o processo contínuo ou semi contínuo onde se faz uma pré concentração do produto através do evaporador (VELASCO, 1981).

A produção tradicional de doce de leite (Figura 1) tem sofrido modificações pela utilização de sistemas a vácuo que diminuem a temperatura de concentração e o tempo de processamento ou pela utilização de maior teor de sólidos na mistura inicial a partir de formulações mais concentradas (GRANDI, 1985). Após a concentração até 65° Brix, o produto sofre resfriamento sob agitação, evitando-se assim a condensação de vapores no interior da massa, que poderia afetar a textura final (SOUZA *et al*, 1981).

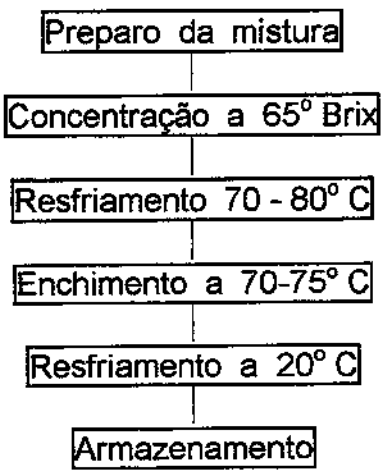


Figura 1 – Fluxograma de processo tradicional de doce de leite.

Variações no produto final podem ocorrer devido às modificações no processo ou formulação. A adição da quantidade total de açúcar e leite no início ou adição parcial de leite no decorrer do processo dará uma coloração final diferenciada (MARTINS & LOPES, 1980); bem como a adição da glucose antes ou após o resfriamento (VALLE & FIGUEIREDO, 1980).

A determinação do ponto final muitas vezes, é realizada de forma empírica, o que gera muitas falhas (GRANDI, 1985) e geralmente utiliza-se a experiência dos tacheiros através de 3 atitudes que são (PINTO, 1979):

- verificar a consistência colocando uma gota de doce em uma superfície fria;
- colocar uma gota em um recipiente com água e o produto não deverá desmanchar;
- colocar uma gota entre o polegar e o indicador e observar a elasticidade do produto.

Porém, para se eliminar em parte as determinações subjetivas, tem-se usado medida refratométrica para se obter dados mais exatos (MARTINS & LOPES, 1980 e GRANDI, 1985).

Devido à esta falta de padronização, pode-se encontrar variações nos trabalhos na literatura. SANTOS *et al* (1977), testaram dois tipos de concentradores, o primeiro à vácuo, com abertura para carga, inspeção, amostragem e ligação do vácuo, e no segundo tipo não havia nenhuma cobertura ou sistema de resfriamento original (o qual sofreu uma adaptação). Apesar das diferenças, os dois processos demoraram aproximadamente 100 minutos até a concentração de 70° Brix e os produtos finais não apresentaram diferenças significativas. VELASCO (1981), partindo do leite ***in natura*** processou até 70° Brix em 2 horas e 38 minutos, com o uso do leite concentrado diluído realizou o mesmo processo porém até 64° Brix devido à formação de uma consistência gelatinosa. Com leite hidrolisado, CASTELAO *et al* (1981), em tacho aberto com camisa de vapor e agitação mecânica produziram o doce de leite em 2 horas e 30 minutos (até 70° Brix).

A medida que cresce o volume de produção, mais difícil se torna a padronização do produto final quanto às suas características. Isto força a busca de processos nos quais se possa fazer um controle objetivo das diversas etapas de produção para que se tenha uma uniformidade dos produtos (GRANDI, 1985).

Na forma contínua (Figura 2), a produção do doce de leite permite uma padronização nas diversas etapas. Ela é caracterizada pelo influxo contínuo dos ingredientes (leite, açúcar e outros) num reator onde as modificações necessárias são realizadas. Neste reator, pode-se controlar as alterações químicas e físicas nas suas várias seções: tanque de estocagem com temperatura, caramelizador, resfriador de placas, conjunto de evaporação-concentração à vácuo, homogeneizador, envasadora e outros acessórios necessários a produção (SILVA *et al*, 1984).

O objetivo de um sistema contínuo não é alterar as características do doce de leite, nem substituir a habilidade do técnico operador, mas sim colocar à sua disposição uma série de dispositivos mecânicos capazes de ampliar a capacidade humana, simplificar o controle e proporcionar uma qualidade mais uniforme ao produto. Com isso, suas maiores vantagens são: maior capacidade de produção, uniformidade, economia de energia, menor mão de obra, limpeza química em circulação fechada, melhor uso do espaço industrial, maior controle do rendimento e menor perda de produção (SILVA, 1980).

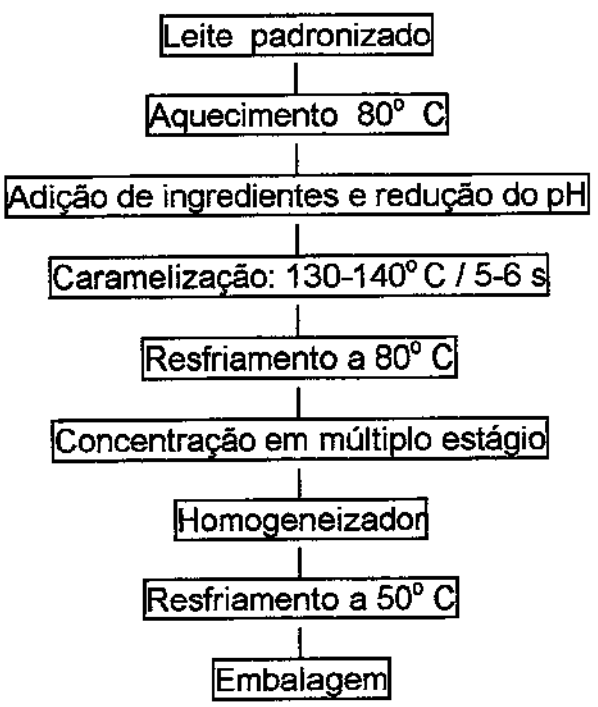


Figura 2 – Fluxograma de processo contínuo de doce de leite.

FALCONE (1973), citado por GRANDI (1985) pesquisou a produção de doce de leite a partir de misturas concentradas em reatores sob pressão. A partir dos resultados deste trabalho (GRANDI, 1986) utilizou um trocador de placas, com a vantagem de eliminar vários equipamentos no tratamento térmico. Com uma mistura de 25% de leite em pó, 30% de água e 45% de açúcar em massa em uma temperatura de 114,5°C e tempo de retenção de 7,9 minutos, o processo gastou 3 minutos contra 2 horas e 25 minutos utilizados no processo tradicional. O autor encontrou pequenos problemas de aderência do produto nas placas de trocador, porém não estudou a qualidade sensorial do produto obtido.

LANG & LANG (1979) sugerem um processo onde a mistura é pré cozida até atingir 118°C com vigorosa agitação. Esta mistura concentrada quente passa por um pequeno tanque de estocagem onde permanece por um tempo suficiente para se obter o grau desejado de reação.

SILVA (1980), e SILVA *et al* (1984), trabalharam respectivamente com 2 trocadores de calor à placas e tubo e carcaça de fluxo em contra corrente. No primeiro caso, o processo atingiu 135-150° C / 50-60 segundos e concentração em evaporador de três efeitos. No segundo caso, 138° C / 30 segundos e concentração em evaporador de duplo efeito.

2.2. Formação da cor característica do doce de leite

A cor é uma propriedade de aparência atribuída à distribuição espectral da luz. O brilho, transparência, turbidez e intensidade de coloração são propriedades do material atribuídas à maneira geométrica com que a é transmitida ou refletida; portanto, fatores como brilho, manchas e textura afetam a medição da cor (SILVA, 1973).

Como a cor é um dos mais importantes atributos sensoriais, tem-se observado que a maioria das indústrias utilizam medida qualitativa para manter a

uniformidade (BUERA *et al*, 1990 e HOUGH *et al*, 1991). Porém, a cor varia normalmente entre o creme claro e marrom escuro, e do ponto de vista industrial, mais que estabelecer um tom determinado, é interessante dispor de uma matéria-prima de cor uniforme que permita assegurar um produto final sem grandes variações em seu aspecto. Assim, a seleção de parâmetros instrumentais que melhor reflitam as variações da cor do produto percebidas pelos consumidores, permitirá estabelecer um índice numérico para definir em cada caso e de forma inequívoca a cor desenvolvida (PAULETTI *et al*, 1992).

Os colorímetros são instrumentos que fornecem uma informação sensível de fácil interpretação e expressam em números o valor de L (luminosidade) que pode ser um bom índice para o controle da cor do doce de leite (PAULETTI *et al*, 1992). Para testar a cor do doce de leite, FERREIRA *et al* (1989) desenvolveram uma metodologia através de colorímetro de três estímulos correlacionando com a avaliação subjetiva. Os autores puderam então comparar a utilização do valor de Luminosidade na definição da cor.

BUERA *et al* (1990) mediram a cor através da espectrofotometria, da colorimetria e da análise sensorial através da escala hedônica. Comparando os resultados espectrofotométricos e sensoriais, encontraram diferença significativa quando substituiram em 40% o teor de sacarose por glucose. Em níveis menores, o equipamento não detectou diferenças que foram observadas sensorialmente, o que provocou uma diminuição na correlação. Já a colorimetria aproximou bem da cor percebida pelo olho humano. Comparando os dois equipamentos, o colorímetro se mostrou mais adequado quando se tem variações nas formulações, porém quando padronizadas, o espectrofotômetro pode ser bem usado.

Como os dados experimentais indicam uma maior preferência pelo doce de leite de coloração e sabor caramelizado mais intenso, obtido por um tratamento térmico mais severo, SOUZA *et al* (1982), investigaram a aceitação do doce de leite com diferentes níveis de coloração através da adição de caramelo durante o processamento. Concluíram que a adição de caramelo melhora sua

qualidade, conferindo cor e sabor, além de uma ligeira melhora no corpo e textura do mesmo. Assim, aproximando da preferência do consumidor quanto à sua coloração mais intensa, tal alternativa resulta na elaboração de um doce submetido à um tratamento térmico menos intenso com conseqüente economia de energia.

2.2.1. Desenvolvimento da Reação de Maillard

O doce de leite é um produto adequado para acompanhar as mudanças que ocorrem na cor do leite em função do tratamento térmico aplicado (PINTO & POMBO, 1984), uma vez que o escurecimento não enzimático ocorre não somente durante o processamento tecnológico mas também durante a estocagem do produto.

Genericamente, a Reação de Maillard ou "escurecimento não enzimático", é uma reação de escurecimento onde as transformações geram produtos de degradação que irão formar produtos escuros e de alto peso molecular, possivelmente polímeros contendo nitrogênio em sua molécula e são chamados de melanoidinas. Estas, contém teores variáveis de nitrogênio com um máximo ao redor de 5%, valor este inferior ao perdido durante a reação e que pode estar na forma de compostos heterocíclicos como as pirazinas (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

Esta reação proveniente do nitrogênio contido nos compostos como aminas, aminoácidos ou proteínas com açúcares redutores, aldeído ou cetonas tem sido estudada desde 1912. Ocorre a condensação entre o grupo α amino e o grupo carbonil formando um carbonilamino, que subsequente, este composto produzirá uma série de rearranjos como isomerização chamada de rearranjo de Amadori, envolvendo a transição de uma aldose para uma cetose e a formação de 1amino1desoxi-2cetose. Estas reações ainda são reversíveis e não promovem a cor, porque o escurecimento ocorre após a formação da cetose e não é

claramente definida, podendo ser segundo GREENSHIELDS & MACGILLIVRAY (1972) provenientes da condensação e polimerização que formam o pigmento marrom mas somente no estágio final ou pela degradação do aminoácido na presença da α dicarbonila ou outro conjugado dicarbonilo que produzirá o componente essencial que forma o pigmento.

BOBBIO & BOBBIO (1995), também salientam que ainda há dúvidas sobre o processo como um todo, mas mostram um esquema de uma forma geral (Figura 3).

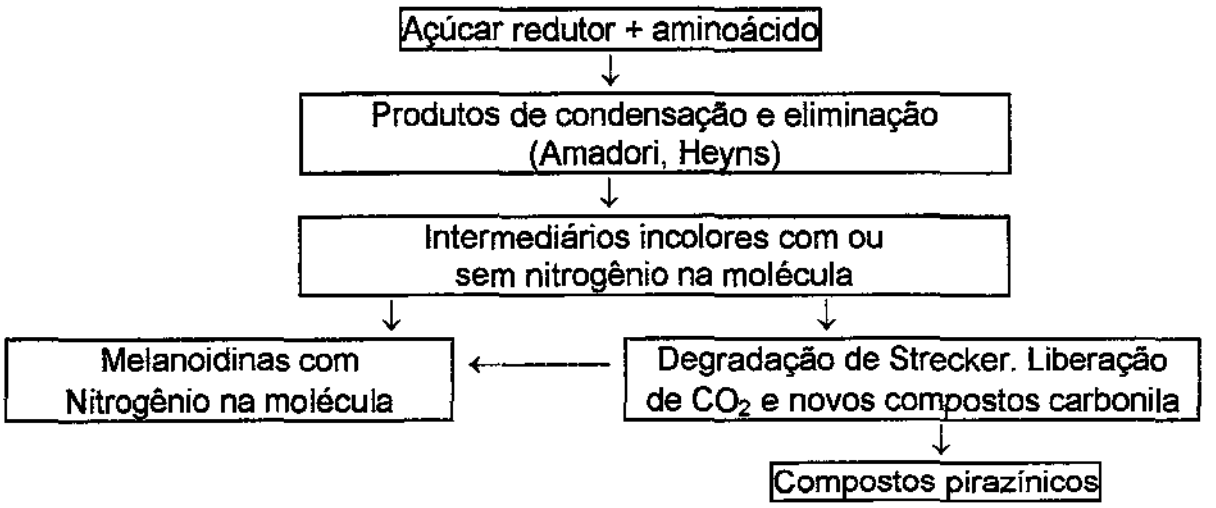


Figura 3 – Esquema geral da Reação de Maillard.

No leite, a primeira etapa é a condensação entre a lactose e grupos aminos como a lisina da proteína para formar lactilosil-proteína (uma glicosilamina). As glicosilaminas sofrem reestruturações de AMADORY e HEYNS originando subprodutos (como cetosaminas ou aldosaminas) que continuam reagindo (enolizações) para produzir compostos dicarbonílicos insaturados, precursores do escurecimento. Quando aquecidos em meio ácido, estes originam o hidroximetilfurfural (HMF) que pode ser utilizado para detectar as primeiras manifestações do escurecimento do leite (PINTO & POMBO, 1984).

A Reação de Maillard está associada à redução do valor nutritivo do produto devido à destruição dos aminoácidos essenciais, principalmente lisina, triptofano e metionina, reduzindo o seu valor biológico, além de produzir

substâncias tóxicas ou inibidoras metabólicas como o hidroximetilfurfural (SOUZA *et al*, 1982).

Em leite, quando se observa as reações, verifica-se que a perda de lisina aumenta com a intensidade do tratamento térmico. No doce de leite, além deste tratamento prolongado, a presença de lactose, resíduos de lisina na proteína e o pH contribuem para as reações. Assim, PAVLOVIC *et al* (1994) avaliaram o efeito do processo na redução do nível de aminoácido e concluíram que houve uma redução total no nível de lisina (33%), arginina (11%) e histidina (10%). Outros aminoácidos foram reduzidos em aproximadamente 5%.

Quando compararam a formação do hidroximetilfurfural (HMF) com a formação de cor e perda de lisina, os mesmos autores observaram que a partir de um processo de 30 minutos à 90° C ocorria um aumento na absorbância, porém este aumento não era significativo na formação do HMF. Foi a partir de 120 minutos que se encontrou diferença significativa no resultado. Comparando a formação do HMF com a perda de lisina e perda do valor nutritivo, os autores não encontraram nenhuma relação entre formação de HMF e perda de valor nutritivo. Isto ocorreu talvez porque a reação envolvida na condensação do aminoácido com o açúcar não está diretamente ligada à formação do HMF, e os resultados sugeriram que o aumento da cor pode ocorrer independente da perda de lisina.

Além do escurecimento por Reação de Maillard, há o processo de caramelização com um açúcar redutor ou não, sem a necessidade do aminoácido. O produto escuro obtido é denominado caramelo e é muito utilizado como corante na indústria. É formado pelo aquecimento de açúcares com ou sem a presença de água e catalisadores (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

2.2.2. Fatores que interferem na formação da cor do doce de leite

A Reação de Maillard, de forma genérica é influenciada pelos fatores: temperatura, pH, atividade de água, natureza do carboidrato, natureza do

aminoácido e presença de catalisadores. A influência destes fatores, segundo BOBBIO & BOBBIO (1995) é descrito a seguir:

temperatura: a velocidade da reação é lenta à baixa temperatura e sua velocidade praticamente duplica a cada aumento de 10° C entre 40-70° C;

pH: a velocidade é máxima em pH 6-7. Em pH alcalino há uma rápida degradação dos carboidratos independente da presença do aminoácido, porém não é certo dizer ser uma Reação de Maillard;

atividade de água (a_a): quando a a_a é superior a 0,9, os reagentes estão muito diluídos o que diminui a velocidade de escurecimento. Por outro lado, quando a a_a é muito baixa e se encontra entre 0,2-0,25, a velocidade da reação tende a zero. Neste caso, há o aumento na concentração porém diminui o solvente, o que imobiliza os reagentes;

natureza dos carboidratos: a velocidade de reação é decrescente na ordem de monossacarídeo, dissacarídeo e entre as hexoses, a reação é maior para a glucose do que frutose. A velocidade está relacionada com a quantidade da forma acíclica que cada açúcar tem em solução, já que depende de grupos carbonilas para reagir com o nucleófilo NH_2;

natureza do aminoácido: a velocidade da reação é decrescente na ordem: aminoácido básico (lisina), aminoácido ácido (glutâmico) e aminoácido neutro (glicina). As velocidades são afetadas pelo pH, dependendo do ponto isoelétrico de cada aminoácido;

catalisadores: ânions como fosfato e citrato aceleram a Reação de Maillard. Íons de Cu^{2+} são catalisadores efetivos à pH ácido, em concentração de 100 ppm.

Na produção do doce de leite, o valor de hidroximetilfurfural eleva-se linearmente com o aumento da concentração de açúcar e tempo de aquecimento. Variações nos ingredientes como bicarbonato de sódio (efeito no pH), glucose, lactose e condições de processo como pH, temperatura, concentração podem afetar a Reação de Maillard e com isto a evolução da cor obtida no produto. Leite tratado com βgalactosidase apresentará mais açúcares redutores disponíveis, o que acelera a reação (PINTO & POMBO, 1984).

O escurecimento é tanto mais pronunciado quanto mais intenso o tratamento térmico, além da presença do ferro que pode catalisar a reação. GRANDI (1985), salienta que a quantidade de sólidos do leite interfere na cor; quando com 20% de sólidos iniciais não obteve cor característica de doce. Uma coloração média ou escura foi obtida a partir de 25% de sólidos. A intensidade aumentou a partir de 80° C e a temperatura teve maior influência do que o tempo.

Ao estudar a influência do tempo necessário para formar o doce de leite, PAULETTI *et al* (1995) concluíram que quando a relação proteína-carboidrato é alta, a formação da cor é maior, indiferente da temperatura. Trabalhando com dois sistemas, um com relação de 40,2% e outro com 45,31%, a velocidade do processo foi de 19 a 44%, respectivamente, para as duas relações. Em relação à influência da acidez, concentração de sólidos solúveis no produto final e concentração de sacarose, PAULETTI *et al* (1996) concluíram que a variabilidade da luminosidade (L) depende 90% destes fatores e nesta ordem apresentada. Assim, para se ter um produto mais escuro, é preciso uma mistura inicial menos ácida, com maior conteúdo de sacarose e aumento da concentração do produto final.

HOUGH *et al* (1992), comparando o efeito do xarope de glucose e do tempo de processo no favorecimento da Reação de Maillard, observaram que a equipe sensorial detectou os componentes que foram se formando com o processo. Os autores salientam que os fatores como pH, temperatura, concentração e tipos de ingredientes, que afetam a cor, podem variar de indústria para indústria. Observaram que, o desenvolvimento da cor depende linearmente do tempo e concentração inicial de sólidos. Uma mudança na adição de 0,05 para 0,20% de bicarbonato de sódio afetou sensivelmente a cor formada. Quando compararam xarope de glucose com glucose pura, observaram o maior efeito da segunda por ter um poder redutor maior devido a presença de carboidratos de menor peso molecular.

A variação de pH no decorrer do processo, segundo HOUGH *et al* (1991) é utilizado por alguns autores como índice de reação de escurecimento com o tempo, principalmente no estágio inicial, uma vez que o decréscimo ocorre pelo aumento da concentração de ácidos (proteínas acidificadas, fosfatos, citratos). Porém, este índice só serve para avaliar sistemas de igual composição.

2.3. Formação da textura característica do doce de leite

A textura é um dos principais atributos de qualidade para a maioria dos alimentos, ocupando lugar de maior importância para alguns deles. No sistema objetivo de medidas, a seleção do equipamento utilizado deve levar em consideração a finalidade do teste, as medições realizáveis, as condições, precisão, custo e disponibilidade comercial (DA SILVA, 1976). Porém, o conceito de textura é controvertido; para o consumidor, significa o grau de aceitabilidade do produto e é de extremo interesse a correlação entre medidas instrumentais e avaliações sensoriais por várias razões, como desenvolver testes objetivos que possam vir a predizer e a substituir a avaliação sensorial (CAMPOS, 1989).

No doce de leite, a textura também é um dos atributos de qualidade mais importante porque define a aptidão do produto para as aplicações posteriores. Principalmente no caso do produto pastoso em que os defeitos de textura podem deixá-lo inaceitável. Na indústria, isso é um problema, e se deve em grande parte à falta de métodos objetivos adequados. Partindo-se do princípio que para se estabelecer o método de avaliação de textura é preciso conhecer o comportamento reológico, PAULETTI *et al* (1988), estudaram a sua caracterização através de modelos matemáticos, onde classificaram-no como tixotrópico e concluíram que este é o primeiro passo para o conhecimento da reologia do produto e destacam a possibilidade de relacionar os parâmetros reológicos com medidas empíricas e/ou subjetivas de textura utilizadas pela indústria no controle de qualidade.

Há três pontos básicos que precisam ser controlados: a consistência (capacidade do produto se auto sustentar sem derramar); o tipo de corte e a extensibilidade (uniformidade que ocorre quando o produto é depositado sobre a superfície). O comportamento mecânico de alimentos semi-sólidos pode ser analisado por técnicas distintas (penetração, corte, compressão), cuja aplicação depende da própria estrutura do produto. No caso do doce de leite, por ser um semi-fluído com certa adesividade, o ensaio de penetração parece ser uma boa indicação, uma vez que em outros alimentos com consistência similar tem sido usado com êxito. PAULETTI *et al* (1992), através de parâmetros obtidos de curvas registradas durante o ensaio de penetração, explicaram elevadas porcentagens de variabilidade (aproximadamente 90%) da consistência, do tipo de corte e da extensibilidade com um só ensaio mecânico rápido e de fácil execução, obtendo assim, informação suficiente para controlar as características de textura do produto que influencia a qualidade industrial.

2.3.1. Fatores que interferem no desenvolvimento da textura do doce de leite

Relacionando viscosidade com tratamento térmico, observa-se uma nítida tendência de aumento da viscosidade com o aumento do tempo de residência. Segundo o autor, isto era esperado, uma vez que a viscosidade do leite aumenta com a intensidade do tratamento térmico a partir de uma temperatura mínima, como conseqüência da modificação dos açúcares. No caso do doce de leite, a viscosidade é influenciada pelos constituintes coloidais, principalmente do caseinato de cálcio, albumina, globulina e fosfato dicálcico e em menor extensão, pelos grumos de gordura. A influência do calor sobre estes constituintes pode ocasionar aumento da viscosidade pela precipitação da lactoalbumina e o doces produzidos com maior quantidade de leite tendem a uma maior viscosidade (GRANDI, 1985). O mesmo autor (1986), verificou que a viscosidade das misturas não foi afetada apenas pela concentração de sólidos, como também pela concentração de sacarose que contribuiu para a diminuição da viscosidade.

ROVEDO *et al* (1991) estudaram a medida das propriedades de escoamento de amostras comerciais de doce de leite com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura (25, 40 e 55° C) no comportamento reológico e relacionar estas propriedades com as ocorridas próximas da temperatura de processamento e de resfriamento. Como o pH tem um importante efeito na estabilidade da proteína, sua influência nas curvas de escoamento também foi investigada. A acidificação decresceu a viscosidade aparente e o pH alcalino a aumentou. Tanto para a amostra alcalina quanto para a ácida, a viscosidade aparente aumentou com o tempo de estocagem.

Num estudo de perfil sensorial, HOUGH *et al* (1992), através de textura oral e manual, mostraram que doces de leite com menor nível de xarope de glucose apresentaram uma textura mais leve; isso porque, a glucose é mais reativa do que a sacarose no processo. Assim, propriedades como escoamento, espalhabilidade, leveza, adesividade apresentaram poder discriminante entre os níveis de glucose de 10 para 40%. A substituição do bicarbonato de sódio por hidróxido de cálcio usado como neutralizante, aumentou os valores dessas propriedades, e os autores não souberam explicar o mecanismo, porém, citaram WEBB *et al* (1980) que relatam ser o balanço de sal do sistema, o responsável. Pelas análises, tanto a textura manual quanto a oral, apresentaram as mesmas informações, assim, rotineiramente, não há necessidade de utilizar a oral. O teste revelou a simplicidade dos atributos de textura e a facilidade com que o efeito dos fatores podem ser observados.

Em outro trabalho, HOUGH *et al* (1988) mediram as propriedades de escoamento em diferentes valores de sólidos totais (55 a 70%) em temperaturas de 25 a 70° C. A tixotropicidade do produto decresceu com os sólidos contidos, exceto para a mais concentrada das amostras que teve o índice de escoamento constante, o que mostrou um comportamento pseudoplástico. De um modo geral, a consistência diminuiu com a temperatura e aumentou com o teor de sólidos.

TONUCCI & ELBE (1988), analisaram o efeito da temperatura e de variações no leite condensado açúcarado (utilizado como matéria-prima) na textura de caramelos. A viscosidade aumentou com o aumento dos sólidos do leite na formulação. Os caramelos aquecidos a várias temperaturas foram analisados através de viscosidade aparente e medida de força necessária para 80% de compressão. Estes dois parâmetros aumentaram com o aumento de temperatura (cada 1,1° C já provoca mudanças na textura). O pH já provocou uma pequena diminuição quando caiu de 6,7 para 5,8. A viscosidade aparente do leite e do caramelo aumentaram quando a temperatura aumentou de 62,7 para 85° C. Como foi observado um aumento na força em temperatura acima de 79,4° C, presume-se que tenha ocorrido uma extensa desnaturação. Quando o teor de sal aumentou, a viscosidade aparente diminuiu.

2.3.2. Caracterização e influência da proteína

As proteínas são polímeros de alto peso molecular e podem apresentar solubilidade diferenciada para cada substância e possuem caráter anfótero, uma vez que são compostos de grande número de cargas positivas e negativas provenientes do grupos amínicos e carboxílicos livres dos resíduos de aminoácidos carregados positivamente ou negativamente. O pH específico para cada proteína onde as cargas positivas se igualam às negativas, chamado de ponto isoelétrico faz com que a solubilidade em água, a viscosidade e a capacidade de entumescimento atinjam o mínimo. A adição de pequenas quantidades de sal aumenta a solubilidade porque provoca a atração das forças entre os íons da proteína e os íons de sal. A viscosidade varia muito dependendo das soluções e da estrutura molecular da proteína. O aumento é causado principalmente pela interação eletrostática entre diferentes moléculas da proteína e pela interação entre as cadeias peptídicas de uma mesma molécula. As soluções de proteínas de moléculas longas tem viscosidade maior do que soluções de proteínas globulares e proteínas de mesma conformação dão

soluções tanto mais viscosas quanto maior for o tamanho das moléculas (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

A desnaturação é uma mudança que ocorre quando as proteínas são submetidas a tratamentos tais como aquecimento, agitação, radiações, etc. À medida que a temperatura se eleva acima de 40-50° C, praticamente todas as proteínas tornam-se instáveis tendendo a uma alteração da conformação original. Quanto mais elevada for a temperatura, tanto mais desordenada será a conformação da proteína desnaturada. Este processo é importante por haver mudanças nas propriedades funcionais das proteínas e dos alimentos. As propriedades nutricionais são, de modo geral, melhoradas, porém, se o tratamento térmico for excessivo, pode ocorrer efeito contrário principalmente se o alimento apresentar elevada concentração de outras substâncias que ativadas pela ação do calor reagem com as proteínas (SGARBIERI, 1996).

A ação do calor não muda a carga das proteínas, mas ele rompe as ligações de hidrogênio que estabilizam a proteína, causando a modificação da cadeia com a consequente desnaturação. A insolubilidade das proteínas, segundo BOBBIO & BOBBIO (1995), tratadas pelo calor, poderia também ser atribuída a uma mudança nas ligações S-S. Algumas dessas ligações poderiam se romper pelo calor e se recombinar com resíduos diferentes formados pela cisão de outras ligações. O processamento térmico altera o equilíbrio do sistema protéico do leite com os demais componentes. Entre os efeitos do tratamento térmico têm-se: modificação da estrutura da caseína, alteração dos grupos sulfidrilos, desnaturação das proteínas do soro, interação proteína-lactose, aumento da acidez do leite, deposição de fosfato de cálcio nas micelas e alteração de sua superfície (LOURENÇO, 2000).

As propriedades funcionais das proteínas são grandemente afetadas pelo aquecimento. A caseína é extremamente estável em pH 6,7, requerendo temperatura de 140° C por 20 minutos para se coagular. Em contraste com a

caseína, as proteínas do soro são facilmente desnaturadas por aquecimento a 65° C, ocorrendo agregação e precipitação (KINSELLA, 1984)

A característica globular, faz com que as proteínas do soro mantenham conformação nativa somente em limitada faixa de pH. Quando expostas à extremos, a estrutura terciária da cadeia polipeptídica é convertida para um estado de menor ordem. Em contraste com as proteínas globulares do soro, a estrutura aberta da caseína a deixa muito estável termicamente (ANEMA & MCKENNA, 1996). As caseínas possuem, de forma geral, poucas estruturas secundárias regulares e boa flexibilidade estrutural devido a elevada concentração de resíduos prolil e sua distribuição nas seqüências primárias. Por isso, a maior estabilidade à termodesnaturação (LOURENÇO, 2000). O mesmo autor salienta que as caseínas não são propriamente desnaturadas pelo calor, mas dissociadas das micelas dissolvendo-se na fase soro. Quando o pH diminui para 6 – 5,5 em virtude da formação de ácidos orgânicos pela degradação da lactose, a acidificação leva à transferência de Ca^{+2} da fase micelar para a fase soro e reduz a repulsão eletrostática intermolecular, gerando desestabilização gradual até a coagulação. Na acidificação à 5,0 – 4,6 ocorre dissolução gradual do fosfato de cálcio coloidal micelar, desintegrando as micelas e liberando caseína para a fase soro.

A gelificação das proteínas do leite, varia de acordo com as condições de tratamento e a estrutura do gel formado pode ter a característica homogênea, superfície lisa sem grânulos e com certa estabilidade, porém, as proteínas do soro necessitam de um agente que favoreça a formação do gel (HUMBERT & ALAIS, 1981).

Assim, RAZANAJATOVO *et al* (1978) estudaram a gelificação da proteína do soro na presença de sacarose. Com um tratamento térmico sob pressão (112° C/0,5 bar) por 5 minutos, analisaram uma mistura de proteína do soro de leite (5%) e sacarose (32%) que se transformou em um gel liso e homogêneo. Abaixo de 100° C, houve apenas a formação de uma massa mal

organizada. Em 1 minuto, houve formação de um gel frágil e a 10 minutos não houve nenhuma mudança no gel formado, apenas na cor, havendo escurecimento da amostra. O pH ideal de formação de gel foi em torno de 5, e em meio neutro e alcalino, não houve uma boa gelificação. Os autores salientaram que sem a presença de sacarose, foi necessário utilizar 8% de concentrado protéico de soro. Porém, no primeiro caso, a estrutura foi bem diferente, talvez devido às ligações de hidrogênio, uma vez que a gelificação é uma conseqüência de ligações intermoleculares, da presença de íons de cálcio e de partes dissulfitos. Os grupos hidroxilas da sacarose se ligam ao hidrogênio da proteína (RAZANAJATOVO & ALAIS, 1979).

PAULETTI *et al* (1996b) destacam que pouco se encontra na literatura sobre desenvolvimento e mecanismo da cinética de textura de doce de leite. Assim, os autores estudaram as mudanças que promovem a coagulação térmica em um modelo que contém leite em pó integral, sacarose e água destilada com composição similar ao doce de leite comercial. As experiências mostraram que o aquecimento da mistura em temperaturas superiores à 100° C promovem a coagulação térmica das proteínas do leite. O líquido inicial que exibe um comportamento pseudoplástico passa à gelificação em um tempo que depende da composição, e a firmeza desse gel depende da concentração de sólidos do leite. O tempo de gelificação decresceu com o aumento da temperatura e concentração de caseína. Porém os autores concluíram que os resultados mostram a complexidade e diversidade das mudanças que ocorrem.

McMASTER *et al* (1987), analisando as propriedades mecânicas e reológicas do caramelo, verificaram que a viscosidade não foi afetada por altas temperaturas de processo, mas que em baixas temperaturas, a viscosidade decresce visivelmente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Matéria-prima

3.1.1.1. Leite em pó

Neste trabalho, utilizou-se o Leite em pó Integral Ninho, produzido pela Nestlé Industrial e Comercial (Fábrica de Araraquara/SP), comercializado em embalagem metálica de 454 g.

3.1.1.2. Concentrado protéico de soro

Foi utilizado o concentrado protéico de soro (35% de proteína, obtido por ultrafiltração) Dairy Lo, produzido pela PFIZER.

3.1.1.3. Sacarose

Foi utilizada a sacarose refinada granulada K, da Companhia União dos Refinadores de Açúcar e Café. Este produto apresenta alto grau de pureza e umidade máxima de 0,04%.

3.1.1.4. Xarope de glucose

Foi utilizado o xarope de glucose de milho (80%) Excell 1040 da Refinações de Milho do Brasil.

3.1.1.5. Bicarbonato de sódio

Foi utilizado o bicarbonato de sódio p.a. da marca Synth.

3.1.2. Embalagem

Utilizou-se latas sanitárias com 59,7 mm de diâmetro do fabricante Rheem.

3.1.3. Produtos comerciais brasileiros e argentinos

Nestlé, Mococa, Itambé, San Ignacio, Gandara, San Cor, La Serenisima, Ilolay.

3.1.4. Reagentes

Foram utilizados reagentes de pureza analítica e de acordo com as especificações requeridas para os métodos empregados.

3.1.5. Equipamentos

Além dos aparelhos e vidraria comum de laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador horizontal de tubos PHOENIX, modelo AP22;
- Agitador magnético FISATOM, modelo 752A;
- Autoclave DIXIE CANNER,
- Balança analítica METLER TOLEDO, modelo.AB204;
- Balança semi-analítica METLER TOLEDO, modelo PB303;
- Balança comercial MARTE;
- Centrífuga FANEN, modelo 204N;
- Colorímetro MINOLTA, modelo CR300;
- Digestor e destilador de proteínas TECNAL, modelo TE036E (MicroKjedahl);
- Determinador de atividade de água AQUALAB, modelo AB204;
- Espectofotômetro BECKMANN, modelo DV-70;
- Estufa à vácuo FANEM, modelo 099EV;
- Estufa FANEM, modelo 315-SE, com circulação forçada de ar;
- Homogenizador FISATOM, modelo 713T;
- Mufla FORNITEC, modelo 1961;
- Potenciômetro digital MICRONAL, modelo B374;
- Recravadeira DIXIE CANNER CO;
- Refratômetro CARL ZEISS JENA;
- Tacho encamisado ICMA;
- Termômetro digital DELTA OHM, modelo HD9214;
- Texturômetro TA.XT2 (Stable Micro Systems);
- Trocador de calor/misturador estático;
- Panela de pressão

3.2. Métodos Experimentais

3.2.1. Testes preliminares para determinação dos valores limites das variáveis de processo

Esta etapa foi desenvolvida no Laboratório de Frutas, Hortaliças e Produtos Açúcarados (FEA/UNICAMP) com a finalidade de definir as faixas de concentração, tempo e temperatura de processo a serem utilizadas no Delineamento Experimental. Para este estudo foi desenvolvida uma formulação de doce de leite à partir de leite em pó conforme os padrões da legislação brasileira. Esta fórmula foi preparada em cinco níveis de concentração, mantendo-se a relação dos ingredientes sólidos constante (sacarose e leite em pó). As formulações e concentrações finais de cada ingrediente estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulações de doce de leite utilizadas nos testes preliminares.

Concentração de sólidos (%)	Sacarose (g)	Leite em pó (g)	Água (g)	Bicarbonato de Sódio (g)
50	314,6	192,20	493,2	1,1
54	339,8	207,57	452,7	1,3
60	377,4	230,60	392,0	1,6
66	415,3	253,70	331,0	1,9
70	440,2	269,20	290,6	2,2

Após a pesagem das matérias-primas, a água foi aquecida até 70° C para facilitar a diluição do material. A adição do bicarbonato de sódio proporcionou a correção da acidez do leite até 13° Dornic.

Após a adição dos ingredientes, o produto foi homogeneizado e aquecido a 85° C, temperatura esta indicada para a recravação a qual favoreceu

também a dissolução da mistura. As latas foram submetidas ao tratamento térmico sob pressão (10 libras) por 15, 30 e 40 minutos. Após o tempo requerido, as latas foram resfriadas e estocadas em temperatura ambiente.

As amostras foram avaliadas através das comparações de cor, textura e teor de hidroximetilfurfural com um produto comercial (Nestlé). A partir destes resultados foram definidas as condições de processo e intervalos de variação dos parâmetros.

A correção da acidez foi realizada para se chegar a uma acidez de 13° D da mistura água : leite em cada concentração. O Anexo 1 apresenta os valores iniciais de acidez e as quantidades necessárias de bicarbonato de sódio.

Os doces foram produzidos segundo fluxograma a seguir.

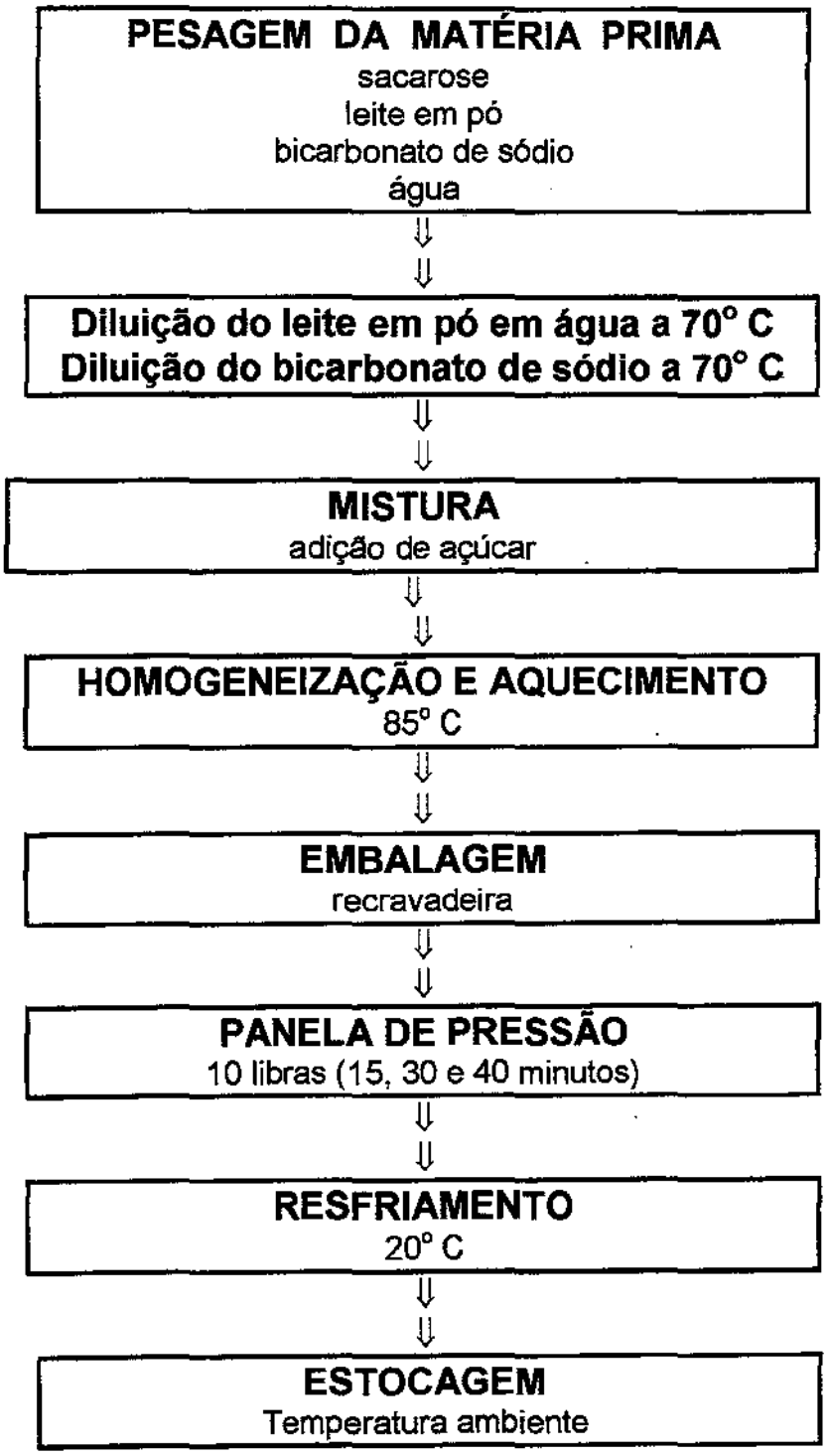


Figura 4 – Fluxograma de processo de doce de leite empregado em testes preliminares.

3.2.2. Influência da concentração, temperatura e tempo de processo nas características do doce de leite

Através dos resultados das comparações de cor textura e teor de HMF com doce de leite padrão (item anterior), definiu-se os seguintes intervalos de variação para os parâmetros de processo: tempo de processo de 10 a 35 minutos, temperatura de 110 a 130° C e concentração final de 55 a 75% de sólidos. Também substituiu-se 20% do total da sacarose por xarope de glucose.

3.2.2.1. Formulações do doce de leite

A composição das formulações nos cinco níveis de concentração final dos ingredientes estudados (sacarose, xarope de glucose, leite em pó, água e bicarbonato de sódio) estão apresentadas na Tabela 5. No cálculo dos valores apresentados, a quantidade de água presente nos componentes foi considerada (4,13% para o leite em pó e 20% para o xarope de glucose).

Tabela 5 – Formulações de doce de leite definidas pelos testes preliminares.

Concentração de sólidos (%)	Sacarose (%)	Xarope de glucose (%)	Leite em pó (%)	Água (%)	Bicarbonato de Sódio (g/1000g)
55	27	7,0	21	45	1,73
59	30	7,0	23	40	2,07
65	33	8,0	25	34	2,44
71	36	9,0	27	28	2,85
75	38	9,0	29	24	3,29

3.2.2.2. Delineamento Experimental

Foi utilizado um delineamento central composto rotacional (DCCR) aplicado à metodologia de superfície de resposta (BOX & WILSON, 1951) com o objetivo de estudar a influência das variáveis de concentração, temperatura e tempo de processo nas características do doce de leite.

Este delineamento para 3 (três) variáveis apresenta um minímo de 2^N+2N+1 pontos ou ensaios, onde o N é o número de variáveis otimizadas no processo. Os ensaios definidos por estes pontos compreendem: 2^N pontos para um modelo fatorial completo (níveis +1 e –1); 2N pontos axiais (um nível em α e os outros em zero), um ou mais pontos no centro do modelo (nível zero), os quais são utilizados para a estimativa da variância dos dados coletados. O valor de α depende do número de pontos do modelo fatorial (F) e do número de fatores (N), sendo definido pela seguinte equação:

$$\alpha = (F)^{1/4} = (2N)^{1/4} = (2^3)^{1/4} = \sqrt[4]{8} = 1{,}682$$

Neste experimento foram utilizados 17 (dezessete) tratamentos, sendo 8 (oito) fatoriais, 6 (seis) axiais e 3 (três) no ponto central. As 3 (três) variáveis independentes estudadas foram: concentração de sólidos, tempo e temperatura de processo na autoclave descritas no Item 3.2.3. As faixas de variação inferior e superior de cada variável foram determinadas a partir dos resultados obtidos nos testes preliminares (item 3.2.1) e os níveis das variáveis são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Variáveis e níveis de variação do delineamento experimental de doce de leite

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	- 1	0	+ 1	$+\alpha$
X1 = Concentração de sólidos (%)	55	59	65	71	75
X2 = Temperatura de processo (° C)	110	114	120	126	130
X3 = Tempo de processo (minutos)	10	15	23	31	35

Os valores codificados e reais das 3 (três) variáveis são mostrados na Tabela 7. Os valores reais foram calculados de acordo com a seguinte equação:

$$Xi = \frac{Xi - y}{\Delta Xi}$$

onde: X = valor codificado da variável Xi
Xi = valor real da variável
y = valor no ponto central
ΔXi = intervalo da variação Xi

Tabela 7 – Delineamento experimental para as 3 (três) variáveis independentes

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X1	X2	X3	Concentração (%)	Temperatura ^{0}C	Tempo (minutos)
1	-1	-1	-1	59	114	15
2	1	-1	-1	71	114	15
3	-1	1	-1	59	126	15
4	1	1	-1	71	126	15
5	-1	-1	1	59	114	31
6	1	-1	1	71	114	31
7	-1	1	1	59	126	31
8	1	1	1	71	126	31
9	-1,682	0	0	55	120	23
10	1,682	0	0	75	120	23
11	0	-1,682	0	65	110	23
12	0	1,682	0	65	130	23
13	0	0	-1,682	65	120	10
14	0	0	1,682	65	120	35
15	0	0	0	65	120	23
16	0	0	0	65	120	23
17	0	0	0	65	120	23

Onde: X1 = concentração de sólidos (%)
X2 = temperatura do processo (^{0} c)
X3 = tempo de processo (minutos)

Os ensaios foram realizados de forma aleatória definida por sorteio. Para cada ensaio foram estudadas as seguintes respostas ou variáveis dependentes: cor, teor de hidroximetilfurfural, textura instrumental e medidas sensoriais de sabor e cor.

3.2.3. Processo na autoclave

Com os valores definidos na Tabela 7, os 17 (dezessete) ensaios foram realizados na planta piloto de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados (FEA-UNICAMP). Os ensaios seguiram o mesmo procedimento utilizado no item 3.2.1, porém o tratamento térmico foi realizado em autoclave. As formulações encontram-se descritas na Tabela 5. Nos ensaios de n°s 2, 6 e 10 da Tabela 7, além das respostas estudadas no Delineamento Experimental (item 3.2.2.2) também foram realizadas as análises de brix, proteínas, gordura, umidade, atividade de água, cinzas, acidez, pH, açúcares totais e redutores. O processo na autoclave apresentou os seguintes estágios:

Operação	Tempo (minutos)
- abertura do dreno:	5
- entrada de ar e vapor:	5
- tempo de cozimento:	específico em cada ensaio
- pressão de vapor:	variável em cada ensaio
- contrapressão com ar até 100^0 C:	7
- entrada de água:	5
- drenagem:	5

3.2.4. Substituição parcial do leite em pó por concentrado protéico de soro de leite

Como alternativa ao leite em pó, testou-se substituições com concentrado protéico de soro de leite. As condições foram padronizadas para:

- concentração de sólidos:	55%
- temperatura:	116^0 C
- tempo:	30 minutos

O procedimento foi o mesmo descrito no item 3.2.1 (Figura 5) e as formulações são descritas na Tabela 8. Essas substituições foram testadas baseadas em dados da literatura (HEIMLICH *et al*, 1994).

Tabela 8 - Formulações de doce de leite com substituição parcial de concentrado protéico de soro de leite.

Componentes	Substituições (Soro : Leite)			
(%)	60 : 40	50 : 50	40 : 60	30 : 70
Açúcar	34	34	34	34
Água	45	45	45	45
Leite em pó	8,4	10,5	12,6	14,7
Concentrado protéico de soro	12,6	10,5	8,4	6,3
Bicarbonato de sódio (g)/1000 g	1,73	1,73	1,73	1,73

Para verificar a influência do tratamento térmico, optou-se por um novo teste no doce de leite produzido com substituição parcial de concentrado protéico de soro. O ensaio utilizado foi o de número 13 (Delineamento Experimental, Tabela 7) uma vez que esse teste apresentou boa resposta sensorial de cor e luminosidade quando testado na formulação tradicional. Nesta fase, também comparou-se uma nova substituição (20:80) dentro do memo tratamento térmico.

Tabela 9 – Formulação com parcial substituição de leite em pó por concentrado protéico de soro de leite para o doce de leite processado em autoclave

Componentes	Substituição (Soro : Leite)	
(%)	20 : 80	30 : 70
Açúcar	33	33
Xarope de glucose	8	8
Água	34	34
Leite em pó	20	18
Concentrado protéico de soro	5	7
Bicarbonato de sódio (g)/1000 g	2,44	2,44

3.2.5. Processo contínuo de doce de leite em trocador de calor

Esta etapa foi realizada na planta piloto do Laboratório de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados (FEA-UNICAMP). Utilizou-se um trocador de calor de mistura estático que facilita a transferência de calor pela própria estrutura, que favorece a sua movimentação (ANON, 1990).

O misturador estático helicoidal é um acessório relativamente simples e que oferece vantagem como ser usado em trocador tubular para melhorar a homogeneização do produto e aumentar a transferência de calor (TOREZAN, G.A.P., 2000).

As Figuras 6 e 6a apresentam, respectivamente, o equipamento utilizado no processo contínuo e seu esboço legendado. Ele é composto por um tanque alimentador de aço inox de 100 l, bomba de deslocamento positivo MONO PUMPS (Modelo SJ 310/v) munida de regulador de velocidade VARIMOT (escala de 0 a 1600 rpm), termopares rígidos tipo T (cobre-constantan) com os fio de extensão; manômetros para vapor WIKA-WELDINTEC com escalas de 0 a 4 Kgf/cm^2; válvula redutora de pressão SPIRAX SARCO modelo BRV25; registrador digital de temperatura (JOHNIS modelo ICEJ-10 com 12 canais); agitador mecânico semi industrial; termômetro, cronômetros digitais. O trocador de calor possui 2 trechos retos interligados em aço inox, 5 módulos de aquecimento munidos interiormente de misturador estático helicoidal KENICKS (205 mm de comprimento). O módulo tem 188,5 mm de comprimento e 22,20 mm de diâmetro interno e a interligação entre os dois trechos apresenta 900 mm de comprimento e 35,80 mm de diâmetro interno. Ainda possui 3 tubos de retenção com 245; 230 e 1250 mm (comprimento) e 22,20; 35,80 (diâmetro interno).

O processo inicial de preparação foi semelhante ao processamento descrito no item 3.2.2. A Figura 5 apresenta o fluxograma do processo utilizado. As matérias primas foram misturadas no tacho encamisado até temperatura de 84^0 C. Em seguida foram transportadas ao tanque alimentador (Figuras 6 e 6a) do

equipamento de processo contínuo, mantendo-se a temperatura de 84^0 C. A mistura foi bombeada para o trocador de calor/misturador estático. Após a saída do produto (103^0 C) foi realizado o envase a quente em embalagem metálica procedido do resfriamento à temperatura ambiente. Para este trabalho, utilizou-se a formulação com 71% de sólidos (Tabela 5) após a tabulação e análise estatística dos resultados do delineamento experimental (item 3.2.2.2).

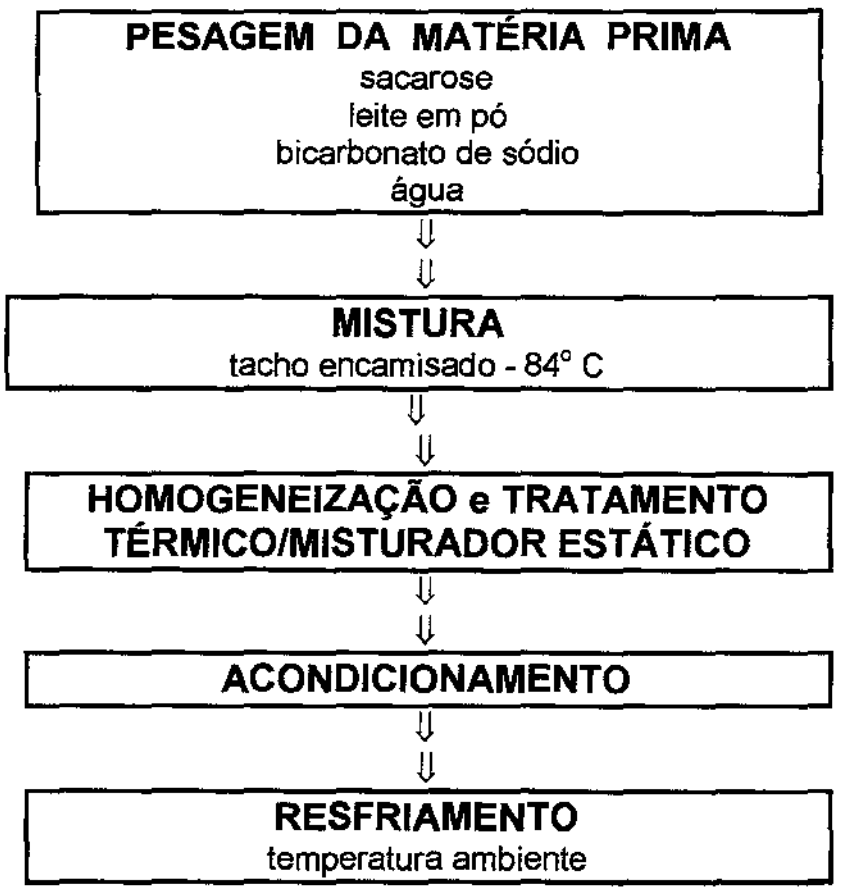


Figura 5 – Fluxograma de processamento de doce de leite utilizando trocador de calor/misturador estático.

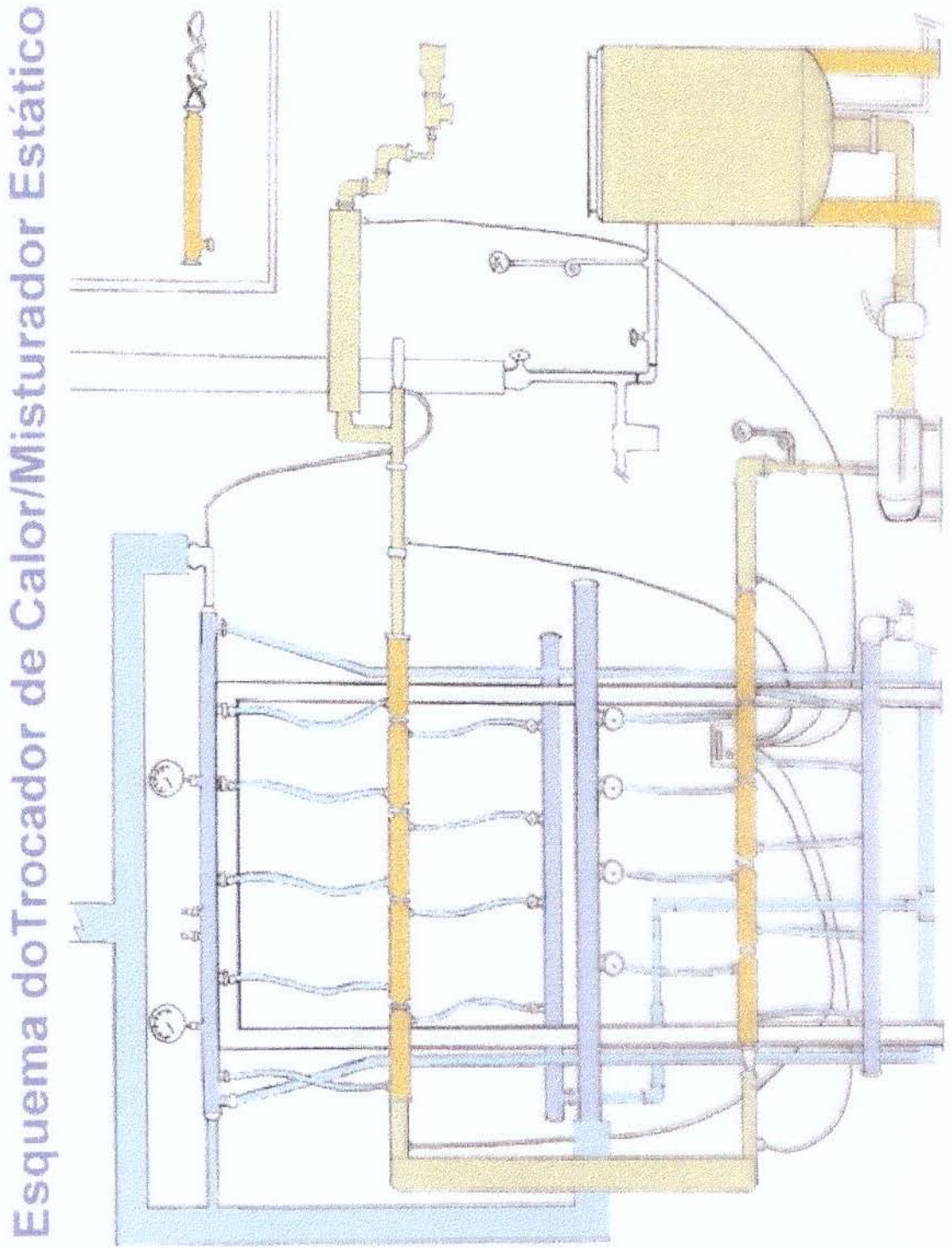
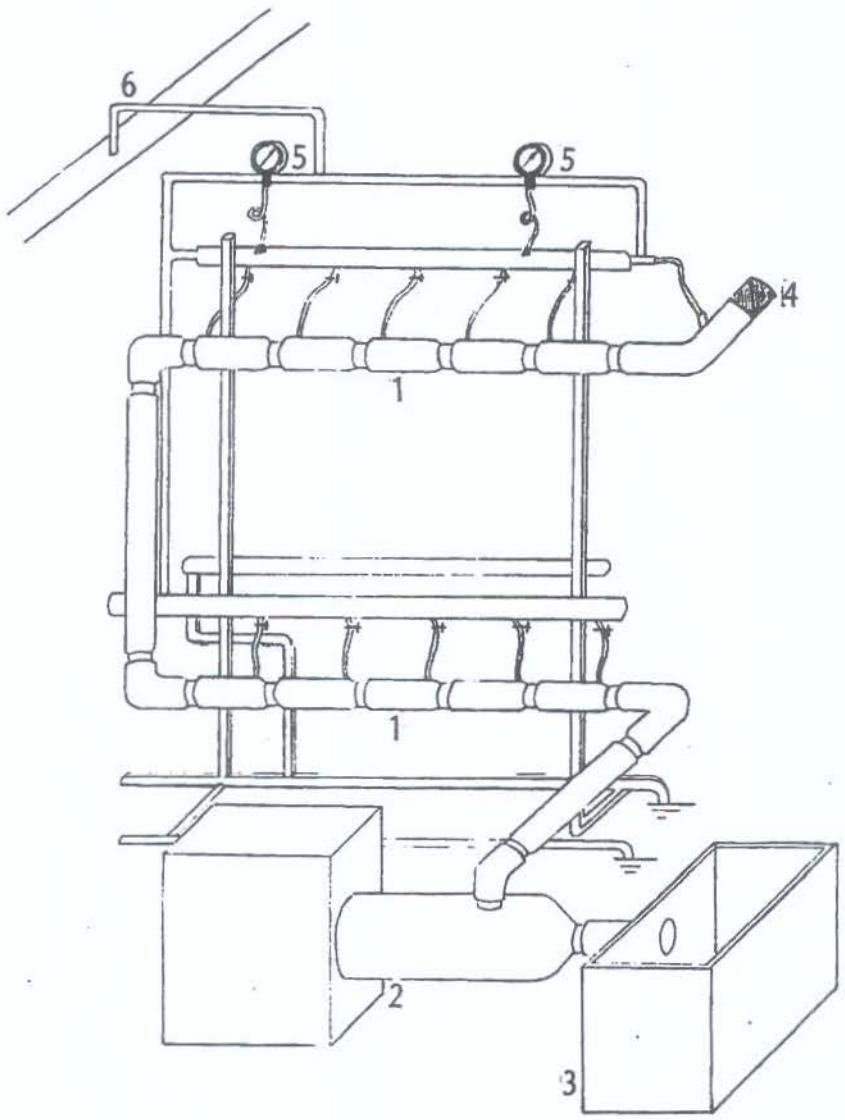


Figura 6 – Equipamento utilizado no processamento contínuo.
(fonte: PEZOA GARCIA, N.H.)



1) Tubos de escoamento com camisa dupla de valor, contendo os elementos helicoidais de mistura
2) Bomba de deslocamento positivo
3) Tanque de alimentação
4) Saída do produto
5) Manômetros
6) Rede de vapor

Figura 6a – Esquema legendado do trocador de calor / misturador estático.

3.2.6. Análise Sensorial

3.2.6.1. Avaliação de aceitação e preferência

Com o objetivo de avaliar o grau com que os consumidores gostaram ou desgostaram dos produtos de doce de leite, utilizou-se a escala hedônica (MORAES, 1993).

Esta metodologia foi aplicada em duas fases deste trabalho. Na primeira etapa foram analisados os 17 (dezessete) produtos obtidos no delineamento experimental (item 3.2.2.2). Na segunda fase, aplicou-se a comparação entre o produto obtido no processo contínuo (item 3.2.5) e produtos comerciais mais conhecidos no Brasil (marcas Nestlé, Mococa e Itambé) e na Argentina (marcas Ilolay, San Ignacio, Gandara, Sancor, La Serenisima). Nesta etapa, além da escala hedônica, utilizou-se também a escala do ideal (MORAES, 1993).

As condições utilizadas para este trabalho são descritas a seguir:
a) ***Provadores e condições do teste***: a aceitação dos produtos foi avaliada por 34 (trinta e quatro) consumidores (27 na segunda fase) habituais de doce de leite. Os testes foram realizados em Laboratório de Análise Sensorial (FEA-UNICAMP). Foram servidas 20 g de cada amostra de produto, em copo descartável codificado com número de 3 (três) dígitos, em temperatura ambiente e com um copo d'água a ser utilizado pelo provador para enxágüe bucal entre as amostras. Os provadores avaliaram as amostras utilizando escala hedônica estruturada de 9 (nove) pontos. Inicialmente os indivíduos avaliaram o sabor de cada amostra em cabines individuais com luz vermelha para mascarar possíveis diferenças de cor entre as amostras. Em seguida, fora da cabine, sob luz branca, os provadores utilizando a mesma escala, analisaram a cor do produto.

A Figura 7 mostra a ficha utilizada neste teste. Na segunda etapa, foi incluída a avaliação de aceitação da aparência geral dos produtos e foi solicitado

aos provadores que comentassem o que mais gostaram e o que menos gostaram nos itens analisados (Figura 8).

Nome:_____Data: _____

1 – Você está recebendo 3 (três) amostras codificadas de Doce de Leite. Por favor, prove da esquerda para a direita e indique o quanto você gostou ou desgostou do SABOR das mesmas.

9 – gostei extremamente
8 – gostei muito
7 – gostei moderadamente
6 – gostei ligeiramente
5 – nem gostei/nem desgostei
4 – desgostei ligeiramente
3 – desgostei moderadamente
2 – desgostei muito
1 – desgostei extremamente

Amostras	_____	_____	_____
SABOR	_____	_____	_____

2 – Fora da cabine, avalie o quanto você gostou ou desgostou da COR das amostras

Amostras	_____	_____	_____
COR	_____	_____	_____

Figura 7 – Ficha utilizada para o teste de aceitação de doce de leite no delineamento experimental

Nome:_____Data: _____

1 – Você está recebendo 3 (três) amostras codificadas de Doce de Leite. Por favor, prove da esquerda para a direita e indique o quanto você gostou ou desgostou do SABOR das mesmas.

9 – gostei extremamente
8 – gostei muito
7 – gostei moderadamente
6 – gostei ligeiramente
5 – nem gostei/nem desgostei
4 – desgostei ligeiramente
3 – desgostei moderadamente
2 – desgostei muito
1 – desgostei extremamente

Amostras			
SABOR			

2- Comente o que você mais gostou e menos gostou no SABOR._____

_____

3 – Fora da cabine, avalie o quanto você gostou ou desgostou da APARÊNCIA GERAL e COR.

Amostras			
APARÊNCIA GERAL			
COR			

4 – Comente o que você mais gostou e menos gostou na APARÊNCIA GERAL e COR._____

_____

Figura 8 – Ficha utilizada para o teste de aceitação dos produtos comerciais de doce de leite

A comparação do produto obtido no processo contínuo com produtos comerciais de origem brasileira e argentina foi realizada com 27 (vinte e sete) provadores, que utilizando a Escala do Ideal (Figura 9), indicaram o quão ideal se encontrava a intensidade do SABOR, VISCOSIDADE e COR do produto. O teste foi realizado, primeiro nas cabines para a análise do sabor e da viscosidade, e a análise de cor foi realizada fora das cabines.

ESCALA DO IDEAL (COR – SABOR – VISCOSIDADE)

Nome: _____ Data: _____

1 – Prove cada amostra de Doce de Leite e utilizando a escala abaixo indique o quão ideal se encontra a intensidade do SABOR e da VISCOSIDADE em cada Amostra.

7 - muito mais intenso que o ideal (forte)
6 - moderadamente mais intenso que o ideal
5 – ligeiramente mais intenso que o ideal
4 – intensidade ideal
3 – ligeiramente menos intenso que o ideal
2 - moderadamente menos intenso que o ideal
1 - muito menos intenso que o ideal (fraco)

Amostras	_____	_____	_____
SABOR	_____	_____	_____
VISCOSIDADE	_____	_____	_____

2 – Usando a mesma escala avalie a COR do produto, fora da cabine.

Amostras	_____	_____	_____
COR	_____	_____	_____

Figura 9 – Ficha utilizada para escala do ideal na análise de doce de leite.

3.2.6.2. Análise Descritiva Quantitativa (ADQ)

Os produtos comerciais brasileiros e argentinos e o produto obtido no processo contínuo foram avaliados através da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), que permite descrever as principais características que compõem a aparência, aroma, sabor e textura, além de medir a intensidade das sensações percebidas (STONE & SIDEL, 1985). A análise descritiva foi utilizada neste estudo com o objetivo de comparar as amostras. As etapas utilizadas nesta metodologia são descritas a seguir.

3.2.6.2.1. Pré seleção dos provadores

Inicialmente, voluntários foram pré selecionados com base no interesse, disponibilidade de tempo, e poder discriminativo com relação às características sensoriais presentes em amostras de doce de leite. Para avaliar o poder discriminativo da cada voluntário, utilizou-se o teste trianguar.

Os 18 (dezoito) voluntários, alunos e funcionários da FEA-UNICAMP, foram então inicialmente submetidos a uma sessão de 6 (seis) testes triangulares. Em cada teste, duas amostras eram iguais e uma era diferente. As 6 (seis) possíveis posições das amostras (AAB, ABA, BAA, BBA, BAB, ABB) foram apresentadas balanceadamente entre os provadores. Era pedido aos provadores que indicassem a amostra diferente. A ficha empregada pode ser vista na Figura 10. As amostras utilizadas foram das marcas Nestlé e Mococa por se apresentarem moderadamente diferentes em termos sensoriais. Treze (13) indivíduos foram selecionados em função de terem acertados pelo menos 4 (66%) dos testes triangulares.

Nome:_____ Data: _____

Você está recebendo 3 amostras de Doce de Leite: duas são iguais e uma é diferente. Por favor, prove as amostras da esquerda para a direita e assinale a amostra diferente.

_____ _____ _____

Figura 10 – Ficha utilizada para o teste triangular na seleção de provadores.

3.2.6.2.2. Desenvolvimento da terminologia descritiva

O desenvolvimento da terminologia descritiva foi realizado através do método rede ("The Kelly Reportery Grid Method") descrito por MOSKOWITZ (1983). Foram apresentadas nove amostras, divididas em 3 (três) grupos de 3. As amostras (20 g) foram servidas em copos plásticos brancos, codificados com números de 3 (três) dígitos. Os provadores avaliaram as amostras em cabines individuais, iluminadas com luz vermelha. A aparência foi avaliada fora da cabine, sob luz branca. A ficha utilizada pode ser vista na Figura 11 e seguiu o modelo utilizado por WAKELING & MACFIE, (1995). Os atributos gerados por cada provador foram avaliados (Tabela 12) e através de uma discussão em grupo chegou-se a uma lista consensual de atributos, onde atributos sinônimos ou antônimos foram agrupados.

Várias sessões foram realizadas, para definir os atributos que comporiam a ficha de avaliação (Figura 12), bem como a definição de cada atributo e os materiais de referência (Figura 13).

Nome:_____ Data:_____

AMOSTRAS _____ _____ _____

Você está recebendo três amostras de Doce de Leite. Inicialmente identifique as duas amostras mais similares com relação a Aroma e descreva com detalhes, em que elas são similares e como elas diferem da terceira amostra com relação ao Aroma. Em seguida, repita o mesmo procedimento com relação ao Sabor, Textura e Aparência das amostras.

AROMA

SABOR

TEXTURA

APARÊNCIA

Figura 11 – Ficha utilizada no método rede.

Nome:_____Data:_____

Por favor prove as amostras de doce de leite, e identifique com um traço a intensidade do atributo.

AMOSTRA: _____

AROMA

Doce |----------| Pouco Muito

Baunilha |----------| Pouco Muito

Caramelo |----------| Nenhum Muito

Leite cozido |----------| Pouco Muito

Leite |----------| Nenhum Muito

SABOR

Doce |----------| Pouco Muito

Baunilha |----------| Pouco Muito

Caramelo |----------| Nenhum Muito

Leite cozido |----------| Pouco Muito

Leite |----------| Nenhum Muito

TEXTURA

Adesividade |----------| Pouco Muito

Arenosidade |----------| Pouco Muito

Viscosidade |----------| Pouco Muito

APARÊNCIA

Brilho |----------| Pouco Muito

Cor creme |----------| Pouco Muito

Consistência |----------| Pouco Muito

Figura 12 – Ficha de avaliação.

Descrição dos termos e referências para doce de leite	
AROMA	
Doce:	aroma característico de sacarose pura
Baunilha:	aroma característico de uma solução de baunilha
Pouco:	solução a 2% de baunilha
Muito:	solução a 4% de baunilha
Caramelo:	aroma associado a caramelo
Nenhum:	Leite UHT
Muito:	solução concentrada de caramelo da Refinações de Milho do Brasil
Leite cozido:	aroma associado ao cozimento do leite esterilizado
Pouco:	leite UHT
Muito:	leite UHT cozido por 10 minutos
Leite:	aroma associado ao leite UHT
Leite	UHT
SABOR	
Doce:	gosto associado à solução de sacarose
Pouco:	solução de sacarose a 2%
Muito:	solução de sacarose a 4%
Baunilha:	sabor característico de uma solução de baunilha
Pouco:	solução a 2% de baunilha
Muito:	solução a 4% de baunilha
Caramelo:	sabor associado ao caramelo
Nenhum:	leite
Muito:	solução concentrada de caramelo da Refinações de Milho do Brasil
Leite cozido :	sabor associado do leite esterilizado cozido
Pouco:	leite esterilizado
Muito:	leite esterilizado cozido por 10 minutos
Leite:	sabor associado ao leite esterilizado
Leite:	esterilizado
TEXTURA	
Adesividade:	grau em que a amostra adere aos dentes
Pouca:	leite condensado e água na diluição 1:1
Muita:	solução leite condensado:leite em pó (3:1)
Arenosidade:	presença de cristais percebíveis na boca
Pouca:	leite condensado e água na diluição 1:1
Muita:	10 g de leite condensado:5 g de sacarose
Viscosidade:	característica de preenchimento provocada pela amostra na boca
Pouca:	leite condensado diluido 1:1
Muita:	leite condensado:leite em pó (4:1)
APARÊNCIA	
Brilho:	capacidade da superfície do produto refletir a luz
Cor creme característica:	cor característica da cor creme do doce
Pouco:	leite condensado 1:1
Muito:	10 g de leite condensado mais 1,0 g de caramelo
Consistência:	característica de escoamento da amostra quando o recipiente que a contém é mexido.
Pouco:	leite condensado 1:1
Muito:	leite condensado:leite em pó (4:1)

Figura 13 – Definição dos termos e referências de doce de leite utilizados na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ)

Tabela 10 – Termos levantados pelo método rede na análise do doce de leite.

Termo	Número de Menções	Termo	Número de Menções
APARÊNCIA		SABOR	
Cor		Baunilha	2
Caramelo	1	Doce	10
Muito escuro	3	Torrado	1
Claro	3	Leite	3
Marrom caramelo	1	Amargo	2
De doce de leite comercializado	2	Caramelo	5
De chocolate	1	Leite condensado	4
Amarelo claro	1	Chocolate	1
Marrom claro	1	Leite açucarado	1
Brilho	5	Doce de leite	3
Homogeneidade	1	Aguado	1
Arenoso	1	Cozido	1
Fluido	1	Açúcar queimado	1
Viscoso	1	Aditivo	1
Elástico	1	Leite em pó	1
Liso	1	Plástico	1
Consistente	1		
Opaco	2	TEXTURA	
Mole	1	Viscosidade	1
Cremoso	1	Plasticidade	1
Duro	1	Dureza	1
Uniforme	1	Consistente	6
Granuloso	1	Adesivo	2
Firme	1	Fluido	1
Bolhas	1	Liso	3
		Denso	1
AROMA		Grudento	1
Leite	2	Pastoso	1
Caramelo	6	"Puxa-puxa"	2
Baunilha	3	Arenoso	3
Bala Toffee	2	Macio	1
Doce de leite	7	Fino	1
Doce	8	Cristais	2
Leite fermentado	1	Granuloso	1
Leite condensado	1	Homogêneo	1
Torrado	1	Gel	2
Doce	8	Cremoso	1
Queimado	2		
Cozido	1		
Açúcar	1		
Leite cozido	1		
Leite em pó	1		

3.2.6.2.3. Treinamento e seleção dos provadores

Com as referências consensualmente desenvolvidas e as definições de cada descritor, os provadores foram familiarizados com cada descritor e os pontos extremos das respectivas escalas. Após várias sessões de treinamentos os provadores passaram por um segundo processo de seleção. Nesta seleção, os provadores foram solicitados a avaliar 3 (três) amostras (processo contínuo, Sancor e Nestlé) em 3 (três) repetições utilizando a Ficha descritiva previamente desenvolvida (Figura 11). Foram selecionados 10 (dez) provadores. Os critérios de seleção dos provadores foram em relação à repetibilidade ($F_{repetição} > 0,30$) e poder discriminativo ($F_{amostra} > 0,5$) através de 2 (dois) fatores (amostra e repetição).

3.2.6.2.4. Avaliação final das amostras

As 8 (oito) amostras comerciais e a amostra obtida por processo contínuo foram analisadas em 3 (três) repetições, utilizando-se o delineamento experimental de blocos incompletos balanceados (COCHRAN & COX, 1957). Em cada sessão foram apresentadas 3 (três) amostras. Os resultados foram analisados estatisticamente através da Análise de Variância (fontes de variação: amostra, provador, repetição), Teste de Tukey, e Análise do Componente Principal (ACP).

3.3. Métodos Analíticos

3.3.1. Correção da acidez do leite

Na fabricação do doce de leite, a partir de leite com acidez maior que 16^0 Dornic pode ocorrer coagulação das proteínas. Para evitar esta ocorrência adiciona-se ao leite bicarbonato de sódio reduzindo-se a acidez para 13^0 Dornic. Assim, uma vez medida a acidez titulável (Norma 15.1.5.1 – ADOLFO LUTZ, 1976), calculou-se a quantidade de bicarbonato de sódio necessária para a redução da acidez seguindo a equação descrita por GRANDI (1985):

$$B = D \cdot M \cdot 0,746$$

Onde:
B = massa aproximada de bicarbonato de sódio em g;
D = ^{0}Dornic a ser neutralizado;
M = massa do leite em pó em kg.

Acrescentou-se 30% à quantidade necessária de bicarbonato de sódio para a redução de acidez, uma vez que esse aumento melhorou as respostas sensoriais quanto à cor obtida.

3.3.2. Determinação de cor

A cor do doce de leite foi determinada em colorímetro MINOLTA, em sistema HUNTERLAB, sendo realizadas 3 (três) leituras em cada amostra. Os valores de cor foram lidos diretamente em 3 (três) escalas e podem ser visualizados na Figura 14. DA SILVA (1973), descreve o significado das escalas:

- L = mede a luminosidade e varia de 100 (cem) para superfícies perfeitamente brancas até 0 (zero) para o preto;
- a = mede a quantidade de vermelho quando positivo, cinza quando 0 (zero) e verde quando negativo;
- b = mede a quantidade de amarelo quando positivo, cinza quando 0 (zero) e azul quando negativo.

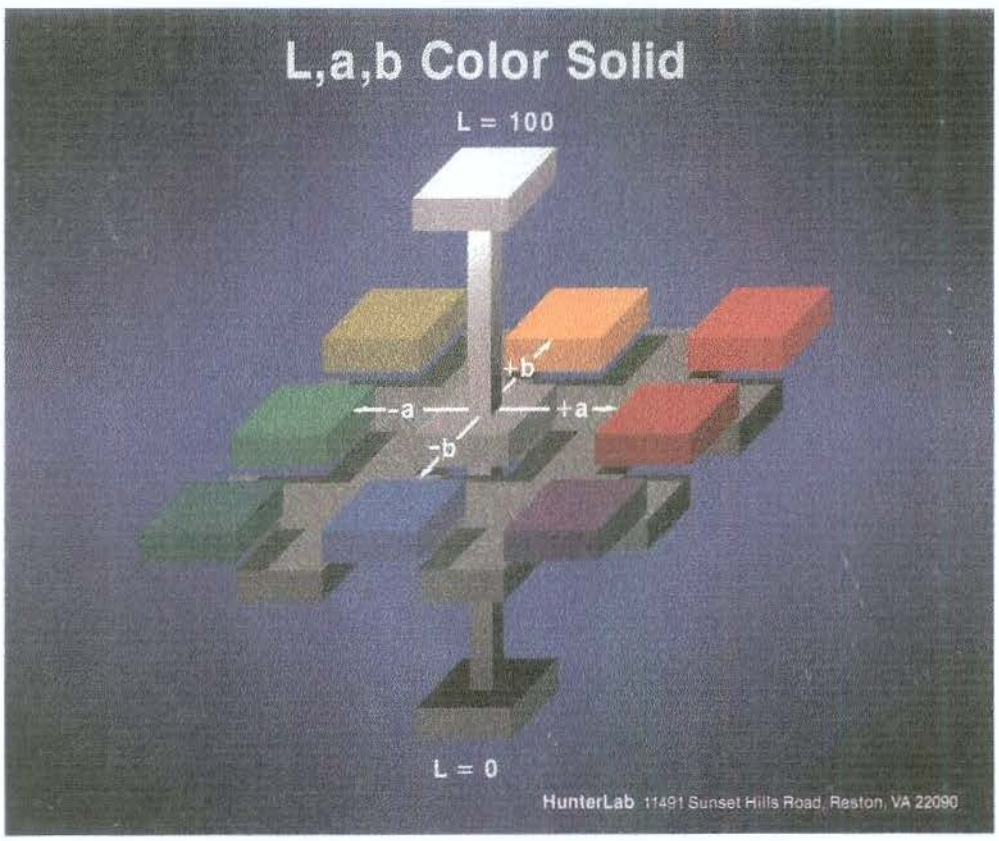


Figura 14 – Representação de cor
(fonte: Hunterlab)

3.3.3. Determinação de textura

A análise de textura foi feita através do texturômetro TA.XT2 (Stable Micro Systems), empregando o software XTRAD. Foi realizado o perfil de textura (TPA) através das seguintes características analisadas (CAMPOS, 1989):

- Dureza: mede a força necessária para ocorrer uma deformação;
- Coesividade: mede a extensão a que um material pode ser deformado antes da ruptura;
- Elasticidade: velocidade com que o material deformado volta à sua forma inicial uma vez removida a força;
- Adesividade: força necessária para vencer as forças de atração entre a superfície do alimento e a superfície de outros materiais com os quais entra em contato;
- Mastigabilidade: energia requeridada para mastigar um produto sólido até a deglutição;
- Gomosidade: energia requerida para desintegrar um alimento semi sólido até a deglutição.

Neste trabalho, a partir de condições utilizadas por PAULETTI *et al* (1992), as amostras (20 g) acondicionadas em copos plásticos descartáveis foram analisadas das seguintes formas:

- modo:	medida de força em compressão;
- opção:	retorno à posição inicial;
- velocidade pré teste:	10 mm/s;
- velocidade pós teste:	10 mm/s;
- velocidade teste:	10 mm/s;
- distância:	10 mm;
- limiar de força:	variação de 6 a 20 g de acordo com a amostra;
- força de contato:	5,0 g;
- probe:	cilindro acrílico de 20 mm (P20);
- limiar de distância:	0,50 mm.

3.3.4. Determinação do Hidroximetilfurfural (HMF)

A determinação do hidroximetilfurfural foi realizada pelo método descrito em PINTO & POMBO (1984). Sua presença indica as primeiras manifestações do escurecimento do leite. A técnica baseia-se na medida da cor amarela produzida na reação entre o ácido tiobarbitúrico e o hidroximetilfurfural, e através de uma curva padrão quantifica-se o HMF presente na amostra, segundo a equação:

$$\mathbf{HMF\ (\mu mol/l) = 87,5\ A - 4,8}$$

Onde:
A: absorbância lida a 443 mm

3.3.5. Determinação da atividade de água (a_a)

Foi realizada medida indireta da atividade de água (a_a) no aparelho AQUALAB. Esse equipamento mede a temperatura exata em que ocorre a condensação do vapor (ponto de orvalho). Mediante diagramas psicrométricos, relaciona-se com a pressão de vapor e por consequência com a a_a (ZAPATTA *et al*, 1996). O teste foi realizado à 20^0 C±0,4 e as amostras acondicionadas no recipiente do equipamento. Para cada amostra, foram realizadas 3 (três) medidas.

3.3.6. Sólidos solúveis

Foram determinados por leitura refratométrica direta a 20^0 C e os resultados (média de 3 análises) foram expressos em graus Brix , segundo Norma 13.6.1 (ADOLFO LUTZ, 1976).

3.3.7. pH

Foi determinado segundo o método potenciométrico (Norma 4.7.2, ADOLFO LUTZ, 1976). As determinações foram realizadas em triplicata e as amostras foram diluídas na proporção 1:1.

3.3.8. Determinação da Acidez Titulável

Realizada por método acidimétrico (Norma 15.2.2 do ADOLFO LUTZ, 1976) através de titulação direta com solução de NaOH 0,1 N na presença de fenolftaleína como indicador. Os resultados em média de triplicatas foram expressos em g de ácido láctico/100 g de produto.

3.3.9. Sólidos Totais e Umidade

O teor de sólidos totais foi determinado por dessecação em estufa a vácuo à temperatura de 70^0 C até peso constante, conforme método 9.6.1, do ADOLFO LUTZ (1976). O teor de umidade foi calculado por diferença. Os resultados foram expressos em g de água/100 g produto.

3.3.10. Determinação de Lipídeos Totais

Foram determinados pelo método de BLIGH & DYER (1959). O método baseia-se na extração de gordura a frio, onde a amostra é misturada com clorofórmio, metanol e água. A fase de clorofórmio com a gordura é isolada da fase do metanol e água que contém as substâncias não lipídicas. Com a separação das fases, a camada superior foi desprezada e a fase clorofórmica foi seca em estufa a 100^0 C. O resultado, média de triplicata foi expresso em g de lipídeos totais/100 g produto.

3.3.11. Determinação de Proteínas

Foi determinado o nitrogênio total pela técnica do Micro-Kjedahl, método n^0 16.186 descrito na AOAC, 13^a (1980), usando-se o fator N x 6,38 para obter o teor de proteína bruta expresso em g/100 g do produto.

3.3.12. Determinação de açúcares

3.3.12.1. Açúcares redutores em lactose

Foi utilizado o método nº 15.4.4 descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1976). O método fundamenta-se na redução de íons de cobre bivalente, em meio básico, pelos açúcares redutores. Resultado expresso em g açúcares redutores/100 g produto.

3.3.12.2. Açúcares não redutores em sacarose

Foi utilizado o método nº 15.4.5 descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1976).

3.3.13. Determinação de cinzas

Foi empregado o método nº 16.184 descrito no AOAC, 13 ed (1980), através de incineração da amostra em mufla a 550º C até peso constante. Os resultados foram expressos em g/100 g de produto.

3.3.14. Controle de cristalização

Foi realizado o controle visual simples de detecção de cristais nos períodos de 30, 60 e 90 dias segundo procedimento qualitativo de SANTOS *et al* (1977).

3.4. Análises Estatísticas

3.4.1. Análise de Variância

Para avaliação dos resultados físico-químicos e sensoriais do doce de leite, foi empregada a Análise de Variância (ANOVA) e determinada a significância pelo emprego do teste F ($p \leq 0,05$). Para estudo comparativo das médias foi feito o teste de Tukey, verificando-se as médias significativas ao nível de 5% de significância (THE SAS SYSTEM, 1992 e STATISTICA FOR WINDOWS, 1995).

3.4.2. Metodologia de superfície de resposta

A análise relativa aos efeitos das variáveis independentes (temperatura, tempo e concentração) sobre as respostas avaliadas (L, a, b, HMF, cor sensorial, dureza, adesividade, gomosidade, mastigabilidade, coesividade, elasticidade), foi realizada através da metodologia de superfície de resposta (BOX *et al*, 1978). A resposta esperada da variável independente pode ser escrita como:

$$\hat{y} = f(x_1, x_2, ...x_k)$$

Através da análise de regressão, pode-se para cada resposta (y) ajustar o polinômio completo de 2ª ordem com as variáveis independentes (x_k). A fórmula geral deste modelo é dada pela equação:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + E$$

onde:

$\hat{y}$ = função resposta ou variável dependente;
x1, x2, x3 = níveis codificados das varáveis independentes;
β_0 = ponto central do sistemas ou estacionário;
β_1, β_2, β_3 = coeficientes lineares das variáveis independentes;
β_{11}, β_{22}, β_{33} = coeficientes dos quadrados das variáveis independentes;
β_{12}, β_{13}, β_{23} = coeficientes de interação entre as variáveis independentes;
E = resíduo que mede o erro experimental

A significância de cada modelo estudado foi testada por Análise de Variância (ANOVA), observando-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança pelo teste F , e o coeficiente de determinação R^2, através do qual é avaliada a adequação do modelo: quanto mais próximo for seu valor de 1 ou 100%, melhor terá sido o ajuste do modelo e sua capacidade preditiva (BARROS NETO *et al,* 1996).

Considerou-se para compor os modelos ajustados somente os parâmetros com nível de significância $\leq 0,05$. No modelo ajustado, a análise de regressão e o teste F foram novamente realizados considerando somente seus parâmetros e a significância da falta de ajuste do modelo foi avaliada.

Os gráficos tridimensionais foram elaborados para cada uma das respostas estudadas utilizando o programa STATISTICA FOR WINDOWS (1995).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da matéria-prima

As Tabelas 11 e 12 mostram, respectivamente, a composição centesimal média do leite em pó e do concentrado protéico de soro, utilizados neste processamento.

Comparando as duas matérias-primas, observa-se que o concentrado apresenta um valor mais baixo de gordura (aproximadamente 8 vezes menos) e os demais componentes se apresentam mais altos. A partir destas diferenças se trabalhou com as devidas formulações apresentadas no decorrer deste trabalho, tentando ter sempre um produto padrão em sólidos de leite e tendo-se a preocupação com o balanço de lactose visando o controle de cristalização característica e indesejável deste açúcar.

Tabela 11 – Composição média do Leite em pó Integral Ninho.

Composição média	g / 100 g de produto
Proteínas	26,21
Lactose	37,28
Gordura	26,57
Cinzas	5,73
Umidade	4,13

Tabela 12 – Composição média do concentrado protéico de soro Dairy Lo.

Composição média	g / 100 g de produto
Proteínas	34,98
Lactose	51,51
Gordura	3,27
Cinzas	5,85
Umidade	6,99

4.2. Determinação dos limites das variáveis de processo

As formulações preparadas na fase preliminar para fixações dos limites estudados foram elaboradas em cinco níveis de concentração de sólidos (50, 54, 60, 66 e 70%), mantendo sempre a relação de massa entre os ingredientes sólidos constante, e processadas por 15, 30 e 40 minutos à 116° C (Item 3.2.1), foram avaliadas em função do teor de hidroximetilfurfural e das determinações instrumentais da cor e textura, tendo como padrão o doce de leite Nestlé. Os resultados são discutidos a seguir.

4.2.1. Cor Instrumental

Comparando os resultados com os valores do doce padrão, pela Tabela 13, que apresenta os valores obtidos para os parâmetros luminosidade (***L***) e cromaticidades ***a*** e ***b***, observa-se que para a luminosidade duas amostras não diferiram do padrão: a 8 (60% / 30 minutos) e a 11 (50% / 40 minutos). As restantes se apresentaram mais claras ou mais escuras. Todas as amostras processadas à 15 minutos (de 1 a 5) e as amostras 6 (50% / 30 minutos) e 7 (54% / 30 minutos) foram mais claras. As amostras 9 (66% / 30 minutos) e 10, 12, 13, 14, e 15 (40 minutos) foram mais escuras.

A escala de cromaticidade ***a***, apresentou uma resposta positiva para todas as amostras, indicando a presença de pigmento vermelho. As amostras que não diferiram significativamente ($p < 0,05$) do doce padrão, foram a 3, 4 e 5 (60, 66, 70% / 15 minutos, respectivamente). Para a cromaticidade ***b***, os resultados positivos indicaram a presença do pigmento amarelo e as amostras que não diferiram significativamente ($p < 0,05$) da amostra padrão foram: 6, 7, 9 e 10 (à 30 minutos) e a 12 (40 minutos). As demais apresentaram menor valor de ***b***. De acordo com a Figura 15a, pode-se observar, que de um modo geral, na concentração mais baixa, quanto maior o tempo de processo, menor a luminosidade (mais escura a amostra). Próximo a 66%, este efeito passou a ser

menos efetivo nos 3 (três) tempos de processos estudados, uma vez que quanto mais concentrado o produto, menos desenvolvimento de cor.

Observou-se para o parâmetro ***a*** (Figura 15b) que as amostras até 66% apresentaram um aumento no teor de pigmento vermelho, e acima de 66% os valores começaram a apresentar uma certa estabilidade no teor obtido. Para o pigmento amarelo (***b***), apresentado no Figura 15c, os valores foram diferenciados para cada tempo de processo, sugerindo uma forte interação entre concentração e tempo na determinação desse pigmento.

Tabela 13 – Valores obtidos para os parâmetros de cor dos testes preliminares.

amostras	Luminosidade (*L*)	*a*	*b*
50% / 15 min	67,20 ^{a}	1,34 ^{e}	23,86 ^{d}
54% / 15 min	62,00 ^{b}	2,43 ^{d,e}	25,19, ^{c,d}
60% / 15 min	60,91 ^{b}	2,92 ^{c,d}	25,90 ^{b,c,d}
66% / 15 min	56,93 ^{d}	3,73 ^{c}	26,68 ^{b,c,d}
70% / 15 min	58,69 ^{c}	3,68 ^{c}	26,47 ^{b,c,d}
50% / 30 min	57,66 ^{c,d}	6,67 ^{b}	28,05 ^{a,b,c}
54% / 30 min	54,87 ^{e}	7,35 ^{b}	28,24 ^{a,b,c}
60% / 30 min	51,35 ^{f,g}	7,79 ^{b}	26,74 ^{b,c,d}
66% / 30 min	49,14 ^{i,h}	9,02 ^{a}	27,29 ^{a,b,c}
70% / 30 min	49,62 ^{h}	9,26 ^{a}	28,40 ^{a,b}
50% / 40 min	52,58 ^{f}	9,04 ^{a}	27,12 ^{b,c}
54% / 40 min	49,96 ^{g,h}	9,78 ^{a}	28,74 ^{a,b}
60% / 40 min	47,32 ^{j}	9,95 ^{a}	26,95 ^{b,c,d}
66% / 40 min	44,51 ^{k}	10,11 ^{a}	25,17 ^{c,d}
70% / 40 min	47,62 ^{i,j}	9,84 ^{a}	27,06 ^{b,c}
Doce de leite padrão	51,98 ^{f}	5,48 ^{c,d}	30,32 ^{a}
DMS	1,64	1,21	3,14

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

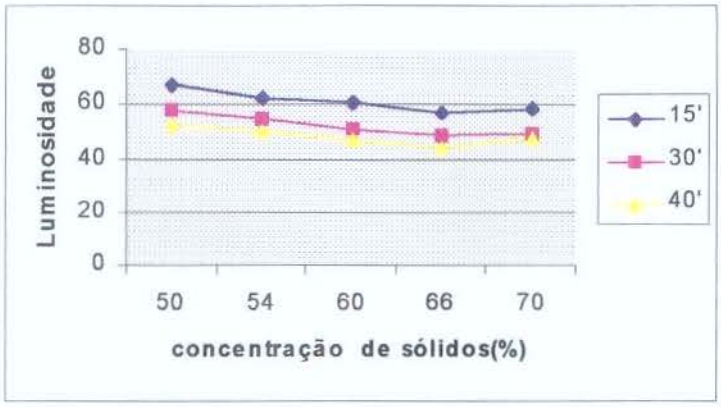


Figura 15a - Luminosidade (*L*) do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

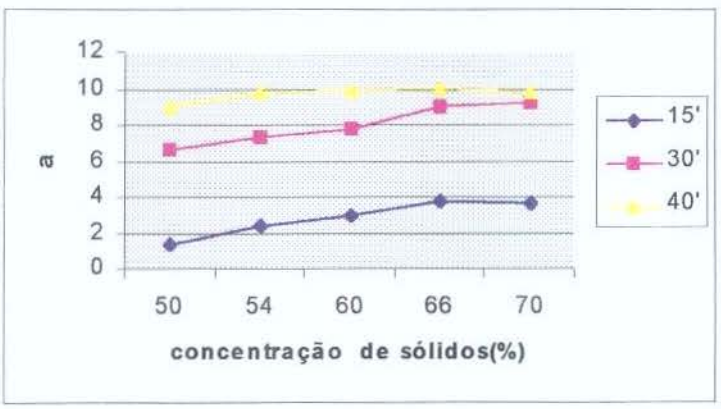


Figura 15b - Cromaticidade ***a*** do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

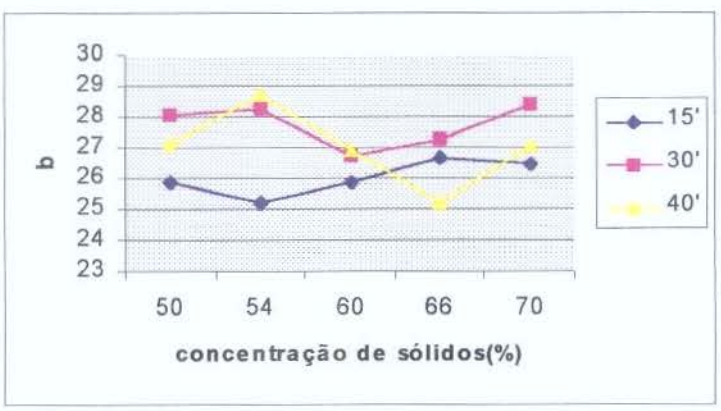


Figura 15c - Cromaticidade ***b*** do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

4.2.2. Teor do hidroximetilfurfural (HMF)

A Tabela 14, apresenta os resultados obtidos na determinação do HMF, formado no escurecimento do produto. Verificou-se que amostras mais escuras apresentaram maior valor de HMF e que o fator de correlação (R) entre o teor de HMF e a luminosidade foi de 0,76. Verificou-se também que com 15 minutos de processo, o teor de HMF ficou bem abaixo do teor de doce de leite padrão e que as amostras 6 a 10 (30 minutos) não diferiram significativamente entre si ($p < 0,05$). As amostras 11 a 15 (40 minutos) apresentaram valores superiores.

A Figura 16 mostra que nos tempos de 15 a 30 minutos, o teor de HMF se apresentou crescente, com aumento de até 66% de sólidos. Resultado esperado, uma vez que o HMF aumenta linearmente com o aumento da concentração de açúcar e tempo de processo (PINTO & POMBO, 1984). Acima de 66% observou-se uma diminuição no teor de HMF, e a hipótese provável para este fato é que a partir de uma concentração, a velocidade de reação é mais lenta pois diminui o solvente presente fazendo com que os reagentes fiquem mobilizados (BOBBIO & BOBBIO, 1995). Para o tempo de 40 minutos, observou-se que os valores obtidos foram superiores ao doce padrão e aos doces elaborados em menor tempo de processo, mostrando a influência desse na formação da cor do produto. Até 70% esse valor foi decrescendo com o aumento da concentração, muito provavelmente porque como este composto surge no início da Reação de Maillard, um tratamento muito intenso faz com que ocorra outras reações de degradação.

Tabela 14 – Resultados de hidroximetilfurfural (HMF) para os testes preliminares.

amostras	Hidroximetilfurfural (μmol / g)
50% / 15 min	1,10 [g]
54% / 15 min	3,05 [f,g]
60% / 15 min	4,64 [f]
66% / 15 min	6,28 [e,f]
70% / 15 min	5,02 [f]
50% / 30 min	8,94 [d,e]
54% / 30 min	10,02 [d]
60% / 30 min	10,76 [d]
66% / 30 min	12,12 [d]
70% / 30 min	11,73 [d]
50% / 40 min	28,38 [a]
54% / 40 min	25,17 [a,b]
60% / 40 min	23,17 [b]
66% / 40 min	22,13 [b]
70% / 40 min	15,83 [c]
Doce de leite padrão	10,87 [d]
DMS	3,54

- letras iguais, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

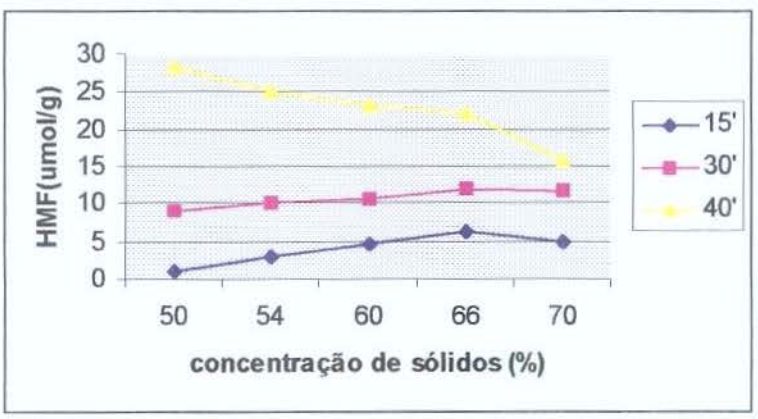


Figura 16 – Teor de hidroximetilfurfural (HMF) do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

4.2.3. Textura Instrumental

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de textura analisados: dureza, coesividade, elasticidade, adesividade, mastigabilidade e gomosidade.

Comparando os resultados com o doce padrão, observa-se que apenas a amostra 12 (54%/40 minutos) não diferiu significativamente ($p < 0,05$) no atributo dureza. Para os demais atributos as amostras se apresentaram da seguinte maneira: nos atributos elasticidade, adesividade, mastigabilidade, as 15 amostras diferiram significativamente ($p < 0,05$) do padrão. Para a análise de coesividade a amostra 1 (50%/15 minutos) não se diferiu significativamente do padrão, e a amostra 3 (60%/15 minutos) não apresentou diferença na gomosidade.

Analisando os perfis obtidos para estes atributos (Figuras 17a a 17f), pode-se verificar que em qualquer concentração, quanto maior o tempo de processo maiores os valores obtidos, uma vez que o tempo intensifica as reações ocorridas entre os componentes do leite e outros ingredientes. Na textura, de um modo geral, também pode-se verificar que próximo a 66% de sólidos, houve uma modificação das respostas. Uma possível explicação consiste no fato que alta concentração de solutos acarreta um extensiva agregação protéica reduzindo sua solubilidade, modificando sua estrutura e possíveis reações externas (LOURENÇO, 2000).

Tabela 15 – Parâmetros de textura para os ensaios preliminares.

amostras	dureza (g)	coesividade (gxs)	elasticidade (gxs)	adesividade (gxs)	mastigabilidade (gxs)	gomosidade (gxs)
50% / 15 min	12,82 ^{o}	0,83 ^{c}	10,69 ^{n}	-1,42 ^{a}	0,95 ^{a}	10,21 ^{p}
54% / 15 min	43,50 ^{g}	0,68 ^{f,g}	29,30 ^{i}	-35,22 ^{g}	0,88 ^{c,d}	25,68 ^{j}
60% / 15 min	33,39 ^{i}	0,70 ^{f,g}	23,28 ^{j}	-24,22 ^{e}	0,90 ^{b,c}	20,83 ^{e}
66% / 15 min	94,27 ^{c}	0,68 ^{f,g}	64,32 ^{a}	-110,29 ^{n}	0,87 ^{c,d}	56,65 ^{d}
70% / 15 min	60,55 ^{f}	0,76 ^{d,e}	46,02 ^{e}	-60,84 ^{k}	0,91 ^{a,b,c}	42,12 ^{i}
50% / 30 min	18,58 ^{m}	0,76 ^{d}	13,94 ^{l}	-3,93 ^{b}	0,94 ^{a,b}	13,14 ^{n}
54% / 30 min	31,10 ^{j}	0,70 ^{f,g}	19,40 ^{k}	-16,34 ^{d}	0,91 ^{a,b,c}	21,56 ^{k}
60% / 30 min	65,21 ^{d}	0,66 ^{g}	37,78 ^{h}	-48,66 ^{j}	0,88 ^{c,d}	42,65 ^{h}
66% / 30 min	114,33 ^{b}	0,57 ^{h}	45,54 ^{f}	-129,70 ^{o}	0,71 ^{g}	64,23 ^{b}
70% / 30 min	37,99 ^{h}	1,26 ^{b}	38,79 ^{g}	-40,53 ^{i}	0,81 ^{e,f}	47,49 ^{g}
50% / 40 min	14,10 ^{n}	0,75 ^{d,e}	9,32 ^{o}	-9,70 ^{c}	0,89 ^{b,c}	10,53 ^{o}
54% / 40 min	21,32 ^{e}	0,71 ^{e,f}	13,18 ^{m}	-29,58 ^{f}	0,84 ^{d,e,f}	15,24 ^{m}
60% / 40 min	94,33 ^{c}	0,52 ^{i}	53,13 ^{c}	-76,15 ^{l}	0,86 ^{c,d,e}	60,83 ^{c}
66% / 40 min	155,19 ^{a}	0,69 ^{f,g}	54,03 ^{b}	-160,84 ^{p}	0,69 ^{g}	77,80 ^{a}
70% / 40 min	25,86 ^{k}	1,39 ^{a}	50,12 ^{d}	-38,71 ^{h}	0,79 ^{f}	48,15 ^{f}
Doce de leite padrão	64,69 ^{e}	0,82 ^{c}	9,20 ^{p}	-92,04 ^{m}	0,44 ^{h}	52,33 ^{e}
DMS	0,14	0,047	0,153	0,096	0,053	0,097

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

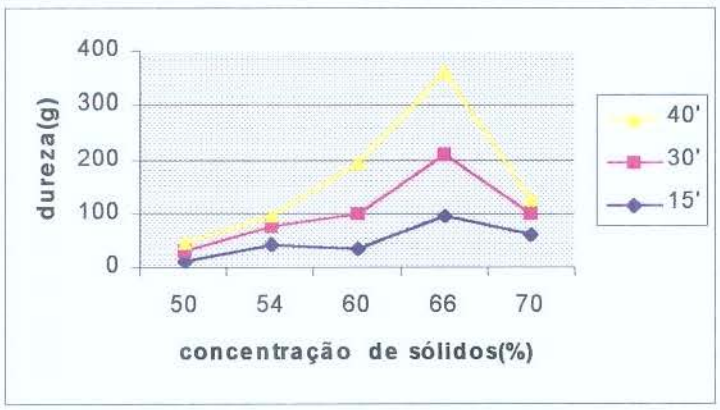


Figura 17a – Parâmetro dureza do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

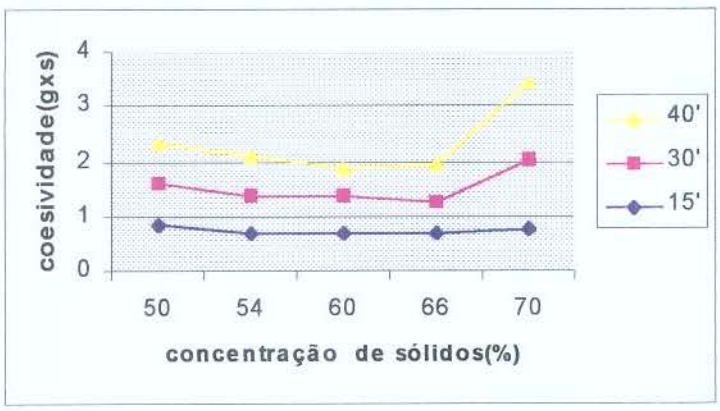


Figura 17b – Parâmetro coesividade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

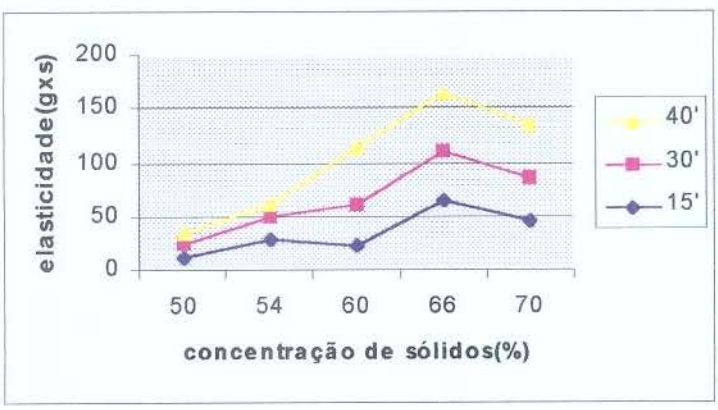


Figura 17c – Parâmetro elasticidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

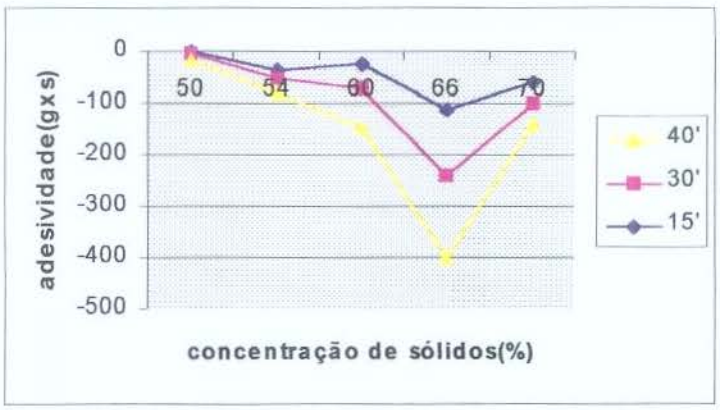


Figura 17d – Parâmetro adesividade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

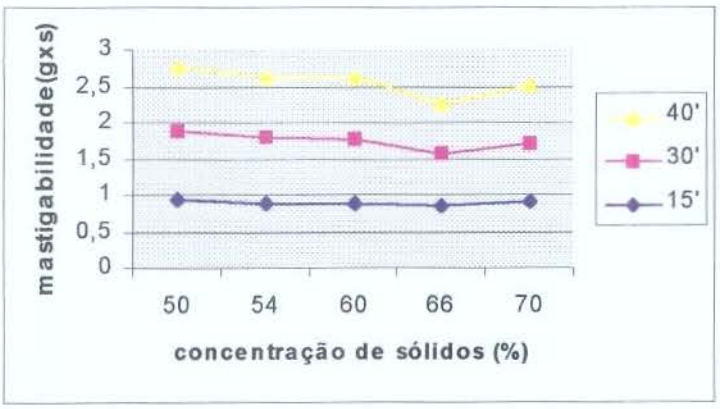


Figura 17e – Parâmetro mastigabilidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

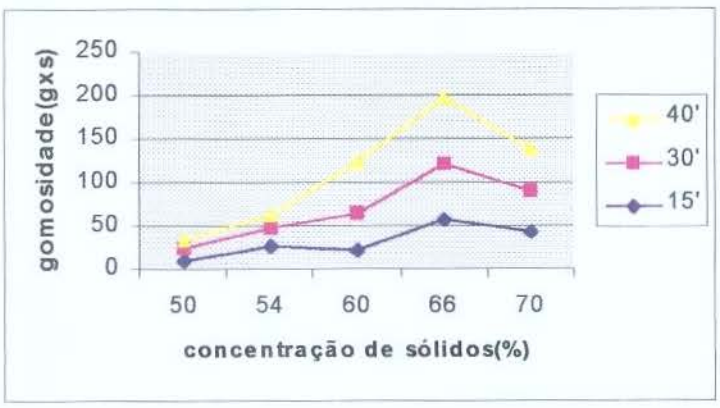


Figura 17f – Parâmetro gomosidade do doce de leite enlatado em função da concentração de sólidos e processado à 116° C.

4.2.4. Variações e valores limites

A verificação que mesmo nos maiores tempos de processo, as amostras com concentração de 50% não atingiram a consistência e nem a cor do doce de leite padrão, nos levou a fixar como limite mínimo a concentração de 55% de sólidos. O limite máximo para a concentração foi fixado em 75% de sólidos, porque os perfis obtidos (Figuras 15 a 17) sugeriram haver uma mudança de comportamento nos valores próximos de 70% de sólidos.

O limite máximo de temperatura foi ampliado para 130° C com o intuito de reduzir o tempo de processo, uma vez que mesmo em altas concentrações e com 40 minutos de processo à 116° C ainda tínhamos produtos com dureza abaixo do padrão. O limite mínimo de 110° C foi escolhido em função de ser próximo da temperatura de "ponto final" do processo tradicional.

Com limites mais altos para concentração e uso de temperaturas bem mais altas, o tempo máximo de processo foi reduzido para 35 minutos. O limite mínimo foi reduzido para 10 minutos conforme PINTO & POMBO (1984), que encontraram boas respostas sensoriais para doces comerciais com valores de HMF de 3,8 a 4,8 μmol/l. Assim, escolheu-se trabalhar à 10 minutos, uma vez que os valores obtidos para 15 minutos foram, na maioria, superiores a estes.

Para auxiliar o desenvolvimento da cor do produto, substituiu-se 20% da sacarose por xarope de glucose (MARTINS & LOPES, 1980).

Com as faixas de variações estabelecidas, determinou-se os níveis intermediários (Tabelas 6 e 7 do item 3.2.2.2) utilizados.

4.3. Propriedades dos doces de leite formulados com leite em pó processados por autoclavagem

4.3.1. Influência da concentração de sólidos, tempo e temperatura de processo na formação da cor do doce de leite.

As médias dos dados experimentais de avaliação instrumental de cor (parâmetros ***L, a, b***), teor de hidroximetilfurfural (HMF) e análise sensorial de cor estão na Tabela 16. A Tabela 17 apresenta os modelos ajustados de regressão ($p \leq 0,05$) e os coeficientes de determinação (R^2) para estas respostas e a Tabela 17a apresenta a significância (p) dos fatores estudados e seus efeitos estimados (Tabela 17b).

Tabela 16 – Valores experimentais de avaliação instrumental de cor (parâmetros ***L, a, b***), teor de HMF e análise sensorial de cor.

Ensaio	Variáveis			Determinações				
	c	T	t	L	a	b	HMF	Cor sensorial
01	59	114	15	98,24	-0,43	0,81	3,69	4,13
02	71	114	15	50,85	7,12	25,21	2,40	5,73
03	59	126	15	39,36	12,33	23,53	47,67	5,11
04	71	126	15	53,66	5,09	25,46	29,67	4,95
05	59	114	31	43,84	10,42	21,18	22,40	6,72
06	71	114	31	43,51	10,14	24,87	13,68	4,45
07	59	126	31	33,62	13,15	19,08	35,03	2,73
08	71	126	31	35,72	10,55	15,39	26,92	0,95
09	55	120	23	45,81	10,46	24,87	5,52	6,79
10	75	120	23	40,43	12,07	24,12	16,96	2,61
11	65	110	23	64,44	-0,19	21,98	6,38	2,50
12	65	130	23	36,57	11,92	17,13	15,65	1,40
13	65	120	10	50,77	7,45	24,21	4,01	6,74
14	65	120	35	38,34	12,45	24,08	14,49	1,47
15	65	120	23	44,20	9,73	22,48	5,03	2,32
16	65	120	23	44,18	10,43	25,86	4,54	2,62
17	65	120	23	44,17	10,51	26,08	5,67	3,71

c – concentração inicial de sólidos (%)
T – temperatura de processo (°C)
t – tempo de processo (minutos)

Tabela 17 – Modelo de regressão ajustado e coeficiente de determinação (R^2) para cor instrumental (***L, a, b***), HMF e cor sensorial.

Resposta	Modelo (*)	R^2
L	$y = 45,32-2,96c-8,86T+2,74T^2-7,79t+8,02cT+4,36ct+4,76Tt$	81,45
a	$y = 10,34+2,51T-1,65T^2+2,09t-2,14cT$	60,05
b	$y = 25,01-2,56T^2-3,73cT-3,29ct-4,32Tt$	68,95
HMF	$y = 4,31-1,24c+4,81c^2+8,25T+4,73T^2+2,36t+4,11t^2-2,01cT-5,67Tt$	62,79
cor sensorial	$y = 3,71-0,70c-0,96t-0,88Tt$	81,32

c – concentração inicial de sólidos (%)
T – temperatura de processo (°C)
t – tempo de processo (minutos)
(*) significativo à $p \leq 0,05$

Tabela 17a – Significância (p) dos fatores nas respostas para cor instrumental (***L, a, b***), HMF e cor sensorial

Fatores	Respostas				
	L	a	b	HMF	Cor Sensorial
intercepto	0,00001	0,0006	0,002	0,006	0,007
concentração	0,00002	0,94	0,08	0,02	0,04
temperatura	0,00001	0,002	0,71	0,0004	0,08
tempo	0,00001	0,003	0,55	0,04	0,04
concentração^2	0,08	0,16	0,31	0,01	0,06
temperatura^2	0,0002	0,01	0,05	0,01	0,52
tempo^2	0,06	0,28	0,26	0,02	0,15
concentração x temperatura	0,00001	0,01	0,04	0,01	0,60
concentração x tempo	0,0001	0,12	0,04	0,27	0,43
temperatura x tempo	0,0001	0,06	0,03	0,001	0,04

significativo quando $p \leq 0,05$

Tabela 17b – Efeitos estimados dos fatores nas respostas para cor instrumental (***L, a, b***), HMF e cor sensorial

Fatores	Respostas				
	L	a	b	HMF	Cor Sensorial
intercepto	43,93	9,80	25,30	3,74	2,84
concentração	-6,03	-3,10	1,58	-1,26	-0,71
temperatura	-17,85	1,91	0,34	4,88	-0,66
tempo	-16,11	7,63	0,41	8,30	-1,02
concentração^2	0,58	1,80	-0,42	4,80	0,80
temperatura^2	6,31	-2,09	-2,74	2,71	-0,17
tempo^2	1,68	1,49	-1,25	5,07	0,59
concentração x temperatura	16,12	0,87	-3,56	-2,01	-0,16
concentração x tempo	8,63	-6,08	-3,13	0,31	-0,69
temperatura x tempo	9,60	-7,18	-4,16	-5,67	-0,96

4.3.1.1. Cor instrumental (parâmetros L, a, b)

A cor é um fator fundamental para avaliar a qualidade do doce de leite. A avaliação instrumental de cor foi feita através dos parâmetros ***L, a, b***. O componente ***L*** corresponde à Luminosidade da amostra, e quanto maior o valor de ***L***, mais claro é o produto. Neste estudo, a Luminosidade variou em função da concentração de sólidos, da temperatura e tempo de processo, entre o valor de 33,62 e 98,24 conforme resultados da Tabela 16.

Através da análise de variância (ANOVA) destes resultados, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação à 95% de confiança pelo teste F e o coeficiente de determinação (R^2).

Para a Luminosidade (***L***), através da Tabela 17a, verificou-se que os parâmetros não significativos ($p \leq 0,05$) foram a concentração e o tempo quadráticos. Os demais parâmetros se apresentaram significativos ($p \leq 0,05$) indicando um efeito negativo da concentração, temperatura e tempo lineares (Tabela 17b), uma vez que o aumento destes parâmetros diminuíram a Luminosidade do produto (tornou-se mais escuro). A interação entre concentração e temperatura também apresentou um efeito positivo importante.

O modelo foi então ajustado, como mostrado na Tabela 17, eliminando-se os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$) apresentados na Tabela 17a. O modelo ajustado se apresentou significativo ($p \leq 0,05$) segundo o teste F (Anexo 2a) porém, segundo BARROS NETO *et al* (1996), uma regressão significativa através do teste F, não pode servir para realizar previsões a partir do modelo gerado, ou seja, ele pode não ser preditivo por cobrir uma variação pequena dos fatores estudados. Assim, para que uma regressão seja preditiva, o valor de Fcalculado deve ser no mínimo de 4-5 vezes o valor de Ftabelado. Como neste experimento o valor de Fcalculado foi apenas 1,1 vezes o valor de Ftabelado, não se pode ter certeza que o modelo seja preditivo. Mesmo apresentando coeficiente de determinação (R^2) de 81,45% e falta de ajuste não significativa ($p \leq 0,05$) utilizou-se a equação de regressão para Luminosidade (Tabela 17) apenas como tendência das respostas para os níveis estabelecidos neste planejamento, ressaltando que em outros níveis de variáveis devem ser realizados novos experimentos.

Como se trabalhou com modelo ajustado, a discussão dos resultados ocorreu subordinada aos gráficos de superfície de resposta e de contorno para a Luminosidade de doce de leite (Figura 18). Pela Figura, pode-se observar que produtos mais escuros (menor Luminosidade) são obtidos em condição de médio alto tempo (20 – 38 minutos) e média alta temperatura (116 – 132° C), mostrando a interação positiva ocorrida entre estes dois fatores. Pensando-se em trabalhar em um menor tempo de processo para obter um produto com Luminosidade entre

48 – 50 (semelhante à uma Luminosidade encontrada em um doce de leite comercial de boa aceitação), a temperatura utilizada deve ser acima de 120° C.

As evidências experimentais indicam que a intensidade da cor do doce de leite depende fortemente do tempo de elaboração e da temperatura à qual ocorre o processo. PAULETTI *et al* (1996), encontraram valores de luminosidade próximos à 43,37. Verificando a influência de sólidos solúveis, observaram que o produto é mais escuro quanto mais apresentar sólidos no produto final. HOUGH *et al* (1991), analisando o efeito de sólidos totais na cor, determinaram que o aumento de sólidos diminui o tempo necessário para a produção de cor, e GRANDI (1985), observou que a temperatura teve uma maior influência do que o tempo de tratamento na cor do produto.

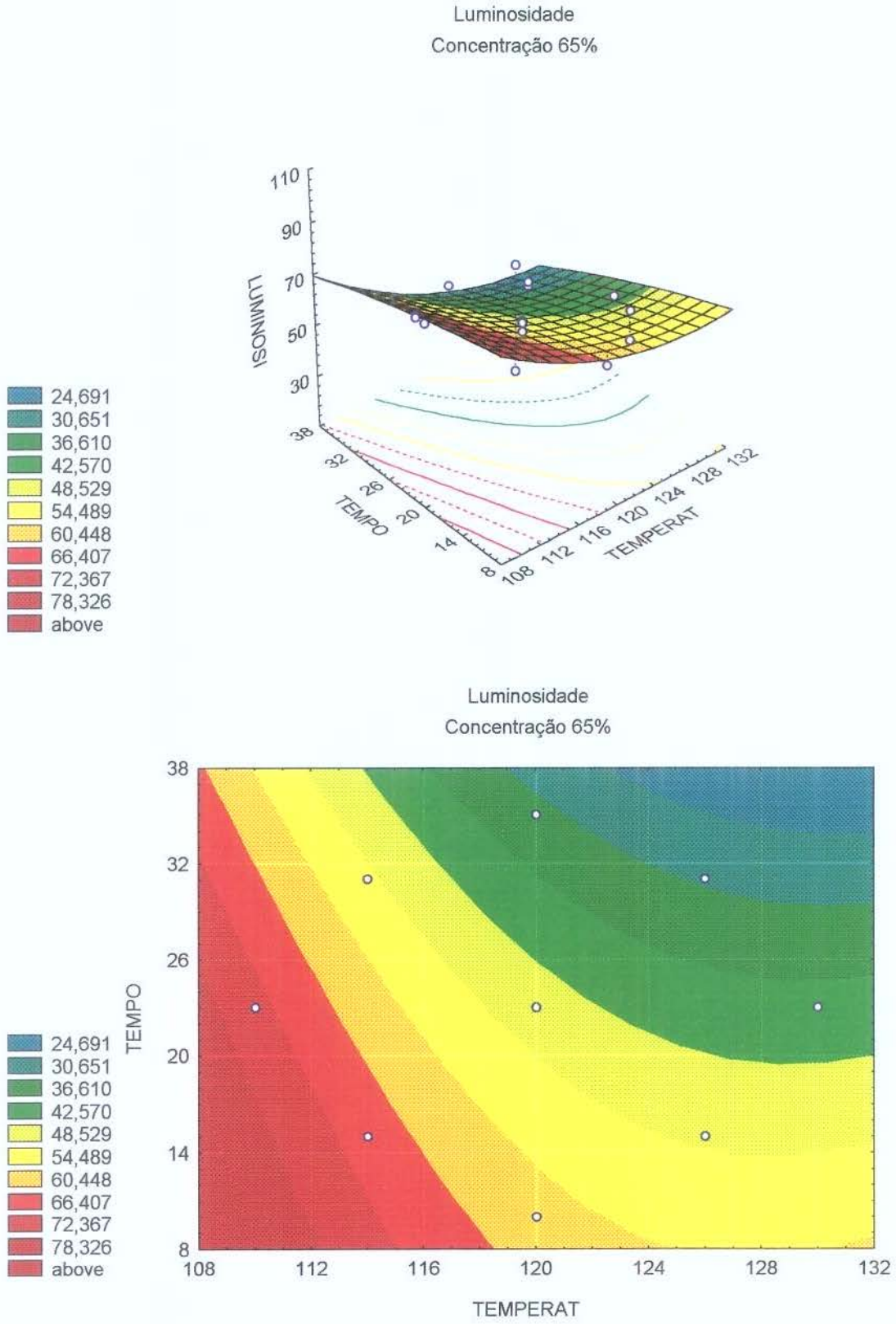


Figura 18 – Superfície de resposta e de contorno para a Luminosidade (*L*) do doce de leite

De acordo com a Tabela 16, os valores para a cromaticidade ***a*** variaram de –0,19 a 13,15. Através da análise de variância destes resultados, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação à 95% de confiança pelo Teste F e coeficientes de determinação (R^2). Pela Tabela 17a, observa-se que os parâmetros concentração linear, concentração e tempo quadrático e as interações concentração x tempo e temperatura x tempo não foram significativos ($p \leq 0,05$). Os demais parâmetros se apresentaram significativos ($p \leq 0,05$). O efeito positivo do tempo linear (Tabela 17b) foi o mais importante, aumentando a formação do pigmento ***a***.

O modelo da regressão foi então ajustado (Tabela 17), eliminando-se os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$) apresentados na Tabela 17a. Com o modelo considerado significativo e segundo o teste F (Anexo 2b) apresentando Fcalculado superior ao Ftabelado e falta de ajuste não significativa ($p \leq 0,05$), poderia ser considerado um bom modelo para a resposta ***a*** porém, como o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6005 explicando apenas 60,05% das respostas estudadas, o modelo apenas foi usado para predizer a tendência do comportamento dentro do intervalo estudado.

Pela Figura 19, pode-se visualizar os gráficos de superfície de resposta e de contorno para a cromaticidade ***a*** do doce de leite. Na faixa de baixa temperatura (108 – 112° C) ou alta temperatura (128 – 132° C), um baixo tempo de processo provocou a formação de um doce com menor valor do pigmento ***a***. Em uma faixa alta de tempo (32 – 38 minutos) o doce de leite se apresentou mais vermelho praticamente em toda a extensão de temperatura (108 – 132° C). Quando comparado com o valor de ***a*** encontrado no doce de leite comercial (6,80) para um processo de baixo tempo (8 – 14 minutos), a temperatura deve estar em uma faixa aproximada de 116 – 128° C.

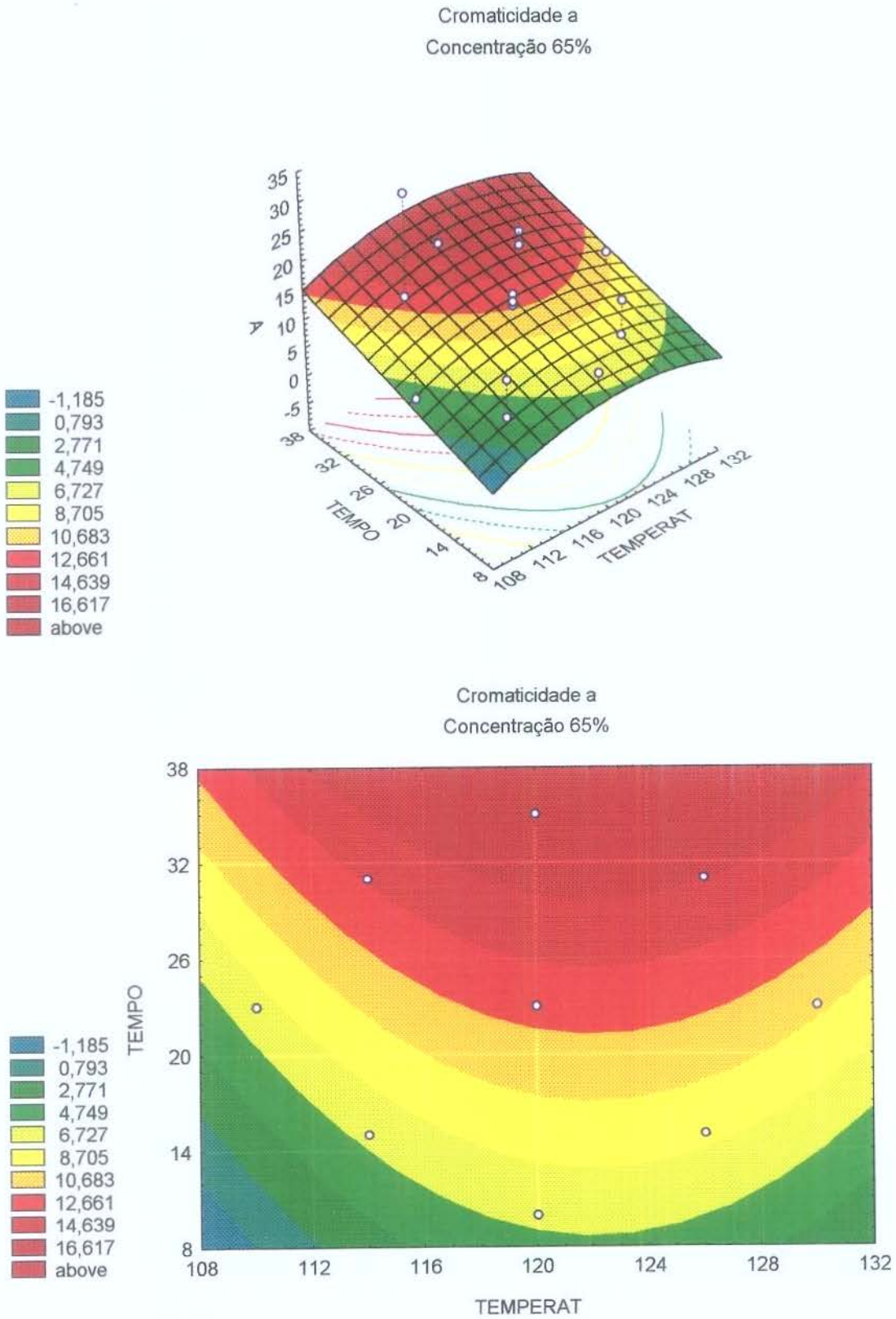


Figura 19 – Superfície de resposta e de contorno para a cromaticidade ***a*** do doce de leite

Através da Tabela 16, observa-se que os valores para a cromaticidade ***b***, variaram de 0,81 a 26,08, conforme as condições de concentração, temperatura e tempo de processo utilizados nesse experimento. Pela análise de variância (ANOVA), verificou-se que a significância da regressão e da falta de ajuste em relação à 95% de confiança através do teste F e coeficiente de determinação (R^2). A Tabela 17a mostra que os parâmetros concentração, temperatura e tempo lineares não foram significativos ($p \leq 0,05$). As interações ocorridas entre concentração x temperatura, concentração x tempo e temperatura x tempo se apresentaram significativas ($p \leq 0,05$) e através da Tabela 17b, verifica-se seus efeitos negativos na resposta estudada.

O modelo de regressão foi ajustado, eliminando-se os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$). O modelo apresentou-se significativo uma vez que o Fcalculado foi superior ao Ftabelado e a falta de ajuste não significativa à $p \leq 0,05$ (a ANOVA encontra-se no Anexo 2c). Porém, como o coeficiente de determinação foi de 0,6895, explicando menos que 70% das respostas, o modelo foi usado como tendência para predizer o comportamento dentro do intervalo estudado. Pela Figura 20, pode se visualizar os gráficos de superfície de resposta e de contorno para a cromaticidade ***b***. Os gráficos mostram que maiores valores de ***b*** são obtidos em uma faixa alta de tempo (acima de 30 minutos) e temperatura (acima de 124° C). Em uma faixa baixa de tempo (8 – 14 minutos), em qualquer temperatura de processo, os produtos obtidos neste experimento se apresentaram com menores valores de ***b***, quando comparados com doce de leite comercial de boa aceitação (valor 30).

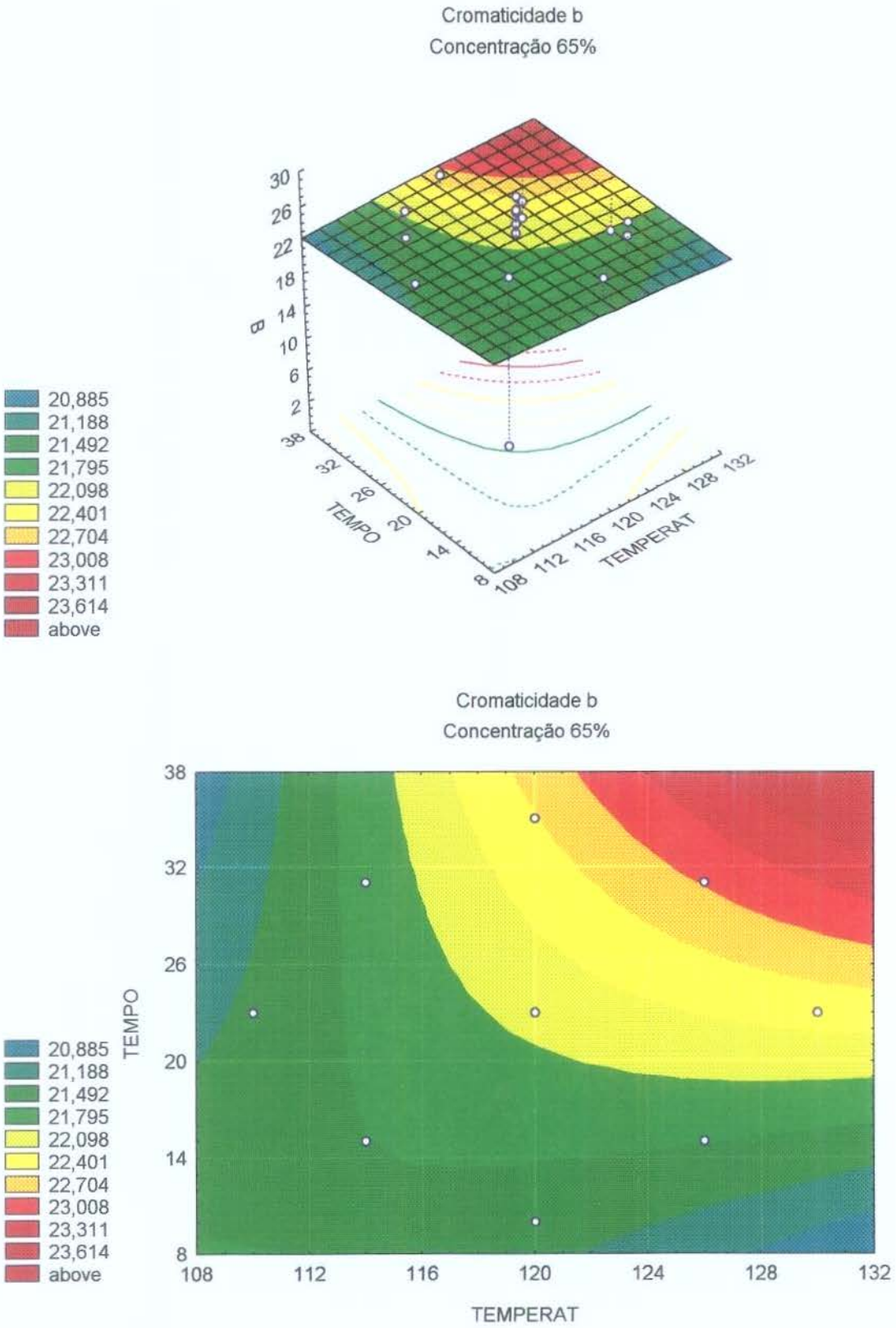


Figura 20 – Superfície de resposta e de contorno para a cromaticidade ***b*** do doce de leite

4.3.1.2. Teor de hidroximetilfurfural (HMF)

O hidroximetilfurfural (HMF) é um composto que pode ser utilizado para detectar as primeiras manifestações de escurecimento do doce de leite e neste estudo, de acordo com a Tabela 16, pode-se verificar que nas condições de concentração, temperatura e tempo de processo, os valores de HMF variaram entre 3,69 a 47,67 μmol/kg. Através da análise de variância (ANOVA) dos resultados, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste (95% de confiança) através do teste F e coeficiente de determinação (R^2). Pela Tabela 17a, verificou-se que apenas a interação concentração x temperatura não se apresentou significativa ($p \leq 0,05$) e segundo a Tabela 17b, o tempo e a temperatura lineares foram os efeitos positivos mais importantes seguidos da concentração, porém esta influencia negativamente o teor de HMF, provavelmente porque em alta concentração a Reação de Maillard é mais lenta uma vez que os solutos estão mobilizados (BOBBIO & BOBBIO, 1995). A interação entre temperatura x tempo também apresentou um efeito negativo, e uma hipótese provável é que um tratamento muito intenso produz outros produtos de degradação na Reação de Maillard ou como o HMF é instável, ele facilmente se polimeriza, alterando sua quantificação.

No modelo ajustado (Tabela 17) foram retirados os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$) apresentados na Tabela 17a. Este modelo apresentou-se pouco significativo ($p \leq 0,05$) e através do teste F, o Fcalculado foi igual ao Ftabelado (Anexo 2d) e a falta de ajuste se apresentou não significativa ($p \leq 0,05$). Segundo BARROS NETO *et al* (1996) o modelo não pode ser preditivo por cobrir uma variação pequena de fatores. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6279, que explica apenas 62,79% das respostas analisadas. Assim para o HMF, o modelo obtido foi utilizado como uma tendência para predizer o comportamento dentro do intervalo estudado. Através da Figura 21, pode-se visualizar a superfície de resposta e de contorno para o teor de HMF, como se

trabalhou com modelo modificado, a discussão dos resultados foi relacionada ao gráfico. Maiores valores de HMF foram obtidos na faixa de alta temperatura (acima de 128° C), principalmente em duas faixas de tempo: baixo (8 – 14 minutos) e alto (32 – 38 minutos).

Utilizando um tempo baixo de processo (8 – 14 minutos), a formação de HMF em torno de 10 μmol/g (valor encontrado no doce de leite comercial), ocorre em uma faixa de baixa média temperatura (108 – 118° C). PINTO & POMBO (1984) descreveram aumento linear do HMF com o aumento da concentração de açúcar e do tempo de aquecimento, e GRANDI (1985) observou que em um doce com 20% de sólidos não houve desenvolvimento de cor, e que a partir de 25% de sólidos a formação ocorria a partir de 80° C. HOUGH *et al* (1992) também ressaltaram que a cor do doce de leite depende do tempo e concentração de sólidos.

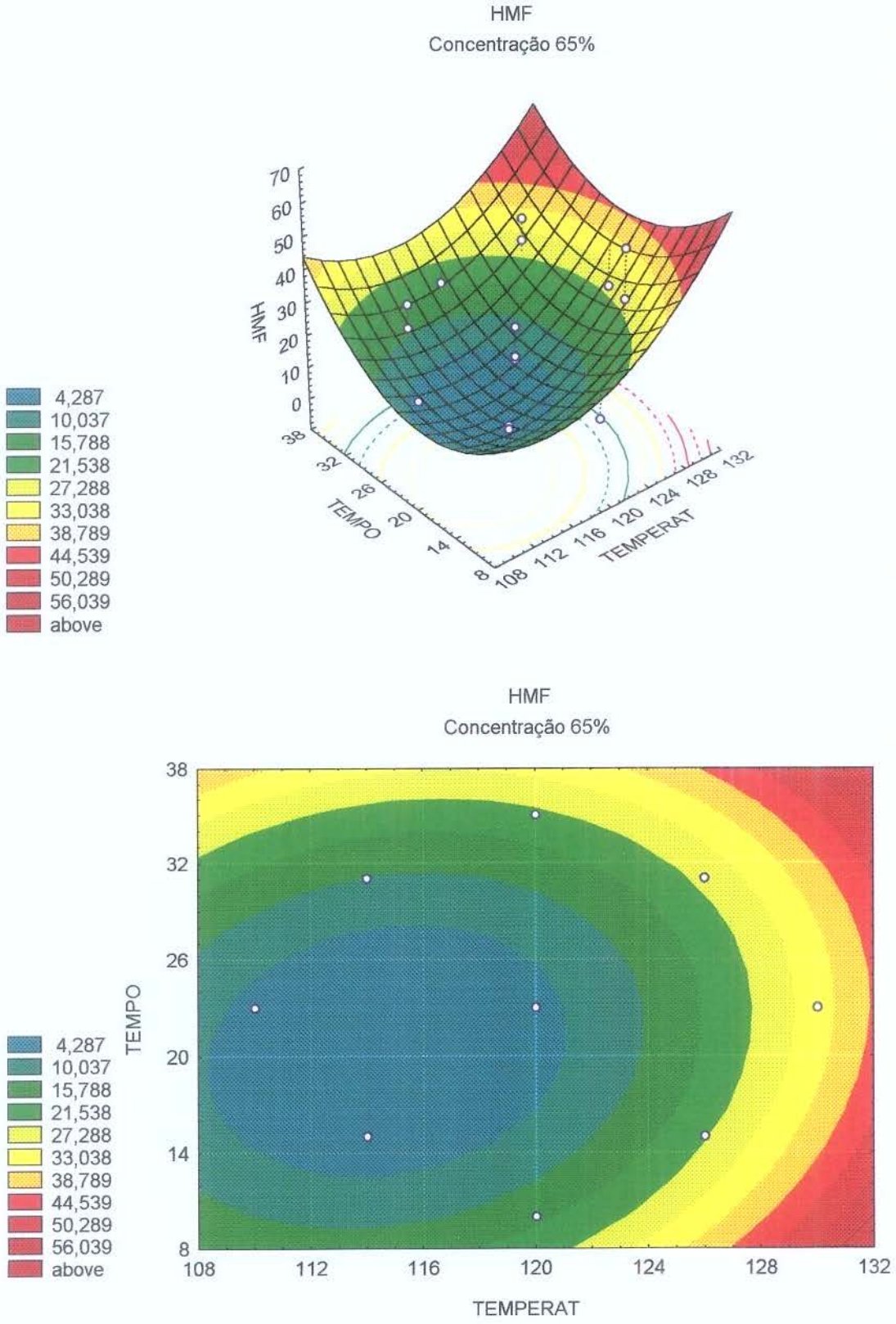


Figura 21 – Superfície de resposta e de contorno para o teor de hidroximetilfurfural (HMF) no doce de leite

4.3.1.3. Cor Sensorial

O estudo da cor através da análise sensorial, demonstrou que nas condições de processo utilizadas, os valores da escala se encontraram entre 0,95 a 6,79 como pode ser visualizada na Tabela 16. Como os resultados sensoriais podem ser utilizados para se verificar a aceitabilidade de um produto, trabalhou-se com uma escala hedônica, onde valores próximos a 0 (zero) indicam que os provadores desgostaram muitíssimo, e próximos a 9 (nove) indicam que gostaram muitíssimo.

Através da análise de variância (ANOVA) destes resultados, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação a 95% de confiança pelo teste F e coeficiente de determinação (R^2). Para a análise de cor pela equipe sensorial, verificou-se que os parâmetros significativos ($p \leq 0,05$) foram a concentração e tempo lineares e a interação temperatura x tempo de processo (Tabela 17a). Verificando-se os efeitos dos fatores na Tabela 17b, o tempo linear foi positivo e a interação tempo x temperatura apresentou um efeito negativo.

O modelo ajustado apresentado na Tabela 17 foi gerado pelos efeitos significativos ($p \leq 0,05$) apresentados na Tabela 17a. Este modelo foi considerado significativo ($p \leq 0,05$) e segundo o teste F (Anexo 2e) o Fcalculado foi 4,6 vezes superior ao Ftabelado, indicando ser a equação um bom modelo para predizer a resposta sensorial dentro do intervalo estudado. O coeficiente de determinação (R^2) respondeu por 81,32% das respostas e a falta de ajuste não foi significativa ($p \leq 0,05$).

Os gráficos traçados na Figura 22, apresentam a superfície de resposta e de contorno para a cor sensorial de doce de leite. A melhor faixa de aceitação foi em médio baixo tempo (20 a 8 minutos) e média baixa temperatura

(108 a 120° C). Isto ocorreu provavelmente porque mesmo à baixa temperatura e tempo, já foi suficiente para haver reações de escurecimento que agradavam os provadores e nas condições opostas as reações já eram tão intensas que passaram a ser indesejadas.

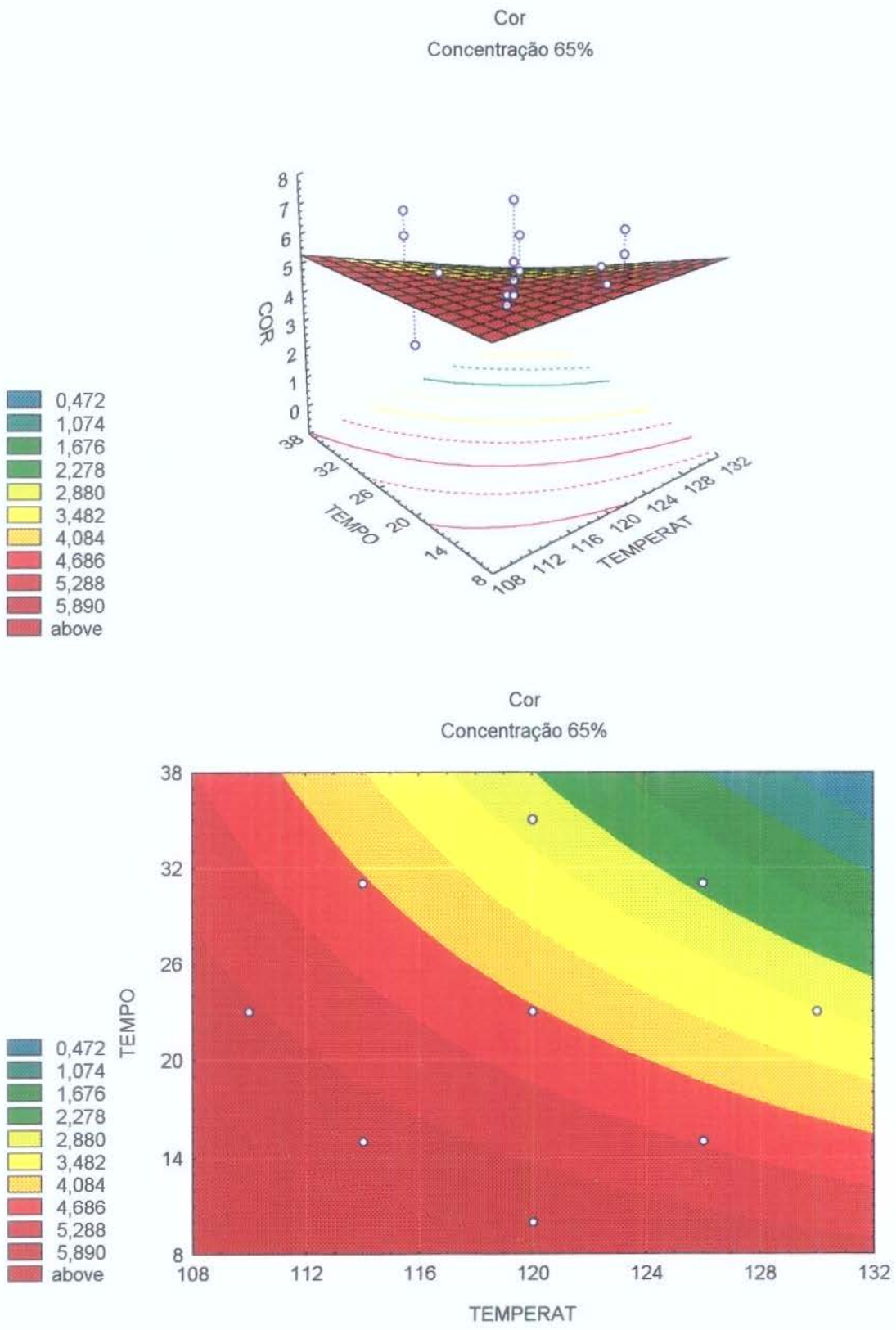


Figura 22 – Superfície de resposta e de contorno para a avaliação sensorial de cor de doce de leite.

4.3.2. Avaliação de sabor de doce de leite

O modelo de regressão para sabor não foi significativo ao nível de significância 5%, assim fez-se o teste de Tukey (Tabela 18) para efeito de comparação. Não houve diferenças entre as amostras ($p \leq 0,05$) porém observando-se pelas respostas que a concentração, tempo e temperatura interferiram pouco no sabor obtido para o doce de leite, sugerindo ser mais fácil atingir um sabor ideal do que chegar nos padrões considerados ideais de cor.

Tabela 18 – Média de aceitação sensorial para as amostras de doce de leite sob diferentes condições de processamento

Ensaio	Variáveis			Determinação
	c	T	t	Sabor
01	59	114	15	7,75[a]
02	71	114	15	8,00[a]
03	59	126	15	6,00[a]
04	71	126	15	6,00[a]
05	59	114	31	6,25[a]
06	71	114	31	7,25[a]
07	59	126	31	7,25[a]
08	71	126	31	6,00[a]
09	55	120	23	7,50[a]
10	75	120	23	5,75[a]
11	65	110	23	8,25[a]
12	65	130	23	7,50[a]
13	65	120	10	6,00[a]
14	65	120	35	7,25[a]
15	65	120	23	7,00[a]
16	65	120	23	7,00[a]
17	65	120	23	7,00[a]

- letras iguais, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)
c – concentração inicial de sólidos (%)
T – temperatura de processo (°C)
t – tempo de processo (minutos)

4.3.3. Influência da concentração de sólidos, temperatura e tempo de processo na textura do doce de leite.

A textura é um importante ponto de qualidade do doce de leite. Neste estudo, a avaliação instrumental foi realizada através dos parâmetros de mastigabilidade, dureza, adesividade, gomosidade, coesividade e elasticidade. Estes parâmetros variaram em função da concentração de sólidos, da temperatura e tempo de processo.

As médias dos dados experimentais para todos os parâmetros estudados estão na Tabela 19. A Tabela 20 apresenta os modelos de regressão ($p \leq 0,05$) e coeficiente de determinação (R^2) para as respostas de textura. As Tabelas 20a e 20b apresentam a significância (p) dos fatores estudados e seus efeitos estimados, respectivamente. A Tabela 20c apresenta as médias para mastigabilidade, uma vez que este atributo não apresentou modelo significativo ($p \leq 0,05$), sendo analisado por Tukey. A faixa de valores para a resposta mastigabilidade se apresentou entre 0,23 e 63,43. Pela Tabela, observa-se que houve diferenças entre as amostras estudadas.

Tabela 19 – Valores experimentais de determinações de textura instrumental.

Ensaio	Variáveis			Determinações				
	c	T	t	dur	ade	gomo	coe	elas
01	59	114	15	9,26	0,0	0,15	0,02	6,56
02	71	114	15	15,90	0,0	0,25	0,02	6,24
03	59	126	15	37,80	-49,42	23,70	0,63	2,79
04	71	126	15	19,62	-0,91	0,10	0,00	6,36
05	59	114	31	10,00	0,00	0,15	0,01	5,66
06	71	114	31	11,24	-1,79	0,04	0,00	5,98
07	59	126	31	47,34	-62,08	33,75	0,85	0,85
08	71	126	31	72,04	-63,27	55,82	0,77	0,95
09	55	120	23	13,36	0,00	2,36	0,18	6,74
10	75	120	23	81,24	-55,94	66,01	0,81	0,96
11	65	110	23	10,80	0,00	0,75	0,08	6,75
12	65	130	23	71,02	-84,16	52,25	0,45	0,95
13	65	120	10	40,68	-33,83	26,38	0,66	0,96
14	65	120	35	36,54	-29,90	28,31	0,78	0,90
15	65	120	23	32,32	-23,09	23,30	0,73	0,85
16	65	120	23	31,90	-18,21	22,91	0,73	0,86
17	65	120	23	32,90	-20,27	24,06	0,74	0,88

c – concentração inicial de sólidos (%)
T – temperatura de processo (°C)
t – tempo de processo (minutos)
dur = dureza
ade = adesividade
gomo = gomosidade
coe = coesividade
elas = elasticidade

Tabela 20 – Modelo de regressão e coeficiente de determinação (R^2) para os parâmetros de textura instrumental.

Resposta	Modelo (*)	R^2
dur	$y = 32,95+9,41c+2,04c^2+16,96T+3,74t-1,03t^2+4,69ct+8,24Tt$	72,08
ade	$y = -22,37-3,56c-23,10T-4,58T^2-5,14t+6,14cT-6,44ct-9,15Tt$	70,44
gomo	$y = 24,90+7,73c+14,60T-2,45T^2+5,04t-2,16t^2+5,68ct+8,25Tt$	67,17
coe(**)	$y = 0,75+0,27c-0,15c^2+0,27T-0,14T^2+0,09t-0,07t^2-0,09cT+0,07ct+0,13Tt$	65,85
elas(**)	$y = 0,77-0,44c+1,37c^2-1,70T+1,37T^2-0,63t+0,34t^2+0,46cT-0,35ct-0,77Tt$	69,37

c – concentração inicial de sólidos (%)
T – temperatura de processo (°C)
t – tempo de processo (minutos)
(*) - significativo $p \leq 0,05$
dur = dureza
ade = adesividade
gomo = gomosidade
(**) – modelo completo
coe = coesividade
elas = elasticidade

Tabela 20a – Significância (p) dos fatores nas respostas para textura instrumental

Fatores	Respostas				
	dur	ade	gomo	coe	elas
intercepto	0,0001	0,004	0,0002	0,00003	0,00003
concentração	0,0002	0,03	0,001	0,006	0,006
temperatura	0,0001	0,001	0,0001	0,00006	0,0002
tempo	0,01	0,02	0,001	0,0006	0,0001
concentração^2	0,01	0,84	0,17	0,0002	0,0003
temperatura^2	0,18	0,02	0,02	0,0003	0,001
tempo^2	0,02	0,24	0,01	0,001	0,001
concentração x temperatura	0,44	0,02	0,46	0,001	0,001
concentração x tempo	0,01	0,02	0,001	0,002	0,002
temperatura x tempo	0,001	0,01	0,001	0,001	0,01

significativo quando $p \leq 0,05$

dur = dureza
ade = adesividade
gomo = gomosidade
coe = coesividade
elas = elasticidade

Tabela 20b – Efeitos estimados dos fatores nas respostas para textura instrumental

Fatores	Respostas				
	dur	ade	gomo	coe	elas
intercepto	33,34	-21,34	24,42	0,75	0,77
concentração	18,83	-7,11	15,45	0,53	-0,88
temperatura	33,93	-46,19	29,20	0,54	-3,40
tempo	7,48	-10,28	10,07	0,17	-1,26
concentração^2	3,91	0,33	0,75	-0,29	2,74
temperatura^2	-0,61	-9,65	-4,69	-0,28	2,74
tempo^2	-2,24	-2,42	-4,09	-0,13	0,68
concentração x temperatura	-0,34	12,27	-0,38	-0,17	0,92
concentração x tempo	9,37	-12,87	11,36	0,13	-0,71
temperatura x tempo	16,47	-18,31	16,49	0,25	-1,55

dur = dureza
ade = adesividade
gomo = gomosidade
coe = coesividade
elas = elasticidade

Tabela 20c – Médias de mastigabilidade na análise de textura instrumental

Ensaio	Variáveis			Determinação
	c	T	t	Sabor
01	59	114	15	0,98 [e]
02	71	114	15	1,53 [e]
03	59	126	15	18,76 [c]
04	71	126	15	0,69 [e]
05	59	114	31	0,87 [e]
06	71	114	31	0,23 [e]
07	59	126	31	28,85 [c]
08	71	126	31	53,10 [a,b]
09	55	120	23	15,90 [d,c]
10	75	120	23	63,43 [a]
11	65	110	23	5,05 [d,e]
12	65	130	23	49,93 [b]
13	65	120	10	25,21 [c]
14	65	120	35	25,59 [c]
15	65	120	23	20,16 [c]
16	65	120	23	19,89 [c]
17	65	120	23	21,47 [c]

- letras iguais, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)
c – concentração inicial de sólidos (%)
T – temperatura de processo (°C)
t – tempo de processo (minutos)

4.3.3.1. Parâmetros de textura: dureza, adesividade, gomosidade, coesividade, elasticidade.

Verificou-se neste estudo que a dureza variou de 9,26 a 81,24 g em função da concentração de sólidos, da temperatura e tempo de processo, conforme visto na Tabela 19.

Através da análise de variância (ANOVA) destes resultados, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação à 95% de confiança pelo teste F e o coeficiente de determinação (R^2).

Para a dureza, através da Tabela 20a, verificou-se que os parâmetros não significativos ($p \leq 0,05$) foram a temperatura quadrática e a interação concentração x temperatura. Os demais parâmetros se apresentaram significativos ($p \leq 0,05$) e através da Tabela 20b, observa-se um efeito positivo para a temperatura e concentração e para a interação tempo x temperatura.

O modelo foi então ajustado, como mostrado na Tabela 20, eliminando-se os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$) apresentados na Tabela 20a. O modelo ajustado se apresentou significativo ($p \leq 0,05$) segundo o teste F (Anexo 3a) porém como o Fcalculado foi ligeiramente superior ao Ftabelado e segundo BARROS NETO *et al* (1996), uma regressão deve ser considerada preditiva se o Fcalculado for 4–5 vezes superior ao Ftabelado, utilizou-se a equação de regressão para dureza (Tabela 20) apenas como tendência das respostas para os níveis estabelecidos neste planejamento. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 72,08% e a falta de ajuste não foi significativa ($p \leq 0,05$). Como o modelo foi ajustado, a discussão dos resultados ocorreu a partir dos gráficos de superfície de resposta e de contorno para a dureza do doce de leite (Figura 23). Pela Figura, pode-se observar que produtos mais duros são obtidos em condições de médio alto tempo (20 – 38 minutos) e alta temperatura (124 – 132° C), mostrando a

interação positiva ocorrida entre estes dois fatores. Pensando-se em trabalhar na faixa de baixo tempo de processo (8 – 14 minutos) para se obter um produto com dureza próxima (60) ao doce de leite comercial bem aceito, deve-se trabalhar com concentração acima de 65%, uma vez que, pela Figura 23 observa-se que valores próximos ao padrão ocorreram no processo com tempo médio (20 – 26 minutos) e temperatura superior à 124° C.

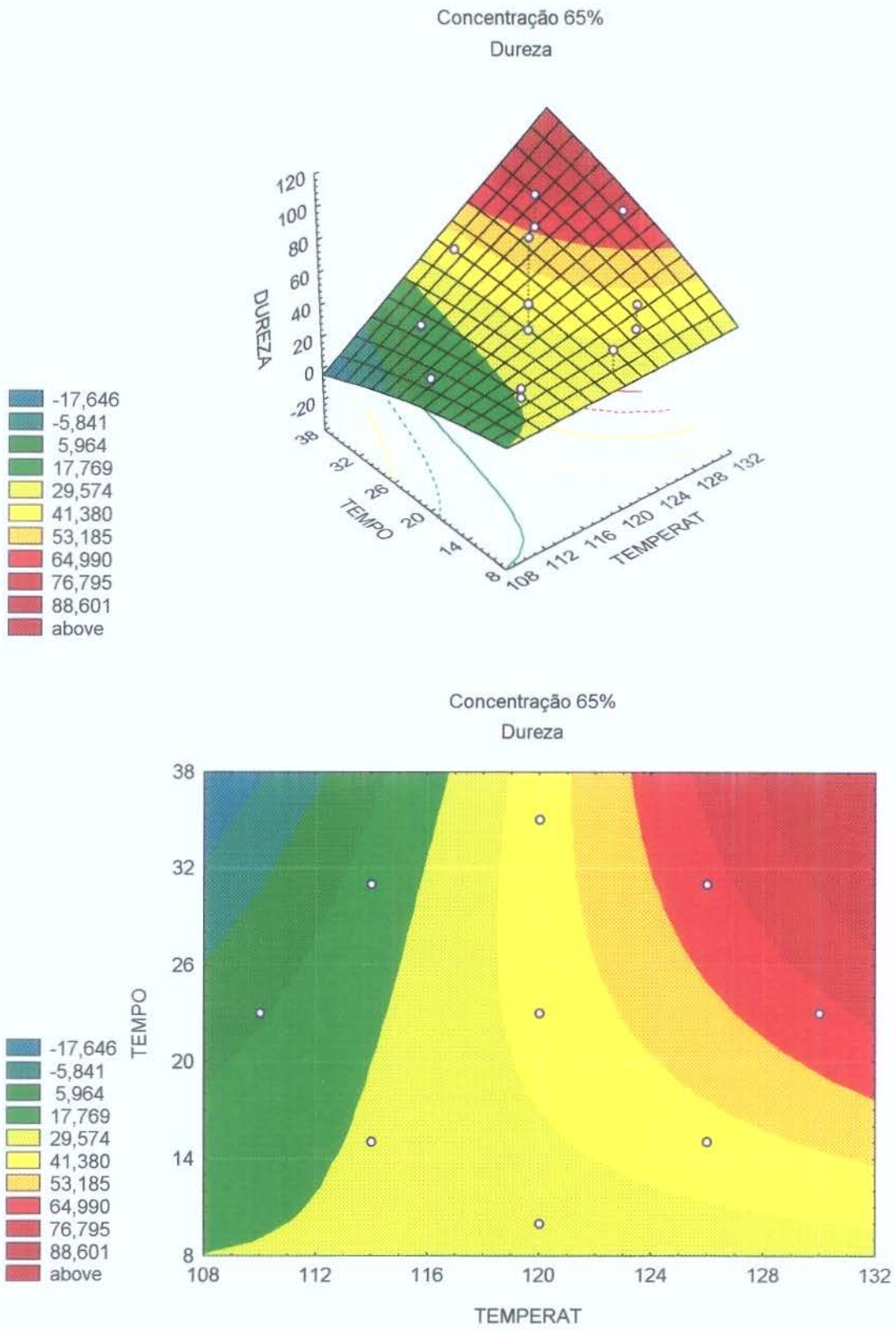


Figura 23 – Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro dureza do doce de leite

Nas mesmas condições de processo utilizadas, verifica-se que para a resposta adesividade, a faixa variou de 0 (zero) a –84,16, conforme visto na Tabela 19. Através da análise de variância destes resultados, verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação à 95% de confiança pelo teste F e coeficiente de determinação (R^2). Pela Tabela 20a, observa-se que os parâmetros concentração e tempo quadráticos não foram significativos ($p \leq 0,05$). Os demais parâmetros se apresentaram significativos ($p \leq 0,05$). A temperatura linear foi o efeito mais importante (Tabela 20b) indicando que seu aumento diminui a adesividade do produto (efeito negativo).

O modelo de regressão foi então ajustado (Tabela 20), eliminando-se os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$) apresentados na Tabela 20a. O modelo foi considerado significativo e segundo o teste F (Anexo 3b) apresentou Fcalculado superior ao Ftabelado e falta de ajuste não significativa ($p \leq 0,05$). O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,7044, explicando 70,44% das respostas estudadas. Assim, como o Fcalculado foi pouco superior ao Ftabelado e o coeficiente de determinação (R^2) próximo a 70%, o modelo foi usado para predizer a tendência do comportamento dentro do intervalo estudado.

Pela Figura 24, pode-se visualizar os gráficos de superfície de resposta e de contorno para a adesividade do doce de leite. Doces mais adesivos foram obtidos em processo de alto tempo (26 – 38 minutos) e alta temperatura (128 – 132° C). Para a adesividade, quando se quer um produto semelhante ao doce padrão comercial (–90,0) verifica-se que na concentração de 65% (Figura 24) se torna difícil obter característica, uma vez que em baixo tempo de processo este valor só é alcançado em temperatura de 132° C e tempo de 14 minutos. Assim, para a adesividade, concentração acima de 65% possibilitará a diminuição do tempo de processo.

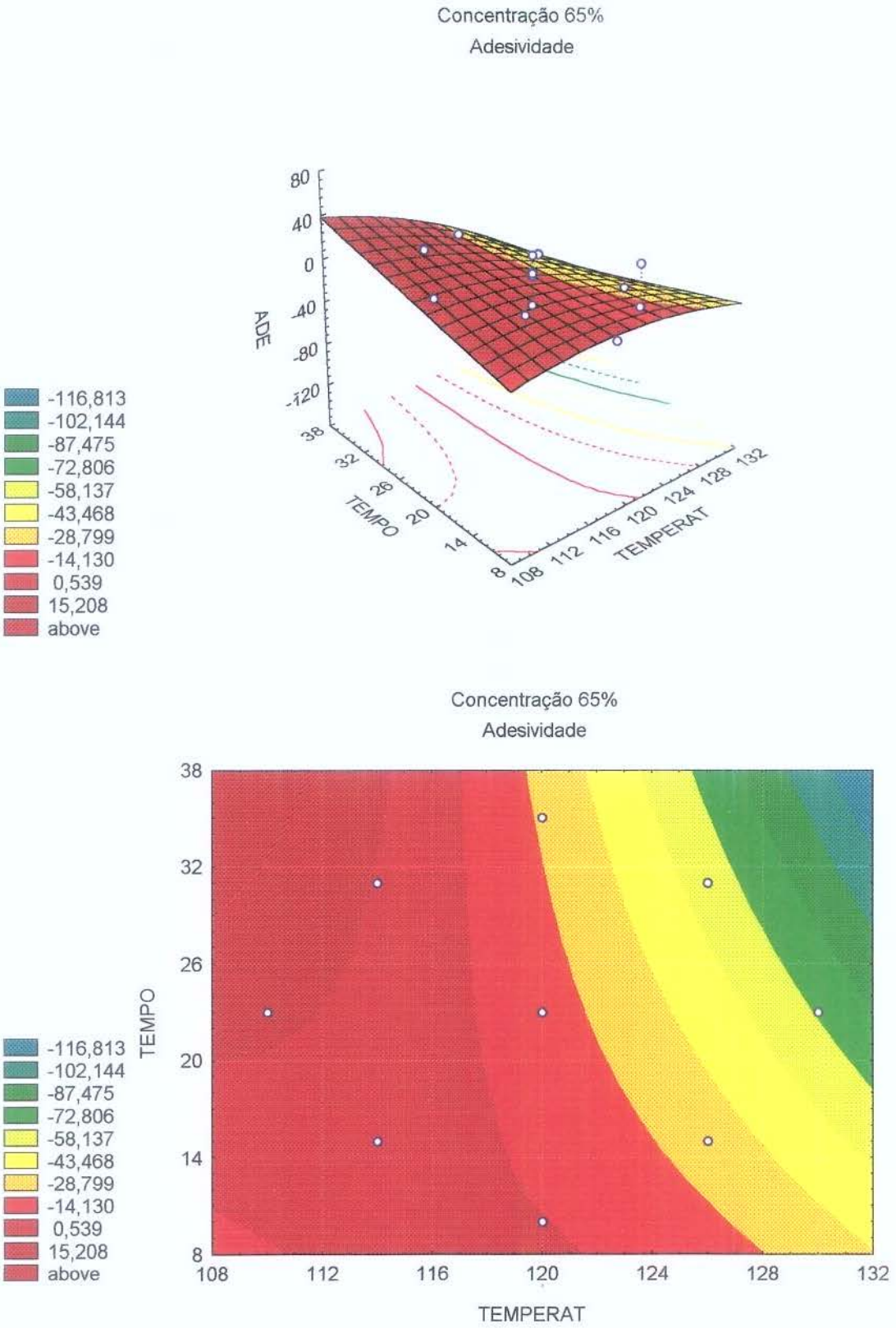


Figura 24 – Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro adesividade do doce de leite

Na gomosidade, nas condições de processo, os valores variaram de 0,04 a 66,01 (Tabela 19). Pela análise de variância (ANOVA), verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste em relação à 95% de confiança através do teste F e coeficiente de determinação (R^2). A Tabela 20a mostra que a concentração quadrática e a interação da concentração x temperatura não foram significativas ($p \leq 0,05$). Os demais parâmetros se apresentaram significativos ($p \leq 0,05$) e através da Tabela 20b, verificou-se que os efeitos lineares de temperatura e concentração foram importantes no modelo.

O modelo de regressão foi ajustado, eliminando-se os efeitos não significativos ($p \leq 0,05$). O modelo apresentou-se significativo uma vez que o Fcalculado foi superior ao Ftabelado e a falta de ajuste não significativa à $p \leq 0,05$ (a ANOVA encontra-se no Anexo 3c). Porém, como o coeficiente de determinação foi de 0,6717, explicando menos que 70% das respostas, o modelo foi usado como tendência para predizer o comportamento dentro do intervalo estudado. Pela Figura 25 pode-se visualizar os gráficos de superfície de resposta e de contorno para a gomosidade do doce de leite. A Figura mostra que produtos mais gomosos são obtidos na faixa de alta temperatura (124 – 132° C) e alto médio tempo (24 – 38 minutos). Trabalhando-se em tempo baixo de processo (8 – 14 minutos), na concentração 65%, os produtos obtidos são menos gomosos que o valor de gomosidade para o doce padrão (52,33). Valores próximos são obtidos em tempo mínimo de 23 minutos desde que a temperatura esteja em 132° C. Para diminuir o tempo de processo, se deve utilizar concentração superior à 65%.

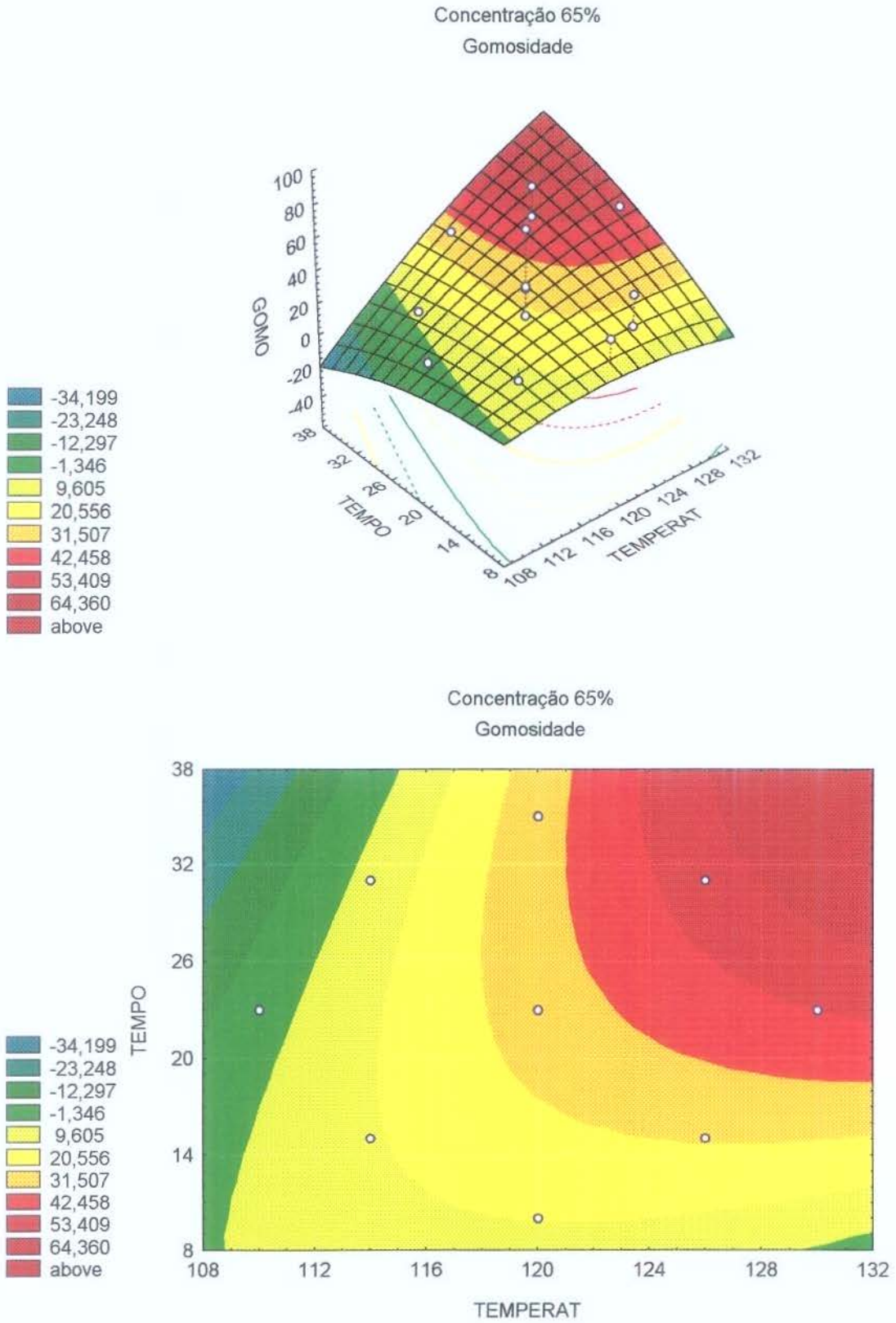


Figura 25 – Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro gomosidade do doce de leite

Pela Tabela 19, pode-se verificar que para as condições de processo utilizadas neste experimento, a faixa de valores de coesividade foi de 0,00 (zero) a 0,85. Através da análise de variância (ANOVA) dos resultados, verificou-se a significância da regressão e a não significância da falta de ajuste (95% de confiança) através do teste F e coeficiente de determinação (R^2). Pela Tabela 20a, verificou-se que todos os parâmetros foram significativos ($p \leq 0,05$) e a concentração e temperatura lineares e a interação tempo x temperatura foram os efeitos mais significativos (Tabela 20b). Assim, utilizou-se o modelo completo para este parâmetro (Tabela 20). O Anexo 3d apresenta a ANOVA completa. Como o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,6585 que explica apenas 65,85% das respostas analisadas e a diferença entre Fcalculado e Ftabelado foi baixa, o modelo não foi considerado preditivo por cobrir uma pequena variação dos fatores, apenas foi utilizado como uma tendência para predizer o comportamento dentro do intervalo estudado.

As Figuras 26 e 27 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta e de contorno para a combinação tempo-temperatura, e para a combinação tempo-concentração, uma vez que para a coesividade, os efeitos desses fatores foram próximos (Tabela 20b). Pela Figura 26, observa-se que produtos mais coesos são obtidos na faixa de média alta temperatura (120 – 132° C) e médio alto tempo (18 – 38 minutos). Comparando-se com um produto comercial padrão, cujo valor de coesividade é de 0,80, trabalhando-se em uma faixa de baixo tempo (8 – 14 minutos) os produtos obtidos são menos coesos, indiferentemente da temperatura utilizada. Pela Figura 27, os produtos menos coesos estão na região de alta concentração (72 - 80%) quando em baixo médio tempo de processo (8 – 20 minutos) e na região de baixa concentração (52 – 56%) quando em tempo alto de processo (32 – 38 minutos).

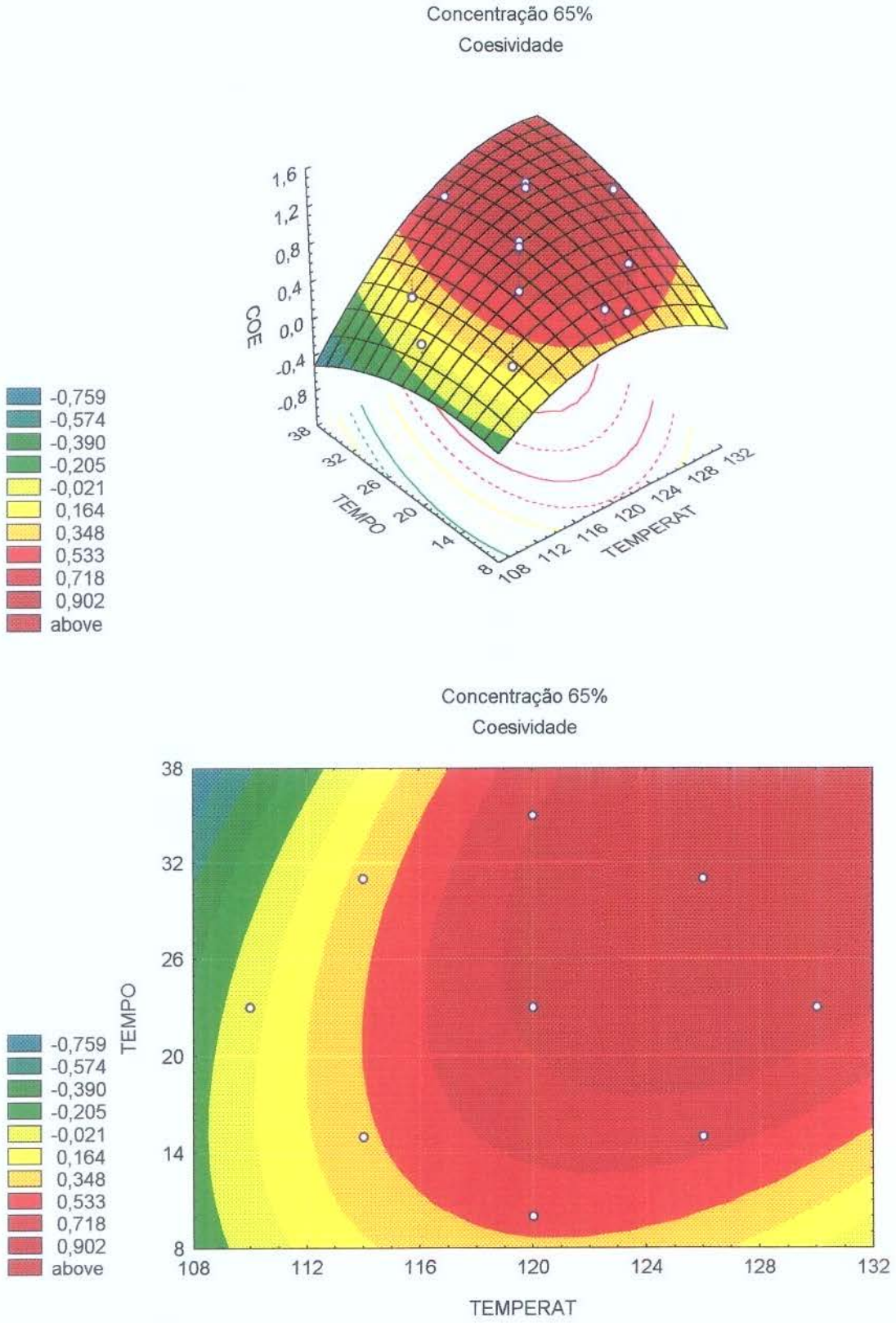


Figura 26 – Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro coesividade do doce de leite. Combinação tempo-temperatura.

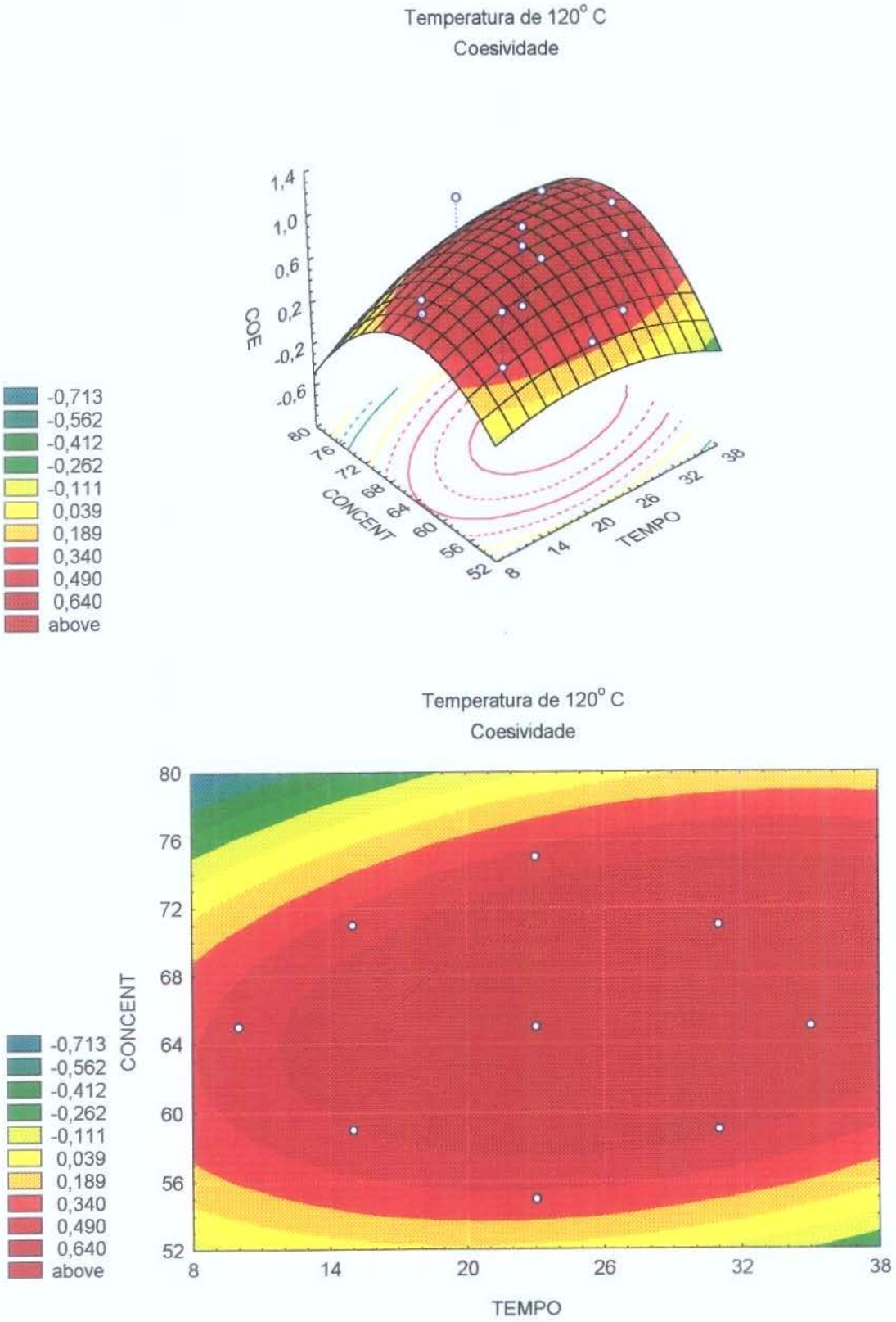


Figura 27 – Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro coesividade do doce de leite. Combinação tempo-concentração.

Os valores de elasticidade obtidos neste experimento foram de 0,85 a 6,75 (Tabela 19). Através da análise da variância (ANOVA) verificou-se a significância da regressão e a não significância da falta de ajuste ($p \leq 0,05$). Pela Tabela 20a verificou-se que todos os fatores foram significativos para a elasticidade e que a temperatura e tempo lineares foram os mais importantes (Tabela 20b). O modelo completo foi então utilizado para este parâmetro (Tabela 20), e a ANOVA pode ser vista no Anexo 3e. O coeficiente de determinação (R^2) respondeu por apenas 69,37% das respostas avaliadas, assim o modelo foi apenas utilizado como tendência para predizer o comportamento dentro do intervalo estudado.

A Figura 28 apresenta a superfície de resposta e de contorno para o parâmetro elasticidade. Produtos mais elásticos foram obtidos em baixa temperatura de processo (108 – 110° C) em qualquer faixa de tempo (8 – 38 minutos). Comparando com um produto padrão comercial (0,92), observa-se pela Figura, que em baixo tempo de processo (8 – 14 minutos), em qualquer temperatura , os produtos obtidos foram mais elásticos que o padrão.

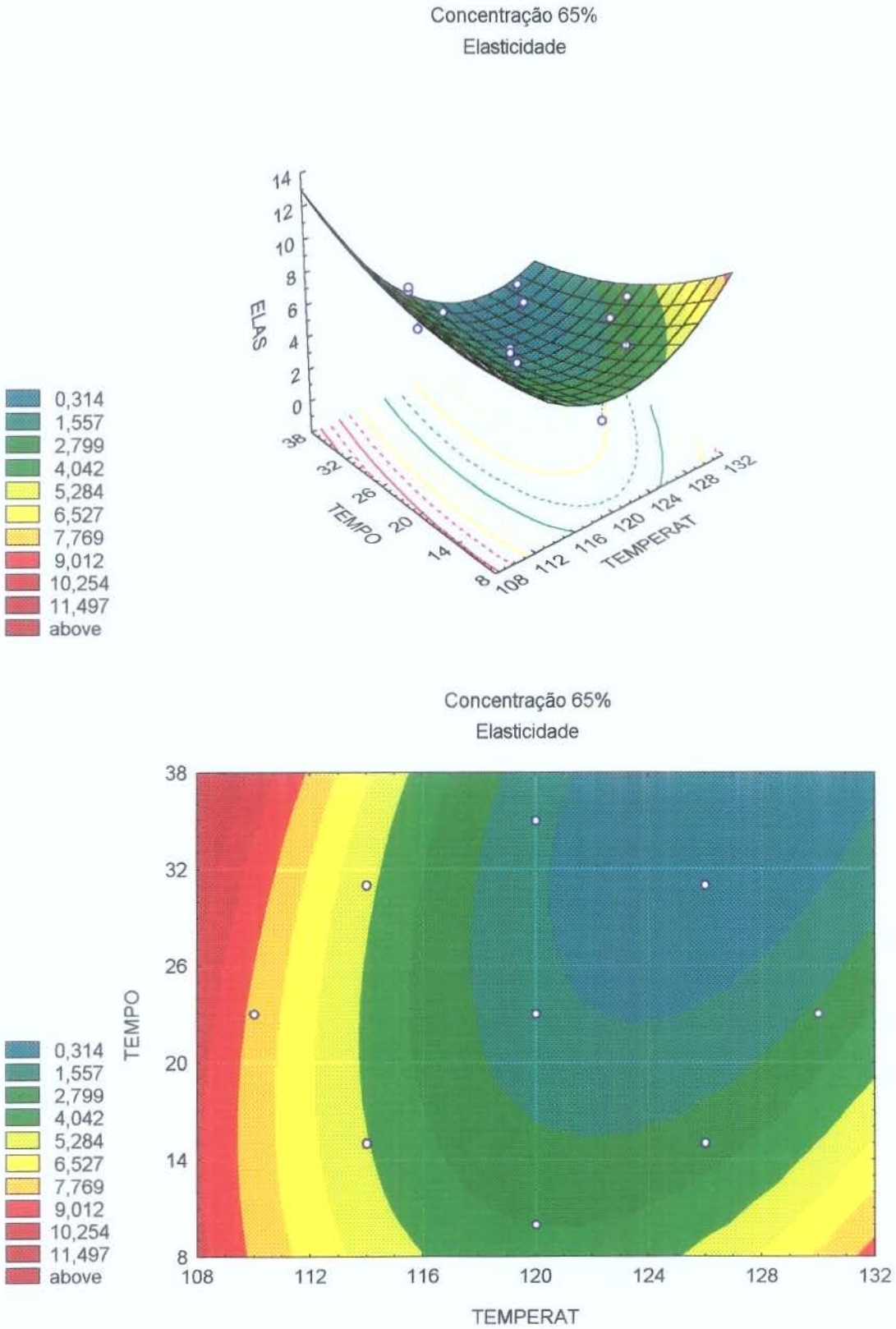


Figura 28 – Superfície de resposta e de contorno para o parâmetro elasticidade do doce de leite.

4.4. Processamento contínuo do doce de leite no trocador de calor / misturador estático

Após a análise da influência da concentração, temperatura e do tempo de processo realizado no Item 4.3 e do estudo da minimização do tempo de processo, levando em consideração deixar o produto sempre próximo ao padrão comercial em relação aos atributos de cor e textura (apresentado também no Item 4.3), iniciou-se a etapa no trocador de calor. Como já descrito anteriormente, a escolha deste equipamento (Item 3.2.5) se deu pela simplicidade do mesmo, uma vez que pode-se observar pelos dados da literatura (Parte 2) que ainda é muito difícil de trabalhar em processo contínuo no mercado brasileiro. Assim, o objetivo foi criar um produto de qualidade a partir de um processo simplificado.

Após vários testes preliminares, fez-se os devidos ajustes do equipamento nas condições necessárias para o doce de leite à 71% de sólidos: temperatura inicial de 84° C (aquecido no tacho encamisado), saída do trocador à 103° C. O tempo total de processo foi de 9 minutos e a vazão de 3,56 kg/min (bomba a 1 rpm e pressão de vapor na camisa do trocador tubular 3,5 kgf/cm^2).

A temperatura de saída de 103° C foi a máxima possível obtida para o doce de leite nesse experimento e para processos contínuos utilizando outros equipamentos, segundo a literatura a temperatura final alcançada foi sempre superior a 103°.

A partir destas condições foram realizadas as análises físico-químicas e testes de cor e textura instrumental. Os resultados obtidos serão discutidos no Item 4.4.5 deste trabalho, comparando com produtos obtidos em condições de concentração, temperatura e tempo de processo diferenciados. Também realizou-se uma análise sensorial através de testes de aceitação e preferência, escala do ideal e análise descritiva quantitativa (ADQ). Nestes testes, utilizou-se produtos comerciais de boa aceitação no mercado brasileiro e argentino, o que possibilitou um estudo da qualidade comercial possível do doce obtido. Estes resultados estão apresentados nos Itens 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3.

4.4.1. Teste de preferência e aceitação do doce de leite em processo contínuo. Comparação com amostras comerciais.

A análise sensorial do doce de leite através dos parâmetros de aparência geral, cor e sabor, mostraram segundo dados da Tabela 21, que nos doces estudados, houve diferenças de aceitação entre as nove amostras, destacando que o mercado para este produto se apresenta ainda muito variável, apresentando extremos para estes atributos. Pode-se também verificar através da utilização de produtos comerciais de outros países, a grande diferença existente na aceitação dos consumidores, uma vez que se escolheu produtos comerciais bem aceitos nos respectivos mercados consumidores e países produtores e grandes consumidores do doce de leite. A comparação sensorial com produtos comerciais possibilitou enquadrar o doce de leite obtido em processo contínuo dentro das características sensoriais comerciais.

A Tabela 21 e a Figura 29 apresentam os resultados obtidos do teste de aceitação para as amostras comerciais brasileiras e argentinas, e também para a amostra obtida no processo contínuo. Em relação ao sabor, houve amostras bem aceitas tanto entre as argentinas como entre as brasileiras. Das duas amostras mais aceitas com relação ao sabor, uma era brasileira (amostra 7 – Mococa) e a outra argentina (amostra 2 – Gandara).

Para o sabor, de forma geral, as amostras obtiveram médias que se situavam entre os termos da escala hedônica correspondentes à **"gostei ligeiramente"** e **"gostei moderadamente"**. A amostra obtida no processo contínuo não se diferenciou significativamente ($p < 0,05$) das amostras comerciais tanto brasileiras como argentinas.

Em relação à aceitação das amostras através da aparência geral, a amostra obtida no processo contínuo não se diferiu significativamente ($p < 0,05$) de duas amostras argentinas. De um modo geral, as amostras com melhores

médias sensoriais se situaram entre os termos da escala hedônica correspondentes à **"gostei moderadamente"** e **"gostei muito".**

Comparando os resultados para o atributo cor, as médias de aceitação se localizaram entre 7 e 8, correspondentes à escala hedônica em **"gostei moderadamente"** e **"gostei muito"**, respectivamente. E a amostra obtida no processo contínuo se apresentou sem diferença significativa ($p < 0,05$) em relação às duas amostras argentinas e uma amostra brasileira.

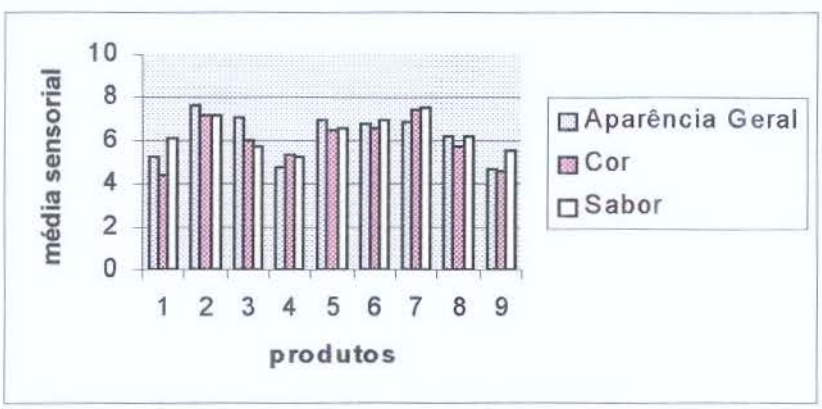
A Tabela 22 apresenta os principais motivos fornecidos pelos provadores em gostar mais ou menos de uma amostra em relação aos atributos de sabor, aparência geral e cor. Observa-se que pelos motivos apresentados, alguns preferem amostras de doce mais escuras, e para outros provadores isto já se apresenta como um motivo para não gostar. Para o sabor, também ocorreu de uma mesma característica como "sabor de leite" ter se apresentado como uma preferência e algumas vezes rejeição. Para a aparência geral, essa dualidade não foi percebida, uma vez que os produtos menos firmes se apresentaram também menos preferidos e vice-versa.

Tabela 21 – Médias de aceitação sensorial de doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais

Amostras	Aparência Geral	Cor	Sabor
1	5,26 ^{b,c,d}	4,37 ^{d}	6,07 ^{a,b,c}
2	7,63 ^{a}	7,15 ^{a,b}	7,19 ^{a}
3	7,04 ^{a}	5,96 ^{a,b,c,d}	5,70 ^{b,c}
4	4,74 ^{c,d}	5,30 ^{c,d}	5,26 ^{c}
5	7,00 ^{a}	6,44 ^{a,b,c}	6,59 ^{a,b,c}
6	6,78 ^{a,b}	6,59 ^{a,b,c}	6,96 ^{a,b}
7	6,82 ^{a}	7,41 ^{a}	7,52 ^{a}
8	6,19 ^{a,b,c}	5,67 ^{b,c,d}	6,19 ^{a,b,c}
9	4,63 ^{d}	4,56 ^{d}	5,52 ^{b,c}
DMS	1,53	1,67	1,47

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo



Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo

Figura 29 – Perfil sensorial de aceitação de doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais

Tabela 22 – Motivos de preferência de provadores.

Motivos	Sabor	Aparência Geral	Cor
Preferidos	doçura leve caramelo de leite típico	brilho homogeneidade cremosidade firmeza massa lisa	uniforme escura
Menos preferidos	muito doce não característico bala toffee amargo leite em pó caramelo baunilha de leite de leite condensado	pouca viscosidade pouco firme granulosidade arenosidade	muito escura muito clara amarelo opacidade

4.4.2. Escala do ideal na análise sensorial do doce de leite em processo contínuo. Comparação com amostras comerciais.

A escala do ideal utilizada nesta fase do trabalho permitiu observar os pontos que mostraram porque os provadores aceitaram mais ou menos uma ou outra amostra do teste anterior. Através das observações, pode-se modificar ou manter algum ponto que tenha sido considerado diferente do ideal.

A Tabela 23 apresenta os resultados obtidos para o teste com a escala do ideal e na Figura 30, pode-se visualizar o perfil obtido para as amostras em relação aos atributos de sabor, viscosidade e cor, na escala de 1 a 7, o valor 4 indica o ideal nos atributos especificados. Valores acima ou abaixo de 4 indicam respectivamente, mais intenso e menos intenso que o ideal.

Os resultados indicaram que de um modo geral, as amostras brasileiras apresentaram intensidade de sabor próxima do ideal, além de duas amostras argentinas (1 e 5). As demais amostras argentinas se apresentaram com

sabor ligeiramente mais intenso que o ideal. A amostra obtida no processo contínuo se apresentou com sabor ligeiramente menos intenso que o ideal.

Com relação à viscosidade, das três amostras brasileiras, a de número 6 (Nestlé) e a de número 8 (Itambé) se apresentaram próximas do ideal. Com relação às amostras argentinas, a de número 1 e a de número 4 mostraram viscosidade ligeiramente menos intensa que o ideal. E a amostra de número 9, obtida no processo contínuo se apresentou moderadamente menos intensa que o ideal. Comparando com valor instrumental de textura, esse produto apresentou uma dureza de 11,83 g.

Para o atributo de cor, as amostras se apresentaram acima ou abaixo do ideal. Para as amostras argentinas, os valores foram superiores na escala do ideal ao correspondente "**ligeiramente mais intenso**" e as amostras brasileiras 6 e 7 se apresentaram próximas ao ideal.

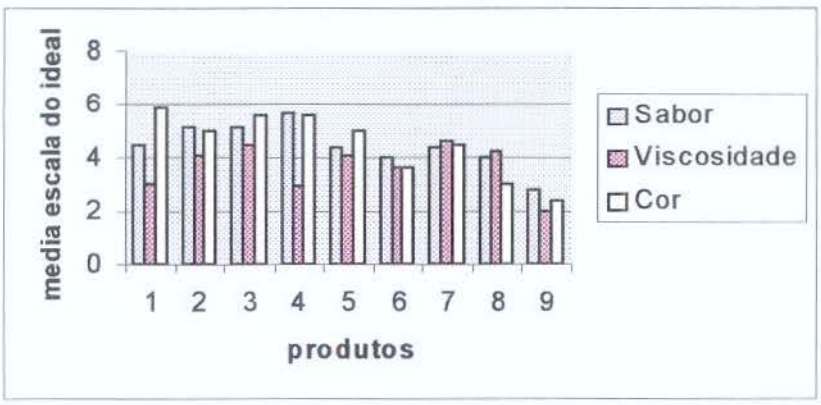
A partir destes resultados, pode-se modificar a viscosidade em processo contínuo através da utilização de amido ou outro espessante na formulação, uma vez que a legislação brasileira permite e é realmente muito utilizado nos produtos comerciais. E para aumentar a coloração do produto, pode-se adicionar caramelo na fórmula inicial ou se utilizar da própria sacarose da formulação fazendo sua caramelização prévia. Estes recursos podem ser utilizados com o intuito de não alterar o tratamento térmico utilizado no processamento contínuo, uma vez que foi sua simplicidade de uso uma das características da escolha do equipamento, como já descrito no Item 4.4.

Tabela 23 – Médias da escala do ideal para o doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais

Amostras	Sabor	Viscosidade	Cor
1	4,44 ^{a,b}	2,96 ^{b,c}	5,89 ^{a}
2	5,07 ^{a,b}	4,07 ^{a}	4,96 ^{a,b}
3	5,07 ^{a,b}	4,44 ^{a}	5,56 ^{a,b}
4	5,63 ^{a}	2,89 ^{b,c}	5,59 ^{a}
5	4,33 ^{b}	4,04 ^{a}	4,93 ^{a,b}
6	4,00 ^{b,c}	3,59 ^{a,b}	3,56 ^{c,d}
7	4,33 ^{b}	4,59 ^{a}	4,41 ^{b,c}
8	3,93 ^{b,c}	4,19 ^{a}	3,00 ^{d,e}
9	2,78 ^{c}	1,96 ^{c}	2,33 ^{e}
DMS	1,28	1,04	1,17

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

Valor 4:	ideal
Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo



Valor 4:	ideal
Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo

Figura 30 – Perfil sensorial da escala do ideal para doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais

4.4.2.1. Comparação de cor sensorial e instrumental

A Tabela 24 apresenta os resultados sensoriais e instrumentais com relação à cor das amostras. Comparando os resultados com aqueles mostrados na Tabela 23, pode-se observar que as amostras mais extremas foram as de número 9 e 1. Estas duas amostras se apresentaram respectivamente, acima e abaixo do ideal e para a escala de aceitação (Tabela 21) obtiveram menor valor.

Comparando a Luminosidade (***L***) apresentada na Tabela 24 e a análise sensorial de cor (Tabela 23), verifica-se que as amostras mais escuras que o ideal (de número 1 a 5) apresentaram valores de ***L*** abaixo de 48 e as amostras mais claras que o ideal (números 8 e 9) apresentaram valor de ***L*** acima de 50. Estes resultados sugerem que os valores de ***L*** entre 48 e 50, implicariam em amostras com coloração próxima do ideal. De fato, as amostras de números 6 e 7 (brasileiras) se apresentaram próximas do ideal e obtiveram um valor de ***L*** de 50,40 e 48,20, respectivamente.

Comparando a cromaticidade ***a*** (vermelho), pode-se verificar que as amostras com escala menos ideal em relação a cor, também apresentaram pouca quantidade deste componente e foram as amostras de número 8 e 9. Para a cromaticidade ***b*** (amarelo), verifica-se que na Tabela 22, a cor amarela apresenta-se como um motivo de menor preferência e as amostras de número 9 e 1 que apresentaram menor aceitação (Tabela 21) para a cor sensorial, apresentaram valores de ***b*** de 26,89 e 16,95, respectivamente. As amostras consideradas próximas do ideal (números 6 e 7) obtiveram valores entre 28 e 20, o que não comprovou nenhuma relação com análise sensorial e instrumental, levando-se a considerar que não há um valor ideal de ***a*** e ***b*** para os doces estudados.

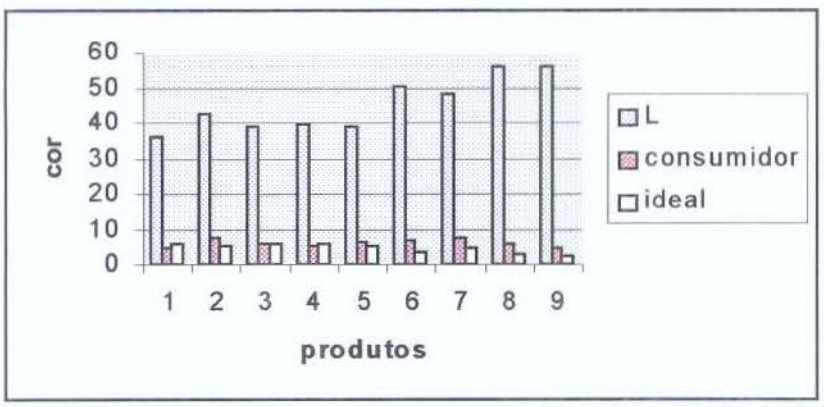
Na Figura 31, pode–se visualizar o perfil de cor instrumental através da Luminosidade (***L***), da cor sensorial através da escala hedônica (consumidor) e da escala do ideal para as nove amostras testadas.

Tabela 24 – Análise instrumental de cor para o doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais

Amostras	*L*	*a*	*b*
1	35,80 ^{g}	8,40 ^{a}	16,95 ^{h}
2	42,43 ^{d}	9,99 ^{b}	23,91 ^{e}
3	38,96 ^{f}	10,08 ^{b}	21,09 ^{f}
4	39,71 ^{e}	10,69 ^{a}	23,80 ^{e}
5	38,95 ^{f}	8,27 ^{d}	19,97 ^{g}
6	50,40 ^{b}	6,81 ^{d}	30,33 ^{b}
7	48,20 ^{c}	8,73 ^{c}	28,85 ^{c}
8	56,15 ^{a}	5,62 ^{f}	30,87 ^{a}
9	56,00 ^{a}	2,09 ^{g}	26,89 ^{d}
DMS	0,49	0,17	0,55

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo



Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo

Figura 31 – Perfil de cor instrumental e sensorial do doce de leite em processo contínuo e amostras comerciais

4.4.3. Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) do doce de leite em processo contínuo. Comparação com amostras comerciais.

4.4.3.1. Seleção dos provadores

Os provadores pré selecionados pelo teste triangular, foram novamente selecionados após o treinamento. Para isso, utilizou-se três amostras distintas que foram: amostra 1 (San Cor), amostra 2 (Nestlé) e amostra 3 (processo contínuo).

A seleção dos provadores foi baseada em dois pontos. O primeiro foi em relação às informações de repetibilidade e do poder de discriminação através de dois fatores (amostra, repetição) para cada um dos atributos. Os valores de F obtidos para cada um dos fatores estudados podem ser vistos na Tabela 25. Considerou-se como critério de seleção os provadores que apresentaram F da amostra maior que 0,50 e F de repetição maior que 0,30 para mais de dez atributos analisados (de um total de dezesseis).

O segundo ponto de seleção, foi a comparação entre o consenso de cada provador para cada atributo selecionado e a média geral da equipe sensorial (Tabela 26). Foram eliminados os provadores que apresentaram diferenças com a equipe sensorial em cinco ou mais atributos.

Comparando os dois critérios, pela Tabela 25, os provadores de números 3, 5, 6 e 9 apresentaram F maior que 0,30 e pela Tabela 26, os provadores de números 6 e 9 apresentaram diferenças em cinco atributos. Assim, dois provadores (números 6 e 9) foram descartados da equipe sensorial.

Tabela 25 - Valores de F da amostra e F de repetição para cada atributo.

Atri	p1	p2	p3	p4	p5	p6	p7	p8	p9	p10	p11	p12
ADO	0,89	0,96	0,89	0,88	0,94	0,69	0,63	0,08	0,95	0,06	0,09	0,77
	0,08	0,86	0,75	0,12	0,79	0,94	0,28	0,34	0,79	0,63	0,84	0,23
ABAU	0,22	0,03	0,19	0,45	0,07	0,93	0,002	0,001	0,03	0,10	0,02	0,44
	0,28	0,6	0,31	0,45	0,8	0,87	0,76	0,44	0,58	0,38	0,61	0,44
ACA	0,006	0,06	0,09	0,46	0,001	0,39	0,001	0,22	0,26	0,004	0,005	0,06
	0,16	0,4	0,27	0,49	0,44	0,78	0,15	0,84	0,18	0,55	0,05	0,8
ALCO	0,16	0,01	0,39	0,26	0,002	0,80	0,03	0,05	0,36	0,03	0,15	0,14
	0,87	0,87	0,63	0,78	0,02	0,74	0,20	0,74	0,03	0,47	0,64	0,71
ALE	0,18	0,002	0,31	0,34	0,02	0,50	0,01	o,03	0,34	0,28	0,02	0,12
	0,66	0,49	0,12	0,15	0,4	0,22	0,91	0,34	0,62	0,01	0,41	0,66
SDO	0,17	0,68	0,31	0,11	0,15	0,69	0,02	0,0003	0,77	0,007	0,005	0,16
	0,09	0,87	0,31	0,15	0,16	0,37	0,10	0,18	0,72	0,17	0,27	0,16
SBAU	0,17	0,001	0,31	0,001	0,30	0,19	0,008	0,0003	0,04	0,03	0,02	0,44
	0,16	0,18	0,88	0,64	0,53	0,71	0,22	0,44	0,44	0,03	0,28	0,44
SCA	0,02	0,05	0,15	0,25	0,14	0,001	0,03	0,5	0,001	0,04	0,006	0,01
	0,35	0,30	0,66	0,77	0,34	0,12	0,95	0,65	0,12	0,14	0,28	0,44
SLCO	0,22	0,005	0,24	0,04	0,20	0,04	0,001	0,006	0,33	0,06	0,04	0,03
	0,08	0,06	0,10	0,34	0,96	0,60	0,22	0,18	0,38	0,19	0,29	0,77
SLE	0,38	0,02	0,13	0,36	0,19	0,09	0,06	0,04	0,07	0,31	0,06	0,19
	0,39	0,5	0,09	0,18	0,87	0,04	0,91	0,19	0,38	0,17	0,72	0,46
ADE	0,003	0,001	0,02	0,17	0,10	0,04	0,53	0,08	0,002	0,06	0,04	0,01
	0,40	0,9	0,33	0,55	0,98	0,46	0,02	0,22	0,54	0,06	0,43	0,15
ARE	0,68	0,04	0,15	0,25	0,68	0,36	0,32	0,44	0,35	0,37	0,28	0,11
	0,22	0,28	0,44	0,25	0,68	0,44	0,22	0,44	0,39	0,50	0,89	0,29
VIS	0,01	0,001	0,01	0,22	0,06	0,001	0,008	0,001	0,001	0,01	0,81	0,91
	0,13	0,49	0,61	0,13	0,91	0,31	0,30	0,008	0,03	0,78	0,5	0,08
BRI	0,46	0,003	0,34	0,56	0,03	0,07	0,004	0,04	0,001	0,28	0,10	0,01
	0,99	0,83	0,93	0,53	0,85	0,87	0,013	0,44	0,61	0,61	0,99	0,64
CCR	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,008	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,04
	0,6	0,94	0,53	0,58	0,17	0,51	0,35	0,45	0,38	0,22	0,19	0,21
CON	0,01	0,02	0,002	0,08	0,004	0,007	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,05
	0,85	0,44	0,44	0,04	0,79	0,71	0,22	0,98	0,68	0,19	0,26	0,01

amostra 1: San Cor
amostra 2: Nestlé
amostra 3: Processo contínuo

Tabela 26 - Médias da Equipe Sensorial e de provadores.

Atri	am	ES	p1	p2	p3	p4	p5	p6	p7	p8	p9	p10	p11	p12
ADO	1	5,44a	3,9	7,2	6,6	5,2	6,1	6,5	4,1	6,4	4,8	3,4	4,1	5,4
	2	6,88a	3,6	7,0	5,7	5,4	6,3	6,8	3,8	7,6	4,9	6,1	5,3	5,3
	3	6,25a	4,0	7,2	6,7	4,8	5,6	7,4	4,9	9,0	5,4	6,7	7,3	5,8
ABAU	1	3,45a	0,8	6,0	3,5	1,4	1,7	1,9	4,3	7,3	1,3	4,1	8,3	0,6
	2	1,13b	1,2	2,0	0,7	0,2	1,1	1,7	0,3	0,0	0,0	1,7	4,5	0,0
	3	0,76b	1,7	1,0	1,1	0,2	0,2	1,5	0,6	0,0	0,1	0,4	2,4	0,0
ACA	1	5,88a	3,1	7,7	7,6	2,1	6,4	6,5	5,8	7,3	2,3	6,2	8,1	7,3
	2	3,11b	0,8	6,7	5,5	2,3	0,0	3,8	2,1	5,5	1,6	2,6	5,3	0,8
	3	2,15c	0,3	3,5	2,9	0,2	0,0	5,7	1,5	4,9	0,5	0,7	5,3	0,0
ALCO	1	2,39b	2,6	1,5	8,3	1,1	3,5	6,5	0,4	2,9	1,3	0,9	0,5	1,3
	2	4,41a	1,3	6,8	5,9	4,6	4,9	6,5	4,8	5,3	1,1	4,6	2,1	2,4
	3	3,79a	1,4	4,3	7,9	1,3	0,9	7,3	3,2	6,1	2,3	3,4	2,6	4,7
ALE	1	1,20c	0,5	2,9	0,1	2,1	0,0	1,8	2,5	1,4	0,1	1,0	1,1	0,9
	2	1,95b	0,6	7,2	0,7	0,2	0,1	3,0	0,5	4,2	0,5	1,8	4,1	0,4
	3	2,80a	1,9	6,8	0,6	2,5	4,3	2,7	2,2	4,1	0,6	0,8	5,0	1,7
SDO	1	5,01b	4,3	7,0	4,7	3,8	3,8	7,1	5,9	5,1	5,4	2,9	4,5	5,5
	2	6,05a	5,9	7,3	4,9	6,0	4,6	7,7	6,8	7,6	5,0	5,1	5,5	6,0
	3	6,76a	5,2	6,5	7,4	3,8	6,5	8,0	7,5	9,0	5,9	6,2	7,9	7,2
SBAU	1	4,05 a	0,7	7,1	3,4	3,5	3,9	2,4	4,4	7,8	2,1	4,3	8,4	0,2
	2	1,18 a	2,0	1,7	2,3	0,2	1,9	1,2	0,3	0,0	0,0	1,8	2,6	0,0
	3	0,99 b	2,4	1,3	0,7	0,2	0,9	0,5	1,1	0,0	0,0	1,4	3,2	0,0
SCA	1	6,18a	3,9	7,6	7,5	3,1	3,1	7,5	6,2	6,4	6,2	7,0	8,0	7,4
	2	2,96b	1,2	5,9	5,7	1,7	0,2	3,5	1,9	5,3	1,5	3,3	5,2	0,0
	3	2,26b	0,2	3,5	3,3	0,3	0,0	2,4	2,5	4,9	0,4	2,8	6,6	0,0
SLCO	1	2,65b	2,2	2,1	7,4	2,1	4,7	6,4	0,9	2,0	1,4	1,6	0,5	0,4
	2	4,85a	2,0	6,1	7,2	5,0	3,4	8,5	6,9	5,3	2,1	4,6	2,8	4,2
	3	4,31a	1,3	4,7	8,5	0,7	1,2	8,4	5,0	6,4	2,9	4,5	2,7	5,2
SLE	1	1,42b	0,5	4,5	0,2	2,3	4,2	1,7	4,2	1,2	0,1	0,0	1,4	1,0
	2	2,17b	0,7	7,4	1,1	0,2	1,0	1,6	1,3	3,8	0,6	2,0	4,9	1,1
	3	3,03a	1,2	7,7	1,3	2,5	4,2	2,8	0,6	5,1	1,5	1,5	4,8	2,9
ADE	1	6,67a	6,3	7,6	8,3	6,4	7,1	7,0	5,6	6,7	5,1	5,4	6,0	8,3
	2	4,57b	2,7	6,7	5,2	2,3	3,9	6,4	5,4	3,6	3,7	5,8	3,9	5,1
	3	2,48c	1,4	5,3	1,4	3,1	2,3	3,7	5,3	0,2	0,6	3,2	1,9	1,3
ARE	1	0,25b	0,1	1,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0	1,0	6,0
	2	1,55a	0,2	2,3	2,1	0,3	0,1	1,2	1,4	0,2	1,9	3,5	4,1	1,1
	3	1,12a	0,3	1,1	0,1	0,3	0,1	0,0	1,5	0,0	0,8	0,5	2,7	0,0
VIS	1	6,91a	5,8	7,7	8,8	6,6	7,8	8,6	6,4	7,5	6,8	8,2	4,8	3,7
	2	5,34b	4,2	7,2	6,4	3,9	5,4	6,4	4,9	4,2	5,0	7,0	5,0	4,3
	3	3,21c	2,5	5,6	1,8	5,7	2,4	2,9	3,6	0,5	1,1	2,7	5,3	4,2
BRI	1	7,54a	4,6	7,7	8,2	7,5	7,5	8,2	6,9	9,0	6,7	7,3	7,7	9,0
	2	3,97c	4,1	3,2	4,9	6,6	4,6	4,1	5,1	1,9	1,9	4,4	4,6	2,0
	3	5,59b	2,7	6,6	6,9	6,8	4,5	3,7	7,7	9,0	3,5	6,1	4,7	4,8
CCR	1	6,18a	7,0	7,1	8,7	0,2	8,5	0,5	8,8	8,9	8,0	8,3	7,9	0,0
	2	4,78b	4,4	5,6	3,9	5,0	4,3	8,4	5,0	4,7	4,3	4,0	4,0	3,5
	3	2,83c	2,5	3,0	0,6	8,1	1,9	4,8	1,9	1,1	1,5	0,1	2,8	5,4
CON	1	8,04a	6,3	7,4	8,9	7,5	7,4	8,9	8,6	8,9	8,9	8,5	7,5	7,6
	2	6,10b	4,5	6,2	7,2	6,3	4,3	8,1	6,5	4,7	6,6	6,1	5,3	7,3
	3	2,46c	2,4	3,3	0,2	5,9	1,8	5,4	1,9	0,9	0,2	1,3	2,7	3,1

amostra 1: San Cor
amostra 2: Nestlé
amostra 3: Processo contínuo

4.4.3.2. Avaliação final das amostras

As Tabelas 27a e 27b apresentam, respectivamente, as médias das amostras para os atributos de aroma e sabor e para os atributos de textura e aparência que foram selecionados pela Análise Descritiva Quantitativa (ADQ), onde se tem a quantificação dos produtos analisados. Para saber quais amostras que se diferenciaram a partir dos cálculos de ANOVA, foi aplicado o teste de Tukey para a comparação entre as amostras.

Pela Tabela 27a, observa-se que não houve diferença entre as nove amostras para o aroma doce. Comparando as amostras argentinas (de 1 a 5), verifica-se que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) para os atributos aroma de baunilha, de caramelo, de leite cozido, de leite e também para o sabor doce, de caramelo e de leite.

Para as amostras brasileiras (de 6 a 8), em nenhum dos atributos de aroma e sabor houve diferença significativa ($p < 0,05$). Em relação a amostra 9 (obtida por processo contínuo), ela não se diferenciou das marcas brasileiras ($p < 0,05$) para os atributos presentes.

A Figura 32a, apresenta a configuração da Análise Descritiva das amostras para os atributos estudados de aroma e sabor. O centro da figura representa o ponto zero da escala, enquanto que a intensidade aumenta do centro para a periferia da figura. A média de cada tratamento é marcada em cada eixo e conectada posteriormente.

A Figura 32a sugere que a amostra 9 apresenta uma maior caracterização de aroma e sabor doce e de leite e menos intensidade de sabor de baunilha e caramelo. Estas características são confirmadas pelos resultados da Tabela 27a.

As amostras argentinas se caracterizam mais, segundo o gráfico, pelo aroma e sabor de baunilha, aroma e sabor de caramelo e por apresentar pouca intensidade de sabor e aroma de leite.

Analisando a Tabela 27b (atributos de textura e aparência), observa-se que as amostras se diferiram mais entre si ($p < 0,05$). Para a textura, as amostras argentinas apresentaram diferenças entre si, e as três amostras brasileiras não se diferiram entre si apenas para o atributo adesividade.

Para a amostra 9, observa-se que ela se difere das demais ($p < 0,05$) para os atributos adesividade e viscosidade. Para o atributo arenosidade, ela não se diferiu da amostra 5 (argentina) e 8 (brasileira).

Nos atributos de aparência, as amostras argentinas não se diferiram entre si para o brilho e cor creme. E as brasileiras não se diferiram entre si apenas no atributo creme. A amostra 9, não se diferiu ($p < 0,05$) de duas amostras brasileiras para o atributo brilho e de uma amostra brasileira para o atributo cor creme. Porém, para o atributo consistência, se diferenciou de todas as amostras.

A Figura 32b, apresenta a configuração da Análise Descritiva para os atributos de textura e aparência. O gráfico sugere que as amostras 8 e 9 se caracterizam por uma maior intensidade de arenosidade. A Tabela 27b, confirma estas características.

Tabela 27a - Média das notas atribuídas pelos provadores por atributo de aroma e sabor para as amostras.

am	ado	abau	aca	alco	ale	sdo	sbau	sca	slco	sle
1	5,56a	3,13a	5,29a	2,86a	0,98a	5,76a	3,11a,b	5,58a	2,98a,b	1,47a
2	6,13a	3,42a	5,25a	3,04a	1,33a	5,36a	3,38a,b	5,73a	2,87a,b	1,80a
3	5,24a	3,04a	5,11a	2,34a	1,35a	4,90a	4,13a,b	5,91a	2,10b	1,66a
4	6,14a	2,44a	5,60a	3,31a	1,54a	5,78a	2,38b	6,08a	3,66a	1,81a
5	5,44a	3,62a	5,02a	2,95a	1,73a	5,31a	4,74a	5,65a	2,99a,b	1,89a
6	5,78a	1,41b,c	3,35c,d	4,26a	2,74a,b	5,92a,b	1,35c	3,43b	4,48a	2,96b,c
7	6,37a	1,24c	3,87b,c	4,08a,b	2,66a,b,c	5,59a,b	0,98c	3,87b	3,70a,b	2,55b,c
8	6,19a	0,99c	2,59c,d	3,98a,b	3,68a	6,10a,b	0,99c	2,78b,c	4,37a	4,08a,b
9	6,38a	1,20c	1,99d	3,80a,b	4,21a	6,66a	0,94c	1,37c	4,38a	4,78a
DMS	1,45	1,79	1,66	1,88	1,74	1,30	1,72	1,64	1,79	1,81

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San Cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo

ADO	aroma doce
ABAU	aroma baunilha
ACA	aroma caramelo
ALCO	aroma leite cozido
ALE	aroma leite
SDO	sabor doce
SBAU	sabor baunilha
SCA	sabor caramelo
SLCO	sabor leite cozido
SLE	sabor leite

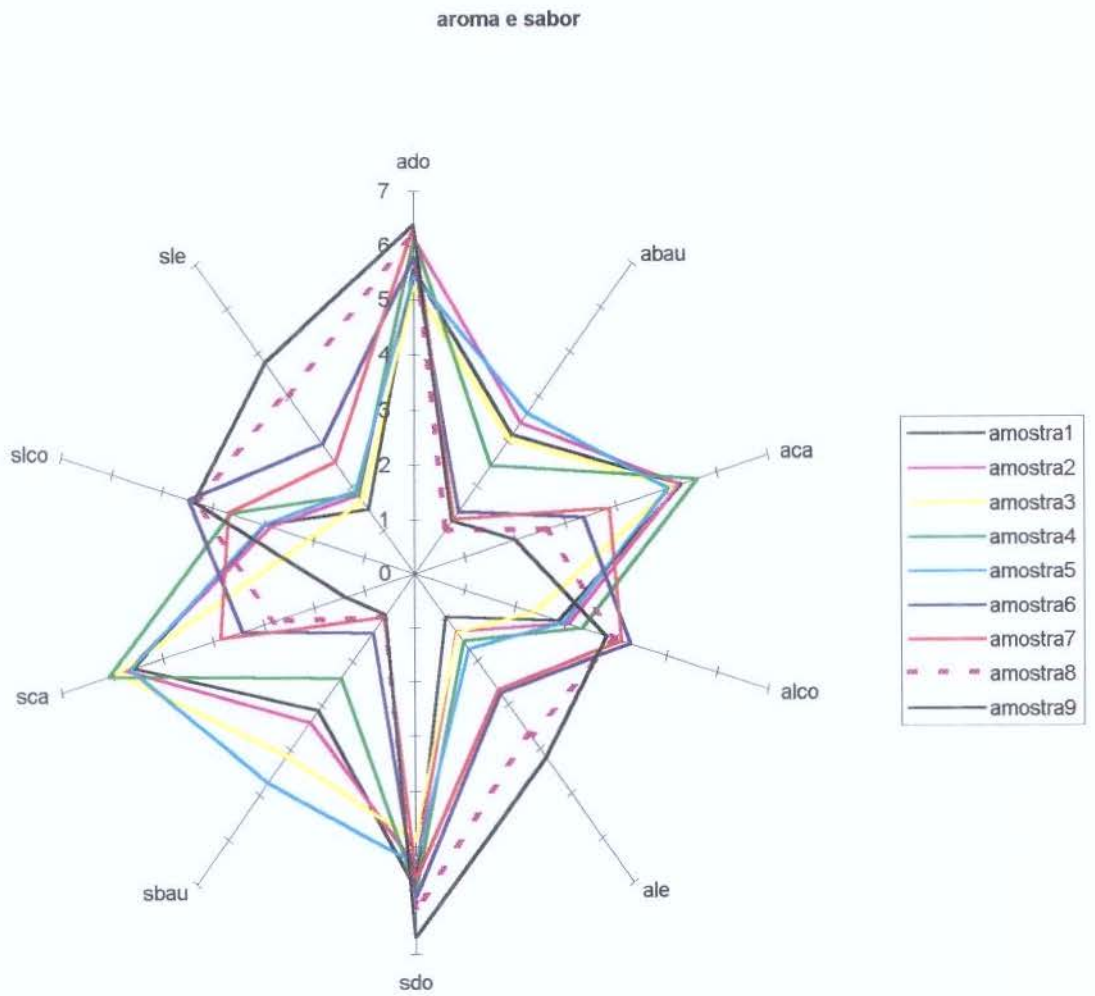
Tabela 27b - Média das notas atribuídas pelos provadores por atributo de textura e aparência para as amostras.

am	ade	are	vis	bri	ccr	con
1	4,47b,c	0,54b	4,71b	6,78a	7,24a	5,72b,c
2	6,15a	0,28b	6,48a	7,10a	6,38a	6,70a,b,c
3	6,39a	0,23b	7,17a	7,41a	6,47a	7,33a
4	3,79b,c	0,30b	3,78b	7,54a	7,01a	3,47d
5	5,77a,b	1,37a	6,26a	6,92a	6,30a	6,90a,b
6	3,79c	0,52b,c	4,34b	5,29c	4,38c	5,41c
7	3,90c	0,63b,c	4,84b	5,26c	4,73b,c	6,49a,b,c
8	5,23a,b,c	5,26a	6,83a	2,72d	3,44c,d	7,10a
9	1,65d	5,22a	1,55c	5,85b,c	2,06d	1,25e
DMS	1,55	1,12	1,33	1,35	1,77	1,38

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

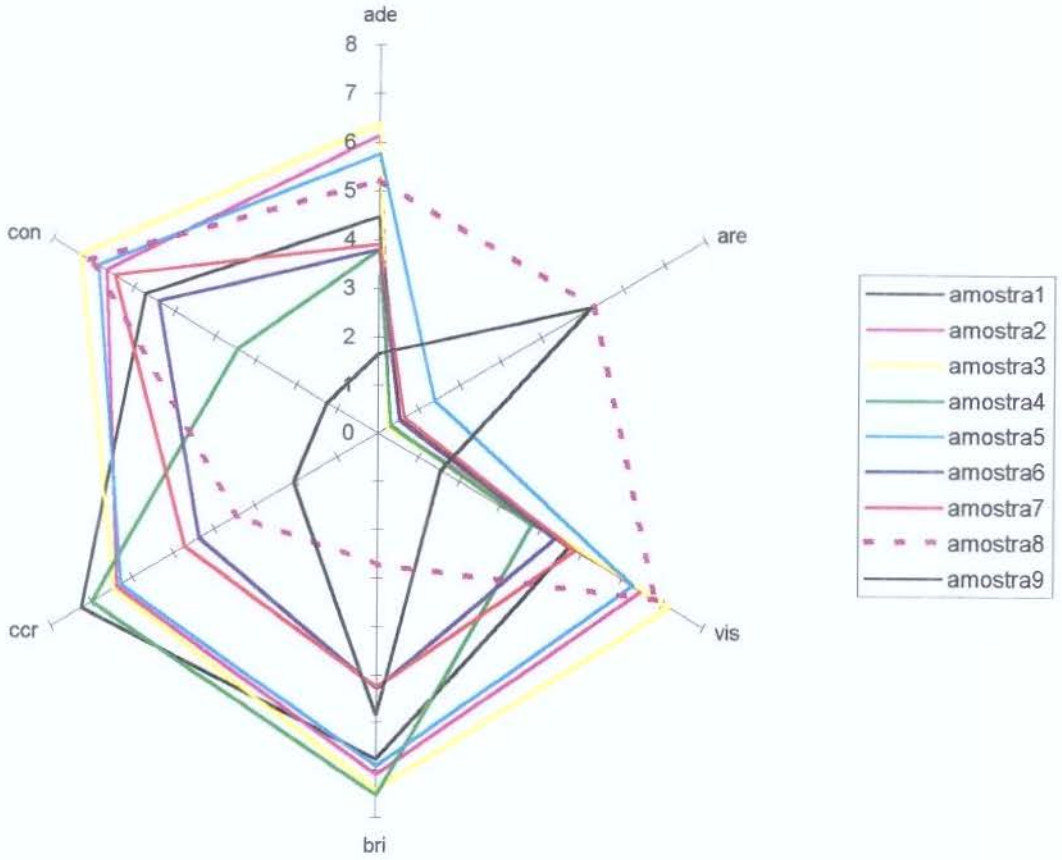
Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San Cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo

ADE	aderencia
ARE	arenosidade
VIS	viscosidade
BRI	brilho
CCR	cor creme
COM	consistência



Amostra	Nome		
1	San Ignacio	ADO	aroma doce
2	Gandara	ABAU	aroma baunilha
3	San Cor	ACA	aroma caramelo
4	La Serenisima	ALCO	aroma leite cozido
5	Ilolay	ALE	aroma leite
6	Nestlé	SDO	sabor doce
7	Mococa	SBAU	sabor baunilha
8	Itambé	SCA	sabor caramelo
9	Processo contínuo	SLCO	sabor leite cozido
		SLE	sabor leite

Figura 32a – Configuração da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) das amostras para os atributos de aroma e sabor.



Amostra	Nome
1	San Ignacio
2	Gandara
3	San Cor
4	La Serenisima
5	Ilolay
6	Nestlé
7	Mococa
8	Itambé
9	Processo contínuo

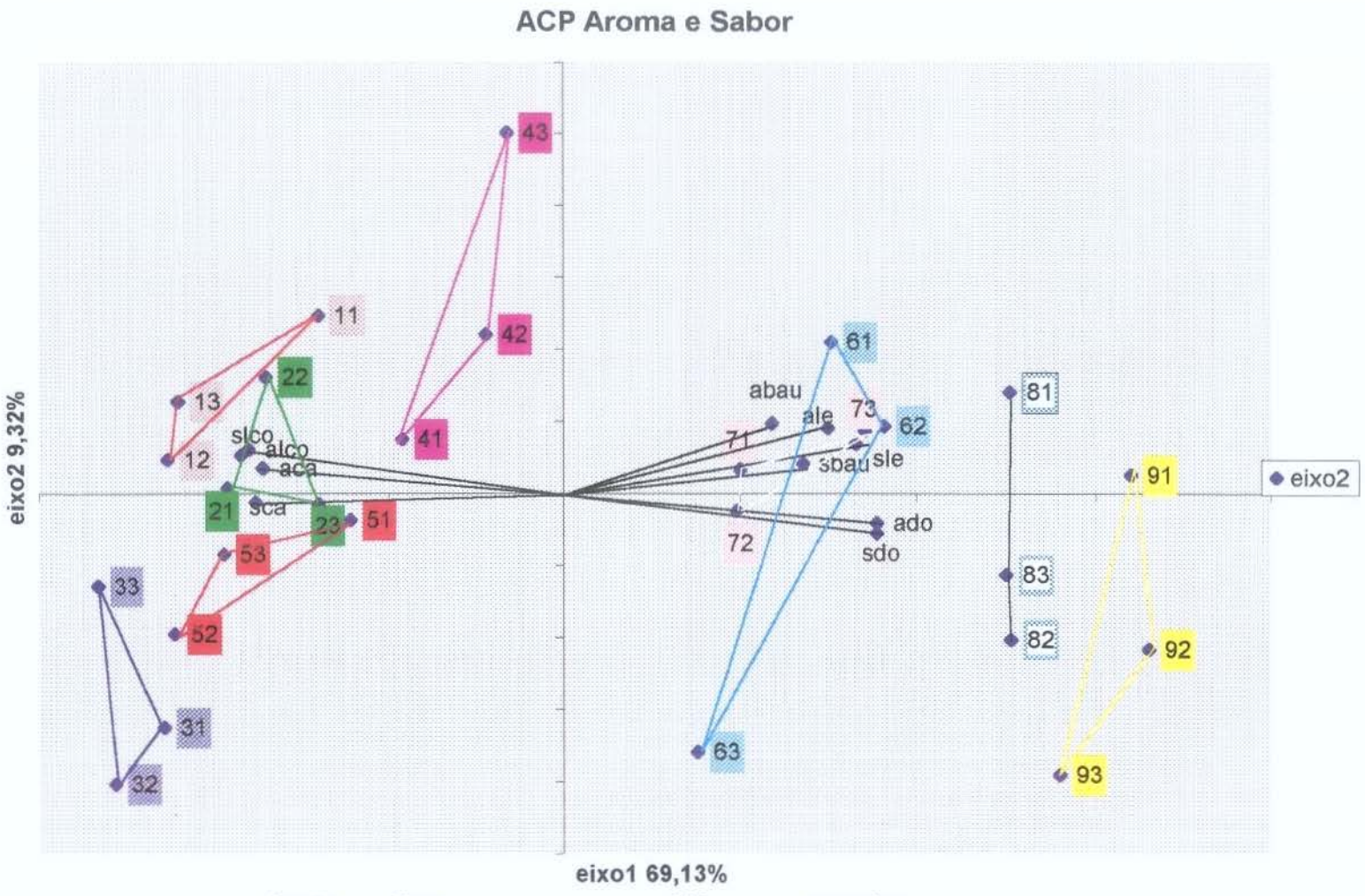
ADE	aderencia
ARE	arenosidade
VIS	viscosidade
BRI	brilho
CCR	cor creme
CON	consistência

Figura 32b – Configuração da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) das amostras para os atributos de textura e aparência.

A Análise do Componente Principal (ACP) apresenta as relações existentes entre as variáveis estudadas, com a finalidade de identificar as inter-relações ou similaridades entre as amostras. Na representação gráfica, cada eixo explica uma porcentagem da variação total existente entre as amostras. A Figura 33a mostra uma ACP para os atributos de aroma e sabor e a Figura 33b os atributos de textura e aparência.

Pela Figura 33a, os dois principais componentes explicam 69,13% da variação entre as amostras. Desta forma, o gráfico sugere que as amostras 8 e 9 apresentam intensidades próximas em relação aos atributos estudados. O mesmo fato é sugerido para a amostras 6 e 7. Já as amostras argentinas (de 1 a 5) se apresentam mais próximas, em relação aos atributos estudados.

Pela Figura 33b, os dois principais componentes explicam 62,44% da variação entre as amostras. Desta forma, o gráfico também sugere que para os atributos de textura e aparência, as amostras 8 e 9 se apresentam diferenciadas das demais.



Amostra	Nome		
1	San Ignacio	ADO	aroma doce
2	Gandara	ABAU	aroma baunilha
3	San Cor	ACA	aroma caramelo
4	La Serenisima	ALCO	aroma leite cozido
5	Ilolay	ALE	aroma leite
6	Nestlé	SDO	sabor doce
7	Mococa	SBAU	sabor baunilha
8	Itambé	SCA	sabor caramelo
9	Processo contínuo	SLCO	sabor leite cozido
		SLE	sabor leite

Figura 33a - Análise do Componente Principal(ACP) para os atributos de aroma e sabor

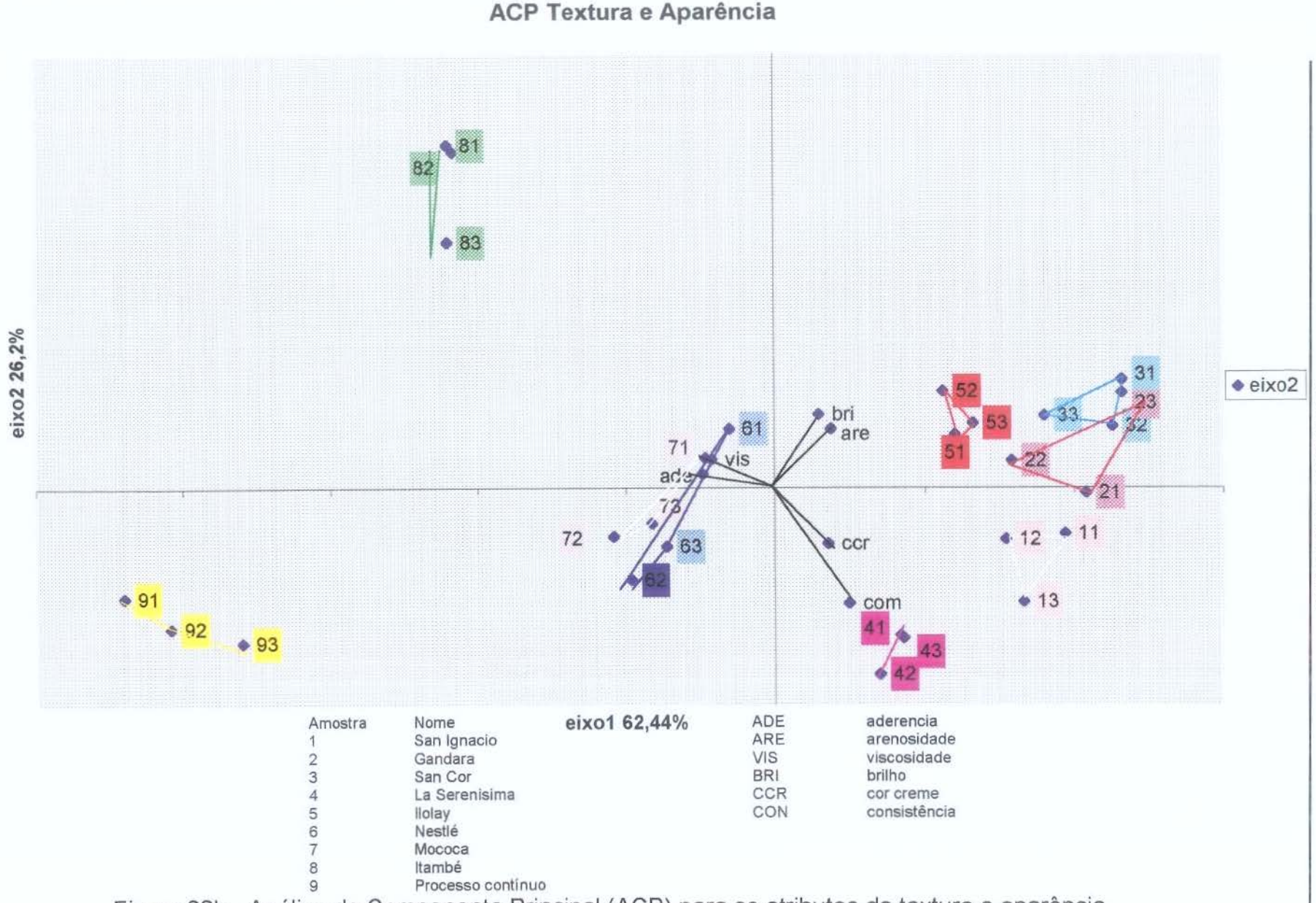


Figura 33b - Análise do Componente Principal (ACP) para os atributos de textura e aparência.

4.4.5. Caracterização do doce de leite

O produto obtido por processo contínuo e as amostras do delineamento com teor de sólidos mais próximos de 70% e com boa avaliação sensorial foram selecionados para a caracterização quanto às propriedades físico-químicas e composição centesimal.

4.4.5.1. Caracterização físico-química

A Tabela 28 apresenta os resultados obtidos para as análises de sólidos solúveis (°Brix), atividade de água (a_a), pH e acidez (g ácido láctico / 100g produto). Pela Tabela, observa-se que o pH e a acidez apresentaram valores na faixa de 6,32 a 6,86 e 3,13 a 5,21, respectivamente. Nas amostras à 71% de sólidos, verificou-se que a acidez foi levemente aumentada à medida que o tratamento térmico foi mais efetivo ou mesmo quando apenas o tempo de processo foi aumentado (mantendo-se temperatura constante). SOUZA *et al* (1981) citam que a acidez aumenta progressivamente com o aumento do tempo de processo e ressalvam que o início da acidez se deve pela liberação de íons H^+ e pela insolubilização do cálcio e fosfato promovido pelo aquecimento prolongado. Nas 4 (quatro) amostras estudadas, o pH foi superior a 6,3, e valor próximo ao pH do leite e bem distante do ponto isoelétrico da proteína o que evita a sua precipitação e conseqüente formação de doce talhado. Um aquecimento severo diminui o pH devido à formação de ácidos orgânicos pela degradação da lactose, em especial ácido fórmico e levulínico e também pela desfosforilação da caseína. A acidificação leva à transferência de Ca^{+2} da fase micelar para a fase soro reduzindo a repulsão eletrostática intermolecular, gerando a desestabilização gradual da estrutura micelar (LOURENÇO, 2000). A acidez e o pH não se apresentaram correlacionados, provavelmente pela formação de um sistema tampão, segundo cita GRANDI, (1986).

Tabela 28 – Resultados físico-químicos dos doces de leite obtidos em autoclave e processo contínuo.

Amostras	Sólidos Solúveis	Atividade de água(a_a)	pH	acidez
1	68,07^{c}	0,86^{a}	6,75^{a}	3,79^{c}
2	68,60^{b,c}	0,86^{a}	6,53^{b}	4,53^{b}
3	72,90^{a}	0,83^{c}	6,32^{c}	5,21^{a}
4	69,33^{b}	0,85^{b}	6,86^{a}	3,13^{d}
DMS	1,22	0,005	0,15	0,21

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)
amostra 1: 71% a 114°C por 15 minutos.
amostra 2: 71% a 114°C por 31 minutos.
amostra 3: 75% a 120°C por 23 minutos.
amostra 4: 71% a 103°C por 09 minutos/processo contínuo.

Comparando os valores citados na literatura, verifica-se que os valores estão próximos. VALLE & FIGUEIREDO (1980), obtiveram valores de 6,0 a 6,2 para o pH. SOUZA *et al* (1981) analisando doce de leite tradicional e doce com substituição parcial por extrato protéico de soja, encontraram valores de 6,40 e NEVES & MUNCK (1984), trabalhando com doce de leite a partir do leitelho encontraram valores de 6,30 e 3,9 para o pH e acidez, respectivamente.

A atividade de água, apresentou-se nos quatro produtos abaixo de 0,90, o que é muito importante, uma vez que o pH acima de 6,0 sempre é um ponto critico no armazenamento de alimentos. Os valores ficaram próximos ao obtido por LARUMBE *et al* (1991) de 0,847 para caramelo pastoso. A amostra à 75% de sólidos apresentou menor atividade de água do que amostras a 71%.

4.4.5.2. Composição centesimal

A Tabela 29 apresenta os resultados obtidos para a análise de composição centesimal. Comparando os resultados e os valores mínimos exigidos pela Legislação, observa-se que as quatro amostras apresentaram valores superiores para o teor de proteína (mínimo de 5%) e inferiores para a umidade (máximo de 30%). Já para a gordura (6 - 9%), 3 (três) amostras se apresentaram com valores superiores.

Tabela 29 – Composição centesimal dos doces de leite obtidos em autoclave e processo contínuo.

Amostras	Umidade	Sólidos Totais	Cinzas	Gordura	Açucar Redutor	Açucar não redutor	Açucar Total	Proteína
1	29,83[a]	70,17[b]	1,74[a]	6,00[a]	18,19[a]	28,82[c]	47,01[d]	7,68[a]
2	29,40[a]	70,60[b]	1,71[a]	5,42[a]	18,67[a]	32,53[b]	52,00[c]	7,50[a]
3	26,26[b]	73,74[a]	1,81[a]	7,08[a]	16,44[b]	35,14[a]	51,58[a]	7,68[a]
4	27,39[b]	72,54[a]	1,76[a]	7,08[a]	15,56[b]	35,95[a]	51,52[b]	7,85[a]
DMS	1,19	1,26	0,097	3,74	0,98	0,97	0,02	0,73

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)
amostra 1: 71% a 114°C por 15 minutos.
amostra 2: 71% a 114°C por 31 minutos.
amostra 3: 75% a 120°C por 23 minutos.
amostra 4: 71% a 103°C por 09 minutos.

A presença de açúcares totais corresponde à combinação da lactose, sacarose e xarope de glucose. Os valores encontrados foram menores que 55%, mostrando que os açúcares adicionados se apresentaram abaixo do máximo permitido pela Legislação, uma vez que a lactose presente é de aproximadamente 10 e 11% para as formulações com 71 e 75% de sólidos, respectivamente.

POMBO *et al* (1983), salientam que o doce de leite apresenta um extrato seco 5 vezes maior que o leite, 1,5 vezes mais gordura e aproximadamente 2 vezes mais proteína, lactose e cinzas, e perto de 35% de sacarose.

Neste trabalho, os valores para estas relações se apresentaram superiores, sendo: 1,9 (gordura), 2,3 (proteína), 2 (lactose) e 2,6 (cinzas), o que nos dá um produto de valor nutritivo superior. Comparando os resultados obtidos na Tabela 29, a formulação à 75% não apresentou valores protéicos, de gordura, cinzas e açúcares superiores à de 71%, o que nos permite trabalhar na formulação de 71% sem haver prejuízo nutritivo dos produtos.

Comparando a influência do tratamento térmico na composição centesimal, verificou-se que houve pequena interferência nesta faixa estudada, em uma relação indireta, onde tratamento menos intenso forneceu um produto levemente mais protéico.

4.4.5.3. Formação de cristais

A cristalização foi avaliada qualitativamente nos doces a partir de 30, 60 e 90 dias de estocagem. A formação de cristais foi ocorrendo da seguinte maneira:

- amostra 1 (71% a 114° C por 15 minutos): os cristais começaram a ser observados a partir de 60 dias;
- amostra 2 (71% a 114° C por 31 minutos): a partir de 90 dias, presença de cristais;
- amostra 3 (75% a 120° C por 23 minutos): à 30 dias se verificou um pequeno ponto de formação de cristais;
- amostra 4 (75% a 103° C por 09 minutos - trocador de calor): inicio da cristalização à 60 dias.

Através de dados de literatura para produtos que não sofreram nenhum tratamento para a lactose, VALLE & FIGUEIREDO (1980), encontraram cristais de lactose em seu produtos obtidos com leite a 5% de lactose a partir de 40 dias de estocagem. SOUZA *et al* (1981), estudando formulações de doce de leite com substituição parcial de leite de vaca por extrato protéico líquido de soja, observaram que produto com 10,40% de açúcar redutor, a partir de 60 dias se apresentava com cristais ligeiramente perceptíveis e com 9,10% a percepção só ocorreu a partir de 180 dias.

Os produtos processados tanto em autoclave quanto em processo contínuo apresentaram uma estabilidade superior à apresentada na literatura para produtos que também não passaram por tratamento prévio da lactose. Esse fato

provavelmente se deve à situações seguidas no processamento, tais como: formulações contendo açúcar acima de 28%, combinado com xarope de glucose, leite com alto teor de proteína e armazenamento do doce em temperatura superior a 20° C. Para a formulação de 75% de sólidos, uma cristalização mais rápida (30 dias) surgiu devido o teor de lactose ser próximo a 11%. Assim, pelo descrito acima, pode-se trabalhar com uma formulação à 71% para diminuir o efeito da cristalização no doce.

4.5. Substituição parcial do leite em pó por concentrado protéico de soro

Com o objetivo de se ter um doce de leite alternativo, substituiu-se sólidos de leite por concentrado protéico de soro. Partiu-se da amostra com 55% de sólidos iniciais em processo à temperatura de 116° C por 30 minutos, fez-se vários testes de substituição dos sólidos do leite por concentrado protéico de soro, e através de testes qualitativos de aparência e cor, observou-se que a 30% de substituição o produto se apresentou bem próximo ao tradicional. Pelo balanço da lactose e proteína presentes nas formulações iniciais encontrou-se na formulação tradicional: 8,15% de lactose e 5,50% de proteína, e na formulação a 30% de soro: 8,98% de lactose e 6,05% de proteína. Esses valores próximos podem ter auxiliado na característica final do produto.

Em contraste, HEIMLICH *et al* (1994) substituiram 50% dos sólidos do leite e obtiveram um produto com características semelhantes ao tradicional, porém os autores não citaram o teor de lactose e proteína presentes no concentrado utilizado.

De acordo com os resultados preliminares, trabalhou-se com duas substituições, a 20 e 30%. A Tabela 30 e as Figuras 34a e 34b apresentam os resultados de cor (***L, a, b***), o teor de hidroximetilfurfural e os parâmetros de textura para estas formulações e para a formulação tradicional como efeito de comparação.

Tabela 30 – Resultados de cor e textura para as amostras com substituição parcial de soro

Amostras	L	a	b	HMF	dureza	coesividade	elasticidade	adesividade	mastigabilidade	gomosidade
1	59,70[a]	5,24[b]	26,45[a]	3,84[a]	10,90[c]	0,004[b]	0,08[b]	-1,14[a]	0,997[b]	0,08[b]
2	58,20[b]	4,68[b]	26,45[a]	2,48[a]	18,33[b]	0,002[b]	0,04[b]	-25,05[b]	0,997[b]	0,04[b]
3	50,77[c]	7,45[a]	24,21[a]	4,01[a]	42,83[a]	0,599[a]	0,98[a]	-33,57[c]	25,24[a]	25,65[a]
DMS	0,93	0,61	5,75	0,10	2,02	0,085	0,06	5,40	2,72	2,337

- letras iguais na mesma coluna, amostras não diferem entre si ($p \leq 0,05$)

amostra 1: 20% de substituição por concentrado protéico de soro.
amostra 2: 30% de substituição por concentrado protéico de soro.
amostra 3: 65% a 120°C por 10 minutos.

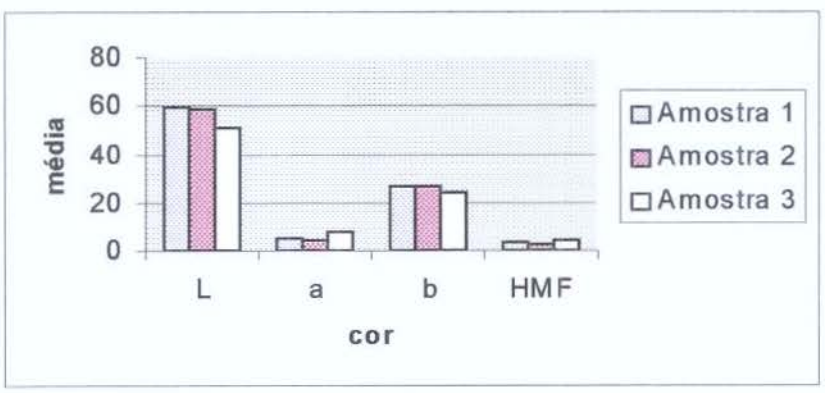


Figura 34a – Comparação de cor entre as amostras de doce de leite elaborado com substituição parcial de soro e a amostra tradicional.

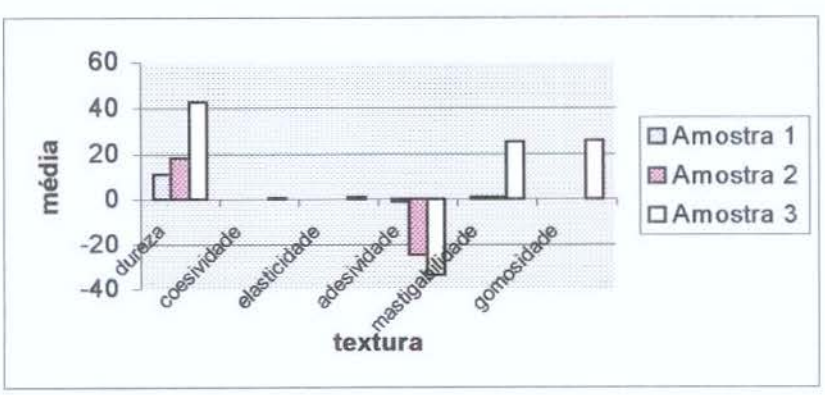


Figura 34b – Comparação de textura entre as amostras com substituição parcial de soro e a amostra tradicional.

Pela Tabela, pode-se observar que houve diferença significativa ($p<0,05$) para a Luminosidade (***L***) nas três a amostras. Sem a substituição por concentrado de soro, o produto formado foi mais escuro que com o soro. Analisando as duas substituições, com 30% se tem um produto mais escuro que a 20%. Além disso, as amostras com substituição se apresentaram menos avermelhadas e com mais pigmento amarelo que a tradicional.

Ocorreu maior teor de HMF na amostra tradicional, porém estatisticamente não houve diferença entre elas. Segundo PINTO & POMBO (1984), amostras com valores entre 3,8 e 4,8 μmol/l apresentam-se como melhores aceitas, e neste trabalho, observou-se qualitativamente que as amostras tradicionais e a 20% se apresentaram melhor que a 30% de substituição.

Em relação à textura, verificou-se que em todos os atributos, a amostra tradicional sempre se apresentou com valores superiores. Comparando as duas substituições entre si, a amostra a 20% foi mais coesa, elástica e gomosa. A amostra a 30% se apresentou mais dura e adesiva.

Com os resultados, verificou-se que se pode ter um doce de leite com substituição parcial de leite em pó, e que com 30% de substituição o doce formulado se apresentou mais próximo da cor e da dureza do doce tradicional.

As variações observadas no produto com concentrado de soro, podem ser consideradas de acordo com definições da literatura que demonstram como as proteínas de soro são sensíveis às temperaturas utilizadas. DANNENBERG & KESSLER (1988) realçam o quanto as mudanças térmicas nas proteínas do soro podem fornecer um grande número de efeitos indesejados. Através de análise de desnaturação numa faixa de temperatura entre 70 – 150° C e de tempo entre 2 segundos até uma hora, verificaram a complexidade da cinética da desnaturação e que temperaturas de 90 e 80° C provocam mudanças bruscas na β lactoglobulina e α lactoalbumina, respectivamente.

Em outro trabalho, WIT & KLARENBEEK (1984) observaram que acima de 60° C já há mudanças na α lactoalbumina e próximo de 80° C até 140° C na β lactoglobulina. Os autores consideraram que até 60° C, as mudanças foram sensíveis e descrevem como uma pré desnaturação devido à uma perda parcial da estrutura tridimensional da proteína e perda de sua hidratação. Já acima de 100° C, com as mudanças irreversíveis, os efeitos principais se encontram na redução da solubilidade da proteína, que é uma importante característica para sua aplicação funcional.

5. CONCLUSÕES

Analisando a influência da concentração de sólidos, temperatura e tempo de processo no desenvolvimento da cor e textura do doce de leite processado em autoclave, concluiu-se que: para cor, as variáveis mais significativas foram a luminosidade (***L***) e a resposta sensorial, seguidas da formação do pigmento ***b***, presença de HMF e pigmento ***a***. Neste estudo, os efeitos tempo e temperatura de processo se apresentaram mais importantes para a maioria das respostas seguidos do efeito concentração de sólidos. A interação tempo x temperatura também apresentou um efeito importante na cor do produto.

Um doce com características de cor próximas ao produto comercial de boa aceitação no mercado, pode ser obtido em qualquer concentração dentro da faixa estudada (55 - 75%). Porém, a partir de 65% de sólidos pode-se trabalhar com baixo tempo (8 - 14 minutos) e temperatura de 120° C. Quanto maior a concentração de sólidos, menos intenso precisa ser o tratamento térmico para se chegar às mesmas características requeridas.

Para textura, os parâmetros mais característicos do produto foram: dureza e adesividade, seguidos da elasticiadade, gomosidade e coesividade. Neste estudo, diferente da cor, baixas concentrações não resultaram em um produto com características próximas ao doce padrão. Acima de 65% de sólidos e temperatura superior à 120° C, obtém-se um produto semelhante ao comercial, podendo-se trabalhar em baixo tempo (abaixo de 14 minutos).

Os resultados mostraram que o processo de enlatamento prévio de formulações concentradas de doce de leite se apresentou muito viável, uma vez que pode minimizar o tempo de processo e obter produtos variados através das mudanças de concentração e temperatura. Neste estudo, à 71% de sólidos o doce teve boa resposta em relação à cor, textura e resposta sensorial além de

apresentar melhor estabilidade frente à formação de cristais e ser mais nutritivo. Assim, não é necessário trabalhar com concentrações superiores.

O doce elaborado por processo contínuo através do trocador de calor/misturador estático apresentou-se em relação aos atributos de aroma e sabor semelhante aos produtos comerciais brasileiros e argentinos de boa aceitação no mercado. O equipamento utilizado apresenta vantagens como: fácil manuseio, simplicidade e redução no tempo de processo. Pode-se intensificar a cor e consistência do produto final através de algumas mudanças como: aumento da temperatura (acima de 103° C) através de um pré trocador ou do aumento de unidades de transferência ou ainda, modificar a formulação acrescentando amido (ou outros espessantes) e caramelo.

Pela análise sensorial, comparando as amostras comerciais, observou-se que houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre produtos brasileiros e argentinos, mostrando que o consumidor de doce de leite tem nos fatores cor, firmeza e sabor os pontos mais importantes para indicar sua preferência. De modo geral, as amostras brasileiras são menos escuras e com menos sabor e aroma de caramelo e baunilha.

Em relação a produtos alternativos, consegue-se produzir um doce de leite com substituição parcial de leite por concentrado protéico de soro mantendo as características de cor e textura próximas ao produto tradicional. Neste estudo, com 30% de substituição obteve-se o melhor resultado.

De forma geral, é mais fácil produzir um doce de sabor e cor desejáveis, do que atingir as características texturais, uma vez que estas não dependem apenas da influência de concentração de sólidos, temperatura e tempo de processo para garantir a consistência final e sim das reações ligadas aos constituintes da formulação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, L.J. Hard candy formulations, variation and effects. **The Manufacturing Confectioner,** v. 75, n. 10, p. 33-36, 1995.

ANEMA, S.G.; MCKENNA, B. Reactions kinetics of thermical denaturation of whey proteins in heated reconstituted shole milk. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 422-428, 1996.

ANON, Multi purpose mixers. **The Chemical Engineer**, v. 13, n. 9, p. 39-44, 1990.

A.O.A.C. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 13rd ed, Arlington, 1984.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas, Editora da UNICAMP, 1996, 299 p.

BLENDFORD, D. Developing dairy derivates. **Food Ingredients & Processing International**, n. 3, p. 10-13, 1992.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911-917, 1959.

BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à Química dos Alimentos.** Livraria Varela, 1989, 223 p.

BOX, G.E.P.; WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum condition. **Journal Royal Statistics**, n. 13, p. 1-45, 1951.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters.** New York: John Wiley & Sons, 1978, 653 p.

BUERA, M.P.; HOUG, G.; MARTINEZ, E. et al. Colorimetric, spectrophotometric and sensory color measurements of a dairy product: Dulce de leche. **Anales de la Associacion Quimica Argentina**, v. 78, n. 5, p. 291-299, 1990.

CAMPOS, S.D.S. **Reologia e Textura em Alimentos.** Curso do Instituto de Tecnologia de Alimentos, 84p., Campinas, 1989.

CARUSO, J.G.B.; OLIVEIRA, A.J. **Leite: obtenção, controle de qualidade e processamento.** Piracicaba, Editora da ESALQ, 1983, 116 p.

CASTELAO, E.; PERIN, O.; REYNAR, R. et al. Dulce de leche a partir de leche hidrolizada; ensayo previo. **Industria Lechera**, v. 61, n. 668, p. 10-12, 1981.

COCHRAN, W.G. & COX, G.M. Experimental designs. 2nd ed., New York, Wiley Inc., 1957, p. 470-476.

DANNENBERG, F. & KESSLER, H. G. Reaction kinetics of the denaturation of whey proteins in milk. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 1, p. 258-263, 1988.

DA SILVA, S.D. Cor: definição e métodos de medição. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, n. 48, p. 75-85, 1973.

DA SILVA, S.D. Textura de Alimentos – Métodos objetivos de avaliação. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, n. 48, p. 19-29, 1976.

DUXBURY, D.D. Dextrose in candy saves 20 + % cost & time. **Food Processing**, n. 11, p. 69-73, 1991.

FERRAMONDO, A.; CHIRIFE, J.; PARADA, J.L. et al. Chemical and microbiological studies on "Dulce de Leche", a typical Argentine confectionery product. **Journal of Food Science**, v. 49, p. 821-823, 1984.

FERREIRA, V.L.P.; HOUGH, G. & YOTSUYANAGI, K. Cor de doce de leite pastoso. Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, v. 9, n. 2, p. 134-145, 1989.

GESTERKAMP, M. Lactose: sugar from milk. **Food Technology in New Zealand**, v. 2, p. 16-20, 1994.

GRANDI, J.G. **Produção de doce de leite por processo contínuo, em trocador de calor à placas.** São Paulo: USP, 1985, 149p. Tese (Livre Docência) – E.Q./USP, 1985.

GRANDI, J.G. Produção de doce de leite por processo contínuo em trocador de calor de placas. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 41, n. 247, p. 31-33, 1986.

GREENSHIELDS, R.N. & MACGILLIVRAY, A.W. Caramel – Part 1 – The browning reactions. **Process Biochemistry,** v. 7, n. 12, p. 11-13,16, 1972.

HEIMLICH, W.; BÓRQUEZ, R. & CÉSPEDES, I. Effect of milk replacement by whey protein concentrates on the rheological properties of Dulce de leche. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 27, n. 3, p. 289-291, 1994.

HOUGH, G.; MORO, O.; SEGURA, J. et al. Flow properties of dulce de leche, a typical argentine dairy product. **Journal of Dairy Science**, v. 71, n. 7, p. 1783-1788, 1988.

HOUGH, G.; BUERA, M.P.; MARTINEZ, E. et al. Effect of composition on non enzymatic browning rate in dulce de leche – like systems. **Anales de la Asociacion Quimica Argentina**, v. 79, n. 1, p. 31-40, 1991.

HOUGH, G.; BRATCHELL, N. & MACDOUGALL, D.B. Sensory profiling of dulce de leche, a dairy based confectionary product. **Journal of Sensory Studies**, v. 7, p. 157-178, 1992.

HUMBERT, G. & ALAIS, C. Nouvelles voies de valorisation des protéines lactosériques. III – Produits gélifiés sucrés aux protéines lactosériques. **La Techinique Laitiére**, v. 952(3): p. 73-74, 1981.

JEFFERY, M.S. Key functional properties of sucrose in chocolate and sugar confectionery. **Food Technology**, v. 47, n. 1, p. 141-144, 1993.

KELLY, P.M. Drid milk protein products. **Journal of the Society of Dairy Technology**, v. 39, n. 3, p. 81-85, 1986.

KINSELLA, J.E. Milk proteins: physicochemical and functional properties. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 21, n. 3, p. 197-262, 1984.

LANG, F.; LANG, A. Dairy confectionery as an outlet for milk. **The Milk Industry**, v. 81, n. 10, p. 26-28, 1979.

LARUMBE, A.; GONZALEZ, H.H.L.; RESNIK, S.L. et al. Moisture migration and mold growth in a composite chocolate product. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 24, n. 4, p. 307-309, 1991.

LOURENÇO, E.J. Tópicos de Proteínas de Alimentos. Jaboticabal, Funep, 2000, 344 p.

McMASTER, T.J.; SMITH, A.C; RICHMOND, P. Physical and theological characterisation of a confectionery product. **Journal of Texture Studies**, v. 18, p. 319-334, 1987.

MARTINS, J.F.P.; LOPES, C.N. **Doce de leite: aspectos de tecnologia de fabricação.** Instruções técnicas nº. 18 do Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campinas, ITAL, 37p., 1980.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – Portaria no 354, 04/09/97. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Doce de Leite.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA – Portaria no 369, 04/09/97. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Leite em Pó.

MIZUBUTI, I.Y. Soro de leite: composição, processamento e utilização na alimentação. **Semina: Revista Cultural e Científica da Universidade Estadual de Londrina**, v. 15, n. 1, p. 80-94, 1994.

MORAES, M.A.C. **Métodos para avaliação sensorial dos alimentos.** 8ª. ed. Campinas, Editora da UNICAMP, 1993, 93p.

MORO, O.; HOUGH, G. Total solids and density measurements of dulce de leche, a typical argentine dairy product. **Journal of Dairy Science**, v. 68, n. 3, p. 521-525, 1985.

MOSKOWITTZ, H.R. Product Testing and Sensory Evaluation of Food – Marketing and R & D Approaches. **Food & Nutrition Press, Inc.**, Westport, 1983, 605 p.

NEVES, R.S.; MUNCK, A.V. Aproveitamento do leitelho na fabricação de doce tipo doce de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 39, n. 236, p. 29-31, 1984.

NORMAS ANALÍTICAS DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 2ª ed., São Paulo, 1976.

PAULETTI, M.S.; VENIER, A.; STECHINA, D. et al. Caracterización reológica del dulce de leche. **Revista Agroquímica Tecnologia Alimentar**, v. 28. n. 2, p. 303-307, 1988.

PAULETTI, M.S.; CALVO, C.; IZQUIERDO, L. et al. Color y textura del dulce de leche. Selección de métodos instrumentales para el control de calidad industrial. **Revista Española de Ciencia y Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 3, p. 291-305, 1992.

PAULETTI, M.S.; CASTELAO, E.; SABBAG, N. et al. Color development rate in dulce de leche. **Food Science and Technology International**, v. 1, p. 137-140, 1995.

PAULETTI, M.S.; CASTELAO, E.; BERNARDI, M.C. Influence of solulve solids, acidity and sugar on the color of dulce de leche. . **Food Science and Technology International**, v. 2, p. 45-49, 1996.

PAULETTI, M.S.; CASTELAO, E.; SEGURO, E. Kinetics of heat coagulation of concentrated milk proteins at high sucrose contents. **Journal of Food Science**, v. 61, n. 6, p. 1207-1210, 1996b.

PAVLOVIC, S.; SANTOS, R.C.; GLORIA, M.B.A. Maillard Reaction during the processing of "doce de leite". **Journal Science Food Agriculture**, v. 66, p. 129-132, 1994.

PINTO, A.P.E.F.; POMBO, A.W. 5-Hidroximetilfurfural no doce de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 39, n. 236, p. 9-11, 1984.

PINTO, R.V. Doce de leite – Fabricação tradicional. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 34, n. 305, p. 37-38, 1979.

POMBO, A.F.W.; SILVA, P.H.F.; DORNELLAS, J.B. Análise infravermelha de doce de leite com o Milkoscan 104. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 38, n. 228, p. 11-19, 1983.

QUAST, D.G.; ZAPATA, J.M.M. Difusão da umidade no doce de leite de corte. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 6, p. 311-323, 1975.

RAZANAJATOVO, L.; ALAIS, C.; PAUL, R. Gélification des protéins lactosériques em présence de saccharose. I-Influence de certains paramétres physicochimiques. **Le Lait**, v. 578, p. 483-495, 1978.

RAZANAJATOVO, L.; ALAIS, C. Gélification des protéins lactosériques em présence de saccharose. II-Étude biochimique. **Le Lait**, v. 581-582, p. 34-45, 1979.

ROVEDO, C.O.; VIOLLAZ, P.E.; SUAREZ, C. The effect of pH and temperature on the rheological behavior of dulce de leche, a typical dairy argentine product. **Journal of Dairy Science**, v. 74, n. 5, p. 1497-1502, 1991.

SALRONI, J.G.; PINHEIRO, A.J.R.; SILVADO, D.O. et al. Control of lactose crystallization in "dulce de leche" by β-D-galactosidase activity from permeabilized *Kluyveromyces lactis* cells. **Journal of Dairy Science**, v. 67, n. 10, p. 2210-2215, 1984.

SANTOS, D.M.; MARTINS, J.F.P.; SANTOS, N.C. Arenosidade e outros problemas do doce de leite. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, n. 52, 1977.

SGARBIERI, W.C. **Proteínas em alimentos protéicos**. São Paulo, Livraria Varela, 1996, 517 p.

SILVA, T.J.P. **Utilização da β-D-galactosidase no processo contínuo de fabricação de doce de leite homogeneizado**. Viçosa, 60 p. Tese (Mestrado) – UFV, 1980.

SILVA, T.J.P; PINHEIRO, A.J.R.; COELHO, D.T. et al. Utilização da β-D-galactosidase no processo contínuo de fabricação de doce de leite homogeneizado. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 39, n. 232, p. 19-30, 1984.

SMITH, D.C. Dairy products in the confectionery industry. **The Australian Journal of Dairy Technology**, n. 3, p. 21-22, 1978.

SOUZA, G.; MORI, E.E.M.; COSTA, S.I. Estudos preliminares sobre a produção de doce pastoso misto de leite e soja. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 16, n. 1, p. 35-40, 1979.

SOUZA, G.; SHIROSE, I.; VALLE, J.L.E. et al. Aceitabilidade do doce de leite pastoso misto de leite de vaca e extrato protéico líquido de soja. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 3, p. 395-411, 1981.

SOUZA, L.R.P.; COELHO, D.T.; PINHEIRO, A.J.R et al. Influência da acidificação e do tratamento térmico da matéria prima na aceitação do doce de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 35, n. 209, p. 9-17, 1980.

SOUZA, L.R.P.; COELHO, D.T.; PINHEIRO, A.J.R.P. et al. Efeito da acidificação e do tratamento térmico do leite na cristalização do doce de leite. **Revista Ceres**, v. 28, n. 157, p. 213-223, 1981b.

SOUZA, L.R.P.; SILVA, T.J.P; PINHEIRO, A.J.R.P. et al. Efeito da adição de caramelo na qualidade do doce de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 37, n. 219, p. 17-20, 1982.

STATISTICA for Windows – Release 5.0 A. **StatSoft, Inc.** Tulsa, OK, USA, 1995.

STONE, H.; SIDEL, J.L. Descriptive Analysis. In: STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory Evaluation Practices**. Academic Press, London, 1985, cap. 6, p. 202-226.

THE SAS SYSTEM for Windows 3.95 – Release 6.08 **SAS Institute, Inc.** Cary, NC, USA, 1992.

TONUCCI, L.H.; ELBE, H.V. Effect of cooking temperature and variations in sweetened condensed whole milk on textural properties of caramel confections. **Journal of Food Processing & Preservation**, v. 12, p. 125-138, 1988.

TOREZAN, G.A.P. **Tratamento enzimático em suco de manga (*Mangifera indica L cv Keitt*) para redução dos teores de sacarose e glicose e obtenção de geléia através de processo contínuo**. Campinas, 158 p. Tese (Mestrado) – UNICAMP, 2000.

VALLE, J.L.E.; FIGUEIREDO, I.B. Utilização de β galactosidase para prevenir a cristalização do doce de leite. **Boletim do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 3, p. 309-314, 1980.

VEISSEYRE, R. **Lactologia Técnica**. Saragosa, Ed. Acribia, 1972, 643p.

VELASCO, J.O. Matéria gorda do "doce de leite" – algumas constantes. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 36, n. 213, p. 11-12, 1981.

VELASCO, J.O. Ultrafiltracion en la elaboracion de dulce de leche no cristalizalle. **Industria Lechera**, v. 61, n. 669, p. 21-26, 1981b.

VIEIRA, S.D.A. Leite em pó como alternativa tecnológica na regularização do abastecimento no mercado de laticínios. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 36, n.217, p.29-32, 1981.

WAKELING, I.N.; MACFIE, H.J.H. **Food Quality and Preference**, v. 6, p.299-308, 1995.

WARNECKE, M. Milk – the essential ingredient in caramel. **The Manufacturing Confectioner**, v. 75, n. 6, p. 89-90, 1995.

WIT, J.N. de & KLARENBEEK, G. Effects of various heat treatments on structure and solubility of whey proteins. **Journal fo Dairy Science**, v. 67, n. 11, p. 2701-2710, 1984.

ZAPATTA, N.C.; HUBINGER, M.D.; MENEGALLI, F.C. Técnicas básicas de determinação de atividade de água: uma revisão. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 1, p. 91-96, 1996.

7. ANEXOS

Anexo 1 – Acidez das misturas definidas no Delineamento Experimental.

Concentração inicial de sólidos (%)	Valor da acidez inicial (°D)	Bicarbonato de sódio (g) (13°D)	Acréscimo de 30% (*)
55	21,47	1,33	1,73
59	22,27	1,59	2,07
65	23,08	1,88	2,44
71	23,89	2,19	2,85
75	24,69	2,53	3,29

(*) acréscimo usado para melhorias da cor obtida

Anexo 2a: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental. Parâmetro ***L***.

Modelo ajustado
$y = 45,32 - 2,96c - 8,86T + 2,74T^2 - 7,79t + 8,02cT + 4,36ct + 4,76Tt$
R^2: 81,45

FV	GL	SQ	QM	Fcalc	Ftab
Regressão	7	2962,97	423,28	5,62	3,29
Resíduo	9	674,89	75,32		
F. ajuste	7	674,89	96,41	4,39	19,33
E. puro	2	0,00	0,00		
Total	16	3637,86			

Anexo 2b: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental. Parâmetro ***a***.

Modelo ajustado
$y = 10,34 + 2,51T - 1,65T^2 + 2,09t - 2,14cT$
R^2: 60,05

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	4	224,94	56,24	12,19	3,26
Resíduo	12	40,57	3,38		
F. ajuste	10	40,19	4,02	13,99	19,39
E. puro	2	0,37	0,19		
Total	16	265,50			

Anexo 2c: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental. Parâmetro ***b***.

Modelo ajustado
$y = 25,01 - 2,56T^2 - 3,73cT - 3,29ct - 4,32Tt$
R^2: 68,95

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	4	484,53	121,13	10,29	3,26
Resíduo	12	141,23	11,77		
F. ajuste	10	133,10	13,31	9,10	19,25
E. puro	2	0,813	0,407		
Total	16	608,86			

Anexo 2d: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental. Parâmetro HMF.

Modelo ajustado
$y = 4,31 - 1,24c + 4,81c^2 + 8,25T + 4,73T^2 + 2,36t + 4,11t^2 - 2,01cT - 5,67Tt$
R^2: 62,79

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	8	3105,52	388,19	3,44	3,44
Resíduo	8	901,92	112,74		
F. ajuste	6	902,56	150,43	2,58	19,33
E. puro	2	0,642	0,321		
Total	16	3258,24			

Anexo 2e: ANOVA modificada para as médias experimentais de cor instrumental. Parâmetro cor sensorial

Modelo ajustado
$y = 3,71 - 0,70c - 0,96t - 0,88Tt$
R^2: 81,32

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	3	40,74	13,58	19,68	3,41
Resíduo	13	9,01	0,69		
F. ajuste	11	8,05	0,73	1,52	19,40
E. puro	2	0,96	0,48		
Total	16	48,22			

Anexo 3a: ANOVA modificada para as médias experimentais de textura instrumental. Parâmetro Dureza.

Modelo ajustado
$y = 32,95 + 9,41c + 2,04c^2 + 16,96T + 3,74t - 1,03t^2 + 4,69ct + 8,24Tt$
R^2: 72,08

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	07	6114,24	873,46	3,31	3,29
Resíduo	09	2374,54	263,84		
F. ajuste	07	2374,04	339,15	2,58	19,35
E. puro	02	0,504	0,252		
Total	16	8504,82			

Anexo 3b: ANOVA modificada para as médias experimentais de textura instrumental. Parâmetro Adesividade.

Modelo ajustado
$y = -22,37 - 3,56c - 23,10T - 4,58T^2 - 5,14t + 6,14cT - 6,44ct - 9,15Tt$
R^2: 70,44

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	07	9395,82	1342,26	4,17	3,29
Resíduo	09	2896,30	321,81		
F. ajuste	07	2884,29	412,04	3,26	19,35
E. puro	02	0,1201	0,06		
Total	16	12292,13			

Anexo 3c: ANOVA modificada para as médias experimentais de textura instrumental. Parâmetro Gomosidade.

Modelo ajustado
$y = 24,90 + 7,73c + 14,60T - 2,45T^2 + 5,04t - 2,16t^2 + 5,68ct + 8,25Tt$
R^2: 67,17

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	7	7007,11	1001,01	3,30	3,29
Resíduo	9	2745,67	233,43		
F. ajuste	7	2746,36	392,34	2,55	19,35
E. puro	02	0,685	0,343		
Total	16	7418,64			

Anexo 3d: ANOVA completa para as médias experimentais de textura instrumental. Parâmetro Coesividade.

Modelo completo
$y = 0,75 + 0,27c - 0,15c^2 + 0,27T - 0,14T^2 + 0,09t - 0,07t^2 - 0,09cT + 0,07ct + 0,13Tt$
R^2: 65,85

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	09	2,13	0,24	3,6	3,39
Resíduo	08	0,54	0,067		
F. ajuste	06	0,539	0,09	2,67	19,38
E. puro	02	0,000117	0,00005		
Total	16	2,24			

Anexo 3e: ANOVA completa para as médias experimentais de textura instrumental. Parâmetro Elasticidade.

Modelo completo
$y = 0,77 - 0,44c + 1,37c^2 - 1,70T + 1,37T^2 - 0,63t + 0,34t^2 + 0,46cT - 0,35ct - 0,77Tt$
R^2: 69,37

FV	GL	SQ	QM	F calc	Ftab
Regressão	9	107,28	11,92	3,41	3,39
Resíduo	8	27,98	3,50		
F. ajuste	6	32,05	5,34	2,23	19,38
E. puro	2	0,0005	0,00025		
Total	16	116,89			