

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Engenharia de Alimentos**

**Departamento de Engenharia de Alimentos**

**EFEITO DO USO DE RETENTADOS DE BAIXO FATOR DE  
CONCENTRAÇÃO NO RENDIMENTO, PROTEÓLISE E  
PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DE QUEIJO MINAS  
FRESAL DE REDUZIDO TEOR DE GORDURA**

**PARECER**

**Clarissa Reschke da Cunha**

Engenheira de Alimentos

**Prof. Dr. Luiz Antônio Viotto**

Orientador

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Clarissa Reschke da Cunha**, aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de Setembro de 2002.

Campinas, 16 de Setembro de 2002

**Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto**  
Presidente da Banca

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

**Campinas, 2002**

I  
UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE 30  
Nº CHAMADA/T/UNICAMP  
C914e  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BC/ 51345  
PROC 16.837/02  
C \_\_\_\_\_ DX \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 25/10/02  
Nº CPD \_\_\_\_\_

CM00175707-3

313 ID 265424

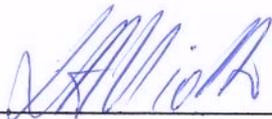
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

C914e Cunha, Clarissa Reschke da  
Efeito do uso de retentados de baixo fator de concentração no rendimento, proteólise e propriedades viscoelásticas de queijo de minas frescal de baixo teor de gordura / Clarissa Reschke da Cunha. – Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Luiz Antônio Viotto  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

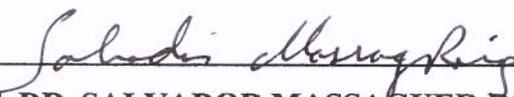
1.Queijo de Minas. 2.Rendimento. 3.Ultrafiltração.  
4.Reologia. I.Viotto, Luiz Antônio. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

**BANCA EXAMINADORA**



---

**PROF. DR. LUIZ ANTONIO VIOTTO**  
**(ORIENTADOR)**



---

**PROF. DR. SALVADOR MASSAGUER ROIG**  
**(MEMBRO)**



---

**PROFA. DRA. FLORÊNCIA CECILIA MENEGALLI**  
**(MEMBRO)**

---

**PROFA. DRA. MARIA ÂNGELA DE ALMEIDA MEIRELES**  
**(MEMBRO)**

*Aos meus pais, Geraldo e Máya,*

*Pelo amor, carinho, apoio,*

*incentivo e compreensão.*

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

*Ao professor Luiz Antonio Viotto, pela oportunidade, orientação, compreensão e, principalmente, pela amizade e confiança. Também pelo precioso aprendizado a respeito das técnicas e das dificuldades relacionadas ao ensino, e por mostrar que é possível formar profissionais mais críticos e mais conscientes. Seus ideais devem servir de exemplo para todos aqueles que pretendem ingressar na área acadêmica.*

*À professora Walkíria Hanada Viotto, pelo fundamental apoio na elaboração e execução do projeto, pela co-orientação, pelos valiosos comentários e pelas sugestões que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço, ainda, a oportunidade de ser sua aluna desde a graduação e de assistir a aulas brilhantes, que despertaram meu interesse pela área acadêmica e, em especial, pela área de laticínios.*

*Ao Rogério, pelo amor, carinho, amizade e companheirismo. Obrigado pelo apoio nas horas difíceis, pelas palavras de incentivo e, sobretudo, pela paciência e compreensão.*

*Aos meus pais, Geraldo e Máyra, pelo incentivo, pelo apoio e pela torcida, e também pelo amor, carinho e compreensão. Peço desculpas por deixá-los tantas vezes preocupados, e pelo tempo que não passei com vocês. Obrigado por tudo.*

*À minha irmã, Mariana, pela amizade, pelo incentivo e pela torcida.*

*Aos meus familiares, que, mesmo de longe, sempre ofereceram apoio e torceram pelo sucesso desse trabalho.*

*À Zezé e ao Israel, pelo apoio, torcida e incentivo.*

*Ao Fábio, pela enorme ajuda na planta piloto e no laboratório, pela paciência, pela compreensão e, principalmente, pela amizade. Sua colaboração foi fundamental para a realização desse trabalho. Valeu.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao professor Salvador e às professoras Florência e Maria Ângela, pela avaliação do trabalho e pelos importantes comentários e sugestões.*

*Ao professor Ademir Petenate, pelas valiosas orientações a respeito da análise estatística.*

*À Christiane, pela enorme ajuda nos processamentos e pela amizade. Obrigado também por proporcionar inúmeros momentos de descontração, incluindo o episódio do termômetro, que, no final das contas, serviu para darmos boas risadas.*

*À Bete, técnica do laboratório de Leites, pelas dicas e pelos ensinamentos que foram de grande importância para a execução dos procedimentos experimentais.*

*Às técnicas Ana Lourdes, Judite, Ana Maria e Carol, pelo empréstimo de alguns equipamentos necessários ao desenvolvimento do trabalho, pela orientação no uso dos mesmos e pela boa vontade e simpatia.*

*Ao Nelson, pelo auxílio na planta piloto e no laboratório.*

*Ao Luís, ao Everaldo e à Roseane, pela ajuda nos processamentos e nas análises.*

*Ao professor Lincoln, pelo empréstimo da câmara fria, e ao técnico Parreira, do laboratório de Refrigeração, pela simpatia e boa vontade.*

*Ao Maurício, pela fabricação e reforma de tanques e outros equipamentos, sem os quais os experimentos em planta piloto não teriam sido possíveis.*

*Aos amigos e colegas, pelo estímulo e pela ajuda em diferentes momentos e situações. Em especial à Leila, pela amizade, ao Luciano, pelo apoio nas análises, e também ao Jorge, Salles, Zé Raimundo, Patrícia e Guida, pelo incentivo.*

*Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.*

## ÍNDICE

RESUMO	XV
SUMMARY	XVII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. QUEIJO MINAS FRESCAL	3
2.2. QUEIJOS DE BAIXO E REDUZIDO TEOR DE GORDURA	5
2.3. ALTERNATIVAS PARA AUMENTAR O RENDIMENTO E MELHORAR A QUALIDADE DE QUEIJOS COM BAIXO OU REDUZIDO TEOR DE GORDURA	6
2.4. ULTRAFILTRAÇÃO	9
2.4.1. PRINCÍPIOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	9
2.4.2. MEMBRANAS	10
2.4.3. FENÔMENOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO	11
2.4.4. APLICAÇÕES DA ULTRAFILTRAÇÃO NA INDÚSTRIA LÁCTEA	13
2.5. APLICAÇÕES DA ULTRAFILTRAÇÃO NA PRODUÇÃO DE QUEIJOS	14
2.5.1. ULTRAFILTRAÇÃO – PESQUISAS RECENTES	18
2.6. REOLOGIA DE ALIMENTOS SÓLIDOS	20
2.6.1. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA	21
2.6.2. VISCOELASTICIDADE E MODELOS VISCOELÁSTICOS	22
2.6.3. TESTE DE RELAXAÇÃO	24
2.6.4. TESTE DE CREEP	27
2.6.5. TESTES DE COMPRESSÃO UNIAxIAL	29
2.7. TEXTURA DE QUEIJOS	30
2.7.1. REOLOGIA E ESTRUTURA DE QUEIJOS	30
3. MATERIAL E MÉTODOS	34

3.1. ULTRAFILTRAÇÃO DO LEITE	34
3.2. FABRICAÇÃO DO QUEIJO	36
3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	39
3.3.1. LEITE SEMI-DESNATADO, PERMEADO E RETENTADOS	39
3.3.2. SOROS	39
3.3.3. QUEIJOS	40
3.4. CÁLCULOS DE RECUPERAÇÃO E RENDIMENTO	41
3.5. CÁLCULOS DE PROTEÓLISE	42
3.6. ANÁLISES REOLÓGICAS DOS QUEIJOS	42
3.6.1. COMPRESSÃO UNIAXIAL	43
3.6.2. RELAXAÇÃO	44
3.6.2.1 AJUSTE A FUNÇÃO EXPONENCIAL	44
3.6.2.2. AJUSTE A FUNÇÃO LINEAR	45
3.6.3. CREEP	46
3.7. ANÁLISE SENSORIAL	46
3.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. COMPOSIÇÃO DO LEITE	48
4.2. ULTRAFILTRAÇÃO DO LEITE	48
4.3. COMPOSIÇÃO DO PERMEADO	49
4.4. COMPOSIÇÃO DOS RETENTADOS	49
4.5. COMPOSIÇÃO DOS SOROS	51
4.6. COMPOSIÇÃO DOS QUEIJOS	53
4.7. RECUPERAÇÃO DE PROTEÍNA	55
4.8 RECUPERAÇÃO DE GORDURA	57
4.9. RENDIMENTO	58

4.10. EVOLUÇÃO DE PH E ACIDEZ	62
4.11. EVOLUÇÃO DA PROTEÓLISE	64
4.11.1. EXTENSÃO DA PROTEÓLISE	64
4.11.2. PROFUNDIDADE DA PROTEÓLISE	66
4.12. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS	69
4.12.1. TESTES DE RELAXAÇÃO	69
4.12.1.1. AJUSTE A CURVA EXPONENCIAL	69
4.12.1.2. AJUSTE A CURVA LINEAR	75
4.12.2. TESTE DE CREEP	79
4.12.3. TESTE DE COMPRESSÃO UNIAXIAL	84
4.13. AVALIAÇÃO SENSORIAL	90
5. CONCLUSÕES	94
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXO I – CURVAS DE FLUXO OBTIDAS DURANTE A ULTRAFILTRAÇÃO	106
ANEXO II – FICHA DE AVALIAÇÃO SENSORIAL	107
ANEXO III – CURVAS DE RELAXAÇÃO – PARÂMETROS DE AJUSTE EXPONENCIAL	109
ANEXO IV – EXEMPLO DE CURVA DE RELAXAÇÃO	112
ANEXO V – EXEMPLO DE CURVA DE RELAXAÇÃO LINEARIZADA	113
ANEXO VI – EXEMPLO DE CURVA DE CREEP	114
ANEXO VII – GRÁFICOS DO TEMPO DE RETARDAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO REFRIGERADO	115
ANEXO VIII – EXEMPLO DE CURVA DE COMPRESSÃO UNIAXIAL	116
ANEXO IX – QUANTIDADE DE SORO LIBERADA NA FABRICAÇÃO DOS QUEIJOS	117
ANEXO X – PROCEDIMENTO DE LIMPEZA E SANITIZAÇÃO DA MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO	118
ANEXO XI – RECUPERAÇÃO DE GORDURA NOS QUEIJOS EM CADA EXPERIMENTO	119

## RESUMO

---

*Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do uso de retentados de baixo fator de concentração (FC) no rendimento, proteólise e propriedades viscoelásticas de queijo Minas Frescal de reduzido teor de gordura. Três fatores de concentração diferentes (1,2;1,5;1,8) foram testados, e os ensaios foram realizados em triplicata. Foram determinadas a composição físico-química do leite padronizado, dos retentados, dos soros e dos queijos, a recuperação de gordura e proteína no queijo e o rendimento de fabricação. A evolução da proteólise foi acompanhada nos dias 3, 7, 11 e 15 após a fabricação, através das determinações de pH, acidez titulável e índices de extensão e profundidade de proteólise. As propriedades reológicas dos queijos foram avaliadas nos dias 5, 8, 12 e 16 após a fabricação, através dos testes de relaxação, creep e compressão uniaxial. Foram verificadas diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) na composição dos queijos, sendo a mais importante delas o aumento da umidade com a diminuição do FC. Não houve diferença estatística ( $p > 0,05$ ) entre a recuperação de gordura e de proteína para os diferentes tratamentos, mas foi observada uma redução significativa ( $p < 0,05$ ) nos valores de rendimento à medida que o FC aumentou. Os fatores de concentração testados não afetaram significativamente ( $p > 0,05$ ) a proteólise, o pH e a acidez dos queijos. As propriedades viscoelásticas foram estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ) para todos os queijos avaliados, mas a variação com o tempo não foi significativa ( $p > 0,05$ ). Os testes de creep e relaxação mostraram que o módulo de elasticidade e a viscosidade dos queijos aumentaram com o aumento do fator de concentração, indicando um aumento da firmeza e da elasticidade com o aumento do FC. Os valores de tensão na ruptura, trabalho na ruptura, tensão máxima e módulo de elasticidade obtidos no teste de compressão uniaxial também aumentaram significativamente ( $p < 0,05$ ) com o aumento no FC, confirmando as tendências verificadas nos testes de creep e relaxação. As diferenças observadas entre os queijos podem ser atribuídas à formação de uma matriz protéica mais fechada e com menor capacidade de reter água, à medida que o fator de concentração aumentou. Apesar das diferenças encontradas na textura e na composição, apenas o queijo fabricado a partir do retentado com FC 1,8 apresentou problemas de aceitação na avaliação sensorial. Para a faixa de FC estudada, o fator de concentração ótimo para a fabricação de queijo Minas Frescal de reduzido teor de gordura foi igual a 1,2.*

**Palavras-chave:** Minas Frescal, rendimento, ultrafiltração, reduzido teor de gordura, reologia

---

## SUMMARY

---

*USE OF LOW CONCENTRATION FACTOR ULTRAFILTRATION RETENTATES IN REDUCED-FAT 'MINAS FRESCAL' CHEESE MANUFACTURE. EFFECT ON YIELD, PROTEOLYSIS AND VISCOELASTIC PROPERTIES.* Yield, proteolysis and viscoelastic properties of reduced-fat 'Minas Frescal' cheese made from low concentration factor (CF) retentates were studied. Three different concentration factors were tested (1.2, 1.5 and 1.8); experiments were replicated three times. Chemical composition of standardized milk, retentate, whey and cheese were determined, as well as cheese yield and fat and protein recoveries. Protein breakdown, pH and titratable acidity were monitored during cheese storage for days 3, 7, 11 and 15. Cheese rheological properties were evaluated for days 5, 8, 12 and 16 after manufacturing using uniaxial compression, creep and stress-relaxation tests. Cheese composition was different for all cheeses tested. Moisture content, which decreased with increasing concentration factor ( $p < 0.05$ ), was the compositional parameter showing the most important differences. Protein and fat recoveries did not change with CF ( $p > 0.05$ ), but cheese yield was found to be significantly dependent on concentration factor in the same direction as moisture content ( $p < 0.05$ ). Proteolysis, pH and titratable acidity were not affected by retentates CF ( $p > 0.05$ ). Viscoelastic properties were significantly different ( $p < 0.05$ ) for all cheeses tested, but did not varied during cheese storage ( $p > 0.05$ ). Creep and stress-relaxation measurements showed an increase in elastic modulus and viscosity with increasing CF, which indicates an increase in cheese firmness and elasticity. Fracture stresses, elastic moduli and maximum stresses obtained in uniaxial compression tests confirmed tendencies observed in creep and stress-relaxation measurements. Differences between treatments may be attributed to the formation of a coarse protein network, which had little ability to retain moisture, as CF increased. Despite the compositional and textural differences between samples, only cheese made with the higher CF had acceptability problems in sensory evaluation tests. CF 1,2 was found to be the optimum value for reduced-fat 'Minas Frescal' cheese manufacture in the studied CF range.

**Key words:** 'Minas Frescal' cheese, yield, ultrafiltration, reduced-fat, rheology

---

## 1. INTRODUÇÃO

O queijo Minas Frescal é um dos produtos lácteos mais difundidos no Brasil, possuindo ampla aceitação no mercado nacional. A produção deste tipo de queijo aumentou de 16.000 toneladas, em 1993, para 42.700 toneladas, em 2000, o que o colocou na terceira posição da lista dos queijos mais produzidos do País, atrás apenas dos tipos Mussarela e Prato (Datamark, 2001).

Antigamente, esse tipo de queijo era fabricado exclusivamente a partir de leite integral (Oliveira, 1982). Nos últimos anos, porém, a crescente preocupação da população com a saúde gerou um aumento na demanda por produtos com menor quantidade de gordura (Drake & Swanson, 1995), o que tem levado inúmeras indústrias a optarem por produzir, também, queijo Minas Frescal com baixo e/ou reduzido teor de gordura.

Queijos com baixo teor de gordura, de maneira geral, caracterizam-se por apresentar rendimento menor, textura mais firme e problemas de acidez e sabor amargo, quando comparados aos queijos tradicionais (Drake & Swanson, 1995).

Uma das alternativas para aumentar o rendimento dos queijos produzidos a partir de leite desnatado é a pré-concentração do mesmo a teores de sólidos totais mais elevados. Entre as várias técnicas que podem ser adotadas para a pré-concentração do leite, a ultrafiltração é a que tem despertado maior interesse. Esse processo apresenta, ainda, a vantagem de melhorar a textura e o sabor em relação ao queijo fabricado pelo método convencional, devido ao decréscimo do teor de lactose, que controla a taxa de acidificação, e à incorporação de proteínas do soro, que, além de aumentar o rendimento, aumentam a capacidade de retenção de água do queijo, tornando-o mais macio (McGregor & White, 1990).

A aplicação da ultrafiltração na fabricação de queijos inclui desde a padronização do teor de proteína do leite até a obtenção do pré-queijo líquido, passando pelo uso de retentados de concentração intermediária (Cunha *et al.*, 2002a).

A obtenção do pré-queijo líquido, isto é, a concentração do leite até o mesmo atingir o teor de sólidos totais de um queijo pronto apresenta diversas vantagens, como a possibilidade de realizar o processo de forma contínua e totalmente automatizada, a redução dos custos de construção da fábrica e aumentos de rendimento bastante significativos (Kosikowsky, 1986; Nielsen, 1984; Maubois & Mocquot, 1975).

Devido a essas vantagens, vem sendo comercializado no Brasil, desde 1988, queijo Minas Frescal coagulado diretamente na embalagem, produzido a partir de pré-queijo líquido obtido por ultrafiltração. O produto pode ser encontrado nas versões “tradicional” (isto é, com o mesmo teor de gordura de um queijo convencional) e com baixo ou reduzido teor de gordura. Apesar de ter boa aceitação no mercado, esse tipo de queijo apresenta características de sabor e consistência diferentes do produto tradicional (Mortensen, 1992).

Uma alternativa para obter queijos mais próximos do convencional e, ao mesmo tempo, conseguir melhorias de textura, sabor e rendimento consiste em trabalhar com retentados de concentração intermediária. Entretanto, para tornar-se viável do ponto de vista comercial, essa técnica exige o desenvolvimento de equipamentos especiais de manuseio e corte (Cunha *et al.*, 2002a), o que dificulta sua aplicação.

Uma outra possibilidade seria fabricar o queijo a partir de retentados de baixo fator de concentração (em geral menor que 2), o que, em tese, promoveria aumentos de rendimento e melhoria na qualidade do queijo, sem a necessidade de usar equipamentos diferentes daqueles usados na produção dos queijos tradicionais. Esse método apresenta a vantagem adicional de possibilitar a padronização do teor de proteína do leite, permitindo um maior controle do processo de fabricação e da qualidade do produto a nível industrial. A aplicabilidade dessa tecnologia para queijo Minas Frescal ainda precisa ser investigada, já que, até o presente momento, não existem estudos publicados sobre o assunto.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do uso de retentados de baixo fator de concentração no rendimento, na proteólise e nas propriedades viscoelásticas do queijo Minas Frescal de reduzido teor de gordura.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. QUEIJO MINAS FRESCAL

O queijo Minas Frescal é um tipo de queijo que foi desenvolvido no Brasil, tendo sua origem no Estado de Minas Gerais, onde era produzido de forma caseira (Oliveira, 1986).

Atualmente, o queijo Minas Frescal é um dos produtos lácteos mais difundidos no País, possuindo ampla aceitação no mercado nacional (Dornellas, 1997). A produção deste tipo de queijo aumentou de 16.000 toneladas, em 1993, para 42.700 toneladas, em 2000. Dessa maneira, o queijo Minas Frescal passou a ocupar o terceiro lugar na lista dos queijos mais produzidos do País, atrás apenas dos tipos Mussarela e Prato (Datamark, 2001).

O Regulamento Técnico Mercosul de Identidade e Qualidade do Queijo Minas Frescal define o Minas Frescal como um queijo fresco obtido por coagulação enzimática do leite com coalho e/ou outras enzimas coagulantes apropriadas, complementada ou não com ação de bactérias lácticas específicas (DIPOA, 2002). Segundo o mesmo Regulamento, o queijo Minas Frescal pode ser classificado como um queijo semi-gordo, de alta umidade, a ser consumido fresco (DIPOA, 2002).

De acordo com o Sistema de Informações do Agronegócio de Minas Gerais (2002), o queijo Minas Frescal apresenta coloração esbranquiçada, textura fechada ou aberta, com poucas olhaduras mecânicas, consistência mole e sabor de suave a levemente ácido. O rendimento de fabricação varia entre 5 e 7 litros de leite por quilo de queijo. No que diz respeito à composição, a umidade situa-se na faixa de 55-60% e o teor de gordura varia entre 15 e 19%.

Devido ao alto teor de umidade, trata-se de um queijo bastante perecível, com durabilidade média de 10 dias (Furtado & Lourenço Neto, 1994).

A fabricação tradicional do queijo Minas Frescal sofreu modificações ao longo do tempo, visando melhorias na qualidade do produto final, aumento do rendimento de

fabricação, maior vida útil, padronização e segurança microbiológica (Campos, 2000). Atualmente, diferentes procedimentos de fabricação são adotados pelos produtores.

De modo geral, a indústria brasileira tem dado preferência à produção de queijo Minas Frescal com adição de ácido láctico em substituição ao fermento. Essa alteração na tecnologia de fabricação resulta em um queijo com maior rendimento, maior umidade, maior pH final e menor acidez, quando comparado a um queijo fabricado pelo método tradicional (Furtado *et al.*, 1980). Segundo Wolfschoon-Pombo *et al.* (1978), o aumento do rendimento está relacionado ao aumento no teor de umidade, já que uma coalhada menos ácida e, portanto, menos desmineralizada tende a reter mais água. Além disso, o queijo fabricado com ácido láctico sofre menos alterações durante a estocagem, mantendo o corpo mais firme e apresentando menor modificação na cor da casca e sabor menos ácido (van Dender & Moreno, 1992; Furtado *et al.*, 1980; Wolfschoon-Pombo *et al.*, 1978).

Vale ressaltar, porém, que, com a substituição do fermento láctico pelo ácido láctico, o queijo perde a proteção que as bactérias do fermento proporcionam contra o crescimento de microrganismos indesejáveis (Furtado, 1990). Esse fato, aliado ao alto teor de umidade do queijo obtido, torna-o muito mais suscetível à contaminação.

Apesar de não ser um queijo curado, o Minas Frescal sofre uma série de alterações bioquímicas durante o armazenamento refrigerado (Campos, 2000). Entre essas alterações, a mais importante nesse tipo de produto é a glicólise. As enzimas necessárias à conversão da lactose em ácido láctico são fornecidas pela flora natural do leite e pelos microrganismos do fermento láctico (Casagrande & Wolfschoon-pombo, 1988). O desenvolvimento de ácido tem importância fundamental na qualidade do queijo Minas Frescal, pois contribui para a formação do sabor e da textura, além de melhorar a atuação do coalho pelo abaixamento do pH (Furtado, 1990). Quando o queijo é fabricado sem fermento, a glicólise ocorre de forma mais lenta, basicamente pela ação dos microrganismos da flora natural do leite resistentes à pasteurização e, eventualmente, pela ação da flora contaminante.

Outra reação bioquímica de relativa importância para o queijo Minas Frescal é a proteólise, que exerce influência decisiva sobre a consistência e o tempo de vida útil do produto. Por se tratar de um queijo fresco, a proteólise avançada, caracterizada por uma cor

amarelada e uma consistência mole, constitui um atributo negativo de sua qualidade (Wolfschoon-pombo, 1978).

## 2.2. QUEIJOS DE BAIXO E REDUZIDO TEOR DE GORDURA

Nos últimos anos, a crescente preocupação com a saúde tem gerado um aumento na demanda por produtos com menor teor de gordura saturada, componente alimentar relacionado com doenças cardiovasculares e com a obesidade (Drake & Swanson, 1995; Goldberg, 1994; Holsinger, 1995). A indústria queijeira tem acompanhado essa tendência, sendo cada vez mais comum encontrar no mercado queijos com baixo ou reduzido teor de gordura.

De acordo com a Portaria MS-SVS 27/98, queijos de baixo teor de gordura são aqueles que apresentam no máximo 3% de gordura. Queijos com reduzido teor de gordura, por outro lado, são aqueles que apresentam redução mínima de 25% em relação ao teor de gordura de um queijo tradicional, sendo que a diferença deve ser necessariamente maior que 3g por 100g. Em ambos os casos, é permitida a utilização do termo *light*, que deve vir acompanhado de “reduzido teor de gordura” ou “baixo teor de gordura”.

De modo geral, queijos com baixo teor de gordura se caracterizam por apresentar rendimento menor, textura mais dura, ausência de aroma característico e problemas de acidez e sabor amargo, quando comparados aos queijos tradicionais (Drake & Swanson, 1995; Nauth & Ruffie, 1995; Ärdo, 1997). Além disso, segundo Jonhson & Chen (1995), queijos com baixo teor de gordura possuem vida de prateleira menor, uma vez que as modificações durante a estocagem ocorrem com maior rapidez. Normalmente, quanto maior a redução no teor de gordura, maior a intensidade dos defeitos.

A estrutura da matriz do queijo é formada por uma rede protéica com ligações cruzadas de fosfato de cálcio, na qual os glóbulos de gordura estão aprisionados fisicamente. A distribuição desses glóbulos determina a uniformidade e o grau de ligações cruzadas da matriz de caseína (Jameson, 1990). O papel fundamental da gordura é impedir a formação de uma rede protéica contínua, tornando o queijo mais macio (Jonhson & Chen,

1995). Quando o teor de gordura é reduzido, as interações proteína-proteína aumentam, resultando num queijo com textura dura e elástica (Mistry, 2001).

A gordura do leite é também fonte de ácidos graxos voláteis que contribuem para o sabor e aroma dos queijos. Além disso, ela mascara sabores indesejáveis, como o amargor de aminoácidos hidrofóbicos resultantes da proteólise (Mistry, 1995).

Como resultado da redução do teor de gordura, ocorre uma alteração no balanço de componentes do queijo. De maneira geral, para queijos com o mesmo teor de sal, quando o teor de gordura diminui, a umidade aumenta e, conseqüentemente, o teor de sal na fase aquosa diminui. Essa modificação é uma das principais responsáveis pelos problemas funcionais, sensoriais e microbiológicos verificados em queijos de baixo teor de gordura (Mistry, 2001).

O rápido desenvolvimento de amargor e acidez durante a maturação de queijos de reduzido teor de gordura deve-se, em grande parte, ao alto teor de umidade, que promove o crescimento excessivo de bactérias (provenientes ou não do fermento láctico) e favorece a proteólise, o que gera compostos causadores de sabores indesejáveis (Mistry, 1995; Mistry, 2001). A ausência da gordura, que poderia mascarar o sabor amargo, torna o efeito ainda mais intenso.

### **2.3. ALTERNATIVAS PARA AUMENTAR O RENDIMENTO E MELHORAR A QUALIDADE DE QUEIJOS COM BAIXO OU REDUZIDO TEOR DE GORDURA**

Existem várias alternativas para aumentar o rendimento e evitar os defeitos de sabor e textura em queijos de baixo ou reduzido teor de gordura, incluindo: a) modificações nas técnicas de fabricação; b) uso de culturas adjuntas ou atenuadas; c) uso de aditivos como estabilizantes e substitutos de gordura (Mistry, 2001; Mistry, 1995; Drake & Swanson, 1995).

Segundo Drake & Swanson (1995), as modificações tecnológicas constituem a forma mais simples e econômica de melhorar a qualidade de queijos de baixo teor de

gordura. Essas modificações normalmente envolvem a substituição da gordura por água ou soro no preenchimento da rede tridimensional de caseína, o que resulta em um queijo com maior umidade e menor acidez (Årdo, 1997).

Uma das alternativas comumente utilizadas é a diminuição do tempo e da temperatura de cozimento da massa, o que aumenta a retenção de umidade no queijo (Drake & Swanson, 1995).

A homogeneização do leite antes da fabricação do queijo tem sido recomendada como forma de melhorar a textura de queijos de baixo teor de gordura, já que esse procedimento aumenta a área superficial dos glóbulos de gordura (Mistry, 2001). No entanto, a homogeneização do leite causa também efeitos indesejáveis, como excessiva quebra da coalhada e conseqüente redução no rendimento (Mistry, 1995). Assim, Metzger & Mistry (1994, 1995) propuseram um procedimento alternativo, em que apenas o creme é homogeneizado, sendo posteriormente misturado ao leite desnatado. Os queijos de baixo teor de gordura assim fabricados apresentaram maior umidade, melhor textura e maior rendimento do que aqueles produzidos sem a homogeneização do creme. Recentemente, Gouedranche *et al.* (2000), citados por Mistry (2001), desenvolveram um método no qual a microfiltração é usada para separar seletivamente os glóbulos de gordura, de acordo com seu tamanho. Essa técnica torna possível obter leite com maiores proporções de glóbulos pequenos de gordura, sem os inconvenientes da homogeneização.

Outra alternativa para aumentar a qualidade de queijos com baixo teor de gordura é a inclusão de soroproteínas no queijo. As proteínas do soro desnaturadas apresentam maior capacidade de retenção de água, o que aumenta a umidade do queijo (Mistry, 2001). Além disso, a incorporação de soroproteínas aumenta o rendimento e pode resultar em melhorias na textura e qualidade do queijo (Hinrichs, 2001).

As proteínas do soro podem ser adicionadas de diferentes maneiras, e a escolha do melhor procedimento tecnológico depende do tipo de queijo e da textura desejada. De acordo com Hinrichs (2001), as soroproteínas podem ser retidas pelo uso de tratamento térmico intenso, que induz a formação de ligações entre elas e as caseínas. Outra possibilidade é a concentração prévia do leite com o uso da tecnologia de membranas. Esse

processo será discutido mais adiante, de forma mais detalhada. Alternativamente, pode-se ultrafiltrar o soro obtido a partir da fabricação do queijo e reincorporar o concentrado de proteínas do soro à coalhada ou ao leite (Hinrichs, 2001).

Além das modificações nas técnicas de fabricação, o uso de culturas adjuntas ou atenuadas é recomendável para melhorar o sabor e, em certos casos, a funcionalidade de queijos com baixo teor de gordura (Mistry, 2001). Além disso, é interessante selecionar cepas de fermento láctico que se adaptem ao processo tecnológico usado na fabricação do queijo, como culturas que se desenvolvam mais lentamente em queijos com alto teor de umidade (Ärdo, 1997).

Finalmente, vários substitutos de gordura têm sido desenvolvidos com a intenção de imitar ou substituir o papel da gordura. Os substitutos de gordura são divididos em duas classes: os substitutos de gordura propriamente ditos e os miméticos. Os primeiros são triglicerídeos de cadeia média, que apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes às da gordura (Akoh, 1998), mas não são metabolizados pelo organismo. Os segundos são compostos polares à base de carboidratos ou proteínas que melhoram as características sensoriais e funcionais dos queijos de baixo teor de gordura por possuírem alta capacidade de retenção de água (Drake *et al.*, 1996). Existem vários miméticos e substitutos de gordura disponíveis no mercado (Salatrim®, Simplese®, Dairy-Lo®, entre outros), que têm sido utilizados com relativo sucesso na fabricação de queijos com baixo teor de gordura (Mistry, 2001). Mackey & Desai (1995), por exemplo, estudaram o efeito da adição de proteínas do soro microparticuladas (Simplese®) nas propriedades reológicas de queijo cheddar de baixo teor de gordura, e concluíram que a adição do mimético melhorou a textura dos queijos, tornando-a mais macia.

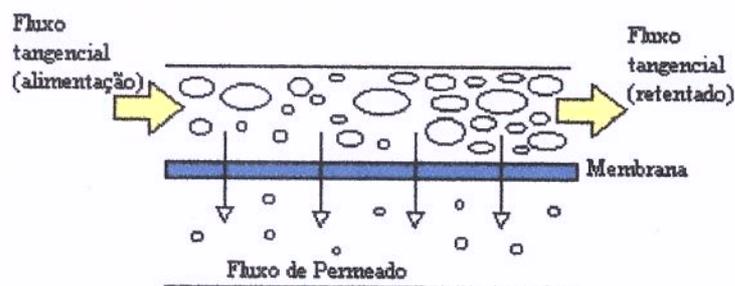
De modo geral, o uso de substitutos de gordura melhora as características de textura e o rendimento dos queijos. No entanto, o efeito de tais ingredientes no desenvolvimento de sabor e na atividade microbiana durante a maturação dos queijos ainda precisa ser estudado (Mistry, 2001).

## 2.4. ULTRAFILTRAÇÃO

### 2.4.1. PRINCÍPIOS DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

A filtração é definida como a separação de um ou mais componentes de um fluido através de uma membrana com permeabilidade seletiva (Cheryan, 1986). Na filtração convencional, o fluido, líquido ou gasoso, escoava perpendicularmente através da membrana filtrante, fazendo com que os solutos se depositem sobre a sua superfície, sendo necessária a interrupção do processo para a limpeza e/ou substituição da membrana (Freitas, 1995). Nesse caso, existem somente duas correntes, a de entrada e a de saída.

Os sistemas de filtração tangencial, por outro lado, são mais eficientes, pois o escoamento do fluido é paralelo à área da membrana, o que, a altas velocidades, possibilita o arraste dos solutos que tendem a se acumular sobre sua superfície (Paulson *et al.*, 1984). Na filtração tangencial (Figura 2.4.1), a corrente de entrada é separada em duas correntes de saída, conhecidas como permeado e retentado, sem que ocorra mudança de fase (Jelen, 1979). O permeado corresponde à fração que atravessa a membrana semi-permeável, e o retentado é a fração enriquecida com os solutos ou sólidos suspensos que não atravessam a membrana (Paulson *et al.*, 1984).



**Figura 2.4.1.** Filtração tangencial. A solução de alimentação flui paralelamente à membrana e o fluxo de permeado escoava perpendicularmente à membrana (fluxo cruzado ou “crossflow”)

Entre os processos de filtração tangencial existentes, podemos destacar a ultrafiltração, a microfiltração e a osmose reversa. Os processos de osmose reversa retêm todos os componentes exceto o solvente (água), enquanto a ultrafiltração retém macromoléculas ou partículas maiores que 0,002 a 0,2  $\mu\text{m}$  (ou 500 a 300.000 Daltons). A microfiltração, por outro lado, retém partículas na faixa de 0,10 a 10  $\mu\text{m}$  (Cheryan, 1986; Plett, 1989). Tendo em vista estas características, pode-se dizer que a osmose reversa é essencialmente um processo de concentração, enquanto a micro e a ultrafiltração constituem processos de fracionamento (Glover & Grandison, 1994).

Segundo Petrus (1997), os principais atrativos para o uso da filtração tangencial em relação aos métodos convencionais de fracionamento são: menor consumo de energia, maior eficiência na separação, instalações compactas e melhor qualidade do produto final.

#### **2.4.2. MEMBRANAS**

A porosidade de uma membrana é normalmente referida na literatura, e especialmente pelos fabricantes, pelo chamado peso molecular de corte, que designa a massa molecular do menor componente que será retido com uma eficiência de 95% (Renner & Abd El-Salam, 1991). Em geral, quando se trata da separação de macromoléculas, como é o caso da ultrafiltração, a unidade mais utilizada para o peso molecular de corte é o Dalton.

As membranas sintéticas comerciais são produzidas a partir de duas classes distintas de material: os polímeros, constituídos de material orgânico; e os inorgânicos, como metais e materiais cerâmicos. Segundo Viotto (1993), o desenvolvimento das técnicas de ultrafiltração e microfiltração em escala comercial só foi possível devido a pesquisas de melhoria do material usado na construção e da configuração das membranas. De acordo com a evolução tecnológica, as membranas podem ser classificadas em três classes distintas:

- Primeira geração: Feitas essencialmente de acetato de celulose, foram originalmente desenvolvidas para a dessalinização da água do mar. Essa primeira geração de membranas

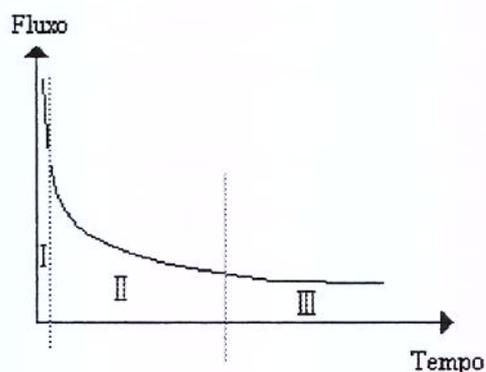
apresenta limites de trabalho em relação ao pH (3 a 8) e temperatura (50°C), além de sensibilidade a microrganismos e desinfetantes (Maubois, 1980). Isso impõe severas restrições às operações de limpeza e sanitização, fundamentais na área de alimentos.

- Segunda geração: Constituídas por polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefinas, as membranas de segunda geração apresentam maior resistência à ação de ácidos e bases fortes (Petrus, 1997). Além disso, toleram maiores limites de temperatura (80°C) e pH (2 a 12) (Glover & Grandison, 1994). As principais desvantagens das membranas poliméricas são a baixa resistência a desinfetantes clorados e à compactação mecânica (Maubois, 1980).

- Terceira geração: São constituídas de materiais cerâmicos à base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre um suporte de grafite, e foram desenvolvidas tanto para ultrafiltração como para microfiltração (Glover & Grandison, 1994). Apresentam inúmeras vantagens em relação às membranas de segunda geração, como resistência a altas temperaturas (acima de 400°C) e pressões (20 bar), e tolerância a toda faixa de pH (0 a 14). Além disso, são quimicamente inertes e possuem alta resistência mecânica.

### **2.4.3. FENÔMENOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO**

Em todos os processos de separação por membranas comandados por diferenciais de pressão, observa-se um declínio progressivo no fluxo de permeado com o tempo (a pressão constante). Esse declínio é atribuído à associação de três fenômenos distintos e interligados, que limitam o transporte de solvente: a polarização da concentração, a formação de uma camada de “fouling” e a consolidação dessa camada. A Figura 2.4.2 ilustra estes diferentes estágios.



*Figura 2.4.2. Declínio do fluxo de permeado com o tempo. Estágio I: Polarização da concentração; Estágio II: Formação da camada de “fouling”; Estágio III: Consolidação da camada de “fouling”*

Segundo Marshall & Daufin (1995), no início do processo (estágio I), a queda brusca do fluxo deve-se basicamente à polarização da concentração, isto é, ao desenvolvimento de um gradiente de concentração dos solutos na interface membrana/solução. Esse fenômeno é função das condições hidrodinâmicas de escoamento do fluido de alimentação, e normalmente independe das propriedades físicas da membrana. A formação da zona de polarização não pode ser evitada, mas seu efeito na redução do fluxo pode ser revertido promovendo-se a inversão do sentido do fluxo de permeado com água durante um curto intervalo de tempo. Nesse caso, se a camada de “fouling” for insignificante, o fluxo retorna ao seu valor original.

No segundo estágio, o declínio do fluxo continua, devido ao efeito conhecido como “fouling”. Marshall & Daufin (1995) descrevem o “fouling” como o acúmulo de materiais depositados na membrana durante a fase de polarização da concentração, que inicialmente causa um aumento na concentração dos solutos na superfície da membrana. A queda do fluxo devido ao “fouling” é geralmente irreversível, sendo necessário interromper o processo para proceder a limpeza com agentes químicos.

Na etapa final do processo, o fluxo declina lentamente, devido à deposição e acúmulo de partículas na superfície da membrana e à cristalização ou precipitação de solutos muito pequenos (e normalmente solúveis) sobre a superfície e interior dos poros, o que causa a incrustação da membrana e a conseqüente consolidação do “fouling”. De acordo com Cheryan (1986), o tipo e a extensão da incrustação dependem da natureza química da membrana, dos solutos e das interações soluto-membrana.

Em se tratando de produtos lácteos, o “fouling” é um fenômeno muito complexo, em virtude da contribuição de diferentes componentes do leite. O consenso geral é que as propriedades da camada de “fouling” determinam o comportamento da membrana. Geralmente, o “fouling” é dominado pela deposição de proteínas e pela precipitação de minerais (Marshall & Daufin, 1995).

A nível industrial, o “fouling” pode influenciar significativamente a produtividade do processo e, em última análise, os custos operacionais, em função da formação de depósitos de difícil remoção (que acabam por reduzir o fluxo e a eficiência do processo), de danos permanentes causados à membrana e da necessidade de limpezas freqüentes (Pouliot & Jelen, 1995). Assim sendo, quaisquer iniciativas visando minimizar o “fouling” são interessantes, não só do ponto de vista prático e imediato (aumento do fluxo), mas também a longo prazo (aumento de vida útil da membrana).

As alternativas para a redução do “fouling” são variadas, incluindo alterações no design das membranas, pré-tratamentos no produto e ajuste das condições de operação.

#### **2.4.4. APLICAÇÕES DA ULTRAFILTRAÇÃO NA INDÚSTRIA LÁCTEA**

A primeira aplicação da ultrafiltração na indústria láctea foi a produção de concentrados protéicos de soro, com vistas à utilização como ingrediente no processamento de alimentos (Grandison & Glover, 1994).

Atualmente, a ultrafiltração é amplamente utilizada no setor de laticínios, sendo as principais aplicações:

- na produção de queijos a partir de retentados de ultrafiltração, visando aumentar o rendimento de fabricação (Grandison & Glover, 1994);
- na padronização do teor de proteínas no leite (Puhan, 1991);
- na fabricação de produtos fermentados, com o objetivo de aumentar o rendimento e melhorar as características sensoriais (Grandison & Glover, 1994; Puhan, 1991);
- no fracionamento das proteínas do leite, visando a obtenção de concentrados e/ou isolados protéicos (caseinatos e concentrados protéicos de soro) com diferentes propriedades funcionais (Viotto, 1997; Maubois & Ollivier, 1991).

## **2.5. APLICAÇÕES DA ULTRAFILTRAÇÃO NA PRODUÇÃO DE QUEIJOS**

A aplicação da ultrafiltração na fabricação de queijos inclui desde a padronização do teor de proteína do leite até a obtenção do pré-queijo líquido, passando pelo uso de retentados de concentração intermediária.

Uma das mais conhecidas tecnologias para a produção de queijos por ultrafiltração é o processo MMV, que foi patenteado em 1969 pelos pesquisadores franceses Maubois, Mocquot e Vassal. O método consiste em obter o pré-queijo líquido, isto é, ultrafiltrar o leite até um fator de concentração correspondente ao teor de sólidos totais do queijo pronto, e em seguida coagular o retentado na própria embalagem (Grandison & Glover, 1994). O fator de concentração (FC) é definido como a relação entre a quantidade de leite utilizada e a quantidade de retentado obtido, em quilogramas.

A grande vantagem dessa técnica é que, como o permeado não contém proteínas (ou contém em níveis muito baixos) e não ocorre dessoragem após a coagulação, as proteínas do soro são incorporadas ao queijo, aumentando o rendimento de fabricação entre 8 e 20%. Adicionalmente, o método permite o uso de um processo de fabricação contínuo e totalmente automatizado, além de contribuir para a redução dos custos de produção, em virtude da necessidade de menor espaço físico para a instalação (Kosikowski, 1986; Maubois & Mocquot, 1975; Nielsen, 1984; Van Dender, 1995).

Convém destacar que essa tecnologia não é adequada para a fabricação de queijos com elevado teor de sólidos, como queijos duros e semi-duros, uma vez que o aumento da viscosidade do retentado e a conseqüente redução no fluxo de permeado limitam o grau de concentração (Hinrichs, 2001). Em geral, o método é aplicado com sucesso em queijos macios, como o Feta, o Camembert e o Blue, que são produzidos a partir de retentados com FC em torno de 5. No entanto, é importante observar que, mesmo para estes queijos, as modificações tecnológicas e na composição influenciam a textura e o sabor do produto, e adaptações podem ser necessárias no sentido de obter queijos de melhor qualidade (Hinrichs, 2001; Grandison & Glover, 1994; Pedersen & Ottosen, 1991).

No Brasil, vem sendo comercializado, desde 1988, queijo Minas Frescal fabricado pelo método de concentração total do leite (FC=5). Este produto, apesar de ter boa aceitação no mercado, apresenta características de sabor e consistência diferentes do produto tradicional (Mortensen, 1992).

Uma alternativa para obter produtos mais próximos do tradicional e, ao mesmo tempo, conseguir ganhos de rendimento, consiste em trabalhar com retentados de concentração intermediária (Cunha, 2002a).

O método de concentração parcial já vem sendo utilizado para alguns tipos de queijo com alto teor de sólidos totais, como o cheddar (Hinrichs, 2001; Grandison & Glover, 1994). Nesse caso, o leite é concentrado até um FC entre 2 e 3 e, em seguida, é fabricado pelo método usual, com algumas adaptações. Como a quantidade de soro liberado durante a fabricação é menor (já que boa parte já foi eliminada durante a ultrafiltração), ocorre incorporação de proteínas do soro ao queijo em maior proporção do que no método tradicional (Hinrichs, 2001).

Mesmo quando se utiliza a técnica de concentração parcial, podem ser necessárias adaptações nas condições de processo, no sentido de evitar problemas na qualidade final do queijo. Segundo Hinrichs (2001), quanto maior o fator de concentração, maior a força do gel formado na coagulação, pois a quantidade de caseína disponível para formar a rede protéica é também maior. Ao mesmo tempo, a perda de soroproteínas no soro do queijo costuma ser significativa quando se utiliza concentração parcial do leite. Uma das

alternativas para contrabalançar o aumento da força do gel consiste em submeter o retentado a um tratamento térmico intenso, de modo que as proteínas do soro sejam desnaturadas e incorporadas às caseínas. Dessa maneira, as soroproteínas são retidas na matriz do queijo, reduzindo a quantidade de ligações caseína-caseína e diminuindo a força do coágulo. De acordo com Banks *et al.* (1993), o tratamento térmico do retentado aumenta a retenção de proteínas do soro e o rendimento de fabricação em queijos duros.

De modo geral, a coagulação de retentados de ultrafiltração ocorre mais rapidamente e necessita de uma quantidade de coalho bem menor, se comparada à coagulação do leite (Creamer *et al.*, 1987). Segundo Green *et al.* (1981), os géis formados a partir de retentados são tanto mais frágeis e grosseiros quanto maior o fator de concentração. A natureza mais frágil do coágulo pode ser atribuída a modificações na estrutura da rede protéica, já que as proteínas do soro não participam da coagulação (Casiraghi *et al.*, 1987). Quando se utiliza retentados de concentração intermediária, o aumento da firmeza do coágulo dificulta o corte da massa, causando a destruição da mesma e conseqüente perda de constituintes no soro. Os problemas relacionados à fragilidade da coalhada são ainda mais acentuados pelo fato de que, durante a fabricação, existe menos soro para proteger a rede protéica de danos físicos e para evitar a agregação do material. Esses fatores tornam necessária a introdução de novos equipamentos para o manuseio e corte da coalhada (Lelièvre & Lawrence, 1988), o que dificulta a aplicação desta tecnologia a nível comercial.

Uma solução alternativa seria fabricar o queijo a partir de retentados de baixo fator de concentração (em geral menor que 2), o que, em tese, promoveria aumentos de rendimento e melhorias na qualidade, sem a necessidade de usar equipamentos diferentes daqueles usados na produção dos queijos tradicionais. Esse método é bastante interessante do ponto de vista industrial, pois possibilita a padronização do teor de proteína do leite. A composição do leite varia em função da época do ano, do estágio de lactação e do tipo de alimentação do gado (Puhan, 1991), o que causa alterações na qualidade dos queijos. A padronização do teor de proteína (e não apenas do teor de gordura, como é usual) resulta num maior controle do processo de fabricação e da qualidade do produto final, além de

otimizar o uso dos equipamentos (já que o volume de leite diminui), permitindo aumentar a eficiência da planta (Puhan, 1991).

Além dos efeitos já citados, outra consequência do uso de retentados de ultrafiltração na fabricação de queijos diz respeito à acidificação. A concentração das proteínas aumenta a capacidade tamponante dos retentados (Lelièvre & Lawrence, 1988). Como resultado, a quantidade de ácido láctico que deve ser produzida durante a fermentação ou adicionada ao leite (no caso de queijos produzidos por acidificação direta) é maior, o que, em geral, é uma desvantagem (del Prato, 1993).

A ultrafiltração também exerce influência sobre a maturação dos queijos. As proteínas do soro não desnaturadas são mais resistentes à ação proteolítica de enzimas do coalho e da cultura láctica, o que previne a formação de peptídeos pequenos e hidrofóbicos responsáveis pelo desenvolvimento de sabor amargo (Furtado & Partridge, 1988). A incorporação das soroproteínas afeta, ainda, a proteólise primária. A quebra da caseína diminui com o aumento do fator de concentração, devido a interações entre as proteínas do soro e enzimas proteolíticas, em especial a inibição do coalho e da plasmina pela  $\beta$ -lactoglobulina (Bech, 1993). Evidentemente, em queijos maturados esse efeito pode ser indesejável.

A técnica de ultrafiltração representa uma das melhores alternativas para aumentar o rendimento e melhorar a textura e o sabor de queijos produzidos a partir de leite desnatado (Ärdo, 1997). A melhoria da qualidade do queijo ocorre fundamentalmente em função do decréscimo do teor de lactose, o que resulta em um maior controle da taxa de acidificação, e da incorporação de proteínas do soro, que dificultam o desenvolvimento de sabor amargo e aumentam a capacidade de retenção de água do queijo, tornando-o mais macio (McGregor & White, 1990). Ao mesmo tempo, no entanto, o teor de umidade tende a aumentar, o que pode representar um problema do ponto de vista microbiológico.

### 2.5.1. ULTRAFILTRAÇÃO – PESQUISAS RECENTES

A literatura é rica em pesquisas acerca do uso da ultrafiltração na fabricação de queijos, incluindo a aplicação da técnica na produção de queijos com baixo ou reduzido teor de gordura. Por outro lado, ainda é escasso o número de publicações a respeito do uso de retentados de baixo fator de concentração na manufatura de queijos. Em se tratando de queijo Minas Frescal, a disponibilidade de informações é ainda mais reduzida.

Rodríguez *et al.* (1999) estudaram o efeito da ultrafiltração e da microfiltração em queijos semi-duros de baixo teor de gordura. Em ambos os casos, o leite foi concentrado até a obtenção do pré-queijo líquido, não ocorrendo perda de proteínas do soro nas etapas subsequentes de fabricação. Os autores verificaram que a aplicação da ultrafiltração resultou na retenção de quase 100% das soroproteínas, o que promoveu aumento de rendimento e melhorias na textura dos queijos. Por outro lado, os queijos produzidos a partir de leite microfiltrado apresentaram rendimento menor e textura mais firme, em virtude da menor retenção de proteínas do soro no retentado (35%).

Ribeiro (1996) avaliou a influência do uso de retentados de concentração intermediária (FCs 1,5; 2,5; 3,0 e 5,0) na fabricação de queijo Prato. Os queijos obtidos apresentaram características sensoriais diferentes de um queijo Prato tradicional. Além disso, a autora alerta para a necessidade de se desenvolver equipamentos especiais para o manuseio da coalhada, uma vez que, quanto maior o FC, mais firme foi o coágulo obtido, resultando em perda de constituintes no soro e diminuição do rendimento de fabricação.

Guinee *et al.* (1993) avaliaram o efeito do uso de retentados de baixo FC na fabricação de queijo cheddar, e concluíram que, para leites padronizados a teores de proteína maiores que 5,0%, as perdas de gordura no soro foram muito altas, devido ao aumento na firmeza do coágulo e à dificuldade de cortar a massa sem danificá-la. A redução na temperatura de coagulação mostrou-se eficaz no sentido de obter um coágulo mais próximo do tradicional em termos de firmeza e tempo necessário para atingir o ponto de corte. Os autores verificaram, ainda, que o aumento do fator de concentração resultou em taxas de proteólise e maturação mais lentas.

Guinee & Mulholland (1996) determinaram a composição, o rendimento e a recuperação de gordura e proteína de queijo cheddar fabricado a partir de retentados de baixo FC. O leite foi padronizado a teores de proteína entre 3,0 e 4,6%. O estudo demonstrou que o rendimento de fabricação dos queijos aumentou ligeiramente com o aumento do FC, o mesmo ocorrendo em termos de recuperação de caseína. Os valores de recuperação de gordura, por outro lado, não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos. Os autores verificaram, ainda, que o teor de umidade dos queijos diminuiu significativamente com o aumento do FC, enquanto o teor de cálcio aumentou na mesma direção.

Broome *et al.* (1998a; 1998b) estudaram o uso de retentados de baixo fator de concentração na fabricação de queijo Cheddar, com o objetivo de padronizar o teor de proteína do leite, já que variações sazonais na composição do mesmo resultam em queijos com elevado teor de umidade. Foram testados fatores de concentração que resultassem em leites com 4 a 5% de proteína. O estudo demonstrou que o uso dos retentados de baixo FC promoveu reduções na umidade e nos níveis de proteólise secundária dos queijos, além de um ligeiro aumento do rendimento. Segundo os autores, o teor de proteína ótimo, no sentido de promover o controle da umidade dos queijos, foi de 4,5%, o equivalente a FCs entre 1,25 e 1,40, dependendo da composição inicial do leite. Adicionalmente, os testes sensoriais indicaram que os queijos fabricados com leite pré-concentrado apresentaram maior firmeza e menos sabor, embora a aceitabilidade tenha sido igual à do queijo tradicional. As análises reológicas confirmaram os resultados sensoriais, indicando aumento de dureza e elasticidade com o aumento do FC.

Hydamaka *et al.* (2001) utilizaram a ultrafiltração para produzir queijos coagulados por acidificação direta a partir de retentados com FCs 2, 3 e 4. O aumento do FC resultou em aumento do rendimento de fabricação, da aceitação e da dureza dos queijos. O aumento da firmeza e da aceitação foi atribuído ao menor teor de umidade apresentado pelos queijos com maior FC. Quando o teor de umidade foi padronizado a 52% para todos os FCs, através de ajustes no procedimento de fabricação, a aceitação não foi influenciada pela variação no grau de concentração.

Cunha *et al.* (2002a e 2002b) realizaram pesquisas acerca do efeito do uso de retentados de concentração intermediária (FCs 2, 3 e 4) na composição, rendimento e proteólise de queijo Minas Frescal de baixo teor de gordura. Foi verificada uma tendência de aumento do rendimento com o aumento do FC, e a proteólise foi igual para todos os queijos testados. De modo geral, os efeitos negativos associados ao aumento do teor de umidade dos queijos em virtude da ultrafiltração (maior intensidade de proteólise e maior suscetibilidade a microrganismos contaminantes) predominaram sobre as potenciais vantagens tecnológicas do uso desse processo, resultando em diminuição da vida útil dos produtos.

## 2.6. REOLOGIA DE ALIMENTOS SÓLIDOS

A reologia é formalmente definida como o estudo do escoamento e da deformação dos materiais, quando estes são submetidos a uma certa tensão (Prentice *et al.*, 1993; Fox *et al.*, 1998). As propriedades reológicas dos alimentos são importantes em vários segmentos da indústria, como em cálculos de engenharia de processos (agitadores, extrusores, bombas, trocadores de calor, tubulações, etc.), no controle de qualidade dos produtos, na determinação da vida de prateleira e na avaliação da textura, pela correlação com dados sensoriais (Cunha, 1999).

Segundo Rao (1992), as teorias clássicas, que descrevem o comportamento reológico de materiais idealmente elásticos (no caso de sólidos) ou idealmente viscosos (no caso de líquidos) não são suficientes para explicar o comportamento de muitos materiais conhecidos, entre eles os alimentos sólidos e semi-sólidos. A grande maioria desses alimentos apresenta características tanto de sólido elástico como de líquido viscoso, podendo assim ser classificados como viscoelásticos. O comportamento desses materiais pode ser explicado por teorias de elasticidade e viscoelasticidade. Sendo assim, o entendimento de conceitos básicos, como força, deformação, tensão e deformação relativa são importantes para descrever o seu comportamento reológico.

### 2.6.1. FUNDAMENTOS DE REOLOGIA

A tensão pode ser definida como a intensidade dos componentes da força que age em um determinado ponto da superfície de um corpo, sendo expressa como força por unidade de área (Rao, 1992). Dependendo da direção de atuação da força (perpendicular ou paralela à superfície do material), a tensão é classificada, respectivamente, como tensão normal ( $\sigma$ ) ou tensão de cisalhamento ( $\tau$ ).

A deformação relativa corresponde à mudança relativa na forma ou na dimensão de um corpo submetido a determinada tensão (Rao, 1992). Dependendo da direção de atuação da tensão, a deformação resultante pode ser definida como deformação normal ( $\epsilon$ ) ou deformação de cisalhamento ( $\gamma$ ) (Prentice *et al*, 1993; Rao, 1992).

A relação entre a tensão aplicada perpendicularmente à superfície de um material e a deformação resultante corresponde ao módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), que pode ser expresso como:

$$E = \sigma/\epsilon \quad (2.1)$$

Analogamente, pode-se definir o módulo de rigidez (G), aplicável quando a tensão é paralela à superfície do corpo. Matematicamente, tem-se:

$$G = \tau/\gamma \quad (2.2)$$

Um material elástico ideal é aquele que, quando submetido a uma tensão, sofre uma deformação instantânea e independente do tempo, e, quando cessa a aplicação da força, retorna à sua forma original. Para esse tipo de sólido, que pode ser representado por uma mola ideal, a magnitude da deformação é proporcional à magnitude da força aplicada, ou seja, o módulo elástico (E ou G) é constante (Rao, 1992). Convém destacar que essa relação só é válida quando o corpo em questão é elástico, homogêneo e isotrópico, o que é muito pouco comum na prática, em especial quando se trata de alimentos. Entretanto, segundo Rao (1992), se a deformação for mantida no limite de elasticidade ideal, a teoria pode ser aplicada em algumas situações reais.

## 2.6.2. VISCOELASTICIDADE E MODELOS VISCOELÁSTICOS

As propriedades reológicas de um material viscoelástico ( $E$ ,  $G$ , etc.) são função do tempo de aplicação da tensão ou da deformação. Um material viscoelástico pode apresentar viscoelasticidade linear ou não-linear (Rao, 1992).

No primeiro caso, as propriedades mecânicas dependem apenas do tempo, e não da magnitude da tensão aplicada. Isso significa que, independente dos valores de tensão ou deformação a que o material é submetido, sempre haverá uma relação linear entre a tensão e a deformação (Rao, 1992). Alguns materiais apresentam comportamento viscoelástico linear apenas até um certo limite de deformação (em geral muito pequeno). Isso ocorre porque, quando a deformação é pequena, ou é aplicada de forma suficientemente lenta, os arranjos moleculares estão muito próximos ao equilíbrio. Nesse caso, a resposta mecânica é apenas uma reflexão dos processos dinâmicos a nível molecular que mudam constantemente, e que ocorrem mesmo quando o sistema está em equilíbrio (Cunha, 1999).

A segunda classe de materiais viscoelásticos, os não-lineares, exibem propriedades mecânicas que variam não apenas com tempo, mas também com a magnitude da tensão aplicada. Esse tipo de material pode não apresentar nenhuma zona elástica, e em geral é representado por relações não lineares entre a tensão e a deformação (Rao, 1992).

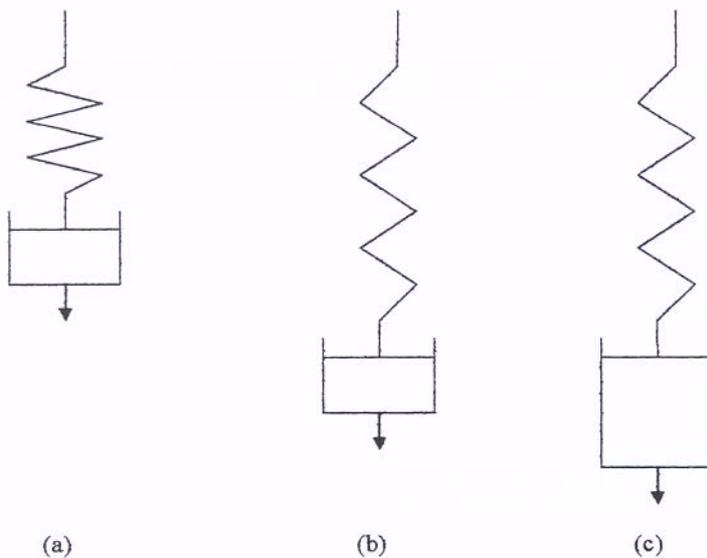
Conforme mencionado anteriormente, os materiais viscoelásticos apresentam características de fluidos viscosos e sólidos elásticos. O modelo mais simples e mais comumente utilizado para explicar a viscoelasticidade de sólidos e semi-sólidos é o corpo de Maxwell. O corpo de Maxwell é um modelo de dois elementos, composto por um sólido elástico ideal conectado em série com um fluido Newtoniano. A Figura 2.6.1(a) mostra a representação física desse modelo. Quando uma tensão é aplicada, o corpo sofre uma deformação inicial finita e instantânea (Figura 2.6.1(b)), devida exclusivamente ao elemento elástico. Após a deformação inicial, o elemento viscoso (líquido) começa a fluir, enquanto o elemento elástico permanece com a mesma deformação inicial (Figura 2.6.1(c)). O elemento viscoso pode ser representado por um pistão, que se move em um cilindro cheio de líquido (Rao, 1992). Ao contrário de sólidos elásticos, um fluido não suporta a tensão, e por isso a deformação varia constantemente quando a tensão é mantida (Fox *et al.*,

1998). Para líquidos viscosos ideais, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é proporcional à taxa de deformação ( $d\gamma/dt$ ), sendo a constante de proporcionalidade conhecida como coeficiente de viscosidade ( $\eta$ ) e definida por:

$$\eta = \tau/(d\gamma/dt) \quad (2.3)$$

Analisando a equação, fica claro que seria impossível para um fluido newtoniano sofrer uma deformação instantânea, uma vez que, para isso, o coeficiente de viscosidade teria que ser igual a zero, o que não ocorre em situações reais (Rao, 1992).

O corpo de Maxwell é apenas um exemplo de modelo reológico. Muitos alimentos apresentam comportamentos viscoelásticos mais complexos, que podem ser explicados por modelos que combinam elementos elásticos e viscosos arranjados de diferentes maneiras.



*Figura 2.6.1. Resposta de um corpo de Maxwell à aplicação de uma tensão constante. (a) Representação física de um corpo de Maxwell. (b) Aplicação da tensão – o elemento elástico sofre uma deformação finita e instantânea. (c) A tensão é mantida – o elemento viscoso começa a fluir e o elemento elástico permanece com a mesma deformação inicial.*

FONTE: Rao, 1992.

### 2.6.3. TESTE DE RELAXAÇÃO

Existem, em reologia, dois testes básicos para medir o comportamento viscoelástico de materiais alimentícios: o teste de relaxação e o teste de creep.

O teste de relaxação baseia-se na aplicação de uma deformação instantânea a um corpo e na manutenção dessa deformação durante todo período do teste. A forma como o corpo reage à tensão imposta é então monitorada em função do tempo (Rao, 1992). No caso de alimentos, é importante que a deformação aplicada seja suficientemente pequena para minimizar a ocorrência de alterações estruturais no material.

Conforme descrito por Rao (1992), as curvas características de relaxação para um corpo de Maxwell podem ser usadas para determinar o módulo de elasticidade em função do tempo. Por definição, num experimento de relaxação a deformação relativa é constante. Assim, temos que:

$$(d\varepsilon/dt)=0 \quad (2.4)$$

Analisando os elementos do modelo de Maxwell individualmente, temos que, para o elemento elástico:

$$d\sigma/dt = E.d\varepsilon/dt \quad (2.5)$$

Para o elemento viscoso:

$$\sigma = \eta.(d\varepsilon/dt) \quad (2.6)$$

Das equações (2.4), (2.5) e (2.6), obtém-se:

$$d\sigma/dt = E.(\sigma/\eta) \quad (2.7)$$

Integrando e resolvendo a equação (2.7), obtém-se:

$$\sigma = \sigma_0.e^{-t/(\eta/E)} \quad (2.8)$$

O termo  $\eta/E$  pode ser substituído por  $\tau$  [s], que é definido como o tempo de relaxação do modelo. Dividindo todos os termos da equação pela deformação relativa (constante), obtém-se:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{-t/(\eta/E)} \quad (2.9)$$

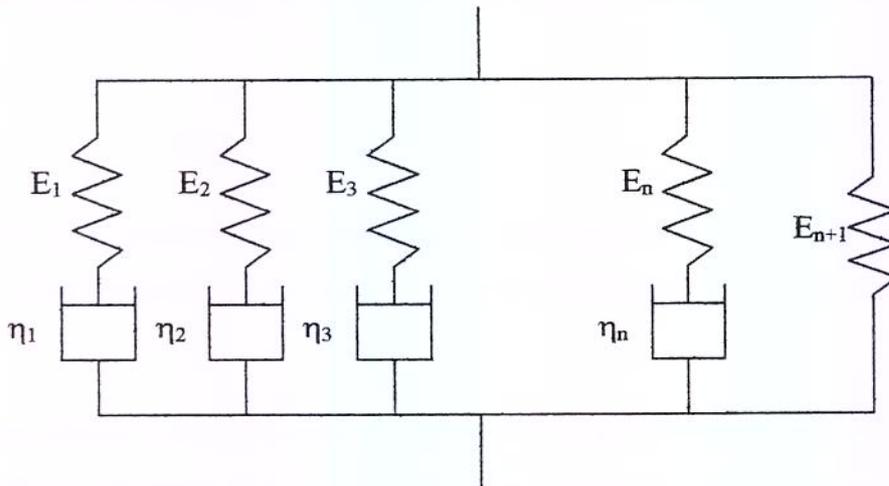
onde  $E(t)$  é o módulo de elasticidade do corpo como um todo em qualquer tempo  $t$ ,  $E_0$  é o módulo de elasticidade do elemento elástico e  $\tau = \eta/E_0$  é o tempo de relaxação para o modelo.

Uma curva de relaxação comum para muitos materiais viscoelásticos é aquela em que ocorre uma queda exponencial da tensão com o tempo, até um valor constante, porém diferente de zero. Nesse caso, um corpo de Maxwell não seria suficiente para descrever o comportamento viscoelástico, havendo a necessidade de incluir um elemento adicional, em paralelo, para representar a tensão residual. Esse modelo, de três elementos, é conhecido com o corpo de Poynting-Thomson (Reiner, 1971 *apud* Rao, 1992).

Usualmente, as curvas de relaxação são representadas por modelos compostos por um ou mais corpos de Maxwell em paralelo, com ou sem um elemento elástico (correspondente à tensão residual), também em paralelo (Rao, 1992). O modelo de Maxwell generalizado teria, então, a seguinte equação:

$$E(t) = E_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + E_2 \cdot e^{-t/\tau_2} + \dots + E_n \cdot e^{-t/\tau_n} + E_{n+1} \quad (2.10)$$

A Figura 2.6.2 mostra a representação física do modelo generalizado de Maxwell. Para materiais que são representados por esse tipo de modelo, o ajuste à curva experimental é tanto melhor quanto maior o número de elementos de Maxwell adicionados (Rao, 1992). No entanto, isso tornaria o modelo muito complexo, o que comprometeria sua aplicabilidade, além de dificultar a análise dos parâmetros (Prentice *et al.*, 1993). Em geral apenas dois corpos de Maxwell em paralelo com um elemento elástico residual são suficientes para explicar o comportamento mecânico (Rao, 1992).



**Figura 2.6.2.** Modelo generalizado de Maxwell.

FONTE: Rao, 1992.

Com o objetivo de simplificar a análise dos parâmetros reológicos de alimentos, Peleg (1979) propôs a linearização da curva do modelo de Maxwell generalizado. Assim, as curvas de relaxação foram normalizadas e ajustadas à equação:

$$(F_0 - F(t))/F_0 = (a \cdot b \cdot t)/(1 + b \cdot t) \quad (2.11)$$

ou  $t \cdot F_0 / (F_0 - F(t)) = 1/(a \cdot b) + t/a \quad (2.12)$

onde  $F_0$  é a força inicial aplicada,  $F(t)$  é a força após  $t$  minutos e  $a$  e  $b$  são constantes que representam as propriedades mecânicas do material analisado. Segundo Peleg (1980), o parâmetro  $a$  indica o valor assintótico a que a tensão se reduz durante a relaxação. Esse parâmetro pode ser usado para calcular o módulo de elasticidade residual. Quando  $a=0$ , não há queda na tensão (como em sólidos elásticos ideais) e, quando  $a=1$ , a tensão final chega a zero (como em líquidos). Por outro lado, o parâmetro  $b$  representa a taxa com que a tensão diminui ( $1/b$  é o tempo necessário para alcançar o nível  $a/2$ ). No caso de sólidos viscoelásticos, quanto menor o valor de  $b$  mais lenta é a relaxação da tensão.

#### 2.6.4. TESTE DE “CREEP”

No teste de “creep” (fluência), a amostra é submetida a uma tensão constante, e a deformação resultante é monitorada em função do tempo (Rao, 1992).

Ao contrário do teste de relaxação, a deformação relativa varia com o tempo, enquanto a tensão aplicada ( $\sigma_0$ ) não sofre alterações. Aplicando essas definições a um corpo de Maxwell, tem-se que:

$$\varepsilon_{\text{total}} = \varepsilon_e + \varepsilon_v = \varepsilon(t) \quad (2.13)$$

onde  $\varepsilon_e$  é a deformação relativa constante aplicada ao elemento elástico e  $\varepsilon_v$  é a deformação aplicada ao elemento viscoso (e que varia com o tempo).

Para o elemento elástico, como a deformação é instantânea e permanece constante:

$$\varepsilon_e = \sigma_0/E \quad (2.14)$$

Para o elemento viscoso:

$$\sigma_0 = \eta \cdot (d\varepsilon_v/dt) \quad (2.15)$$

Integrando a equação (2.15) e combinando com as equações (2.13) e (2.14), obtém-se:

$$\varepsilon_v = (\sigma_0/\eta) \cdot t \quad (2.16)$$

$$\varepsilon = (\sigma_0/E) + (\sigma_0/\eta) \cdot t \quad (2.17)$$

Dividindo todos os termos pela tensão constante, tem-se:

$$\varepsilon/\sigma_0 = (1/E) + (1/\eta) \cdot t \quad (2.18)$$

O termo  $\varepsilon/\sigma_0$  é conhecido como compliância (J). Rearranjando os termos da equação (2.18), obtém-se:

$$J(t) = J_1 + J_2 \cdot t \quad (2.19)$$

onde  $J(t)$  é a compliância do corpo como um todo em qualquer tempo  $t$ ,  $J_1$  é a compliância do elemento elástico (ou  $1/E_1$ ) e  $J_2$  é a compliância do elemento viscoso (ou  $1/\eta$ ) (Rao, 1992).

Em alguns casos, o corpo de Maxwell não é adequado para descrever o comportamento de materiais viscoelásticos. Assim, alguns modelos alternativos foram propostos. No modelo de Kelvin, um elemento elástico e um elemento viscoso são arranjados em paralelo, o que resulta em um comportamento diverso do corpo de Maxwell. Quando uma tensão constante é aplicada a um corpo de Kelvin, o material começa a fluir numa taxa proporcional a uma combinação do coeficiente de viscosidade do elemento viscoso e do módulo de elasticidade do elemento elástico. O corpo continua a fluir até que a deformação seja inibida e interrompida devido à total extensão do elemento elástico (Rao, 1992). Nesse caso, a equação que descreve o comportamento do material é dada por:

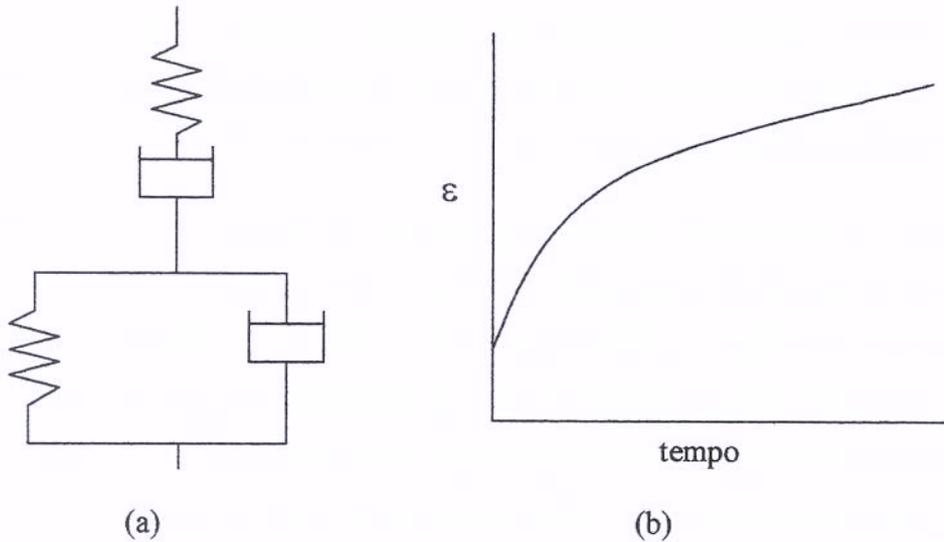
$$J(t) = J_1(1 - e^{-t/\tau_{ret}}) \quad (2.20)$$

onde  $J(t)$  é a compliância do corpo como um todo em qualquer tempo  $t$ ,  $J_1$  é a compliância do elemento elástico (ou o inverso do módulo de elasticidade para o elemento elástico correspondente ao ponto onde a deformação é máxima) e  $\tau_{ret}$  é o tempo de retardação ( $\eta/E_1$ ) (Rao, 1992).

Com o objetivo de melhor representar o comportamento real de alguns materiais viscoelásticos, outros elementos podem ser adicionados aos modelos acima citados. O modelo mais amplamente utilizado para alimentos é o modelo de Burger, que é uma combinação dos corpos de Maxwell e Kelvin em série (Rao, 1992). Esse modelo pode ser representado pela equação:

$$J(t) = J_3 + J_2.t + J_1(1 - e^{-t/\tau_{ret}}) \quad (2.21)$$

A Figura 2.6.3 mostra a representação física do modelo em questão, e a curva de “creep” típica (deformação *versus* tempo) obtida para um corpo de Burger.



**Figura 2.6.3.** (a) Representação física do modelo de Burger. (b) Curva de “creep” típica (deformação ( $\epsilon$ ) versus tempo) para um corpo de Burger submetido a uma tensão constante.

FONTE: Rao, 1992.

Uma extensão desse modelo é a combinação de vários elementos de Kelvin com um único elemento de Maxwell. Esse modelo, conhecido como modelo generalizado de Kelvin, tem a seguinte equação:

$$J(t) = J_{n+2} + J_{n+1}.t + J_n.(1 - e^{-t/\tau_{rel}}) + \dots + J_1.(1 - e^{-t/\tau_{rel}}) \quad (2.22)$$

A curva de “creep” para um corpo representado pelo modelo generalizado de Kelvin tem uma aparência similar à do modelo de Burger (Rao, 1992).

### 2.6.5. TESTES DE COMPRESSÃO UNIAXIAL

Durante os testes de compressão uniaxial, uma amostra de geometria conveniente (cilíndrica ou retangular, por exemplo) é submetida a uma deformação unidirecional, e a força correspondente é medida em função do tempo (Rao, 1992). Normalmente, a

deformação aplicada é grande o suficiente para provocar a fratura do material (Fox *et al.*, 1998), o que é bastante interessante, uma vez que, em situações práticas, os alimentos são submetidos a tensões e deformações muito elevadas, que em geral resultam em ruptura.

Os testes de compressão permitem a medida de propriedades mecânicas dos alimentos, como o módulo de elasticidade ( $E$ ) (na região em que a deformação é ainda muito pequena e o material se comporta como sólido elástico), a deformação na ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ), a tensão na ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) e a tensão ao final da compressão ( $\tau_{max}$ ). Essas propriedades podem ser correlacionadas a parâmetros sensoriais, como elasticidade ( $E$ ), dureza ( $\sigma_{rup}$ ) e firmeza ( $\tau_{max}$ ), entre outros (Fox *et al.*, 1998; Prentice *et al.*, 1993; Van Vliet, 1991).

## **2.7. TEXTURA DE QUEIJOS**

Segundo Prentice *et al.* (1993), a textura pode ser definida como o conjunto das propriedades reológicas e a forma como essas propriedades são percebidas pelos sentidos.

Como a maioria dos alimentos sólidos e semi-sólidos, os queijos em geral são materiais viscoelásticos. As propriedades reológicas dos queijos são função da sua composição, microestrutura, do estado físico-químico de seus componentes, da força das interações entre os elementos estruturais que o compõe e de sua macroestrutura (presença de olhaduras, fissuras, etc.) (Fox *et al.*, 1998; Konstance &Holsinger, 1992).

### **2.7.1. REOLOGIA E ESTRUTURA DE QUEIJOS**

A viscoelasticidade de queijos resulta da contribuição individual e da interação entre seus constituintes – proteína, gordura e umidade (Fox *et al.*, 1998).

A caseína é o principal componente estrutural, e forma uma rede cuja rigidez depende do grau de abertura, da quantidade de água ligada à matriz protéica e da presença de gordura e água livre (Prentice *et al.*, 1993).

As condições iniciais de fabricação dos queijos (durante a coagulação) determinam o grau de agregação da caseína. Uma vez formada a rede protéica, ela só sofrerá alterações durante o processamento se a massa for submetida a algum tratamento especial, como filagem ou lavagem da massa. A estrutura básica da rede protéica que será formada na coagulação varia em função da quantidade de ácido produzido pela cultura láctica, o que modifica as proporções de cálcio iônico e cálcio coloidal (Prentice *et al.*, 1993).

Segundo Fox *et al.* (1998), à medida que a concentração de caseína na matriz protéica aumenta, as ligações intra e intermoleculares tornam-se mais numerosas e o queijo tende a apresentar maior elasticidade e maior firmeza (isto é, fica mais difícil de deformar). Qualquer fator que cause o enfraquecimento da rede protéica reduz a tensão necessária para causar determinada deformação. Assim sendo, a firmeza e a dureza do queijo normalmente diminuem com a maturação, em virtude da hidrólise da caseína.

A gordura de queijos está, em geral, localizada no interior da rede protéica e entre as partículas de massa (grânulos ou agregados de caseína) (Prentice *et al.*, 1993). A contribuição da gordura para as propriedades reológicas depende do seu estado físico e, portanto, da temperatura, uma vez que esta controla a proporção entre os teores de gordura líquida e sólida. A baixas temperaturas (< 5°C), a gordura é predominantemente sólida, contribuindo para aumentar a rigidez e a elasticidade da matriz protéica. À medida que a temperatura aumenta, a gordura tende a comportar-se mais como fluido, conferindo viscosidade ao queijo. Além disso, a gordura líquida age como um lubrificante (pois ela flui mais facilmente), reduzindo a tensão necessária para romper a matriz protéica. A temperaturas elevadas (acima de 20°C), a maior parte da gordura está na forma líquida, o que reduz a elasticidade, a dureza (representada pela tensão de ruptura) e a firmeza do queijo (Fox *et al.*, 1998).

Mantendo-se a temperatura constante, um aumento no teor de gordura em base seca provoca uma diminuição na tensão de ruptura do queijo. Isso ocorre porque, em geral, um aumento no teor de gordura é acompanhado por uma redução dos teores de proteína e umidade (Fox *et al.*, 1998). Guinee *et al.* (2000) estudaram o efeito do teor de gordura nas propriedades reológicas de queijo tipo cheddar, e encontraram diferenças significativas nos valores de firmeza e tensão na ruptura para os queijos tradicional, com reduzido e com

baixo teor de gordura. O primeiro apresentou menor firmeza e menor tensão de ruptura em relação ao segundo, e o queijo com baixo teor de gordura apresentou textura mais firme e mais resistente que as demais variedades.

O terceiro componente mais importante para a textura de queijos é a umidade. A água ligada à caseína atua como um plasticizante, tornando a matriz protéica menos elástica e mais suscetível a sofrer ruptura (Fox *et al.*, 1998). No entanto, de acordo com Prentice *et al.* (1993), a quantidade de água ligada é normalmente pequena – a maior parte da água está presente na forma livre, com sais dissolvidos. Esse líquido intersticial, assim como a gordura, atua como um lubrificante entre os agregados de caseína. Assim sendo, um aumento no teor de umidade resulta em uma redução do módulo de elasticidade, da tensão de ruptura e da firmeza do queijo (Fox *et al.*, 1998).

Madsen & Årdo (2001) estudaram as propriedades reológicas de queijo tipo Danbo com diferentes teores de gordura e verificaram que o queijo com baixo teor de gordura apresentou textura mais firme e mais elástica que o queijo tradicional e o com reduzido teor de gordura. Por outro lado, não foram encontradas diferenças significativas entre estas duas últimas variedades, o que pode ser explicado pelo teor de umidade significativamente menor apresentado pelo queijo tradicional em relação aos outros dois.

Há inúmeros outros fatores que influenciam a reologia de queijos. Entre eles, um dos mais importantes é o pH. Segundo Prentice *et al.* (1993), queijos com baixo pH (Feta e Cheshire, por exemplo) apresentam baixos valores de tensão e deformação na ruptura, e tendem a romper em vários pequenos pedaços. Queijos com pH mais elevado (como Emmental e Gouda), por outro lado, exibem valores de  $\sigma_{rup}$  e  $\epsilon_{rup}$  mais altos, e tendem a quebrar em pedaços maiores. Watkinson *et al.* (2001) estudaram a influência do pH em um queijo modelo semi-duro, e encontraram que, de modo geral, a tensão de ruptura, o trabalho de ruptura e a deformação de ruptura aumentaram com o aumento do pH na faixa 5,2-6,2. De acordo com Fox *et al.* (1998), o efeito do pH está provavelmente relacionado à sua influência sobre a proporção entre os teores de cálcio iônico e coloidal, sobre o grau de hidratação da paracaseína e sobre os tipos de ligação que ocorrem entre os agregados de caseína e entre as moléculas de caseína. Além disso, o efeito do pH parece depender de

outros fatores, como dos níveis de sal e umidade e do grau de proteólise (Walstra & van Vliet, 1982 *apud* Fox *et al.*, 1998).

Finalmente, a estrutura da matriz de caseína é afetada pela proteólise que ocorre durante a maturação. O coagulante residual inicia a hidrólise das proteínas, e enzimas provenientes da cultura láctica ou de bactérias contaminantes são responsáveis pela continuação do processo (Jonhson & Chen, 1995; Prentice *et al.*, 1993). A estrutura do queijo é particularmente afetada pela hidrólise da  $\alpha_{s1}$ -caseína pelo coagulante durante a proteólise primária (Fox *et al.*, 1998). Este fenômeno é considerado o principal responsável pelo amolecimento inicial da textura dos queijos.

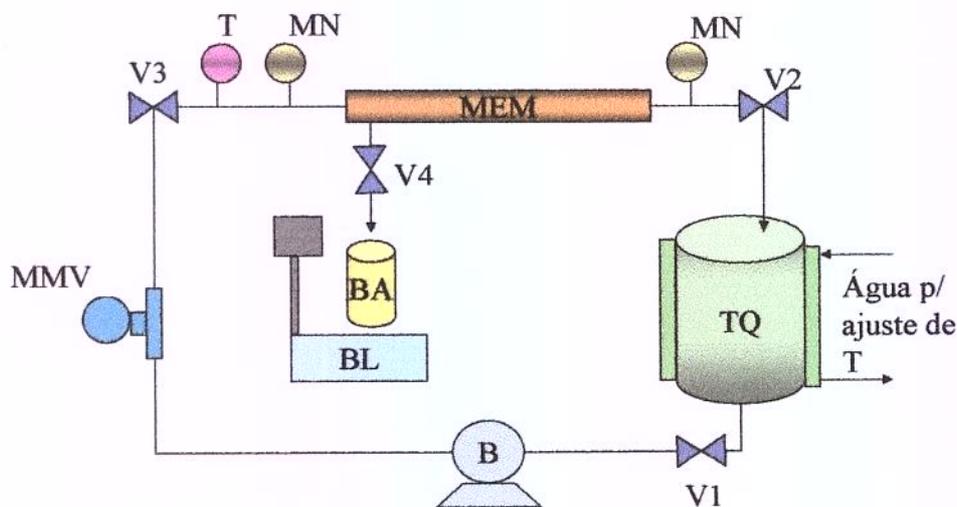
Convém observar que, freqüentemente, os efeitos reológicos dos componentes do queijo são complementados e, em certos casos, até encobertos pelos efeitos de sua macroestrutura (Prentice *et al.*, 1993). A presença de olhaduras, fissuras e outras heterogeneidades macroscópicas exerce grande influência sobre as propriedades viscoelásticas. Desse modo, alguns cuidados devem ser tomados quando da amostragem de queijos para análises reológicas, no sentido de minimizar o efeito dessas heterogeneidades (van Vliet & Peleg, 1991).

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. ULTRAFILTRAÇÃO DO LEITE

Leite semi-desnatado, com teor de gordura igual a 1,33%, foi obtido a partir da mistura de proporções adequadas de leite desnatado pasteurizado e leite integral pasteurizado, ambos provenientes da Cooperativa dos Produtores de Leite de Campinas (CPLC).

O leite padronizado foi aquecido a 50°C e em seguida concentrado, por ultrafiltração, em sistema dotado de membrana “hollow fiber” de polissulfona, marca Romicon®, com peso molecular de corte de 10.000 Daltons e área superficial de 1,4 m<sup>2</sup>. As condições operacionais utilizadas durante a ultrafiltração foram pressão de entrada de 1,6 kgf/cm<sup>2</sup>, pressão de saída de 0,8 kgf/cm<sup>2</sup> e vazão volumétrica igual a 4 m<sup>3</sup>/h. A Figura 3.1 mostra o esquema da unidade de ultrafiltração.



*Figura 3.1. Esquema da Planta Piloto de Microfiltração. Válvulas borboleta: V1, V4; Válvulas agulha: V2, V3; Bomba tipo helicoidal: B; Medidor magnético de vazão: MMV; Termômetro: T; Manômetros: MN; Membrana: MEM; Balde: BA; Balança: BL; Tanque encamisado: TQ.*

O leite foi concentrado até a obtenção de um retentado com FC igual a 1,8. O fator de concentração (FC) foi calculado conforme a equação abaixo:

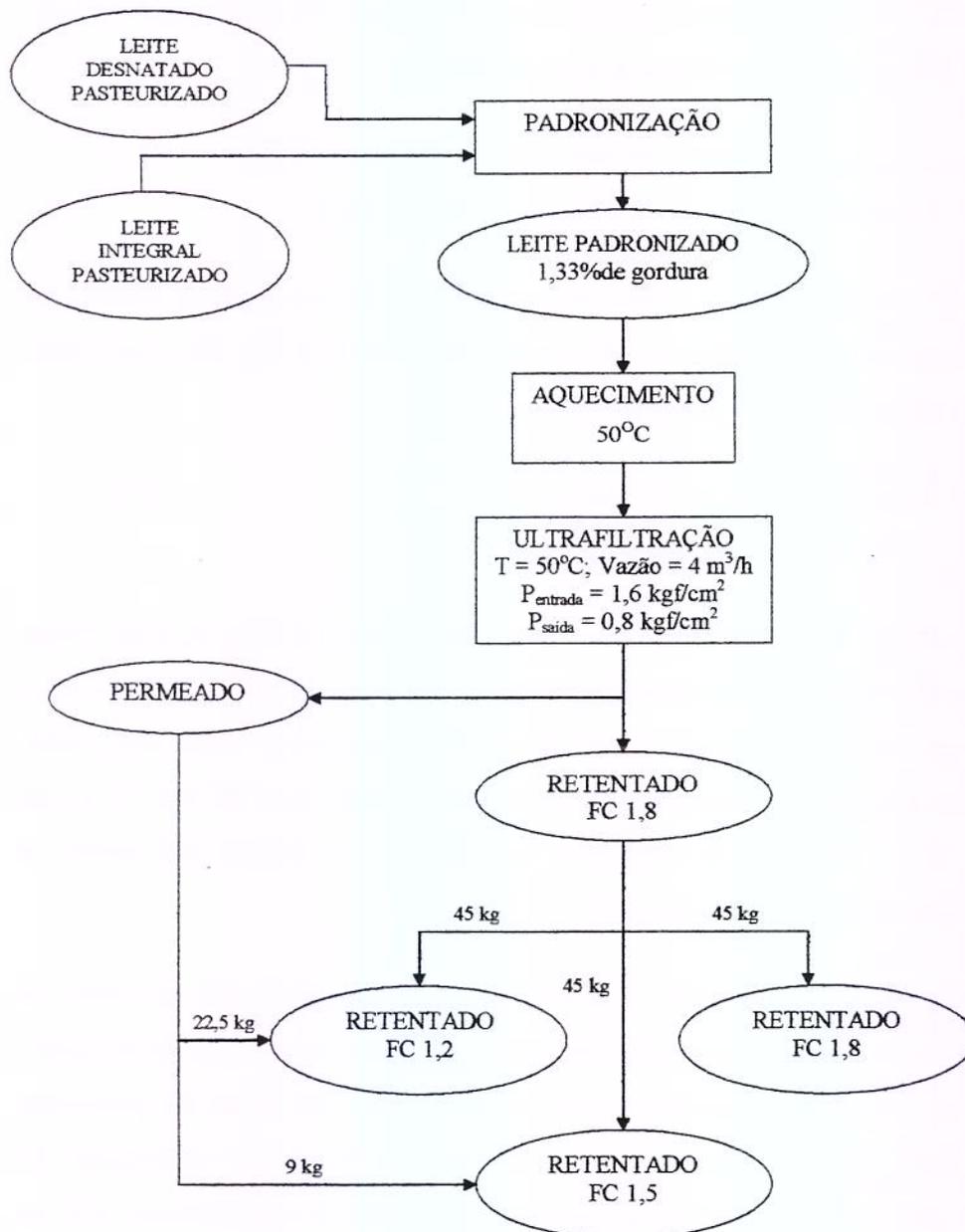
$$FC = \frac{\text{massa de leite (kg)}}{\text{massa de leite (kg)} - \text{massa de permeado (kg)}} \quad (3.1)$$

Tendo em vista que a gordura é o único componente do leite totalmente retido pela membrana (isto é, apresenta um coeficiente de retenção de 100%), o  $FC_R$  foi recalculado com base no fator de concentração da gordura, dado por:

$$FC_R = \frac{\text{Teor de gordura no retentado (\%)}}{\text{Teor de gordura no leite (\%)}} \quad (3.2)$$

O retentado com FC 1,8 foi dividido em três partes iguais de 45 kg. A duas destas porções adicionou-se quantidades adequadas de permeado, de modo a obter retentados com FC 1,5 e 1,2. Dessa maneira, obteve-se três porções de retentado, cada uma delas equivalente a 81 litros de leite não concentrado: 45 kg de retentado com FC 1,8; 54 kg de retentado com FC 1,5; e 67,5 kg de retentado com FC 1,2. A Figura 3.2 mostra o fluxograma de obtenção dos retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.

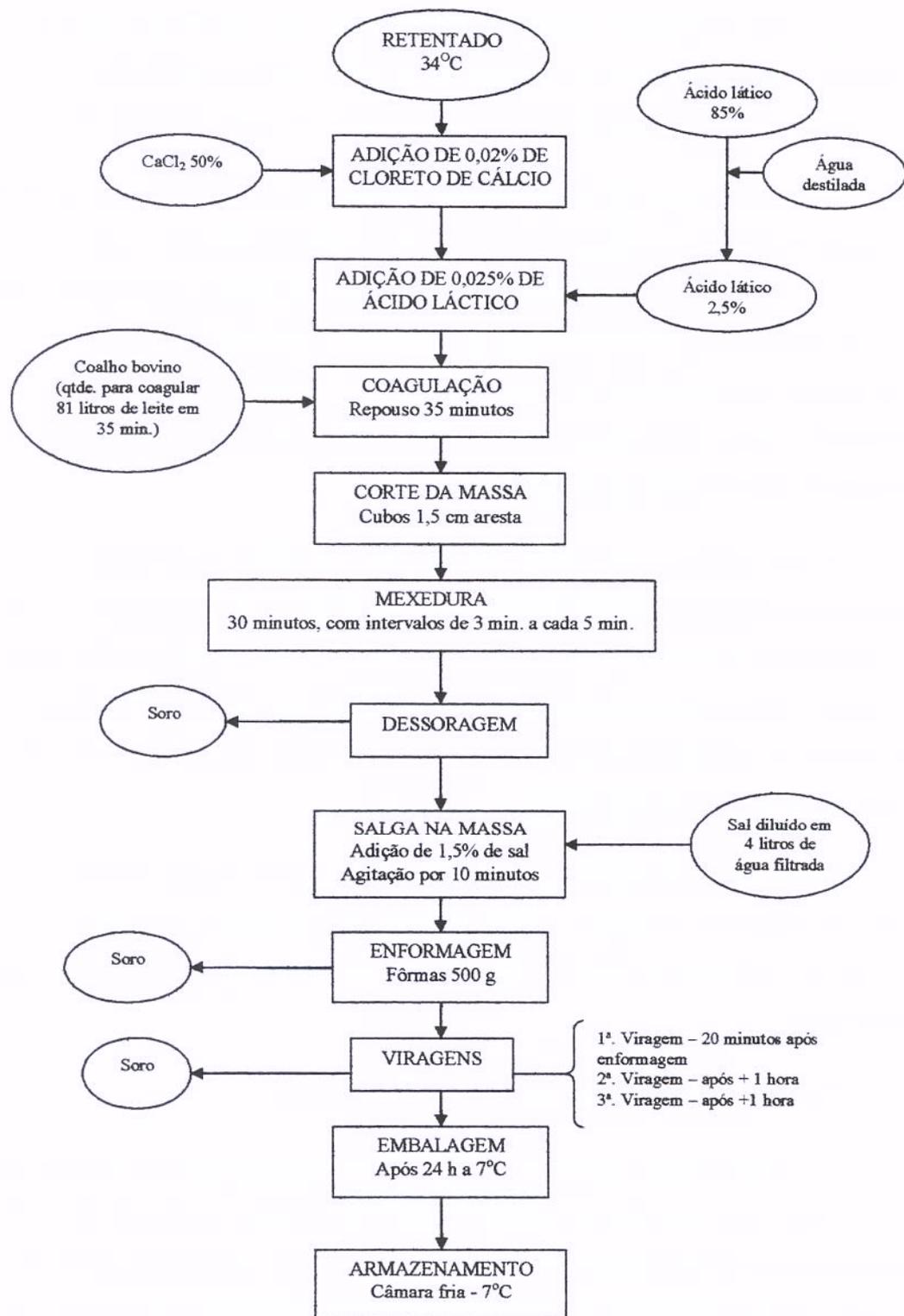
Após a realização de cada ensaio, a membrana foi submetida a um processo de limpeza e sanitização de acordo com as normas do fabricante, com o propósito de recuperar a sua capacidade de permeação original (ou, no mínimo, 95% do fluxo de permeado inicial). O Anexo X mostra o procedimento adotado para a limpeza e sanitização da membrana. Sempre que o fluxo medido foi menor que o obtido inicialmente, sob as mesmas condições, o processo de limpeza foi repetido e, se necessário, a membrana foi mantida imersa em solução 1% de detergente enzimático P3-Ultrasil 53, marca Henkel Ecolab®, até o restabelecimento do fluxo original.



*Figura 3.2. Fluxograma de obtenção dos retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.*

### 3.2. FABRICAÇÃO DO QUEIJO

A Figura 3.3 mostra o fluxograma de fabricação dos queijos a partir dos retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.



*Figura 3.3. Fluxograma de fabricação dos queijos a partir dos retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.*

Um dos retentados (escolhido por sorteio) era transferido para o tanque de fabricação, dotado de camisa de aquecimento e resfriamento, e resfriado a 34°C. Os demais eram resfriados a 5°C e mantidos nesta temperatura até o início da fabricação.

A primeira etapa da fabricação dos queijos foi a adição de cloreto de cálcio, na proporção de 0,02% em relação à quantidade de leite inicial. Em seguida, adicionou-se 0,025% de ácido láctico em relação à quantidade de leite inicial (81 litros). O ácido láctico concentrado a 85% (marca Chemco) foi previamente diluído a 2,5% com água destilada, para prevenir a precipitação de proteínas. Para a coagulação, foi utilizado coalho bovino Marschall Yellow Label, fornecido pela Rhône-Poulenc, em quantidade suficiente para coagular 81 litros de leite em 35 minutos.

O leite adicionado de coalho foi deixado em repouso por 35 minutos (coagulação). Após esse período, a massa foi cortada em cubos de cerca de 1,5 cm de aresta. Em seguida, procedeu-se a mexedura, durante 30 minutos, com intervalos regulares de 3 minutos a cada 5 minutos. Como o tanque de fabricação (marca Biasinox, com capacidade para 150 litros) era dotado de agitadores com regulador de velocidade, a velocidade de agitação foi a mesma para todos os lotes de queijo.

A seguir, foram realizadas as etapas de dessoragem e salga na massa. O sal (marca Cisne) foi diluído em 4 litros de água, na proporção de 1,5% em relação à quantidade de leite inicial. O tempo de salga foi igual a 10 minutos, período após o qual foi realizada a enformagem.

Todo o soro retirado foi homogeneizado e pesado.

Os queijos foram virados 20 minutos após a enformagem e mais duas vezes a cada 60 minutos. Em seguida os queijos foram conduzidos à câmara fria (7°C), onde permaneceram nas fôrmas por 24 horas para completar a dessoragem. Após esse período, os queijos foram embalados em sacos plásticos e pesados (cada queijo pesava em torno de 0,5 kg). O soro que eventualmente foi liberado durante a noite também foi pesado.

Terminada a fabricação do primeiro lote de queijo, outro retentado (também escolhido por sorteio) era transferido para o tanque de fabricação e aquecido a 34°C, após o

que repetia-se todo o processo acima descrito. Em seguida, o terceiro e último lote de queijo era fabricado da mesma forma. Os três lotes de queijo (FCs 1,2, 1,5 e 1,8) foram fabricados no mesmo dia.

Para cada tratamento (FC) foram conduzidas três repetições, resultando em nove experimentos.

### **3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA**

#### **3.3.1. LEITE SEMI-DESNATADO, PERMEADO E RETENTADOS**

Permeado, retentados e leite semi-desnatado foram analisados quanto aos teores de: extrato seco total, pelo método gravimétrico, em estufa de circulação forçada a 100°C por 24h (AOAC 925.23); gordura, pelo método de extração etérea de Mojonnier (AOAC 989.05); nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl (AOAC 991.21); e nitrogênio não-proteico, pela metodologia descrita por Aschaffenburg & Drewry (1959), seguida do método de Kjeldahl (AOAC 991.21). No leite e nos retentados foram também analisados o pH, pelo método potenciométrico, e a acidez titulável (Atherton & Newlander, 1981). A porcentagem de cinzas foi determinada no leite por incineração em mufla a 550°C, conforme o método AOAC 935.42. Os retentados foram ainda submetidos a análises de: nitrogênio não-caséico, usando a metodologia desenvolvida por Rowland (1938), seguida do método de Kjeldahl (AOAC 991.21); e cálcio, determinado por digestão úmida, seguida de titulação com EDTA na presença do indicador murexida (Taras, 1971). Os valores de nitrogênio foram multiplicados por 6,38, para a obtenção dos teores equivalentes de proteína. Todas as análises, exceto pH e acidez (duplicata), foram realizadas em triplicata.

#### **3.3.2. SOROS**

Os soros obtidos a partir da fabricação dos queijos foram analisados quanto aos teores de: extrato seco total, pelo método gravimétrico, em estufa de circulação forçada a 100°C por 24h (AOAC 925.23); gordura, pelo método de extração etérea de Mojonnier

(AOAC 989.05); nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl (AOAC 991.21); e nitrogênio não-protéico, pela metodologia descrita por Aschaffenburg & Drewry (1959), seguida do método de Kjeldahl (AOAC 991.21). Também determinados o pH, pelo método potenciométrico, e a acidez titulável (Atherton & Newlander, 1981). Os valores de nitrogênio foram multiplicados por 6,38, para a obtenção dos teores equivalentes de proteína. Todas as análises, exceto pH e acidez (duplicata), foram realizadas em triplicata.

### **3.3.3. QUEIJOS**

Os queijos foram analisados após 3 dias de fabricação quanto aos teores de: umidade, pelo método gravimétrico, em estufa de circulação forçada a 100°C por 24h (AOAC 925.23); gordura, pelo método de Gerber (Kosikowisky & Mistry, 1997); nitrogênio total, pelo método de Kjeldahl (AOAC 991.21); cálcio, determinado por digestão úmida, seguida de titulação com EDTA na presença do indicador murexida (Taras, 1971); e sal, pelo método de Volhard (Richardson, 1985). Foram realizadas também análises de pH, pelo método potenciométrico, e a acidez titulável (Atherton & Newlander, 1981).

A proteólise dos queijos foi avaliada após 3, 7, 11 e 15 dias de fabricação. Os teores de nitrogênio solúvel em tampão acetato a pH 4,6 e em ácido tricloroacético (TCA) 12% foram determinados para medir, respectivamente, a extensão e a profundidade de proteólise. Para tanto, utilizou-se a metodologia de Bynum & Barbano (1985), seguida da determinação dos teores de nitrogênio solúvel pelo método de Kjeldahl, segundo AOAC 991.21.

Os valores de nitrogênio foram multiplicados por 6,38, para a obtenção dos teores equivalentes de proteína. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.4. CÁLCULOS DE RECUPERAÇÃO E RENDIMENTO

RECUPERAÇÃO DE GORDURA E NITROGÊNIO: O cálculo da porcentagem de recuperação (%R) de gordura e nitrogênio foi realizado segundo a equação abaixo:

$$\% R \text{ componente na amostra} = \frac{\text{massa da amostra} \times \% \text{ componente na amostra}}{\text{massa retentado} \times \% \text{ componente retentado}} \quad (3.3)$$

onde a amostra foi soro ou queijo e, o componente, a gordura ou proteína.

A recuperação total (RT) de gordura ou proteína foi calculada de acordo com a equação (3.4):

$$RT = \% R \text{ soro} + \% R \text{ queijo} \quad (3.4)$$

A recuperação total dificilmente será igual a 100%, devido ao acúmulo dos erros experimentais. Para neutralizar pequenas diferenças ocorridas de um tanque para outro, foram calculadas também as porcentagens relativas de recuperação de gordura e nitrogênio, normalizando os valores para 100%.

RENDIMENTO: O rendimento de fabricação dos queijos foi calculado segundo a equação (3.5):

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{massa de queijo após embalagem}}{\text{massa de leite}} \quad (3.5)$$

Como há variações nos teores de umidade e sal dos queijos, o rendimento ajustado (RAJ) foi calculado para efeito de comparação. Foi considerado um conteúdo desejado de sal de 1,5% e uma umidade de 60%.

$$RAJ = \frac{(\text{rendimento}) \times [100 - (\% \text{umidade real} + \% \text{sal real})]}{100 - (\% \text{umidade desejada} + \% \text{sal desejada})} \quad (3.6)$$

### 3.5. CÁLCULOS DE PROTEÓLISE

EXTENSÃO DE PROTEÓLISE: A extensão de proteólise foi expressa como porcentagem do teor de nitrogênio total, segundo a equação (3.7):

$$\text{Extensão} = \frac{(\% \text{ nitrogênio solúvel a pH 4,6}) \times 100}{\% \text{ nitrogênio total}} \quad (3.7)$$

A extensão é um fator indicativo da proteólise primária, isto é, do grau de hidrólise da caseína, que ocorre principalmente pela ação das enzimas do coagulante.

PROFUNDIDADE DE PROTEÓLISE: A profundidade de proteólise foi expressa como porcentagem do teor de nitrogênio total, de acordo com a equação (3.8):

$$\text{Profundidade} = \frac{(\% \text{ nitrogênio solúvel em ácido tricloroacético (TCA) 12\%}) \times 100}{\% \text{ nitrogênio total}} \quad (3.8)$$

A profundidade é um fator indicativo da proteólise secundária, ou seja, do grau de hidrólise dos peptídeos resultantes da proteólise primária.

### 3.6. ANÁLISES REOLÓGICAS DOS QUEIJOS

O comportamento reológico dos queijos foi avaliado após 5, 8, 12 e 16 dias de armazenamento refrigerado. As análises reológicas foram realizadas em um texturômetro TA-XT2I, da Texas Instruments, ajustado com uma célula de carga de 50 kg. Foram realizados testes de compressão uniaxial, relaxação e creep. As amostras foram preparadas retirando-se cilindros de 20 mm de diâmetro por 24 mm de altura dos queijos, não sendo utilizados o centro e as bordas. As amostras foram então embaladas individualmente em filme de PVC e posteriormente em sacos plásticos resistentes à penetração de líquidos e mantidas em banho de água gelada a 10°C durante pelo menos 1 hora e 30 minutos antes do início dos testes. Durante os ensaios, as amostras foram comprimidas por uma placa de

alumínio de 35 mm de diâmetro. A placa de alumínio não foi lubrificada, pois considerou-se que o óleo exudado durante os testes era suficiente para reduzir a fricção entre a superfície do queijo e a placa a níveis muito pequenos. Todas as determinações foram realizadas em 6 replicatas.

### 3.6.1. COMPRESSÃO UNIAXIAL

Os testes de compressão uniaxial foram realizados comprimindo-se a amostra até 80% de sua altura, com uma velocidade de compressão de 1mm/s.

A partir dos dados obtidos, foi calculada a deformação de Hencky ( $\epsilon_H$ ) através da equação (3.9):

$$\epsilon_H = -\ln[(H_0 - H(t))/H_0], \quad (3.9)$$

onde  $H_0$  é a altura da amostra antes da deformação e  $H(t) = v.t$ , sendo  $v$  a taxa linear de compressão e  $t$  o tempo contado a partir do contato entre a placa superior e a amostra.

Assumindo deformação cilíndrica e a volume constante, calculou-se a tensão ( $\sigma$ ):

$$\sigma = (F(t)/A_0) \times (H(t)/H_0), \quad (3.10)$$

onde  $A_0$  é a área inicial da secção transversal da amostra e  $F(t)$  e  $H(t)$  são, respectivamente, a força aplicada e a altura da amostra no tempo  $t$ .

A partir dos valores de  $\epsilon_H$  e  $\sigma$  calculados, construiu-se a curva tensão-deformação, a partir da qual foram determinadas as propriedades mecânicas do queijo Minas Frescal.

A tensão de ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) foi determinada como a tensão no primeiro ponto de máximo da curva  $\sigma$ - $\epsilon_H$ , e a deformação de ruptura ( $\epsilon_{Hrup}$ ) como a correspondente deformação. O módulo de elasticidade ( $E$ ) foi determinado como o coeficiente linear da parte inicial da curva, quando esta apresentou comportamento linear. A tensão máxima ( $\sigma_{máx}$ ) foi determinada como a tensão no ponto em que a amostra foi comprimida a 80% de

sua altura. O trabalho de ruptura ( $W_{rup}$ ) foi determinado como a área sob a curva  $\sigma$ - $\epsilon_H$  até o ponto de ruptura. Para facilitar o cálculo do trabalho de ruptura, a curva  $\sigma$ - $\epsilon_H$  foi ajustada para um polinômio de grau 10, com ordenada na origem:

$$\sigma_{rup} = \sum_{i=1}^{10} a_i \cdot \epsilon^i \quad (3.11)$$

O trabalho na ruptura foi então calculado como:

$$W_{rup} = \int_0^{\epsilon} \sigma_{rup} d\epsilon \quad (3.12)$$

### 3.6.2. RELAXAÇÃO

Os testes de relaxação foram realizados medindo-se a queda da força durante 10 minutos após a deformação da amostra, sendo a velocidade de compressão igual a 1mm/s. A deformação foi igual a 10% da altura inicial da amostra.

#### 3.6.2.1 AJUSTE A FUNÇÃO EXPONENCIAL

As curvas de relaxação foram expressas adimensionalmente usando a relação  $F(t)/F_0$  vs. tempo, onde  $F(t)$  é a força instantânea durante o tempo de relaxação e  $F_0$  é a força inicial (imediatamente após a parada do probe). As curvas assim obtidas foram ajustadas a um modelo viscoelástico com dois elementos de Maxwell e um elemento elástico em paralelo, representado pela equação:

$$F^*(t) = F(t)/F_0 = S_0 + S_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + S_2 \cdot \exp(-t/\tau_2), \quad (3.13)$$

onde  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  são constantes que dependem das propriedades viscoelásticas do material e  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de relaxação.

Em termos do módulo de elasticidade, tem-se:

$$E(t) = E_0 + E_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + E_2 \cdot \exp(-t/\tau_2), \quad (3.14)$$

onde  $E_1$  e  $E_2$  são os módulos de elasticidade dos elementos 1 e 2 e  $E_0$  é o módulo de elasticidade de equilíbrio, ou o módulo de elasticidade a um tempo infinito.  $E_0$ ,  $E_1$  e  $E_2$  foram obtidos a partir dos coeficientes  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  de acordo com a relação:

$$E_i = S_i \cdot F_0 / \epsilon \cdot A_0, \quad i = 1, 2, 0 \quad (3.15)$$

onde  $A_0$  é a área de compressão e  $\epsilon = 1 - (H/H_0)$  é a deformação.

O valor da viscosidade do elemento  $i$  ( $\eta_i$ ) foi estimado como:

$$\eta_i = E_i \cdot \tau_i \quad (3.16)$$

### 3.6.2.2. AJUSTE A FUNÇÃO LINEAR

Conforme sugerido por Peleg (1979), as curvas de relaxação foram normalizadas em relação à força inicial, conforme a equação:

$$Y(t) = (F_0 - F(t))/F_0 \quad (3.17)$$

onde  $F(t)$  e  $F_0$  são, respectivamente, a força medida no tempo  $t$  e a força imediatamente após a compressão ( $t=0$ ).

Os valores de  $t/Y(t)$  foram plotados em função do tempo, de acordo com a equação:

$$t/Y(t) = 1/a \cdot b + t/a, \quad (3.18)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes que dependem das propriedades viscoelásticas do material.

### 3.6.3. “CREEP”

Os testes de “creep” (ou fluência) foram realizados aplicando-se uma força constante igual a 0,75N à amostra durante 180 s. Após esse tempo, a força foi retirada e a recuperação da amostra foi medida por mais 180 s. Os resultados foram expressos em termos da proporção entre a deformação medida e a tensão aplicada (conhecida como compliância).

As curvas de “creep” (compliância ( $\text{Pa}^{-1}$ ) vs. tempo (s)) foram ajustadas a um modelo consistindo de dois elementos de Kelvin conectados em série a um elemento elástico e a um elemento de Maxwell, representado pela equação:

$$J(t) = J_0 + J_1.(1 - e^{-t/\tau_1}) + J_2.(1 - e^{-t/\tau_2}) + t/\eta, \quad (3.19)$$

onde  $J_0$  é a compliância instantânea ( $\text{Pa}^{-1}$ ),  $\eta$  é a viscosidade newtoniana ( $\text{Pa.s}$ ),  $J_1$  e  $J_2$  são as compliâncias relativas aos elementos 1 e 2 ( $\text{Pa}^{-1}$ ), e  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de retardação associados aos elementos 1 e 2 (s).

### 3.7. ANÁLISE SENSORIAL

A avaliação sensorial foi realizada para um dos processamentos, escolhido por sorteio, antes do início da fase experimental. Foram avaliados atributos referentes aos queijos produzidos a partir dos retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.

Foi realizado um teste de aceitação, utilizando-se escala hedônica estruturada de 9 pontos para os atributos aparência, sabor, textura e impressão global. Além disso, foi avaliada a intenção de compra, utilizando escala de hedônica de 5 pontos. As fichas de avaliação são apresentadas no Anexo II.

Utilizou-se o modelo experimental de blocos casualizados, aplicado a quarenta provadores não treinados. Os testes foram realizados em cabines individuais, sob luz vermelha (para evitar a interferência da cor na avaliação). As amostras foram servidas na temperatura de conservação (geladeira), cortadas em fatias de aproximadamente  $3 \text{ cm}^2$ .

As diferenças entre as notas foram avaliadas ao nível de 5% de significância, utilizando-se o teste de Tukey para comparação entre médias.

### **3.8. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS**

O delineamento experimental foi do tipo aleatorizado em blocos. O fator estudado foi o fator de concentração do leite (a), nos níveis 1,2, 1,5 e 1,8. Esses três tratamentos foram realizados em triplicata, resultando em nove experimentos.

Os resultados foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o teste de Tukey para verificar diferenças entre as médias.

Para a avaliação do pH, da acidez, da proteólise e do comportamento reológico do queijo foi adotado um delineamento do tipo split-plot, em que cada bloco é dividido em parcelas (no caso, o fator de concentração do leite), e cada parcela é dividida em sub-parcelas. A sub-parcela, nesse caso, foi obtida pela incorporação do fator tempo de armazenamento refrigerado (b). As análises de pH, cor, acidez e proteólise foram realizadas nos dias 3, 7, 11 e 15 de armazenamento refrigerado, e as análises do comportamento reológico nos dias 5, 8, 12 e 16.

O teste de F-ANOVA foi usado para testar as diferenças entre tratamentos, entre tempos e a interação tempo *versus* tratamento. Foi utilizado o teste de Tukey de comparações múltiplas para agrupar tratamentos e/ou tempos com médias cujas diferenças não foram estatisticamente significativas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. COMPOSIÇÃO DO LEITE

Os valores médios de sólidos totais, gordura, proteína, nitrogênio não-protéico, cinzas, pH e acidez relativos aos leites padronizados a 1,33% de gordura são apresentados na *Tabela 1*.

**TABELA 1.** *Composição média (n=3) do leite usado na ultrafiltração*

Componente	
ST, % <sup>1</sup>	9,01
Gordura, %	1,35
Proteína, %	2,94
NNP, % <sup>2</sup>	0,03
Cinzas, %	0,69
Acidez, °Dornic	16,69
pH	6,66

<sup>1</sup>Conteúdo de Sólidos Totais

<sup>2</sup>Conteúdo de Nitrogênio Não Protéico

### 4.2. ULTRAFILTRAÇÃO DO LEITE

Na ultrafiltração, procurou-se partir sempre da mesma quantidade de matéria-prima (260 kg de leite semi-desnatado padronizado a 1,33% de gordura), de modo a evitar diferenças entre os processamentos em função do tempo de processo.

As curvas de fluxo, apresentadas no Anexo I, foram praticamente iguais nos dois primeiros experimentos. Dessa maneira, o tempo de duração de cada batelada foi praticamente o mesmo (2 horas e 27 minutos e 2 horas e 29 minutos, respectivamente). Apenas no terceiro processamento o fluxo foi um pouco menor, de modo que o tempo de

ultrafiltração aumentou para 2 horas e 38 minutos. De qualquer forma, a diferença não foi muito grande, e isso não deve ter influenciado os resultados.

#### 4.3. COMPOSIÇÃO DO PERMEADO

A *Tabela 2* apresenta os valores médios de sólidos totais, gordura, proteína e nitrogênio não-protéico relativos ao permeado obtido na ultrafiltração.

**TABELA 2.** *Composição média (n=3) do permeado obtido por ultrafiltração do leite até FC 1,8*

Componente	
ST, % <sup>1</sup>	4,91
Gordura, %	0,00
Proteína, %	0,05
NNP, % <sup>2</sup>	0,03

<sup>1</sup>Conteúdo de Sólidos Totais

<sup>2</sup>Conteúdo de Nitrogênio Não Protéico

#### 4.4. COMPOSIÇÃO DOS RETENTADOS

Os valores de sólidos totais, gordura, proteína, nitrogênio não-protéico, caseína, caseína/gordura, caseína/proteína total, cálcio, acidez, pH e FC<sub>R</sub> relativos aos retentados utilizados na fabricação dos queijos são apresentados na *Tabela 3*.

Os fatores de concentração (FC<sub>R</sub>) obtidos foram praticamente iguais aos FCs desejados, o que demonstra que a ultrafiltração e a diluição dos retentados foram conduzidas de maneira adequada.

Os valores de nitrogênio não-protéico, caseína/gordura, caseína/proteína total e o pH dos diferentes retentados não apresentaram diferenças estatisticamente significativas ( $p > 0,05$ ). A padronização da relação caseína/gordura no leite (ou, neste caso, nos retentados) é importante para a obtenção de queijos com composição semelhante (van den Berg, 1993).

Por outro lado, os teores de sólidos totais, gordura, proteína e caseína aumentaram com o aumento do fator de concentração. Esse resultado é razoável, uma vez que a membrana de ultrafiltração retém componentes de alto peso molecular, como proteína e gordura (Green *et al.*, 1984).

O teor de cálcio apresentou tendência de aumento com o aumento do FC. Segundo Green *et al.* (1984), parte do cálcio presente no leite está na forma micelar, ligado à caseína, e parte encontra-se em solução. Durante a ultrafiltração, apenas a primeira porção é retida e concentrada. O cálcio iônico atravessa a membrana, de modo que uma concentração aproximadamente constante é mantida na fase aquosa do retentado. Assim sendo, como o teor de caseína aumenta com o FC, é natural que o teor de cálcio apresente comportamento semelhante. De fato, a porcentagem de cálcio foi significativamente menor para o retentado com FC igual a 1,2 ( $p < 0,05$ ) em relação aos demais. No entanto, a análise estatística não foi capaz de detectar diferença significativa ( $p = 0,10$ ) entre os retentados com FCs 1,5 e 1,8. Pequenas diferenças de composição são difíceis de verificar com um número limitado de experimentos, de modo que, provavelmente, mais repetições seriam necessárias para comprovar a tendência observada.

A acidez titulável também aumentou com o aumento do fator de concentração. Esse resultado é função principalmente da concentração de proteínas, que aumenta a acidez aparente dos retentados e promove um aumento do poder tamponante (Lelièvre & Lawrence, 1988). O aumento da capacidade tampão é evidenciado pelo fato de que, apesar de a acidez aumentar com o FC, o pH permanece praticamente inalterado para todos os retentados.

**TABELA 3.** *Composição média (n=3) e fator de concentração médio (n=3) dos retentados usados na fabricação dos queijos*

Componente	Retentados		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
ST, % <sup>1</sup>	10,06 <sup>c</sup>	11,43 <sup>b</sup>	12,85 <sup>a</sup>
Gordura, %	1,62 <sup>c</sup>	2,02 <sup>b</sup>	2,42 <sup>a</sup>
Proteína, %	3,54 <sup>c</sup>	4,40 <sup>b</sup>	5,26 <sup>a</sup>
NNP, % <sup>2</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>
Caseína, %	2,80 <sup>c</sup>	3,53 <sup>b</sup>	4,23 <sup>a</sup>
C/G <sup>3</sup>	1,73 <sup>a</sup>	1,75 <sup>a</sup>	1,76 <sup>a</sup>
C/PT <sup>4</sup>	0,75 <sup>a</sup>	0,77 <sup>a</sup>	0,78 <sup>a</sup>
Cálcio, %	0,14 <sup>b</sup>	0,17 <sup>a</sup>	0,19 <sup>a</sup>
Acidez, °Dornic	17,52 <sup>c</sup>	19,59 <sup>b</sup>	22,29 <sup>a</sup>
pH	6,66 <sup>a</sup>	6,67 <sup>a</sup>	6,67 <sup>a</sup>
FC <sub>R</sub>	1,20 <sup>c</sup>	1,50 <sup>b</sup>	1,79 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Conteúdo de Sólidos Totais

<sup>2</sup>Conteúdo de Nitrogênio Não Protéico

<sup>3</sup>Relação Caseína/Gordura

<sup>4</sup>Relação Caseína/Proteína Total

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05)

#### 4.5. COMPOSIÇÃO DOS SOROS

A *Tabela 4* mostra os valores de sólidos totais, gordura, proteína, nitrogênio não-protéico, acidez e pH dos soros obtidos a partir da fabricação dos queijos.

Estatisticamente, não houve diferença significativa (p>0,05) entre os teores de sólidos totais, gordura e nitrogênio não-protéico para os diferentes soros. Em relação ao teor de proteína, houve diferença significativa (p<0,05) entre os soros dos queijos com FCs 1,2 e 1,8, mas não entre o soro do queijo com FC 1,5 e os demais (p=0,09 e p=0,07). Embora a análise estatística não tenha detectado diferenças, pode-se notar uma tendência de aumento dos teores de proteína, gordura e sólidos totais com o aumento do FC. Ao contrário do que se poderia pensar a princípio, esse resultado não reflete necessariamente

uma maior perda de componentes no soro do queijo - isso só pode ser avaliado calculando-se a porcentagem de recuperação dos mesmos. Como partimos de quantidades de retentado equivalentes a um mesmo volume de leite inicial, a quantidade de soro liberada na fabricação dos queijos foi tanto maior quanto menor o fator de concentração testado (o Anexo IX mostra a quantidade de soro liberado na fabricação de cada lote de queijo). Assim, embora tenha ocorrido uma tendência de aumento nos teores de sólidos, proteína e gordura, deve-se levar em conta que o volume de soro do queijo com FC 1,8 é menor que o do queijo com FC 1,5 e assim por diante.

Os valores de acidez foram estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ) para os diferentes soros, aumentando com o aumento do FC. Concomitantemente, foi verificada uma tendência de redução do pH com o aumento do FC. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que, apesar de o volume de retentado utilizado na fabricação dos queijos ter aumentado com a redução do FC, a quantidade de ácido láctico adicionada aos retentados foi a mesma. Dessa maneira, a concentração de ácido na fase aquosa (soro) foi tanto maior quanto maior o fator de concentração, promovendo um decréscimo do pH e um aumento da acidez titulável na mesma direção.

**TABELA 4.** *Composição média (n=3) dos soros obtidos a partir da fabricação dos queijos com diferentes FCs*

Componente	Soros		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
ST, % <sup>1</sup>	6,14 <sup>a</sup>	6,36 <sup>a</sup>	6,38 <sup>a</sup>
Gordura, %	0,17 <sup>a</sup>	0,20 <sup>a</sup>	0,23 <sup>a</sup>
Proteína, %	0,74 <sup>b</sup>	0,95 <sup>ab</sup>	1,14 <sup>a</sup>
NNP, % <sup>2</sup>	0,04 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>
Acidez, °Dornic	12,17 <sup>c</sup>	12,82 <sup>b</sup>	14,13 <sup>a</sup>
pH	6,38 <sup>b</sup>	6,36 <sup>ab</sup>	6,33 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Conteúdo de Sólidos Totais

<sup>2</sup>Conteúdo de Nitrogênio Não Protéico

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ )

#### 4.6. COMPOSIÇÃO DOS QUEIJOS

A *Tabela 5* mostra os valores de umidade, gordura, gordura em base seca, proteína, nitrogênio não-protéico, proteína em base seca, caseína, caseína/gordura, sal, sal/umidade, cálcio, cálcio/proteína, acidez e pH referentes aos queijos obtidos a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8. Os dados são referentes aos queijos após três dias de fabricação.

Estatisticamente, não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os valores de nitrogênio não-protéico, caseína/gordura, sal, sal/umidade, cálcio/proteína e acidez dos diferentes queijos.

Todos os queijos apresentaram teor de umidade mais elevado que o de um queijo Minas Frescal tradicional, que varia entre 55 e 60%, segundo o Sistema de Informações do Agronegócio de Minas Gerais (2002). Esse resultado está relacionado ao reduzido teor de gordura dos queijos, que promove uma alteração no balanço dos componentes do mesmo (Mistry, 2001), e ao uso de ácido láctico em substituição ao fermento (Furtado *et al.*, 1980).

Os teores de umidade diminuíram significativamente ( $p < 0,05$ ) com o aumento do FC. Normalmente, queijos fabricados por ultrafiltração tendem a apresentar maiores teores de umidade, em função da incorporação de proteínas do soro e do conseqüente aumento da capacidade de retenção de água do queijo (McGregor & White, 1990). No entanto, isso nem sempre se verifica na prática, especialmente quando se trabalha com retentados de fator de concentração baixo ou intermediário. De modo geral, quanto maior o fator de concentração, maior a firmeza do gel formado na coagulação, pois a quantidade de caseína disponível para formar a rede protéica aumenta (Hinrichs, 2001). Como a força das interações caseína-caseína é maior, a matriz protéica formada é mais fechada e mais grosseira, o que dificulta a retenção de água em seu interior quando a massa sofre manipulação. Em outras palavras, as fortes atrações intermoleculares contribuem para uma maior expulsão do soro durante as etapas de corte e mexedura da massa. Segundo Lelièvre & Lawrence (1988), a menor quantidade de soro presente no retentado à medida que o FC aumenta contribui para acentuar o problema, já que o soro funciona como uma barreira física, prevenindo a agregação das caseínas. Como conseqüência, a quantidade de água retida na massa do queijo aumenta com a diminuição do FC, o que justifica o aumento dos

teores de umidade no mesmo sentido. Além disso, é importante ressaltar que os fatores de concentração estudados são baixos, e que nenhum procedimento (como um tratamento térmico intenso, por exemplo) foi adotado no sentido de ligar as soroproteínas à matriz caseíca. Desse modo, a quantidade de proteína do soro efetivamente incorporada à massa aumenta muito pouco com o aumento do FC, não sendo suficiente para promover um aumento da capacidade de retenção de água capaz de contrabalançar o efeito de aumento da força do gel.

Quanto às quantidades de proteína e caseína, o queijo com FC 1,2 apresentou teores significativamente ( $p < 0,05$ ) inferiores aos dos queijos com FCs 1,5 e 1,8. Embora a diferença entre estes dois últimos não tenha sido estatisticamente significativa ( $p = 0,11$  para proteína e  $p = 0,12$  para caseína), pode-se observar uma tendência de aumento dos teores de proteína e caseína com o aumento do FC. Esse comportamento está provavelmente relacionado à redução da umidade à medida que o FC aumenta. De fato, observando os valores de proteína em base seca, verifica-se que não houve nenhuma tendência.

Os teores de gordura apresentaram aumento significativo ( $p < 0,05$ ) com o aumento do FC. Por outro lado, o teor de gordura em base seca foi menor para o queijo 1,2 em relação aos queijos com FCs 1,5 e 1,8, não havendo diferença significativa ( $p = 0,10$ ) entre os dois últimos. Embora estatisticamente significativa, a diferença entre o teor de GBS do queijo com FC 1,2 e o teor de GBS dos demais queijos não foi muito grande. Sendo assim, a qualidade do produto não deve ter sofrido modificações em função disso, uma vez que grandes variações no conteúdo de gordura são necessárias para produzir alterações perceptíveis nas características do queijo (Broome *et al.*, 1998a).

O teor de cálcio foi significativamente menor ( $p < 0,05$ ) para o queijo com FC 1,2 em relação aos demais; porém, a análise estatística não foi capaz de detectar diferença significativa entre os queijos com FCs 1,5 e 1,8 ( $p = 0,08$ ). Apesar disso, pode-se observar uma tendência de aumento no teor de cálcio com o aumento do FC. Esse resultado está relacionado ao aumento do teor de proteína com o FC, já que o cálcio encontra-se, em grande parte, ligado à matriz de caseína. Isso é evidenciado pelos teores de cálcio/proteína, que foram estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ) para todos os queijos.

De modo geral, pode-se dizer que, em termos de composição, os queijos 1,5 e 1,8 ficaram mais parecidos entre si, uma vez que as diferenças entre eles nem sempre foram comprovadas estatisticamente ao nível de 5% de confiança. Pequenas diferenças de composição são difíceis de detectar estatisticamente com um pequeno número de experimentos, de modo que seriam necessárias mais repetições para verificar as tendências observadas.

Finalmente, vale observar que todos os queijos apresentaram teores de gordura inferiores a 10,5%. Como um queijo Minas Frescal tradicional contém, em média, 17% de gordura (Sistema de Informações do Agronegócio de Minas Gerais, 2002), a redução observada no teor de gordura foi de, no mínimo, 38%, de modo que os queijos obtidos podem ser classificados como queijos *light* de reduzido teor de gordura (Portaria MS-SVS 27/98).

#### **4.7. RECUPERAÇÃO DE PROTEÍNA**

Na *Tabela 6* são apresentados os valores de recuperação de proteína nos queijos e nos soros, para cada tratamento utilizado. A *Tabela 7* mostra que não houve diferença significativa ( $p=0,954$ ) na recuperação de proteína em função do fator de concentração dos retentados usados na fabricação dos queijos.

Observando os valores de recuperação de proteína nos soros, pode-se perceber que, embora o teor de proteína dos mesmos tenha apresentado uma tendência de aumento com o aumento do FC, essa tendência não foi confirmada em termos de recuperação. Como já foi explicado, isso ocorreu em virtude de diferenças no volume de soro liberado na fabricação dos queijos com diferentes FCs.

Os valores de recuperação de proteína obtidos foram bastante semelhantes aos encontrados por Campos (2000) para queijo Minas Frescal fabricado por acidificação direta a partir de leite com cerca de 3% de gordura. Os valores obtidos por Campos (2000) foram 81,24% e 18,76% para queijo e soro, respectivamente.

**TABELA 5.** *Composição média (n=3) dos queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8*

Componente	Queijos		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
Umidade, %	69,24 <sup>c</sup>	65,23 <sup>b</sup>	61,97 <sup>a</sup>
Gordura, %	7,89 <sup>c</sup>	9,30 <sup>b</sup>	10,34 <sup>a</sup>
GBS <sup>1</sup>	25,65 <sup>b</sup>	26,72 <sup>a</sup>	27,17 <sup>a</sup>
Proteína, %	15,50 <sup>b</sup>	18,34 <sup>a</sup>	19,75 <sup>a</sup>
NNP, % <sup>2</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>
PBS <sup>3</sup>	50,35 <sup>b</sup>	52,77 <sup>a</sup>	51,93 <sup>ab</sup>
Caseína, %	14,48 <sup>b</sup>	17,10 <sup>a</sup>	18,43 <sup>a</sup>
C/G <sup>4</sup>	1,84 <sup>a</sup>	1,84 <sup>a</sup>	1,79 <sup>a</sup>
Sal, %	1,43 <sup>a</sup>	1,61 <sup>a</sup>	1,82 <sup>a</sup>
S/U <sup>5</sup>	2,07 <sup>a</sup>	2,48 <sup>a</sup>	2,95 <sup>a</sup>
Cálcio, %	0,55 <sup>b</sup>	0,64 <sup>a</sup>	0,70 <sup>a</sup>
Ca/P <sup>6</sup>	0,04 <sup>a</sup>	0,03 <sup>a</sup>	0,04 <sup>a</sup>
Acidez, % ácido láctico	0,10 <sup>a</sup>	0,11 <sup>a</sup>	0,11 <sup>a</sup>
pH	6,51 <sup>b</sup>	6,45 <sup>ab</sup>	6,40 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Gordura em base seca

<sup>2</sup>Conteúdo de Nitrogênio Não Protéico

<sup>3</sup>Proteína em base seca

<sup>4</sup>Relação Caseína/Gordura

<sup>5</sup>Relação Sal/Umidade

<sup>6</sup>Relação Cálcio/Proteína

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05)

**TABELA 6. Recuperação média (n=3) de proteína nos soros e nos queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8**

Recuperação de proteína (%)	Queijos		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
Queijo	81,88 <sup>a</sup>	82,18 <sup>a</sup>	81,77 <sup>a</sup>
Soro	18,12 <sup>a</sup>	17,82 <sup>a</sup>	18,23 <sup>a</sup>

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05)

**TABELA 7. ANOVA para recuperação de proteína**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Bloco	2	8,41	4,21	1,49	0,328
FC	2	0,27	0,13	0,05	0,954
Erro	4	11,26	2,81		
Total	8	19,94			

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

#### 4.8. RECUPERAÇÃO DE GORDURA

Na *Tabela 8* são apresentados os valores de recuperação de gordura nos soros e nos queijos. Aparentemente, existe uma tendência de aumento da recuperação de gordura no queijo com o aumento do FC. No entanto, como pode ser visto na *Tabela 9*, não houve diferença significativa (p=0,364) na recuperação de gordura em função do fator de concentração dos retentados usados na fabricação dos queijos. Nesse caso, a tendência de aumento pode ser considerada apenas uma coincidência de médias, pois a análise dos dados obtidos revela que cada um dos três experimentos realizados apresentou uma tendência diferente (o que é confirmado pelo alto valor de p obtido na análise estatística). O gráfico apresentado no Anexo XI mostra a recuperação de gordura nos queijos em cada repetição.

Campos (2000), trabalhando com queijo Minas Frescal fabricado por acidificação direta a partir de leite com cerca de 3% de gordura, obteve valores de recuperação de

gordura no queijo da ordem de 93%. Os valores obtidos no presente experimento foram ligeiramente menores, porém a diferença é muito pequena, de modo que qualquer comparação seria apenas especulativa.

**TABELA 8.** *Recuperação média (n=3) de gordura nos soros e nos queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8*

Recuperação de gordura (%)	Queijos		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
Queijo	90,63 <sup>a</sup>	91,70 <sup>a</sup>	92,08 <sup>a</sup>
Soro	9,37 <sup>a</sup>	8,30 <sup>a</sup>	7,92 <sup>a</sup>

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05)

**TABELA 9.** *ANOVA para recuperação de gordura*

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Bloco	2	3,91	1,95	1,50	0,326
FC	2	3,41	1,71	1,31	0,364
Erro	4	5,19	1,30		
Total	8	12,51			

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

#### 4.9. RENDIMENTO

Na *Tabela 10* são apresentados os valores de rendimento de fabricação e rendimento ajustado obtidos para os queijos produzidos a partir de retentados com diferentes FCs. As *Tabelas 11 e 12* indicam que tanto o rendimento de fabricação como o rendimento ajustado diminuíram significativamente (p=0,004 e p=0,000) com o aumento do fator de concentração do retentado.

Normalmente, queijos produzidos a partir de leites pré-concentrados por ultrafiltração possuem rendimento superior ao de um queijo fabricado pelo método convencional, em função da incorporação das proteínas do soro (McGregor & White, 1990). No entanto, em alguns casos, principalmente quando se trabalha com retentados de concentração baixa ou intermediária, a perda de proteínas no soro do queijo ainda pode ser bastante elevada (Hinrichs, 2001), resultando em um comportamento diferente.

Neste experimento, o aumento do rendimento de fabricação ocorre fundamentalmente em função do aumento no teor de umidade do queijo, já que não houve diferença nos valores de recuperação de gordura e proteína para os tratamentos estudados. Como já foi discutido anteriormente, o aumento da umidade com a redução do FC deve-se à menor proporção de caseína disponível e à formação de uma estrutura protéica mais aberta (Hinrichs, 2001). Para a faixa de FC estudada, a incorporação de proteínas do soro foi bastante pequena, não sendo suficiente para promover um aumento significativo da capacidade de retenção de água do queijo.

Em relação ao rendimento ajustado, ocorreu uma diminuição pequena, mas significativa, com o aumento do FC ( $p < 0,05$ ). Como, nesse caso, os teores de umidade e sal foram equalizados para todos os queijos, a variação na umidade dos mesmos não é suficiente para explicar as diferenças encontradas.

Os géis formados a partir de retentados são tanto mais firmes quanto maior o fator de concentração, devido a modificações na estrutura da rede protéica (Green *et al.*, 1981; Hinrichs, 2001). O aumento da firmeza do coágulo dificulta o corte da massa, causando a destruição da mesma e conseqüente perda de constituintes no soro (Lelièvre & Lawrence, 1988). De fato, durante a fabricação dos queijos o corte da coalhada foi ficando cada vez mais difícil à medida que o FC aumentou. Esse fato pode ter causado uma maior perda de gordura e/ou proteína no soro, o que explicaria a redução observada no rendimento ajustado. No entanto, os valores de recuperação de gordura e proteína encontrados não confirmam essa hipótese, já que, em nenhum dos casos, foi verificada uma tendência de aumento ou diminuição com o aumento do FC. Assim sendo, os resultados referentes ao rendimento ajustado não são conclusivos, mesmo tendo sido detectada diferença estatística significativa entre os tratamentos.

O cálculo das porcentagens de recuperação de gordura e proteína envolve vários fatores que estão sujeitos a uma série de erros experimentais. É possível que algum desses erros (ou o acúmulo deles) tenha sido grande o suficiente a ponto de comprometer a confiabilidade dos resultados. Entretanto, qualquer afirmação nesse sentido seria meramente especulativa. Assim, seria necessário realizar o experimento novamente, talvez com um maior número de repetições, para comprovar ou não a tendência observada em relação ao rendimento ajustado e os resultados referentes à recuperação de componentes.

Segundo Drake & Swanson (1995), queijos com baixo teor de gordura apresentam rendimento menor, já que, normalmente, a gordura representa 50% ou mais do extrato seco total. De fato, os valores de rendimento obtidos foram menores que os encontrados por Campos (2000) para queijos Minas Frescal fabricados por acidificação direta a partir de leite com 3% de gordura. Campos (2000) obteve rendimentos da ordem de 16% (tanto para rendimento de fabricação como para rendimento ajustado). Isso indica que, para a faixa de FC estudada, a ultrafiltração não foi eficiente no sentido de promover ganhos de rendimento semelhantes aos de um queijo tradicional.

Por outro lado, os rendimentos obtidos foram também menores que os encontrados por Cunha *et al.* (2002a) para queijos Minas Frescal de baixo teor de gordura produzidos a partir de retentados com FCs 2, 3 e 4. Cunha *et al.* (2002a) obtiveram rendimentos de 14,3% e 11,4% (fabricação e ajustado) para o queijo fabricado a partir de retentado com FC 2, e valores ainda maiores com o aumento do fator de concentração. Isso sugere que a faixa de FC ótima para a produção de queijo Minas Frescal de baixo teor de gordura, em termos de rendimento, situa-se acima da faixa estudada neste trabalho. Evidentemente, mais estudos seriam necessários para avaliar se o uso de retentados de FC mais alto não provoca defeitos expressivos na qualidade dos queijos.

**TABELA 10.** *Rendimento médio (n=3) dos queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8*

Rendimento (kg queijo/100 kg leite)	Queijos		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
Rendimento de fabricação	14,83 <sup>c</sup>	12,95 <sup>b</sup>	11,49 <sup>a</sup>
Rendimento ajustado	11,27 <sup>c</sup>	11,14 <sup>b</sup>	10,80 <sup>a</sup>

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05)

**TABELA 11.** *ANOVA para rendimento ajustado*

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Bloco	2	0,4267	0,2133	197,95	0,000
FC	2	0,3588	0,1794	166,46	0,000
Erro	4	0,0043	0,0011		
Total	8	0,7898			

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 12.** *ANOVA para rendimento de fabricação*

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Bloco	2	1,621	0,811	3,05	0,157
FC	2	16,827	8,414	31,69	0,004
Erro	4	1,062	0,266		
Total	8	19,511			

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

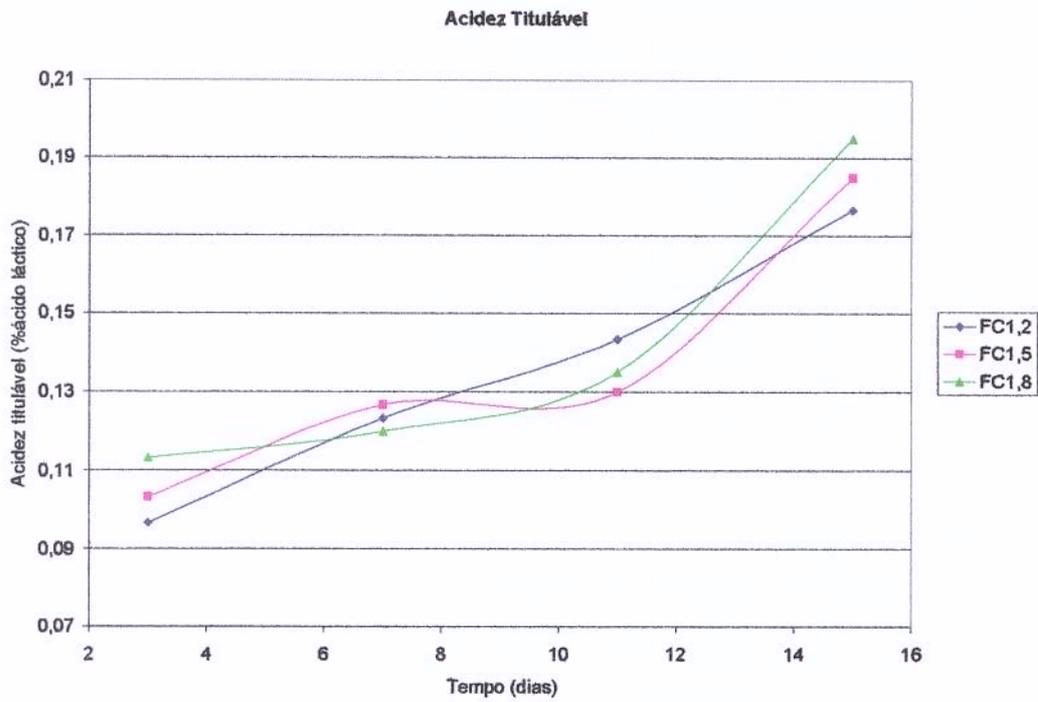
#### 4.10. EVOLUÇÃO DE PH E ACIDEZ

As *Figuras 1 e 2* mostram, respectivamente, a evolução do pH e da acidez titulável durante os quinze dias de armazenamento refrigerado.

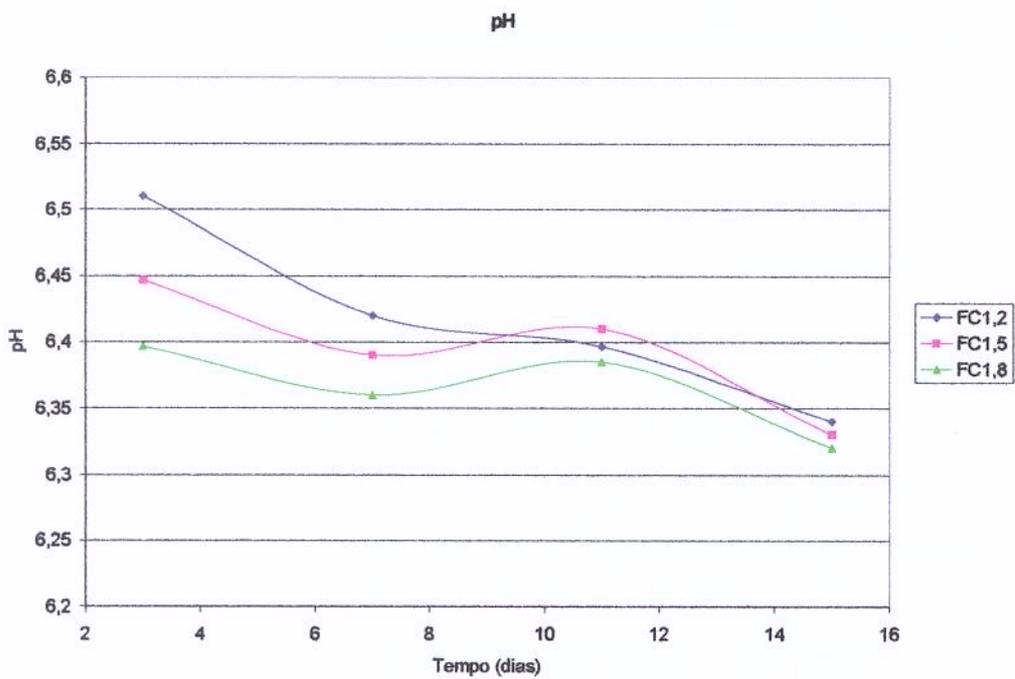
O fator de concentração não influenciou significativamente o pH ( $p=0,084$ ) e a acidez ( $p=0,276$ ) dos queijos, como pode ser observado nas *Tabelas 13 e 14*. Por outro lado, tanto acidez como pH sofreram alterações estatisticamente significativas ( $p=0,000$  e  $p=0,001$ , respectivamente) com o tempo. Como pode ser observado nas *Figuras 1 e 2*, para todos os queijos a acidez titulável aumentou com o tempo de armazenamento refrigerado, sendo acompanhada por uma redução correspondente do pH.

As variações de pH e acidez estão relacionadas à degradação da lactose residual do queijo Minas Frescal. Como o queijo foi fabricado sem a adição de fermento láctico, a glicólise deve ser resultado do crescimento da flora natural do leite resistente à pasteurização (Sharpe, 1979) ou de microrganismos contaminantes. Os valores de acidez foram próximos aos obtidos por Campos (2000) para queijos fabricados por acidificação direta, sem o uso da ultrafiltração. No trabalho citado, a acidez aumentou de cerca de 0,1%, no 2º dia após a fabricação, até aproximadamente 0,15%, no 14º dia. Assim, a acidez encontrada no presente experimento foi ligeiramente maior apenas no último dia de estocagem refrigerada. Esse resultado está provavelmente relacionado à atuação de microrganismos contaminantes, já que o maior teor de umidade dos queijos obtidos os torna mais suscetíveis à contaminação. Enquanto os queijos com FCs 1,2, 1,5, e 1,8 apresentaram valores de umidade entre 62 e 69%, os queijos produzidos por Campos (2000) apresentaram umidade igual a apenas 60%. Além disso, é importante considerar que a ultrafiltração retém e concentra componentes de alto peso molecular, o que inclui microrganismos da flora natural do leite resistentes à pasteurização.

No que diz respeito ao pH, ocorreu uma redução ao longo do tempo, acompanhando o aumento da acidez titulável. Os valores encontrados foram muito semelhantes aos obtidos por Campos (2000): cerca de 6,4 no segundo dia após a fabricação e em torno de 6,3 após 14 dias de armazenamento.



**FIGURA 1.** Acidez titulável dos queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8 em função do tempo de armazenamento refrigerado.



**FIGURA 2.** pH dos queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8 em função do tempo de armazenamento refrigerado.

**TABELA 13. ANOVA para acidez titulável**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	0,0002483	0,0001241	1,81	0,276
Erro(a)	4	0,0002744	0,0000686		
Tempo	3	0,0261111	0,0087037	143,68	0,000
Tempo*Tratamento	6	0,0006991	0,0001165	1,92	0,152
Erro(b)	13	0,0007875	0,0000606		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 14. ANOVA para pH**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	0,007371	0,003686	4,91	0,084
Erro(a)	4	0,003006	0,000751		
Tempo	3	0,046453	0,015484	9,81	0,001
Tempo*Tratamento	6	0,010633	0,001772	1,12	0,402
Erro(b)	17	0,020521	0,001579		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

#### 4.11. EVOLUÇÃO DA PROTEÓLISE

##### 4.11.1. EXTENSÃO DA PROTEÓLISE

Como pode ser visto na *Tabela 15*, diferenças no fator de concentração não influenciaram significativamente a extensão de proteólise do queijo Minas Frescal ( $p=0,826$ ). A extensão é um fator indicativo da proteólise primária da caseína. Em queijos fabricados a partir de leite ultrafiltrado, a proteólise primária tende a diminuir com o aumento do fator de concentração, em virtude da inibição do coalho e da plasmina pela  $\beta$ -lactoglobulina (Bech, 1993). No entanto, como os fatores de concentração estudados foram

baixos, a incorporação de proteínas do soro parece não ter sido tão grande a ponto de influenciar a hidrólise das caseínas.

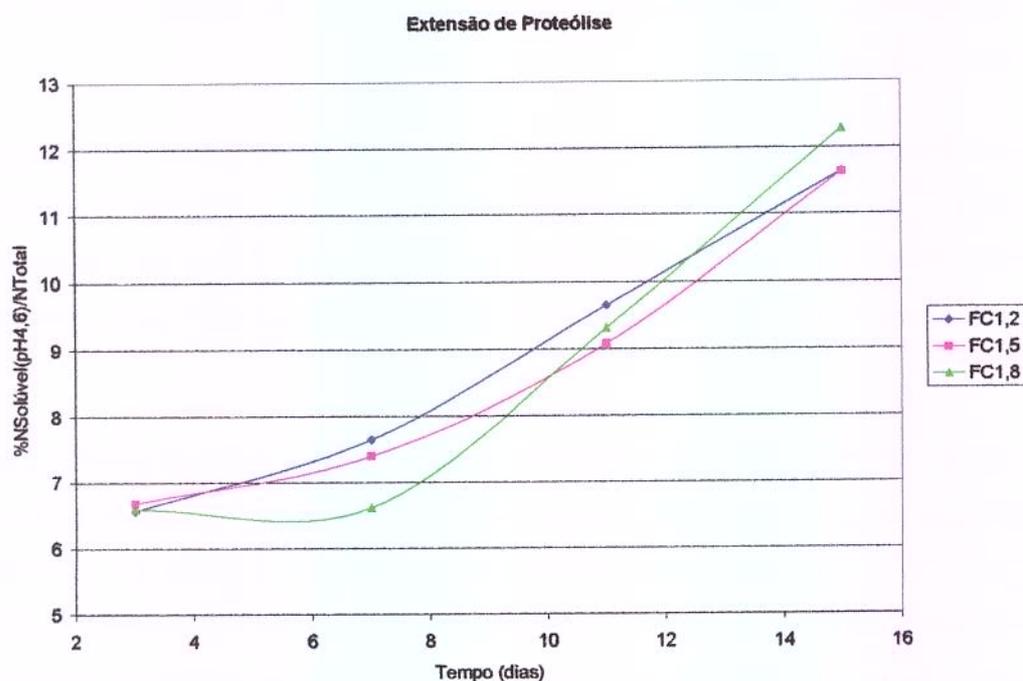
A *Figura 3* mostra a evolução dos índices de extensão de proteólise dos queijos fabricados a partir de retentados com diferentes fatores de concentração, durante os quinze dias de armazenamento refrigerado. Para todos os tratamentos, houve um aumento significativo nos níveis de nitrogênio solúvel a pH 4,6 (%NS(pH 4,6)/NT) com o tempo ( $p=0,000$ ).

Os níveis de extensão de proteólise foram muito parecidos com os obtidos por Campos (2000) para queijo Minas Frescal fabricado por acidificação direta a partir de leite com 3% de gordura. No trabalho citado, os índices de extensão aumentaram de cerca de 6,5%, no segundo dia, até cerca de 10,5%, no décimo-quarto dia. Apenas no último dia de armazenamento os índices encontrados por Campos (2000) foram ligeiramente menores que os obtidos neste experimento. Esse resultado deve estar relacionado à maior umidade dos queijos, o que favorece reações enzimáticas, entre elas a ação hidrolítica do coalho, que, em queijo Minas Frescal, é a principal responsável pela proteólise primária.

**TABELA 15. ANOVA para extensão de proteólise**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	1,1677	0,5838	0,20	0,826
Erro(a)	4	11,6438	2,9110		
Tempo	3	137,9579	45,9860	209,19	0,000
Tempo*Tratamento	6	2,3192	0,3865	1,76	0,185
Erro(b)	13	2,8578	0,2198		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios



**FIGURA 3.** Extensão de Proteólise (%NSolúvel(pH4,6)/NTotal) dos queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8 em função do tempo de armazenamento refrigerado.

#### 4.11.2. PROFUNDIDADE DA PROTEÓLISE

A *Figura 4* mostra a evolução dos índices de profundidade de proteólise (%NS(TCA 12%)/NT) durante a estocagem refrigerada.

A profundidade de proteólise está relacionada à presença de enzimas proteolíticas de microrganismos, que hidrolisam os peptídeos resultantes da ação do coalho e da plasmina sobre as caseínas (Fox, 1989). Como os queijos foram fabricados sem a adição de fermento láctico, a proteólise secundária ocorre fundamentalmente em função da presença de microrganismos contaminantes ou resistentes à pasteurização.

Diferenças no fator de concentração não influenciaram significativamente a profundidade de proteólise do queijo Minas Frescal ( $p=0,838$ ), como mostra a *Tabela 16*. Entretanto, para todos os tratamentos, ocorreu um aumento significativo nos índices de profundidade de proteólise com o tempo ( $p=0,000$ ). Esse aumento deve estar relacionado à

atuação de enzimas provenientes de microrganismos contaminantes, que se desenvolveram em função do alto teor de umidade dos queijos. A atividade da flora contaminante pode estar relacionada, também, ao alto pH dos queijos, que, embora tenha diminuído com o tempo, manteve-se na faixa ótima para o desenvolvimento microbiano durante todo o período de armazenamento.

Comparando os valores do índice de profundidade de proteólise obtidos com os encontrados por Campos (2000) para queijo Minas Frescal fabricado por acidificação direta sem uso de ultrafiltração, foi observado que o aumento na profundidade de proteólise foi mais acentuado nos queijos produzidos a partir dos retentados de ultrafiltração. No trabalho citado, os valores de %NS(TCA12%)/NT aumentaram de 1,2%, no segundo dia, para cerca de 1,6% no décimo-quarto dia.

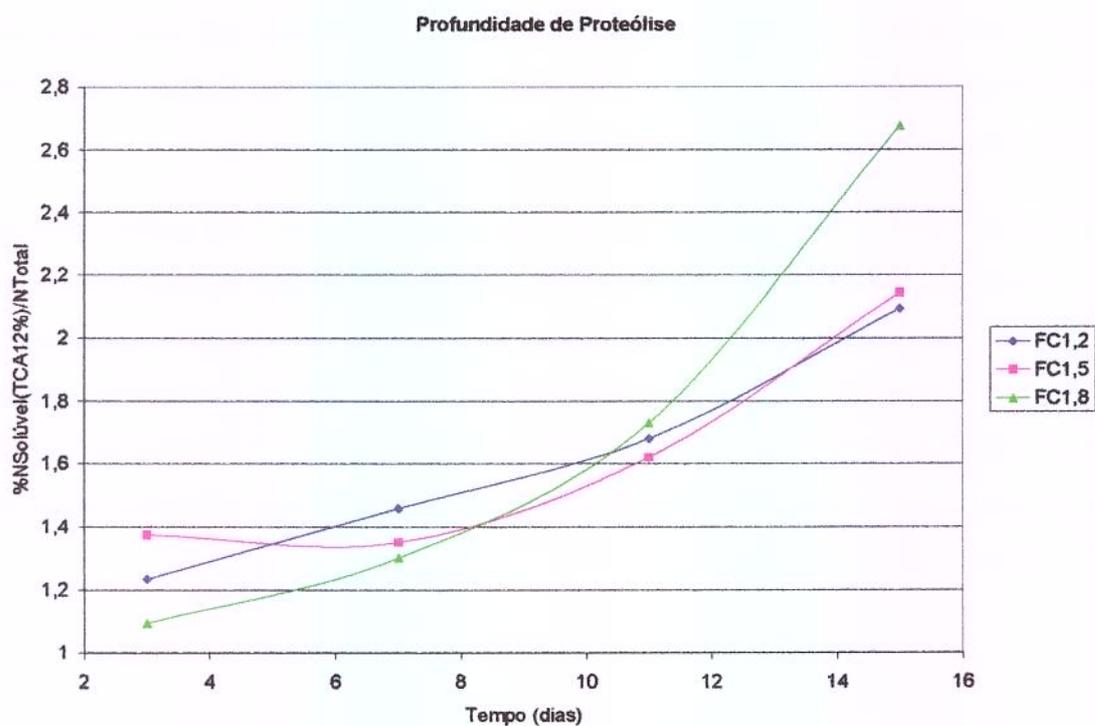
Cunha *et al.* (2002b), trabalhando com queijos de baixo teor de gordura fabricados a partir de retentados de concentração intermediária (FCs 2, 3 e 4), também verificaram um aumento mais acentuado nos índices de profundidade de proteólise dos queijos obtidos, em comparação com os queijos produzidos por Campos (2000).

No presente experimento, o alto pH e o alto teor de umidade dos queijos exerceu influência definitiva sobre a proteólise secundária, pois tornou os queijos mais suscetíveis ao desenvolvimento microbiano. A concentração de microrganismos resistentes à pasteurização pela ultrafiltração, embora não tenha provocado diferenças entre os queijos fabricados a partir de retentados com diferentes FCs, também pode ter contribuído para os maiores índices de profundidade de proteólise observados, quando comparados aos queijos fabricados pelo método tradicional.

**TABELA 16. ANOVA profundidade de proteólise**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	0,06452	0,03226	0,18	0,838
Erro(a)	4	0,69932	0,17483		
Tempo	3	5,25981	1,75327	25,94	0,000
Tempo*Tratamento	6	0,52063	0,08677	1,28	0,330
Erro(b)	13	0,87875	0,06760		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios



**FIGURA 4. Profundidade de Proteólise (%NSolúvel(TCA12%)/NTotal) dos queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8 em função do tempo de armazenamento refrigerado.**

## 4.12. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS

### 4.12.1. TESTES DE RELAXAÇÃO

#### 4.12.1.1. AJUSTE A CURVA EXPONENCIAL

O modelo generalizado de Maxwell com  $n=2$  apresentou boa correlação com as curvas obtidas experimentalmente ( $R^2 > 0,99$ ). O anexo III mostra os parâmetros obtidos a partir da análise de regressão não-linear. Para o ajuste das curvas, foi utilizado o programa Statistica®. O anexo IV mostra os dados obtidos em um dos testes de relaxação, com a respectiva curva ajustada.

Os parâmetros  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\tau_1$  e  $\tau_2$  permitiram calcular os módulos de elasticidade  $E_0$ ,  $E_1$  e  $E_2$  e as viscosidades  $\eta_1$  e  $\eta_2$ , conforme descrito no item 3.6.2.1.

As Tabelas 17, 18, 19, 20 e 21 mostram que o fator de concentração dos retentados influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros viscoelásticos dos queijos. No entanto, a variação dos parâmetros com o tempo não foi significativa ( $p > 0,05$ ).

As propriedades viscoelásticas dos queijos variam com o tempo basicamente em função da proteólise primária, em que o coagulante residual promove a hidrólise da caseína e o conseqüente enfraquecimento da rede protéica. Como resultado, o queijo tende a ficar mais macio. Durante a proteólise secundária, enzimas provenientes da cultura láctica ou de bactérias contaminantes são responsáveis pela continuação do processo (Jonhson & Chen, 1995; Prentice *et al.*, 1993; Fox *et al.*, 1998).

Como o queijo Minas Frescal é um queijo fresco, normalmente consumido em quinze dias, a proteólise costuma ser pouco intensa, não causando grandes alterações na estrutura da matriz protéica. A proteólise avançada, caracterizada por uma cor amarelada e uma consistência mole, constitui um atributo negativo de sua qualidade (Wolfschoonpombo, 1978), e está, em geral, relacionada ao crescimento excessivo de microrganismos, já na fase de deterioração do produto. Assim, é esperado que, durante o período de vida útil, a textura do queijo Minas Frescal não sofra grandes alterações. Observando os resultados obtidos para os índices de extensão de proteólise (já que a proteólise primária é a principal

responsável pela mudança na textura do queijo), percebe-se que, embora os valores tenham aumentado com o tempo, eles não são muito altos, mesmo no último dia de armazenamento refrigerado, o que confirma os resultados obtidos nos testes de relaxação.

As Figuras 5, 6, e 7 mostram a evolução dos parâmetros  $E_0$ ,  $E_1$  e  $E_2$  com o tempo de armazenamento refrigerado. Pode-se perceber que, para todos os elementos do modelo, ocorreu um aumento do módulo de elasticidade com o aumento do fator de concentração. O teste de Tukey de comparação múltiplas revelou que todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes entre si ( $p < 0,05$ ). Esse resultado indica que, quanto maior o fator de concentração, maior a tendência do material a recuperar a sua forma original, quando uma tensão que age sobre ele é removida.

Segundo Fox *et al.* (1998), um valor alto para o módulo de elasticidade sugere que a matriz de caseína é elástica e contínua, com fortes atrações intermoleculares. Assim, o aumento do fator de concentração resulta num queijo mais firme e mais elástico, devido ao tipo de rede protéica formada na coagulação dos retentados. Como já foi discutido anteriormente, o aumento no fator de concentração aumenta a quantidade de caseínas disponíveis para interagir e, ao mesmo tempo, diminui a quantidade de soro, aumentando a possibilidade de contato entre as micelas de caseínas. Como consequência, o gel formado apresenta estrutura mais fechada, e com menor capacidade de reter água quando manipulado.

As Figuras 8 e 9 mostram a evolução dos parâmetros  $\eta_1$ , e  $\eta_2$  com o tempo de armazenamento refrigerado. Pode-se perceber que, para ambos os elementos de Maxwell, ocorreu um aumento da viscosidade com o aumento do fator de concentração. O teste de Tukey de comparação múltiplas revelou que todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes entre si ( $p < 0,05$ ).

A viscosidade de cada elemento do modelo é uma medida da resistência do corpo à deformação, quando este é submetido a uma certa tensão. Assim, quanto maior a viscosidade, maior a tensão necessária para deformar o material. Segundo Fox *et al.* (1998), a maciez é definida como baixa resistência à deformação. Nesse sentido, a viscosidade pode ser vista como uma medida da maciez ou da firmeza do queijo.

O aumento da viscosidade com o aumento do FC indica uma redução na maciez dos queijos, o que pode ser explicado pela redução no teor de umidade e pela formação de uma rede protéica com forças intermoleculares mais intensas à medida que o FC aumenta. A água ligada à caseína atua como um plasticizante, tornando a matriz protéica menos elástica e mais suscetível a sofrer ruptura, enquanto a água livre atua como um lubrificante entre os agregados de caseína, o que resulta em uma redução da firmeza do queijo (Fox *et al.*, 1998; Prentice *et al.*, 1993).

**TABELA 17. ANOVA para o módulo elástico de equilíbrio ( $E_0$ )**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	677638954	338819477	41,45	0,002
Erro(a)	4	32694131	8173533		
Tempo	3	8081100	2693700	2,71	0,085
Tempo*Tratamento	6	9465597	1577600	1,59	0,223
Erro(b)	14	13911133	993652		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 18. ANOVA para o módulo de elasticidade do elemento com menor tempo de relaxação ( $E_1$ )**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	2086923773	1043461887	38,75	0,002
Erro(a)	4	107719670	26929918		
Tempo	3	2567495	855832	0,25	0,859
Tempo*Tratamento	6	9780386	1630064	0,48	0,813
Erro(b)	14	47578472	3398462		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 19. ANOVA para o módulo de elasticidade do elemento com maior tempo de relaxação ( $E_2$ )**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	2278175556	1139087778	30,20	0,004
Erro(a)	4	150872258	37718064		
Tempo	3	7201921	2400640	0,40	0,756
Tempo*Tratamento	6	11919157	1986526	0,33	0,910
Erro(b)	14	84331353	6023668		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 20. ANOVA para a viscosidade do elemento com menor tempo de relaxação ( $\eta_1$ )**

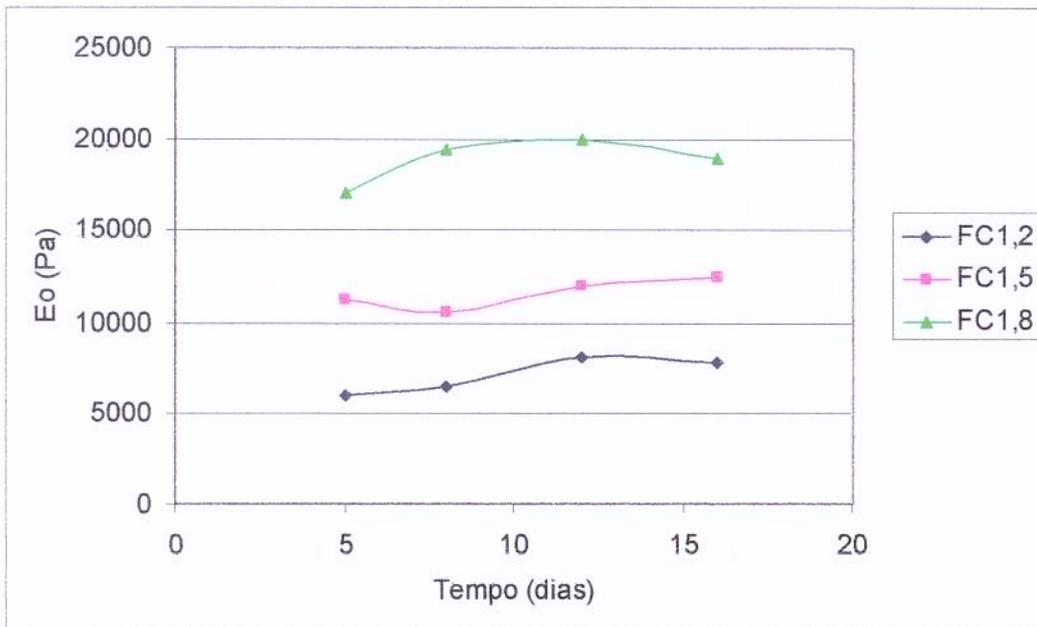
Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	376370000000	188180000000	34,72	0,003
Erro(a)	4	21682000000	5420608610		
Tempo	3	869037770	289679257	0,40	0,755
Tempo*Tratamento	6	1743707678	290617946	0,40	0,866
Erro(b)	14	10127000000	723323158		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

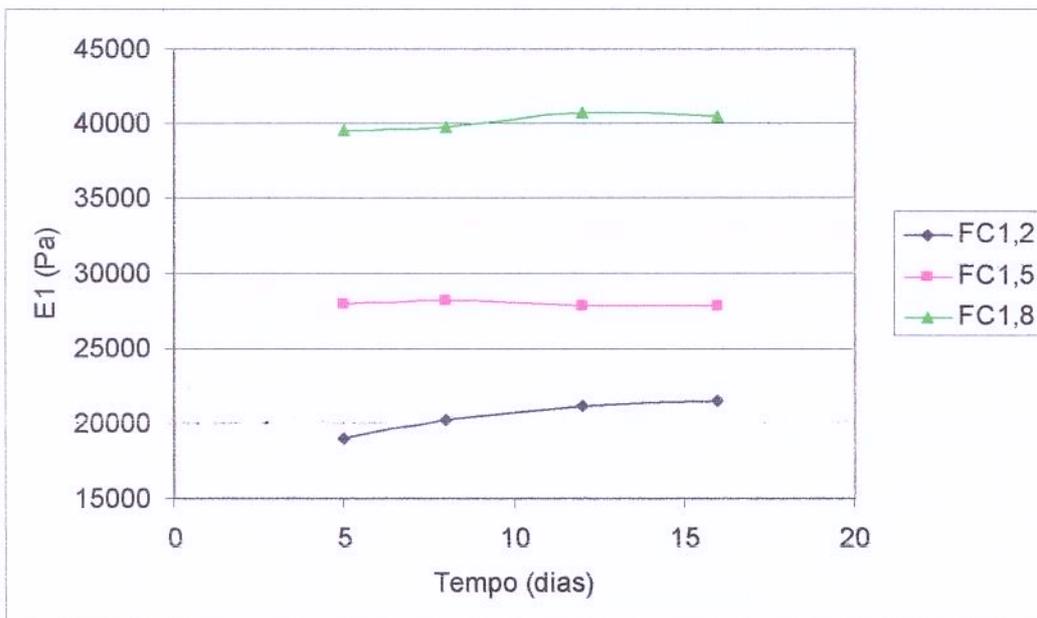
**TABELA 21. ANOVA para a viscosidade do elemento com maior tempo de relaxação ( $\eta_2$ )**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	134240000000000	67119000000000	20,85	0,008
Erro(a)	4	12879000000000	3219700000000		
Tempo	3	543740000000	181250000000	0,42	0,745
Tempo*Tratamento	6	1096800000000	182800000000	0,42	0,855
Erro(b)	14	6114100000000	436720000000		

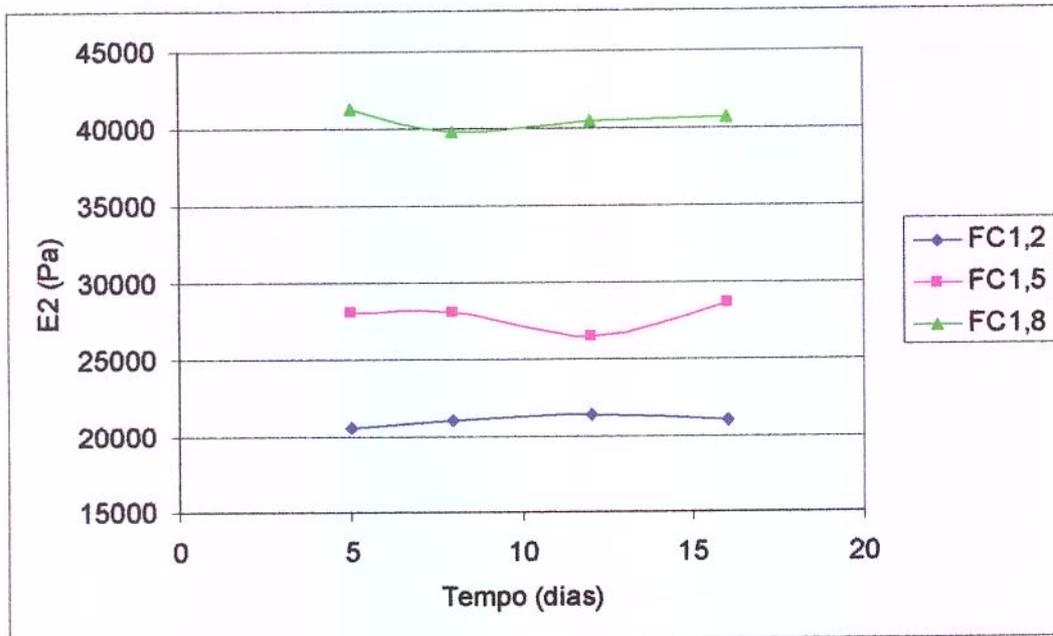
G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios



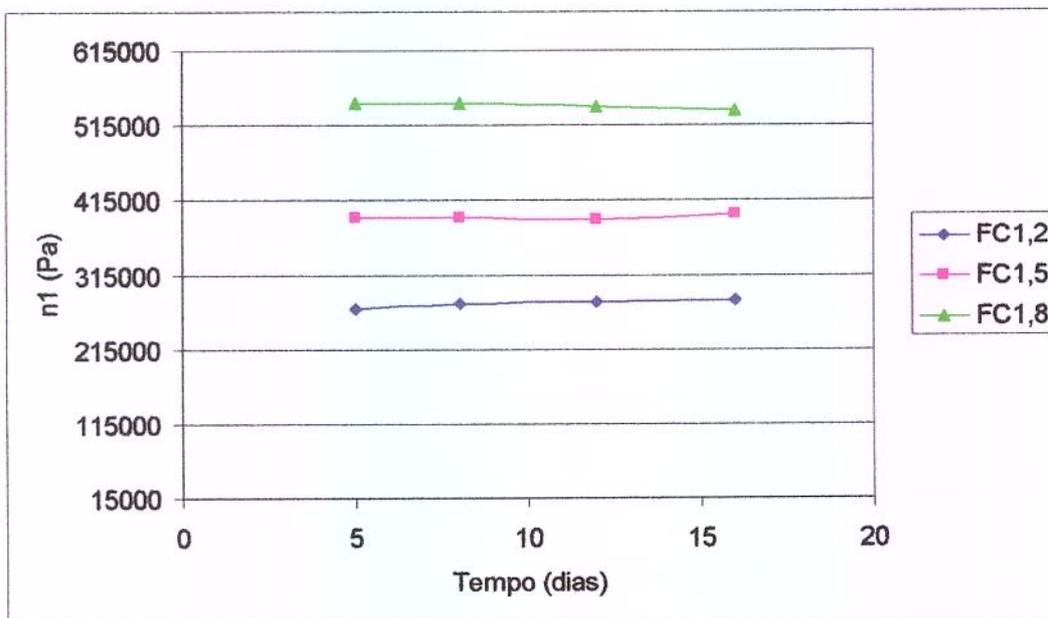
**FIGURA 5.** Módulo elástico de equilíbrio ( $E_0$ ) para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8, em função do tempo de armazenamento refrigerado. Valores calculados a partir do ajuste dos dados obtidos nos testes de relaxação ao modelo generalizado de Maxwell com  $n=2$ .



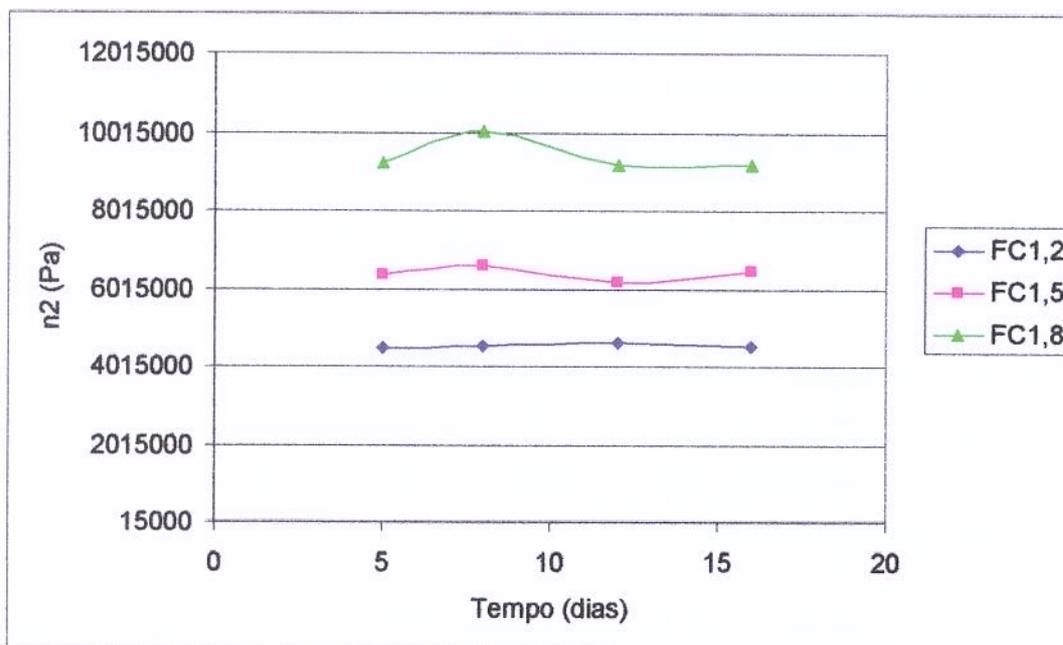
**FIGURA 6.** Módulo de elasticidade do elemento de Maxwell com menor tempo de relaxação ( $E_1$ ) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8. Valores calculados a partir do ajuste dos dados obtidos nos testes de relaxação ao modelo generalizado de Maxwell com  $n=2$ .



**FIGURA 7.** Módulo de elasticidade do elemento de Maxwell com maior tempo de relaxação ( $E_2$ ) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8. Valores calculados a partir do ajuste dos dados obtidos nos testes de relaxação ao modelo generalizado de Maxwell com  $n=2$ .



**FIGURA 8.** Viscosidade do elemento de Maxwell com menor tempo de relaxação ( $\eta_1$ ) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8. Valores calculados a partir do ajuste dos dados obtidos nos testes de relaxação ao modelo generalizado de Maxwell com  $n=2$ .



**FIGURA 9.** Viscosidade do elemento de Maxwell com maior tempo de relaxação ( $\eta_2$ ) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8. Valores calculados a partir do ajuste dos dados obtidos nos testes de relaxação ao modelo generalizado de Maxwell com  $n=2$ .

#### 4.12.1.2. AJUSTE A CURVA LINEAR

O modelo linear proposto por Peleg (1979) apresentou boa correlação com as curvas obtidas experimentalmente ( $R^2 > 0,99$ ). O ajuste das curvas foi feito por regressão linear, utilizando o programa Statistica®. O anexo V mostra os dados linearizados obtidos para um experimento de relaxação, com a respectiva curva ajustada.

A Figura 10 apresenta a evolução do parâmetro  $a$  do modelo proposto por Peleg (1979) com o tempo. A Tabela 22 mostra que o fator de concentração dos retentados influenciou significativamente ( $p=0,023$ ) o parâmetro  $a$ . A variação do parâmetro com o tempo não foi significativa ( $p=0,149$ ), o que, como já foi discutido, era esperado.

Segundo Peleg (1979), o parâmetro  $a$  indica o valor assintótico a que a tensão se reduz durante a relaxação, sendo, portanto, indicativo do módulo elástico residual (que, no

modelo de Maxwell, corresponde a  $E_0$ ). Quando  $\alpha=0$ , não há queda na tensão (como em sólidos elásticos ideais) e, quando  $\alpha=1$ , a tensão final chega a zero (como em líquidos). Assim, quanto maior o valor de  $\alpha$ , maior a elasticidade do material.

Para os queijos estudados, o parâmetro  $\alpha$  diminuiu com o aumento do fator de concentração, indicando um aumento na elasticidade do queijo.

A *Figura 11* apresenta a evolução do parâmetro  $b$  do modelo proposto por Peleg (1979) com o tempo. A *Tabela 23* mostra que o fator de concentração dos retentados não influenciou significativamente ( $p=0,284$ ) o parâmetro  $b$ , e que a variação do mesmo com o tempo não foi significativa ( $p=0,596$ ).

O parâmetro  $b$  representa a taxa com que a tensão diminui ( $1/b$  é o tempo necessário para alcançar o nível  $a/2$ ). No caso de sólidos viscoelásticos, quanto menor o valor de  $b$  mais lenta é a relaxação da tensão, e quando  $b=0$ , o material se comporta como um sólido elástico ideal. Portanto,  $b$  é indicativo do tempo de relaxação.

Embora ambos os modelos estudados tenham apresentado boa correlação com os dados experimentais, algumas considerações devem ser feitas. O modelo generalizado de Maxwell, apesar de ser mais complexo, fornece informações mais precisas e mais claras a respeito das propriedades viscoelásticas dos queijos. O modelo linearizado de Peleg (1979) não foi capaz de detectar diferenças na maciez dos queijos (já que o valor  $b$  não apresentou diferenças significativas com o aumento do FC). Isso provavelmente ocorreu porque o parâmetro  $b$  indica apenas o tempo de relaxação, mas não a viscosidade e a elasticidade da estrutura do material que provoca a relaxação da tensão. Em outras palavras, é possível que dois materiais tenham viscosidade e elasticidade completamente diferentes, mas que a relação entre as duas propriedades (que é o tempo de relaxação) seja igual. Nesse caso, o modelo linearizado de Peleg (1979) não seria capaz de detectar as diferenças entre as características desses materiais. Assim sendo, pode-se dizer que, apesar de ser mais difícil de trabalhar, o modelo generalizado de Maxwell é melhor quando se deseja obter dados precisos acerca da viscoelasticidade de um certo produto.

**TABELA 22.** ANOVA para o parâmetro *a* do modelo linear proposto por Peleg (1979) para a curva de relaxação.

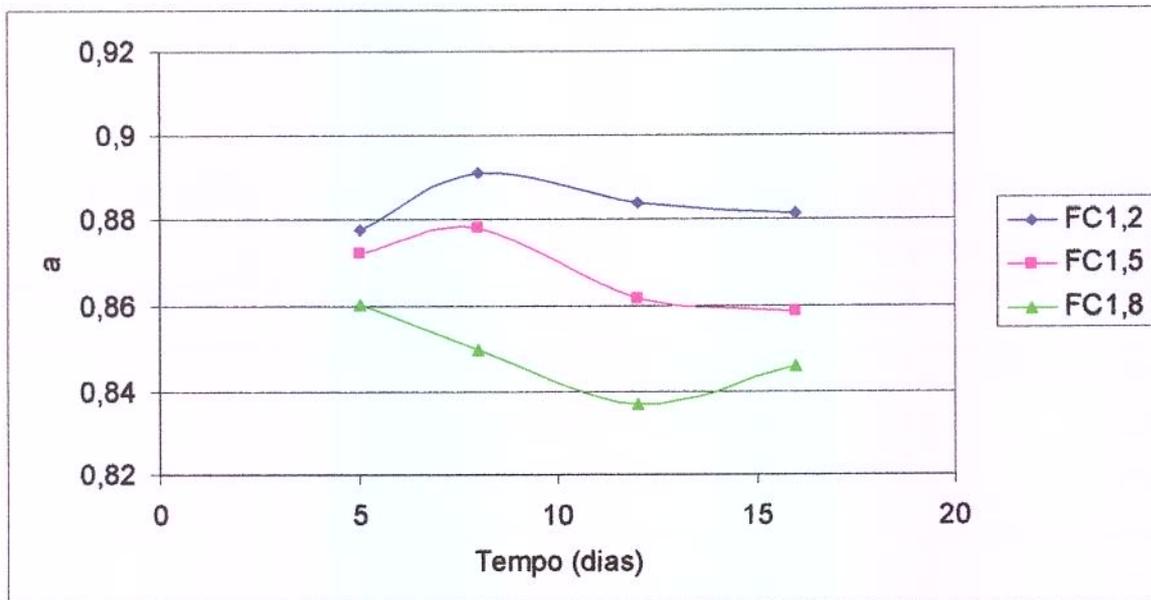
<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	0,0064679	0,0032339	11,32	0,023
Erro(a)	4	0,0011427	0,0002857		
Tempo	3	0,0008539	0,0002846	2,08	0,149
Tempo*Tratamento	6	0,0003560	0,0000593	0,43	0,845
Erro(b)	14	0,0019184	0,0001370		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

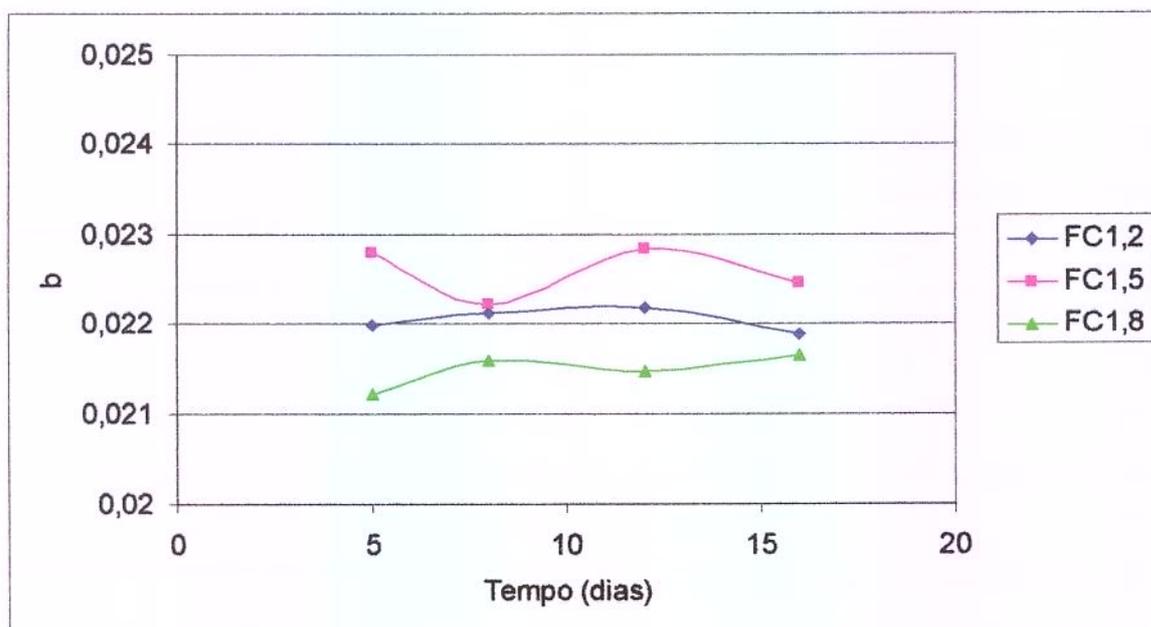
**TABELA 23.** ANOVA para o parâmetro *b* do modelo linear proposto por Peleg (1979) para a curva de relaxação.

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	0,0000028	0,0000014	1,75	0,284
Erro(a)	4	0,0000033	0,0000008		
Tempo	3	0,0000007	0,0000002	0,65	0,596
Tempo*Tratamento	6	0,0000005	0,0000001	0,24	0,955
Erro(b)	14	0,0000050	0,0000004		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios



**FIGURA 10.** Evolução do parâmetro  $a$  do modelo viscoelástico linear proposto por Peleg (1979) com o tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8.



**FIGURA 11.** Evolução do parâmetro  $b$  do modelo viscoelástico linear proposto por Peleg (1979) com o tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8.

#### 4.12.2. TESTE DE “CREEP”

O modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$  apresentou boa correlação com as curvas obtidas experimentalmente ( $R^2 > 0,99$ ). As curvas foram ajustadas por regressão não-linear, utilizando o programa Statistica®, sendo obtidos os parâmetros  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $\eta$ ,  $\tau_1$  e  $\tau_2$ . O anexo VI mostra os dados obtidos em um dos testes de creep, com a respectiva curva ajustada.

As Tabelas 24, 25, 26, 27, 28 e 29 mostram que o fator de concentração dos retentados influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) todos os parâmetros viscoelásticos dos queijos, com exceção dos tempos de retardação  $\tau_1$  e  $\tau_2$  (para os quais  $p > 0,05$ ). Além disso, a variação dos parâmetros com o tempo não foi significativa ( $p > 0,05$ ).

As Figuras 12, 13, e 14 mostram a evolução dos parâmetros  $J_0$ ,  $J_1$  e  $J_2$  com o tempo de armazenamento refrigerado. Para todos os casos, houve uma redução da compliância com o aumento do fator de concentração. O teste de Tukey de comparação múltiplas revelou que todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes entre si ( $p < 0,05$ ). Esse resultado é condizente com os dados obtidos no teste de relaxação, e indica que um aumento do fator de concentração resulta num aumento da elasticidade do queijo.

Como pode ser observado na Figura 15, que apresenta a viscosidade newtoniana em função do tempo de armazenamento refrigerado, houve um aumento da viscosidade com o aumento do fator de concentração. O teste de Tukey de comparação múltiplas mostrou que todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes entre si ( $p < 0,05$ ). A viscosidade newtoniana pode ser considerada uma medida da maciez dos queijos; assim sendo, os queijos produzidos a partir de retentados com menor FC apresentaram textura mais macia. Vale observar que, no teste de relaxação, foi obtido um resultado idêntico.

Apesar das diferenças observadas nos parâmetros viscoelásticos  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J_2$  e  $\eta$ , os tempos de retardação  $\tau_1$  e  $\tau_2$  não foram afetados pelo fator de concentração do retentado. O tempo de retardação, para cada corpo de Kelvin, é definido como a relação entre a viscosidade do elemento ( $\eta_1$  ou  $\eta_2$ ) e o módulo de elasticidade ( $E_1=1/J_1$  ou  $E_2=1/J_2$ ). Assim,

embora a viscosidade e o módulo de elasticidade das amostras sejam diferentes, a relação entre estas propriedades é constante.

As Figuras mostrando a evolução dos tempos de retardação com o tempo de armazenamento para os diferentes queijos são mostradas no Anexo VII.

**TABELA 24. ANOVA para a compliância instantânea  $J_0$**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	218,430	109,215	34,55	0,003
Erro(a)	4	12,645	3,161		
Tempo	3	2,339	0,780	0,32	0,814
Tempo*Tratamento	6	7,557	1,260	0,51	0,792
Erro(b)	15	37,039	2,469		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 25. ANOVA para a compliância do elemento de Kelvin com maior tempo de retardação ( $J_1$ )**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	116,4510	58,2255	16,18	0,012
Erro(a)	4	14,3951	3,5988		
Tempo	3	0,5544	0,1848	0,44	0,725
Tempo*Tratamento	6	1,6420	0,2737	0,66	0,684
Erro(b)	15	6,2410	0,4161		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 26. ANOVA para a compliância do elemento de Kelvin com menor tempo de retardação ( $J_2$ )**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	96,9112	48,4556	9,01	0,033
Erro(a)	4	21,5130	5,3782		
Tempo	3	0,2757	0,0919	0,21	0,891
Tempo*Tratamento	6	0,8915	0,1486	0,33	0,909
Erro(b)	15	6,6972	0,4465		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 27. ANOVA para a viscosidade newtoniana ( $\eta$ )**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	1012,665	506,332	40,89	0,002
Erro(a)	4	49,532	12,383		
Tempo	3	22,493	7,498	1,79	0,193
Tempo*Tratamento	6	9,348	1,558	0,37	0,886
Erro(b)	15	62,962	4,197		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 28. ANOVA para o tempo de retardação  $\tau_1$**

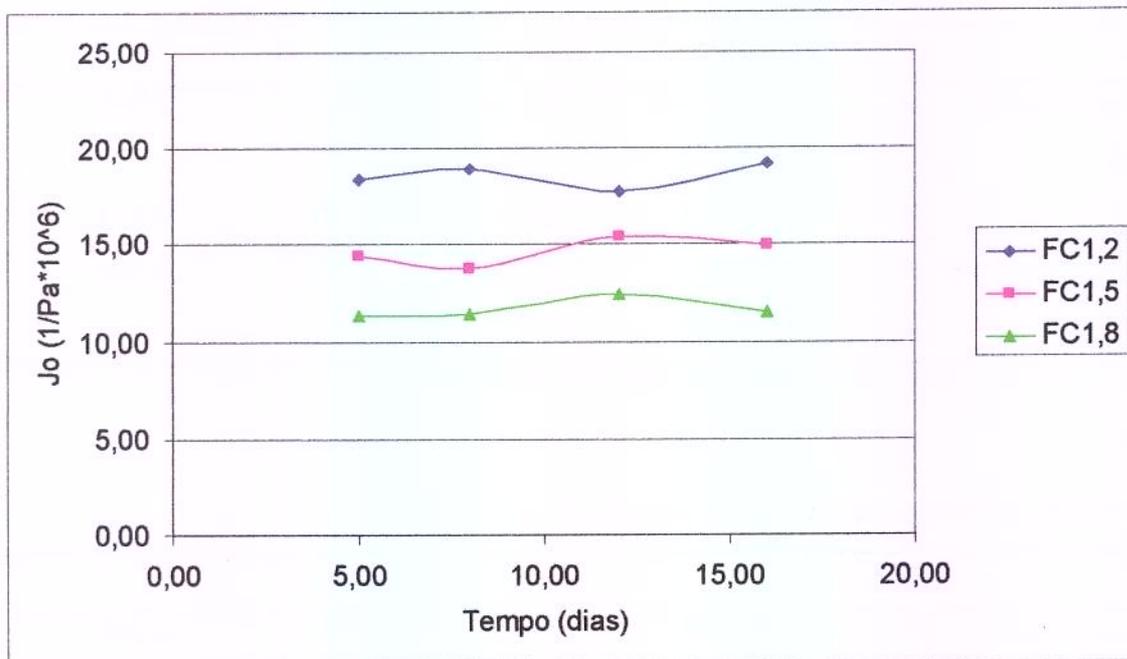
Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	39,808	19,904	2,01	0,249
Erro(a)	4	39,624	9,906		
Tempo	3	35,483	11,828	2,14	0,138
Tempo*Tratamento	6	34,955	5,826	1,06	0,430
Erro(b)	15	82,809	5,521		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

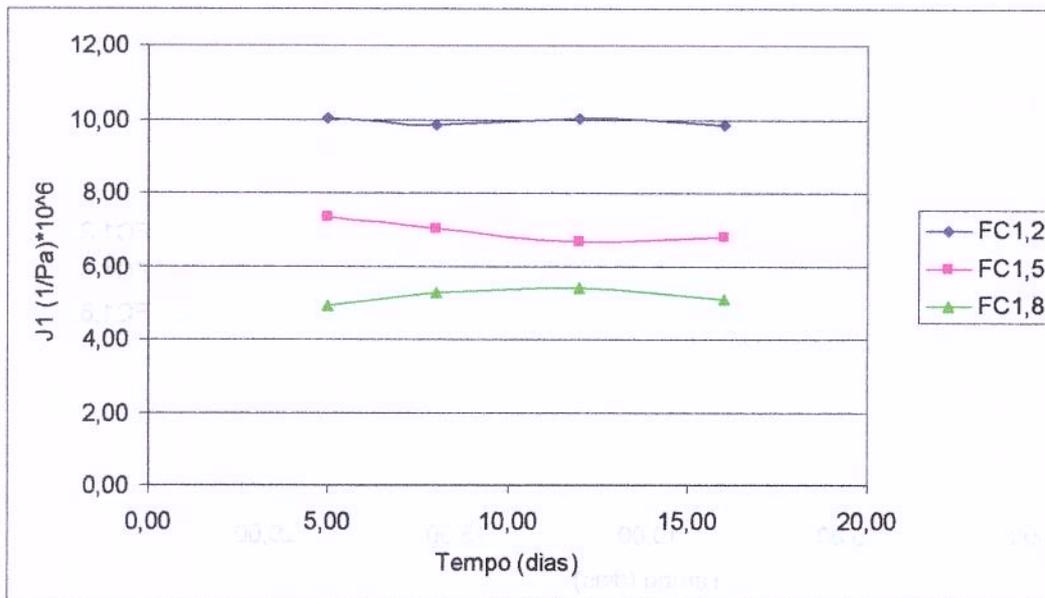
**TABELA 29. ANOVA para o tempo de retardação  $\tau_2$**

Fonte	G.L.	S.Q.	Q.M.	F	P
Tratamento (FC)	2	0,8556	0,4278	0,80	0,510
Erro(a)	4	2,1357	0,5339		
Tempo	3	0,8332	0,2777	2,74	0,080
Tempo*Tratamento	6	1,1520	0,1920	1,89	0,148
Erro(b)	15	1,5202	0,1013		

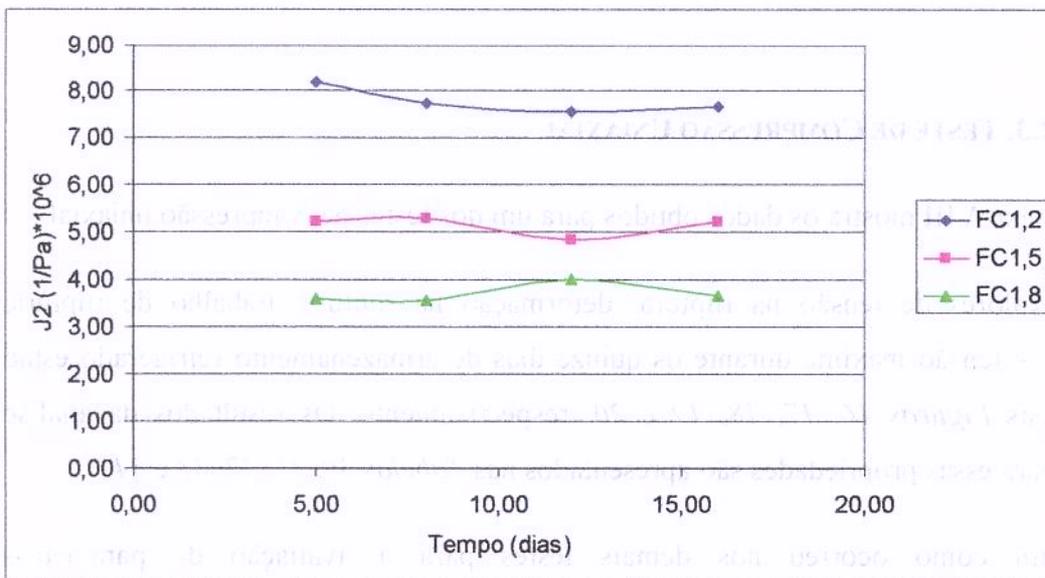
G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios



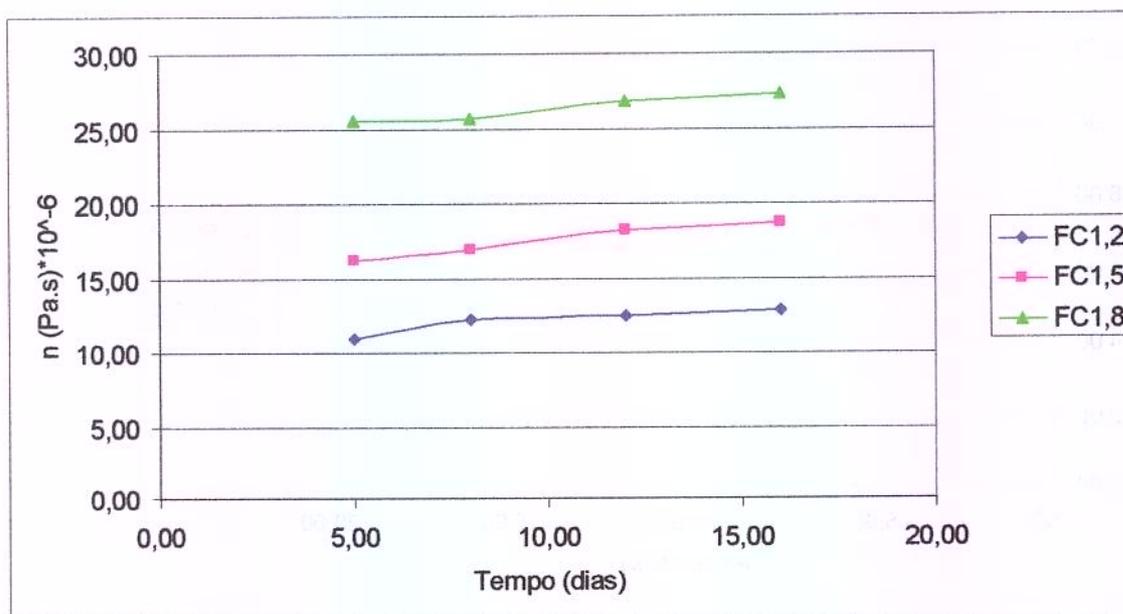
**FIGURA 12. Evolução da compliância instantânea ( $J_0$ ) com o tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8. Valores obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais gerados nos testes de “creep” ao modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$ .**



**FIGURA 13.** *Complância do elemento de Kelvin com maior tempo de retardação ( $J_1$ ) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8. Valores obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais gerados nos testes de “creep” ao modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$ .*



**FIGURA 14.** *Complância do elemento de Kelvin com menor tempo de retardação ( $J_2$ ) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8. Valores obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais gerados nos testes de “creep” ao modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$ .*



**FIGURA 15.** Evolução da viscosidade newtoniana ( $\eta$ ) com o tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8. Valores obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais gerados nos testes de “creep” ao modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$ .

#### 4.12.3. TESTE DE COMPRESSÃO UNIAXIAL

O anexo VIII mostra os dados obtidos para um dos testes de compressão uniaxial.

Os valores de tensão na ruptura, deformação na ruptura, trabalho de ruptura, elasticidade e tensão máxima durante os quinze dias de armazenamento refrigerado estão ilustrados nas Figuras 16, 17, 18, 19 e 20, respectivamente. Os resultados da análise estatística para essas propriedades são apresentados nas Tabelas 30, 31, 32, 33 e 34.

Assim como ocorreu nos demais testes para a avaliação de parâmetros viscoelásticos do queijo (creep e relaxação), nenhuma das propriedades reológicas avaliadas nas análises de compressão uniaxial apresentaram modificação estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ) com o tempo de estocagem refrigerada.

Os valores de tensão na ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) aumentaram significativamente com o aumento do fator de concentração ( $p < 0,05$ ). A tensão na ruptura é definida como a tensão necessária para romper a matriz protéica. Segundo Fox *et al.* (1998), essa propriedade está relacionada à dureza do queijo. Como já foi explicado, o aumento do fator de concentração dos retentados promove um aumento na concentração das caseínas, de modo que as ligações entre as mesmas tornam-se mais numerosas. Como consequência, a estrutura da rede protéica formada na coagulação é mais fechada, com fortes atrações intermoleculares, o que resulta num queijo mais resistente à ruptura, mais firme e mais elástico.

Assim sendo, para a faixa de FC estudada, quanto maior o fator de concentração do retentado, maior a dureza, a firmeza e a elasticidade do queijo obtido. O menor teor de umidade também contribui para aumentar a firmeza do produto. A água atua como um lubrificante, de modo que teores mais elevados de umidade tornam a matriz protéica menos elástica e mais macia (Fox *et al.*, 1998; Prentice *et al.*, 1993).

Assim como a tensão na ruptura, os valores de elasticidade (E), da tensão máxima ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) e do trabalho de ruptura ( $W_{rup}$ ) aumentaram significativamente ( $p < 0,05$ ) com o aumento do fator de concentração, o que pode também ser explicado pelas diferenças na composição (umidade) e na estrutura da matriz de caseína. A tensão máxima é definida como a tensão requerida para comprimir a amostra até 80% de sua altura, e o trabalho de ruptura é definido como a energia necessária para causar a ruptura do material. Essas propriedades estão diretamente relacionadas à firmeza e à dureza do queijo.

O único parâmetro que não apresentou variação significativa ( $p > 0,05$ ) com o aumento do fator de concentração foi a deformação máxima de Henky ( $\epsilon_{Hrup}$ ). Essa propriedade indica o quão quebradiça é a textura do queijo, isto é, até que ponto ele pode ser deformado sem romper.

**TABELA 30. ANOVA para Tensão de Ruptura ( $\sigma_{rup}$ )**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	1875988764	937994382	19,65	0,009
Erro(a)	4	190913678	47728420		
Tempo	3	12064979	4021660	0,38	0,771
Tempo*Tratamento	6	51832200	8638700	0,81	0,581
Erro(b)	13	138743265	10672559		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 31. ANOVA para Deformação na Ruptura ( $\epsilon_{Hrup}$ )**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	0,0007827	0,0003913	0,22	0,812
Erro(a)	4	0,0071809	0,0017952		
Tempo	3	0,0010314	0,0003438	1,64	0,228
Tempo*Tratamento	6	0,0025333	0,0004222	2,02	0,136
Erro(b)	13	0,0027205	0,0002093		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 32. ANOVA para Trabalho de Ruptura ( $W_{rup}$ )**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	153383067	76691534	8,99	0,033
Erro(a)	4	34115617	8528904		
Tempo	3	844852	281617	0,21	0,885
Tempo*Tratamento	6	16818649	2803108	2,13	0,120
Erro(b)	13	17133351	1317950		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

**TABELA 33. ANOVA para Módulo de Elasticidade (E)**

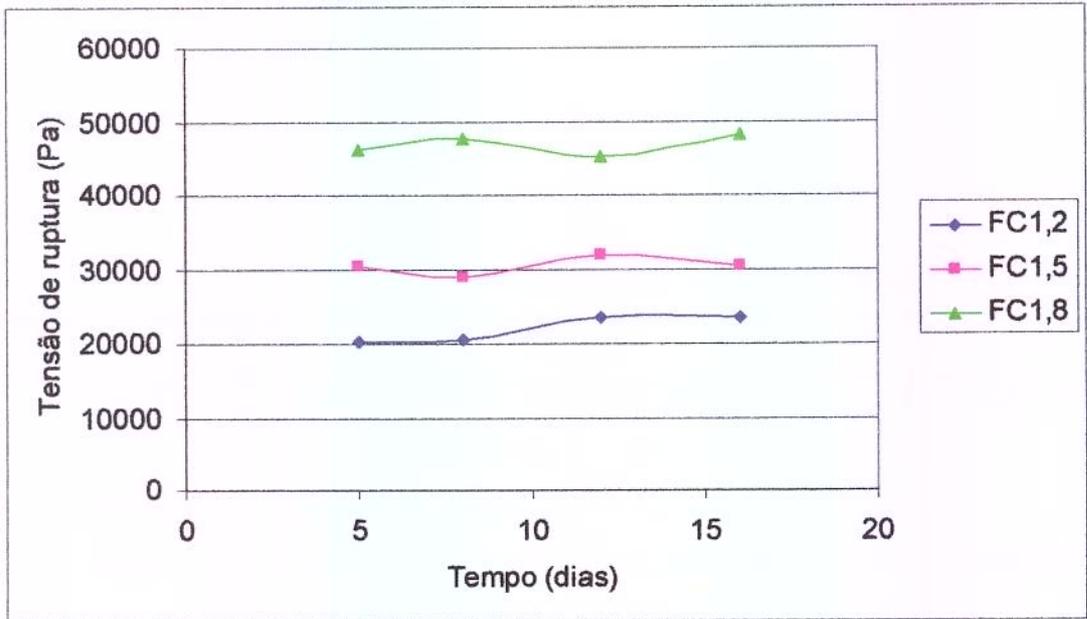
<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	11404000000	5702232589	38,26	0,002
Erro(a)	4	596157498	149039375		
Tempo	3	11785893	3928631	0,15	0,927
Tempo*Tratamento	6	155224605	25870768	1,00	0,466
Erro(b)	13	336646404	25895877		

G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios

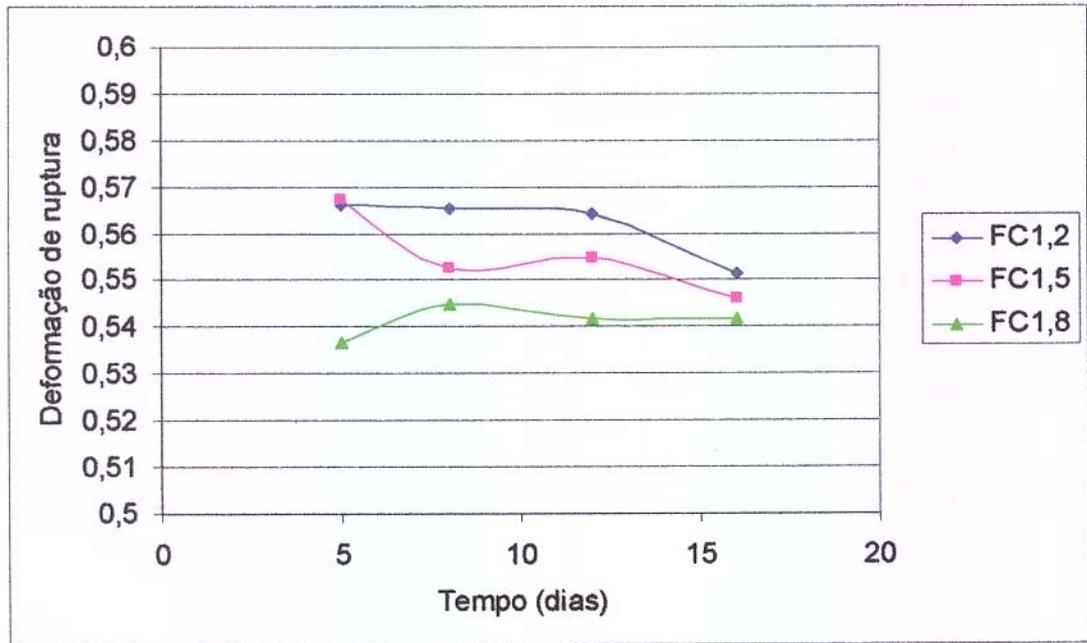
**TABELA 34. ANOVA para Tensão Máxima ( $\sigma_{máx}$ )**

<i>Fonte</i>	<i>G.L.</i>	<i>S.Q.</i>	<i>Q.M.</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tratamento (FC)	2	1020397487	510198744	102,47	0,000
Erro(a)	4	39830181	9957545		
Tempo	3	11769031	3923010	2,16	0,142
Tempo*Tratamento	6	25524646	4254108	2,34	0,094
Erro(b)	13	23641655	1818589		

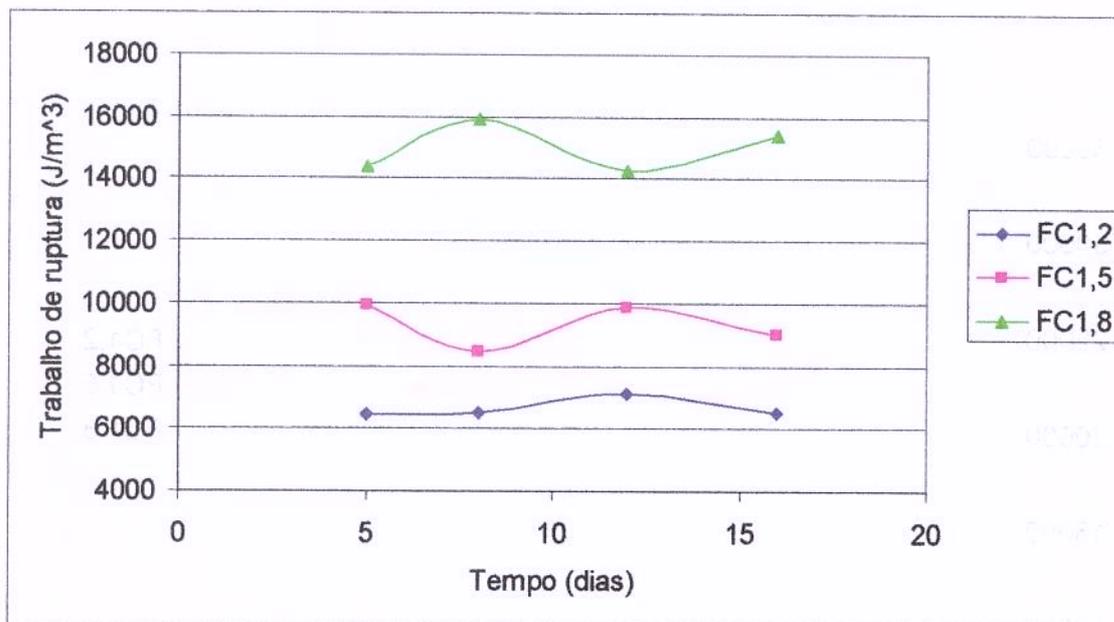
G.L. = graus de liberdade; S.Q. = soma dos quadrados; Q.M. = quadrados médios



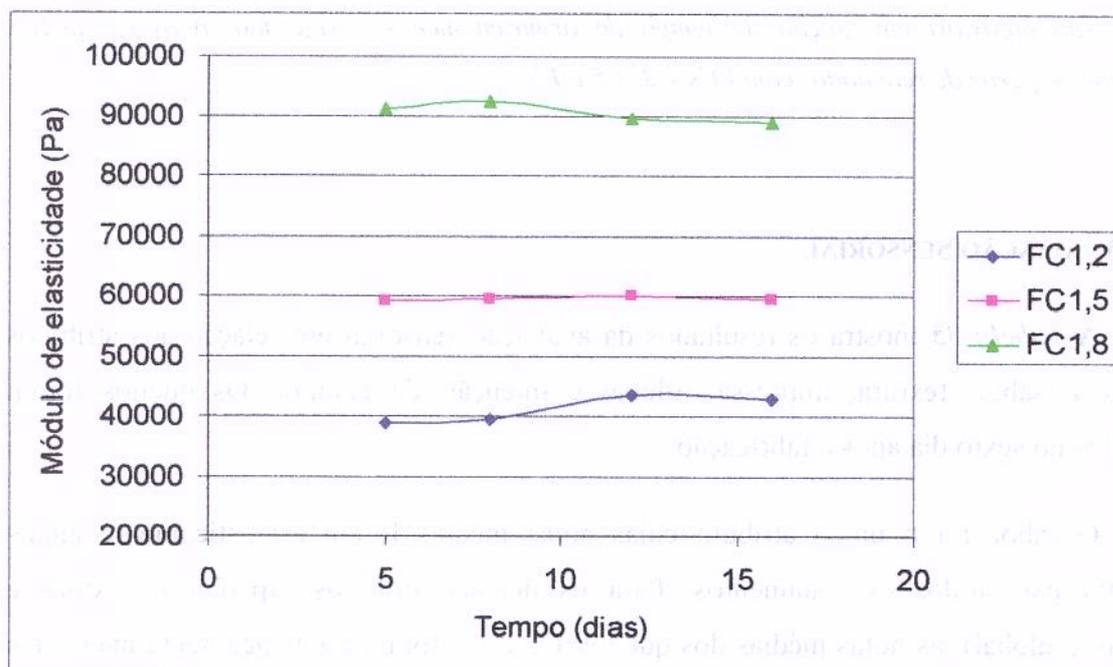
**FIGURA 16.** Tensão na ruptura ( $\sigma_{rup}$ ) (calculada a partir dos dados obtidos nos testes de compressão uniaxial) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.



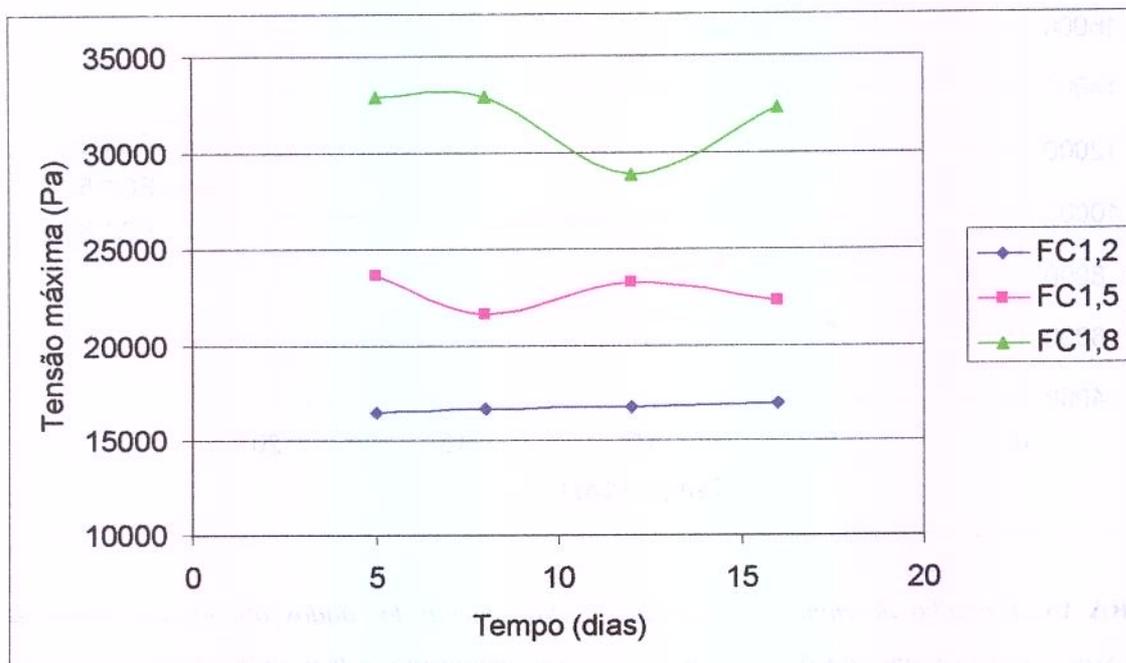
**FIGURA 17.** Deformação na ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ) (calculada a partir dos dados obtidos nos testes de compressão uniaxial) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.



**FIGURA 18.** Trabalho de ruptura ( $W_{rup}$ ) (calculado a partir dos dados obtidos nos testes de compressão uniaxial) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.



**FIGURA 19.** Módulo de elasticidade ( $E$ ) (calculado a partir dos dados obtidos nos testes de compressão uniaxial) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.



**FIGURA 20.** Tensão máxima ( $\sigma_{\max}$ ) (calculada a partir dos dados obtidos nos testes de compressão uniaxial) em função do tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FCs 1,2, 1,5 e 1,8.

#### 4.13. AVALIAÇÃO SENSORIAL

A Tabela 35 mostra os resultados da avaliação sensorial em relação aos atributos aparência, sabor, textura, impressão global e intenção de compra. Os queijos foram avaliados no sexto dia após a fabricação.

O sabor foi o único atributo cujas notas médias foram estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ) para todos os tratamentos. Para os demais atributos (aparência, textura e impressão global), as notas médias dos queijos 1,2 e 1,5 foram estatisticamente mais altas ( $p < 0,05$ ) que a nota média do queijo 1,8. Para nenhum atributo houve diferença estatística significativa entre as notas dos queijos 1,2 e 1,5.

Os resultados indicam que os queijos 1,2 e 1,5 foram preferidos pelos provadores em relação ao queijo 1,8. Entretanto, como o teste realizado foi de aceitação, o fato de os queijos 1,2 e 1,5 não terem apresentado notas diferentes estatisticamente não significa que eles não possuem diferenças em relação ao atributo testado. A única conclusão a que podemos chegar, nesse caso, é que ambos apresentaram o mesmo nível de aceitação.

O queijo 1,8 recebeu notas mais baixas para os atributos aparência e textura. Provavelmente, isso está relacionado à maior dureza, firmeza e elasticidade observadas nesse produto, que acabaram conferindo a ele uma aparência mais grosseira.

É interessante notar que, apesar de o queijo ser fabricado com baixo teor de gordura, as notas médias para o atributo textura foram relativamente altas, com a exceção da nota atribuída ao queijo 1,8. Em queijos, o papel fundamental da gordura é impedir a formação de uma rede contínua de proteína, tornando o queijo mais macio (Jonhson & Chen, 1995). Quando o teor de gordura é reduzido, as interações proteína-proteína aumentam, resultando num queijo com textura dura e elástica (Mistry, 2001). No presente trabalho, o alto teor de umidade dos queijos deve ter contribuído para melhorar a textura e a aceitação sensorial, já que a água substitui em certo grau o papel da gordura, atuando como um lubrificante entre os agregados de caseína. Apenas no caso do queijo 1,8, que apresentou teor de umidade menor, a aceitação sensorial chegou a ser prejudicada.

A pior aceitação do queijo 1,8 em relação ao atributo impressão global provavelmente reflete os problemas de textura e aparência, já que não houve diferença na avaliação do sabor para os diferentes tratamentos.

Cumprido destacar que as notas dos queijos em relação ao sabor foram sensivelmente menores que as notas dadas para os demais atributos. Provavelmente, isso está relacionado ao reduzido teor de gordura dos queijos e ao fato de os mesmos terem sido fabricados por acidificação direta. Sendo o Minas Frescal um queijo fresco, a principal característica do seu sabor é a acidez. Queijos fabricados por acidificação direta tendem a apresentar menor acidez e pH em relação aos queijos tradicionais, o que pode resultar em defeitos sensoriais (Furtado *et al.*, 1980). Além disso, queijos com baixo teor de gordura costumam apresentar problemas de amargor, pois o alto teor de umidade favorece a proteólise e a produção de

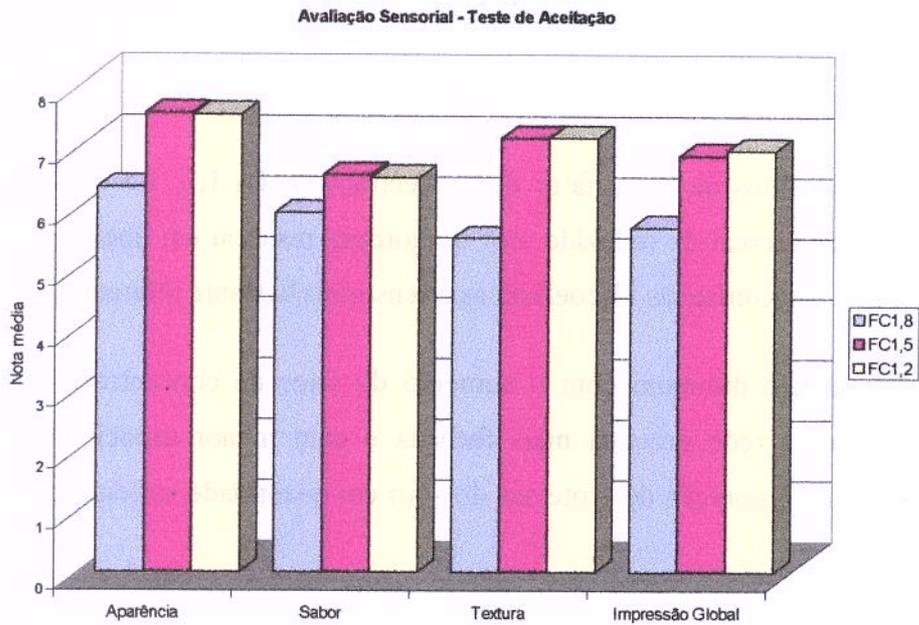
compostos hidrofóbicos causadores de sabor amargo (Mistry, 1995; Mistry, 2001). Em queijos tradicionais, a gordura tem o papel de mascarar o sabor desses compostos, enquanto queijos de reduzido teor de gordura perdem parte dessa proteção.

No que diz respeito à intenção de compra, os resultados refletem o nível de aceitação dos atributos aparência, textura e impressão global. A *Figura 22* mostra o histograma de frequências para as notas de intenção de compra. A maioria dos provadores atribuiu nota 4 (*possivelmente compraria*) aos queijos com FCs 1,2 e 1,5 e nota 3 (*talvez comprasse/talvez não comprasse*) aos queijos com FC 1,8.

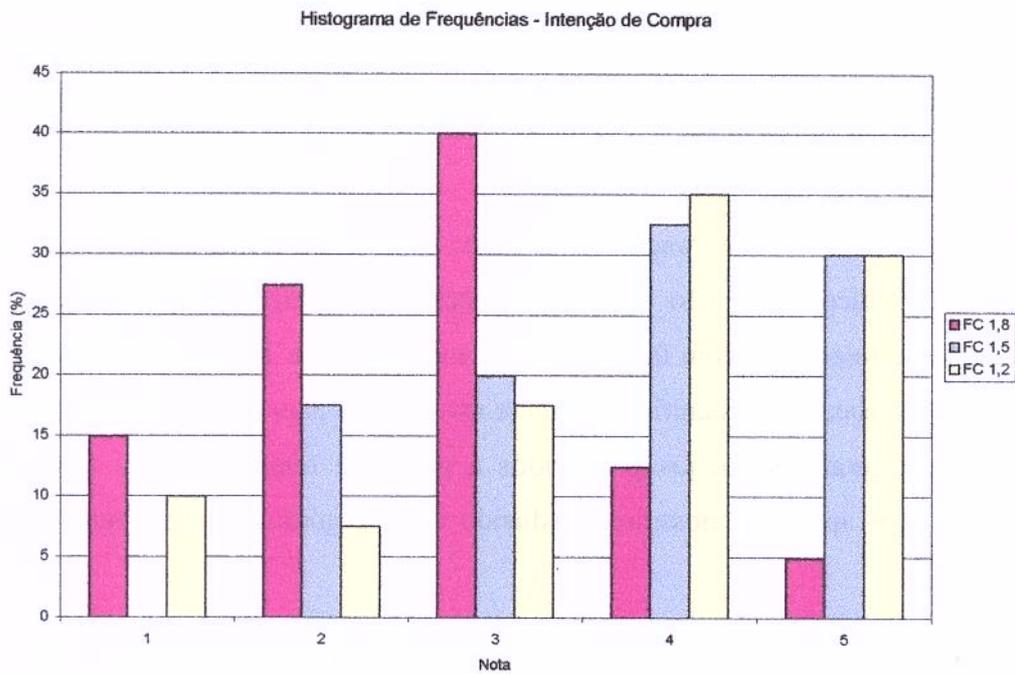
**TABELA 35. Notas médias dos queijos fabricados com diferentes FCs**

Atributo	Queijos		
	FC1,2	FC1,5	FC1,8
Aparência	7,53 <sup>b</sup>	7,56 <sup>b</sup>	6,33 <sup>a</sup>
Sabor	6,50 <sup>a</sup>	6,55 <sup>a</sup>	5,92 <sup>a</sup>
Textura	7,15 <sup>b</sup>	7,15 <sup>b</sup>	5,50 <sup>a</sup>
Inpressão Global	6,95 <sup>b</sup>	6,87 <sup>b</sup>	5,68 <sup>a</sup>
Intenção de Compra	3,68 <sup>b</sup>	3,75 <sup>b</sup>	2,65 <sup>a</sup>

Obs.: Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si ( $p > 0,05$ )



**FIGURA 21.** Notas médias da avaliação sensorial dos queijos com FCs 1,2, 1,5 e 1,8, em relação aos atributos aparência, sabor, textura e impressão global.



**FIGURA 22.** Histograma de frequências. Avaliação sensorial dos queijos com FCs 1,2, 1,5 e 1,8, em relação ao atributo intenção de compra.

## 5. CONCLUSÕES

A utilização de retentados de baixo fator de concentração (FCs 1,2, 1,5 e 1,8) na fabricação de queijo Minas Frescal de reduzido teor de gordura resultou em queijos com composição, rendimento e características viscoelásticas e sensoriais bastante diferentes.

A umidade dos queijos diminuiu com o aumento do fator de concentração, em virtude da formação de uma rede protéica mais fechada e com menor capacidade de aprisionar água, e da não incorporação de proteínas do soro em quantidade suficiente para contrabalançar esse efeito.

O rendimento de fabricação aumentou com a diminuição do FC, o que ocorreu fundamentalmente devido ao aumento do teor de umidade dos queijos com a redução do fator de concentração dos retentados.

Em relação à textura, os testes de creep, relaxação e compressão uniaxial indicaram um aumento da elasticidade e da firmeza dos queijos com o aumento do FC, o que está relacionado às diferenças na estrutura da matriz de caseína e no teor de umidade dos queijos.

Apesar das diferenças observadas na textura e na composição dos queijos, a avaliação sensorial indicou que não houve diferença de aceitação entre os queijos produzidos a partir de retentados com fatores de concentração 1,2 e 1,5. O queijo com FC 1,8, por outro lado, recebeu notas significativamente mais baixas para os atributos textura e aparência. De modo geral, os queijos produzidos a partir de retentados com fator de concentração 1,2 e 1,5, apesar de possuírem reduzido teor de gordura, apresentaram boa aceitabilidade.

Finalmente, o fator de concentração não influenciou significativamente o pH, a acidez e os índices de proteólise dos queijos. Apesar disso, todas essas propriedades variaram com o tempo de armazenamento refrigerado. Para todos os tratamentos, o alto teor de umidade dos queijos tornou-os mais suscetíveis à contaminação e aumentou as

intensidades de glicólise e proteólise, em comparação com queijos fabricados pelo método tradicional (isto é, sem ultrafiltração e sem redução nos teores de gordura). Como consequência, os queijos apresentaram uma ligeira diminuição no tempo de vida útil.

A utilização de retentados de baixo fator de concentração na fabricação de queijos é interessante do ponto de vista industrial porque permite a padronização do teor de proteína do leite, promovendo um melhor controle do processo de fabricação e da qualidade do produto final. Em geral, para cada tipo de queijo existe um fator de concentração ótimo, que representa um compromisso entre a maximização do rendimento e a minimização dos problemas sensoriais e de qualidade. Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se dizer que, para a faixa de FC e as condições estudadas, o ponto ótimo para a fabricação de queijo Minas Frescal de reduzido teor de gordura foi o FC 1,2.

Uma das principais vantagens do uso de retentados de baixo FC na produção de queijos é a possibilidade de aumentar a eficiência de utilização da planta de fabricação sem a necessidade de modificar os equipamentos. Esse aumento, evidentemente, é tanto maior quanto maior o fator de concentração – uma elevação de 1,2 para 1,5 no FC, por exemplo, aumentaria em 20% a capacidade da planta. Assim sendo, seria interessante investigar outras tecnologias que, em conjunto com a ultrafiltração, permitissem produzir um queijo com bom rendimento e características de qualidade satisfatórias, mesmo a partir de retentados com FCs um pouco maiores que 1,2.

Entre as alternativas possíveis, pode-se citar a realização de um tratamento térmico intenso no retentado antes da fabricação do queijo. Segundo Hinrichs (2001), essa técnica aumentaria a capacidade de retenção de água das proteínas do soro e, adicionalmente, promoveria a complexação dessas proteínas com as caseínas, aumentando a recuperação de proteínas do soro e evitando a formação de uma rede protéica muito fechada. Em tese, essa alternativa permitiria aumentar o rendimento e melhorar a textura de queijos fabricados a partir de retentados com FC um pouco maior.

De maneira geral, portanto, mais estudos se fazem necessários no sentido de aprimorar e viabilizar a aplicação da técnica de pré-concentração do leite a baixos fatores de concentração na fabricação de queijo Minas Frescal de reduzido teor de gordura.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKOH, C.C. Fat replacers. **Food Technology**, v.52, n.3, p.47-53, 1998.
- ÄRDO, Y. Flavour and Texture in Low Fat Cheese. In: LAW, B.L. (Ed.) **Microbiology and biochemistry of cheese and fermented milk**. London: Blackie Academic & Professional, 1997. cap. 6, p.207-218.
- ASCHAFFENBURG, R.; DREWRY, J. New procedure for the routine determination of the various non casein proteins in milk. In: INTERNATIONAL DAIRY CONGRESS, 15, 1959, London.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 16<sup>a</sup> Edição, Washington, 1995.
- ATHERTON, H.V.; NEWLANDER, J.A. **Chemistry and testing of dairy products**. 4<sup>a</sup> Edição, Westport: AVI, 1981, 396p.
- BANKS, J.M.; LAW, A.J.R.; LEAVER, J.; HORNE, D.S. The inclusion of whey proteins in cheese – An overview. In: IDF SEMINAR ON CHEESE YIELD AND FACTORS AFFECTING ITS CONTROL, 1993, Cork. **Cheese yield and factors affecting its control**. Brussels: International Dairy Federation, 1993, 540p.
- BECH, A.M. Characterizing ripening in UF-cheese. **International Dairy Journal**, v.3, p.329-342, 1993.
- BERTOLA, N.C.; BEVILACQUA, A.E.; ZARITZKY, N.E. Changes in rheological and viscoelastic properties and protein breakdown during the ripening of 'Port Salut Argentino' cheese. **International Journal of Food Science and Technology**, v.26, p.467-478, 1991.
- BROOME, M.C.; TAN, S.E.; ALEXANDER, M.A.; MANSER, B. Low-concentration ratio ultrafiltration for cheddar cheese manufacture. 1. Effect on seasonal cheese composition. **The Australian Journal of Dairy Technology**, v.53, p.5-10, apr., 1998a.
- BROOME, M.C.; TAN, S.E.; ALEXANDER, M.A.; MANSER, B. Low-concentration ratio ultrafiltration for cheddar cheese manufacture. 2. Effect on maturation. **The Australian Journal of Dairy Technology**, v.53, p.11-16, apr., 1998b.

- CAMPOS, A.C. **Efeito do uso combinado de ácido láctico com diferentes proporções de fermento láctico mesofílico no rendimento, proteólise, qualidade microbiológica e propriedades mecânicas do queijo Minas Frescal.** Campinas, 2000. 80p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- CASAGRANDE, H.C.; WOLFSCHOON-POMBO, A.F. Fermentação de lactose no queijo Minas Frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v.43, n.258, p.38-40, 1988.
- CASIRAGHI, E.M.; PERI, C.; PIAZZA, L. Effect of calcium equilibria on the rate of syneresis and on the firmness of curds obtained from milk retentates. **Milchwissenschaft**, v.42, n.4, p.232-235, 1987.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration handbook.** Lancaster: Technomic Publ. Co., 1986. 375p.
- CREAMER, L.K.; IYER, M.; LELIEVRE, J. Effect of various levels of rennet addition on the characteristics of cheddar cheese made from ultrafiltered milk. **New Zealand Journal of Dairy Science and Technology**, v.22, n.3, p.205-214, 1987.
- CUNHA, C.R.; SPADOTI, L.M.; ZACARCHENCO, P.B.; VIOTTO, W.H. Efeito do fator de concentração do retentado no rendimento de queijo Minas Frescal de baixo teor de gordura fabricado por ultrafiltração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, p.76-81, jan.-abr., 2002a.
- CUNHA, C.R.; SPADOTI, L.M.; ZACARCHENCO, P.B.; VIOTTO, W.H. Efeito do fator de concentração do retentado na composição e proteólise de queijo Minas Frescal de baixo teor de gordura fabricado por ultrafiltração. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.22, n.1, p.82-87, jan.-abr., 2002b.
- CUNHA, R.L. **A reologia e a funcionalidade dos ingredientes.** Trabalho apresentado no “WORKSHOP” REOLOGIA EM PRODUTOS ALIMENTÍCIOS, Campinas, 1999. Não publicado.
- DATAMARK. **Queijo Minas Frescal.** Disponível em: <[www.datamark.com.br](http://www.datamark.com.br)>. Acesso em: 20 dez. 2001.
- DEL PRATO, O.S. I formaggi freschi e le loro tecnologie. **Il Latte**, Milano, v.18, n.2, p.166-173, 1993.

- DIPOA - DEPARTAMENTO DE INSPEÇÃO DE PRODUTOS DE ORIGEM ANIMAL.  
**Regulamento Técnico Mercosul de Identidade e Qualidade de Queijo Minas Frescal.**  
Disponível em: <[www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/regqueijominasfrescal](http://www.agricultura.gov.br/sda/dipoa/regqueijominasfrescal)>. Acesso em: 22 jun. 2002.
- DORNELLAS, J.R.F. **Efeito do tipo de coagulante e acidificante no rendimento, proteólise e “shelf-life” do queijo Minas Frescal.** Campinas, 1997. 96p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- DRAKE, M.A.; SWANSON, B.G. Reduced and low-fat cheese technology: a review. **Trends in Food Science and Technology**, v.6, p.366-369, 1995.
- DRAKE, M.A.; BOYLSTON, T.D.; SWANSON, B.G. Fat mimetics in low-fat cheddar cheese. **Journal of Food Science**, v.61, n.6, 1996.
- FEDERER, W. T. **Experimental design: Theory and application.** 1a. Edição. New York: The MacMillan Company. 1955. 544p.
- FOX, P.F. Proteolysis during cheese manufacture and ripening. **Journal of Dairy Science**, v.72, p.1379-1400, 1989.
- FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. Cheese Rheology and Texture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science.** Gaithersburg: Aspen, 1998. Cap.13, p.305-340.
- FREITAS, I.C. **Estudo da clarificação do suco de laranja por ultrafiltração.** Campinas, 1995. 73p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FURTADO, M.M. Defeitos específicos de algumas variedades de queijos. In: **A arte e a ciência do queijo.** 2ª Edição. São Paulo: Globo, 1990. Cap.9, p.239-279. (Publicação Globo Rural).
- FURTADO, M.M.; PARTRIDGE, J.A. Characterization of nitrogen fractions during ripening of a soft cheese made from ultrafiltration retentates. **Journal of Dairy Science**, v.71, p.2877-2884, 1988.
- FURTADO, M.M.; SOUZA, H.M.; MUNCK, A.V. A fabricação do queijo Minas Frescal sem o emprego de culturas lácticas. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes.** v.35, n.207, p.15-21, 1980.

- FURTADO, M.M.; LOURENÇO NETO, J.P.M. Queijo Minas Frescal. In: **Tecnologia de Queijos**. 1ª Edição. 1994. p.73-75.
- GOLDBERG, I. **Functional Foods: designer foods, pharmafoods, nutraceuticals**. New York: Chapman & Hall, 1994.
- GOUDEDRANCHE, H.; FAUQUANT, J.; MAUBOIS, J.L. Fractionation of globular milk fat by microfiltration. *Le Lait*, v.80, p.93-98, 2000. Apud: MISTRY, V.V. Low fat cheese technology. *International Dairy Journal*. v.11, p.413-422, 2001.
- GRANDISON, A. S.; GLOVER, F. A. Membrane processing of milk. In: ROBINSON, R. K. (Ed.) **Modern dairy technology: advances in milk processing**. 2a. Edição London: Chapman & Hall, 1994, v. 1, cap. 6, p. 273-312.
- GREEN, M.L.; GLOVER, F.A.; SCURLOCK, E.M.W.; MARSHALL, R.J.; HATFIELD, R.S. Effect of use of milk concentrated by ultrafiltration on the manufacture and ripening of cheddar cheese. *Journal of Dairy Research*, v.48, p.333-341, 1981.
- GREEN, M.L.; ANDERSON, J.S.M.; GRIFFIN, M.C.A.; GLOVER, F.A. Chemical characterization of milk concentrated by ultrafiltration. *Journal of Dairy Research*, v.51, n.2, p.267-278, 1984.
- GUINEE, T.P.; AUTY, M.A.E.; FENELON, M.A. The effect of fat content on the rheology, microstructure and heat-induced functional characteristics of Cheddar cheese. *International Dairy Journal*, v.10, p.277-288, 2000.
- GUINEE, T.P.; PUDJA, P.D.; MULHOLLAND, E.O. Low concentration factor ultrafiltration for the standardization of milk for Cheddar cheese production. In: IDF SEMINAR ON CHEESE YIELD AND FACTORS AFFECTING ITS CONTROL, 1993, Cork. **Cheese yield and factors affecting its control**. Brussels: International Dairy Federation, 1993, 540p.
- GUINEE, T.P.; MULHOLLAND, E.O. The effect of milk protein standardization on cheese composition and recoveries of milk-fat and protein during cheddar cheesemaking. In: **BULLETIN of the International Dairy Federation no. 311**. Brussels: International Dairy Federation, 1996. p.35-38.
- HINRICHS, J. Incorporation of whey proteins in cheese. *International Dairy Journal*, v.11, p.495-503, 2001.

- HOLSINGER, V.H. Nutritional aspects of reduced-fat cheese. In: MALIN, E.L.; TUNICK, M.H. **Chemistry of structure – Function relationships in cheese**. New York, London: Plenum Press, 1995. Cap. 22, p.339-344.
- HORT, J.; LE GRYS, G. Developments in textural and rheological properties of UK Cheddar cheese during ripening. **International Dairy Journal**, v.11, p.475-481, 2001.
- HYDAMAKA, A.W.; WILBEY, R.A.; LEWIS, M.J.; KUO, A.W. Manufacture of heat and acid coagulated cheese from ultrafiltered milk retentates. **Food Research International**, v.34, p.197-205, 2001.
- JAMESON, G.W. Cheese with less fat. **Australian Journal of Dairy Technology**, nov.,p.93-98, 1990.
- JELLEN, P. Physico-chemical properties of milk and whey in membrane processing. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v.62, p.1343-21351, 1979.
- JOHNSON, M.E.; CHEN, C.M. Technology of Manufacturing reduced-fat cheddar cheese. In: MALIN, E.L.; TUNICK, M.H. **Chemistry of structure – Function relationships in cheese**. New York, London: Plenum Press, 1995. Cap. 21, p.331-338.
- KONSTANCE, R.P.; HOLSINGER, V.H. Developments of rheological test methods for cheese. **Food Technology**, v.1, p.105-109, 1992.
- KOSIKOWSKI, F. New cheese making procedures utilizing ultrafiltration. **Food Technology**, v.40, n.6, p.71-77, 1986.
- KOSIKOWSKI, F.; MISTRY, V.V. **Cheese and fermented milk foods**. 3ª Edição, Westport: AVI, 1997. 728p.
- LANE, C.N.; FOX, P.F.; JOHNSTON, D.E.; McSWEENEY, L.H. Contribution of Coagulant to Proteolysis and textural changes in Cheddar cheese during ripening. **International Dairy Journal**, v.7, p.453-464, 1997.
- LELIÉVRE, J.; LAWRENCE, R.C. Manufacture of cheese from milk concentrated by ultrafiltration. **Journal of Dairy Research**, v.55, n.3, p.465-478, 1988.

- MACKEY, K.L.; DESAI, N. Rheology of reduced-fat cheese containing a fat substitute. In: MALIN, E.L.; TUNICK, M.H. **Chemistry of structure – Function relationships in cheese**. New York, London: Plenum Press, 1995. Cap. 3, p.21-26.
- MADSEN, J.S.; ARDÖ, Y. Exploratory study of proteolysis, rheology and sensory properties of Danbo cheese with different fat contents. **International Dairy Journal**, v.11, p.423-431, 2001.
- MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by daury fluids. In: **IDF Special Issue 9504: Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1995. n.9504, cap.1, p.9-29.
- MAUBOIS, J.L. Ultrafiltration of whey. **Journal of the Society of Dairy Technology**, London, v.33, n.2, p.55-58, 1980.
- MAUBOIS, J.L.; MOCQUOT, G. Application of membrane ultrafiltration to preparation of various types of cheese. **Journal of Dairy Science**, v.58, n.7, p.1001-1007, 1975.
- MAUBOIS, J.L.; OLLIVIER, G. Milk protein fractionation. In: **IDF Special Issue no. 9201: New applications of membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1991. Cap.2, p.15-22.
- McGREGOR; J.U.; WHITE, C.H. Effect of enzyme treatment and ultrafiltration on the quality of low-fat cheddar cheese. **Journal of Dairy Science**, v.73, n.3, p.571-578, 1990.
- MESSENS, W.; VAN DE WALLE, D.; AREVALO, J.; DEWETTINCK, K.; HUYGHEBAERT, A. Rheological properties of high-pressure-treated Gouda cheese. **International Dairy Journal**, v.10, p.359-367, 2000.
- METZGER, L.E.; MISTRY, V.V. A new approach using homogenization of cream in the manufacture of reduced-fat Cheddar cheese. 1. Manufacture, composition and yield. **Journal of Dairy Science**, v.77, p.3506-3516, 1994.
- METZGER, L.E.; MISTRY, V.V. A new approach using homogenization of cream in the manufacture of reduced-fat Cheddar cheese. 1. Microstructure, fat globule distribution, and free oil. **Journal of Dairy Science**, v.78, p.1883-1895, 1995.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE – SECRETARIA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento técnico referente a informação nutricional complementar. Portaria no. 27, de 13 de janeiro de 1998.

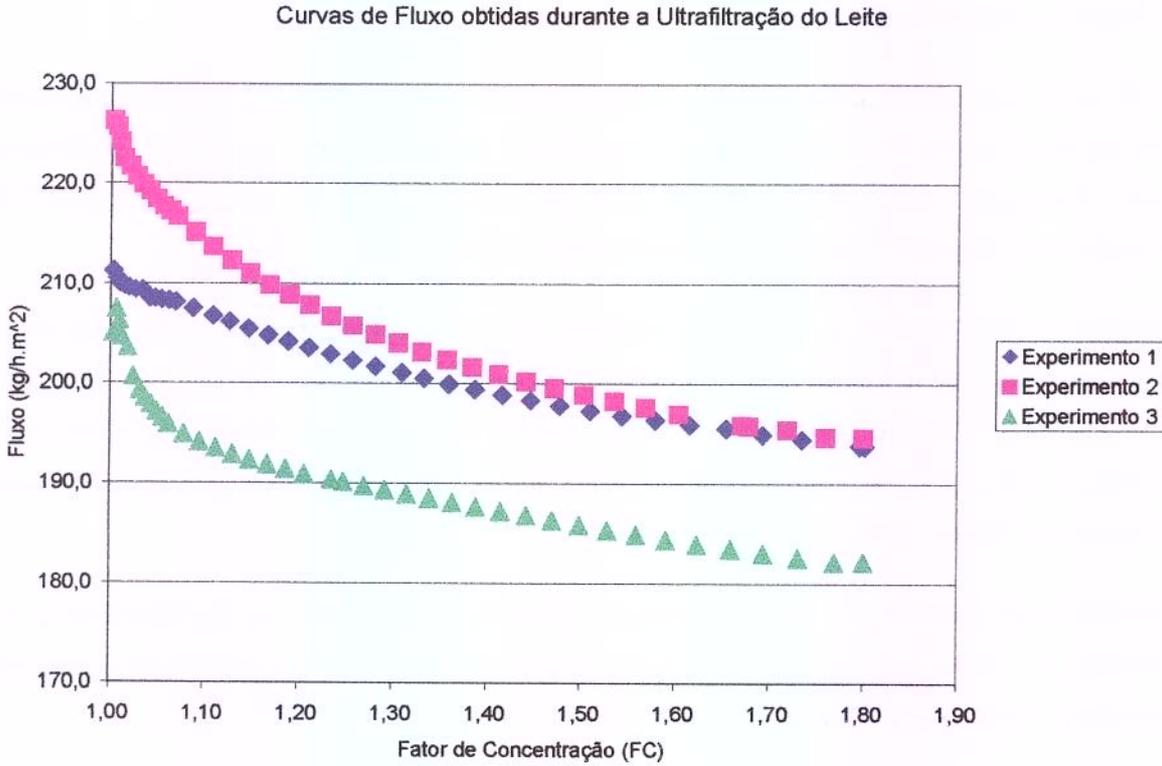
- MISTRY, V.V. Low fat cheese technology. **International Dairy Journal**, v.11, p.413-422, 2001.
- MISTRY, V.V. Improving the sensory characteristics of reduced-fat cheese. In: MALIN, E.L.; TUNICK, M.H. **Chemistry of structure – Function relationships in cheese**. New York, London: Plenum Press, 1995. Cap. 26, p.371-382.
- MORTENSEN, H. MD Foods do Brasil – A threshold to South America. **Scandinavian Dairy Information**, v.6, n.2, p.26-27, 1992.
- NAUTH, K.R.; RUFFIE, D. Microbiology and biochemistry of reduced-fat cheese. In: MALIN, E.L.; TUNICK, M.H. **Chemistry of structure – Function relationships in cheese**. New York, London: Plenum Press, 1995. Cap. 23, p.345-358.
- NIELSEN, P.S. Ultrafiltration in the cheese production. **Danish Dairy Industry**, v.4, n.12, p.14-16, 1984.
- OLIVEIRA, J.S. **Queijo: Fundamentos tecnológicos**. 2ª. Edição. São Paulo: Editora da Unicamp, 1986. 146p.
- PAULSON, D. J.; WILSON, R. L.; SPATZ, D. D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food Technology**, Chicago, v.38, n.12, p.77-87, 1984.
- PAVIA, M.; GUAMIS, B.; TRUJILLO, A.J.; CAPELLAS, M.; FERRAGUT, V. Changes in microstrutural, textural and colour characteristics during ripening of Manchego-type cheese salted by brine vacuum impregnation. **International Dairy Journal**, v.9, p.91-98, 1999.
- PEDERSEN, P.J.; OTTOSEN, N. Manufacture of fresh cheese by ultrafiltration. In: **IDF Special Issue no. 9201: New applications of membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1991. Cap.6, p.67-76.
- PELEG, M. Characterization of the stress relaxation curves of solid foods. **Journal of Food Science**, v.44, n.1, p.277-281, 1979.
- PELEG, M. Linearization of relaxation and creep curves of solid biological materials. **Journal of Rheology**, v.24, n.4, p.451-463, 1980.

- PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas.** Campinas, 1997. 139p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- PLETT, E. A. The constant pressure difference method for microfiltration. In: KESSLER, H. G.; LUND, D. B. (Ed.) **Fouling and Cleaning in Food Processing.** Prien: [s.n.], 1989. p.283-292.
- POULIOT, Y.; JELEN, P. Pretreatments of dairy fluids to minimize long-term membrane fouling. In: **IDF Special Issue 9504: Fouling and cleaning in pressure driven membrane processes.** Brussels: International Dairy Federation, 1995. n.9504, cap.5, p.80-92.
- PRENTICE, J.H.; LANGLEY, K.R.; MARSHALL, R.J. Cheese Rheology. In: FOX, P.F. (Ed.) **Cheese: Chemistry, physics and microbiology.** London: Chapman&Hall, 1993. Vol.1, cap.8, p.303-340.
- PUHAN, Z. Standardization of milk protein content by membrane processes for product manufacture. In: **IDF Special Issue no. 9201: New applications of membrane processes.** Brussels: International Dairy Federation, 1991. Cap.3, p.23-32.
- RAO, V.N.M. Classification, description and measurement of viscoelastic properties of solid foods. In: RAO, M.A.; STEFFE, J.F. (Ed.) **Viscoelastic Properties of Solid Foods.** London; New York: Elsevier Applied Science, 1992. Cap.1, p.3-47.
- REINER, M. **Advanced Rheology.** H.K.Lewis:London, 1971. Apud: RAO, V.N.M. Classification, description and measurement of viscoelastic properties of solid foods. In: RAO, M.A.; STEFFE, J.F. (Ed.) **Viscoelastic Properties of Solid Foods.** London; New York: Elsevier Applied Science, 1992. Cap.1, p.3-47.
- RENNER, E.; ABD EL-SALAM, M.H. **Application of ultrafiltration in the dairy industry.** London, New York: Elsevier Applied Science, 1991. p.284-288.
- RIBEIRO, E.P. **Aplicação de ultrafiltração de leite no processo de fabricação de queijo Prato.** Campinas, 1996. 143p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas.
- RICHARDSON, G.H. **Standard methods for examination of dairy products.** 15<sup>a</sup> Edição, Washington: Am. Publ. Health Assoc., 1985.

- RODRÍGUEZ, J.; REQUENA, T; FONTECHA, J.; GOUDÉDRANCHE, H.; JUÁREZ, M. Effect of different membrane separation technologies (ultrafiltration and microfiltration) on the texture and microstructure of semi-hard low-fat cheeses. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.47, p.558-565, 1999.
- ROWLAND, S.J. The determination of the casein content of milk. **Journal of Dairy Research**, v.42, 1938.
- SHARPE, E. Lactic acid bacteria in the dairy industry. **Journal of the Society of Dairy Technology**, v.32, n.1, p.9-18, 1979.
- SISTEMA DE INFORMAÇÕES DO AGRONEGÓCIO DE MINAS GERAIS. **Tecnologia de Fabricação do Queijo: Queijo Minas Frescal**. Disponível em: <[www.agridata.mg.gov.br/pesquisas/tecnologia\\_queijo/patecfafrescal.html](http://www.agridata.mg.gov.br/pesquisas/tecnologia_queijo/patecfafrescal.html)>. Acesso em: 22 jun. 2002.
- TARAS, M.J. **Standard methods for the examination of water and waste water**. Washington: Am. Publ. Health Assoc., 1971.
- VAN BOEKEL, M.A.J.S. Transfer of milk components to cheese: scientific consideration. In: **IDF SEMINAR ON CHEESE YIELD AND FACTORS AFFECTING ITS CONTROL**, 1993, Cork. **Cheese yield and factors affecting its control**. Brussels: International Dairy Federation, 1993, 540p.
- VAN DEN BERG, M.G. The transformation of casein in milk into the paracasein structure of cheese and its relation to non-casein milk components. In: **IDF SEMINAR ON CHEESE YIELD AND FACTORS AFFECTING ITS CONTROL**, 1993, Cork. **Cheese yield and factors affecting its control**. Brussels: International Dairy Federation, 1993, 540p.
- VAN DENDER, A.G.F. **Contribuição ao estudo de ultrafiltração na fabricação de queijo Minas Frescal**. Campinas, 1995. 76p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- VAN DENDER, A.G.F.; MORENO, I. Estudos de processos alternativos para a fabricação de queijo Minas Frescal. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. v.47, n.279/281, p.76-77, 1992.

- VAN VLIET, T. Terminology to be used in cheese rheology. In: **BULLETIN of the International Dairy Federation no. 268: Rheological and Fracture Properties of Cheese**. Brussels: International Dairy Federation, 1991. Cap. 2, p.5-15.
- VAN VLIET, T.; PELEG, M. Effects of sample size and preparation. In: **BULLETIN of the International Dairy Federation no. 268: Rheological and Fracture Properties of Cheese**. Brussels: International Dairy Federation, 1991. Cap. 4 , p.26-29.
- VIOTTO, L.A. **Fracionamento das proteínas do leite utilizando membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração**. Campinas, 1997. 142p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- VIOTTO, W.H. **Ultrafiltração de soro doce de queijo minas frescal: Efeito de pré-tratamentos do soro no desempenho da membrana e na composição e solubilidade do concentrado protéico de soro**. Campinas, 1993. 213p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- WALSTRA, P.; VAN VLIET, T. Rheology of cheese. In: **BULLETIN of the International Dairy Federation no. 153**. Brussels: International Dairy Federation, 1982. Apud: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. Cheese Rheology and Texture. In: FOX, P.F.; GUINEE, T.P.; COGAN, T.M.; McSWEENEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Gaithersburg: Aspen, 1998. Cap.13, p.305-340.
- WATKINSON, P.; COKER, C.; CRAWFORD, R.; DODDS, C.; JOHNSTON, K.; McKENNA, A.; WHITE, N. Effect of cheese pH and ripening time on model cheese textural properties and proteolysis. **International Dairy Journal**, v.11, p.455-464, 2001.
- WIUM, H.; QVIST, K.B. Rheological properties of UF-Feta cheese determined by uniaxial compression and dynamic testing. **Journal of Texture Studies**, v.28, p.435-454, 1997.
- WOLFSCHOON-POMBO, A.F.; FURTADO, M.M.; MUNCK, A.V. Estudo da fabricação de queijo Minas Frescal com ácido láctico em substituição ao fermento láctico. **Anais do V Congresso Nacional de Laticínios**. EPAMIG/ILCT, 1978. p.160-182.

**ANEXO I – CURVAS DE FLUXO OBTIDAS DURANTE A ULTRAFILTRAÇÃO**



## ANEXO II – FICHA DE AVALIAÇÃO SENSORIAL

Nome: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

- 1) Você está recebendo três amostras codificadas de queijo Minas Frescal. Por favor, avalie as amostras da esquerda para a direita e indique, conforme a escala abaixo, o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra em relação à APARÊNCIA.

- 9 – gostei muitíssimo
- 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 muitíssimo

### Aparência

Amostra	Nota
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

- 2) Em seguida, prove as amostras da esquerda para a direita e indique, conforme a escala acima, o quanto você gostou ou desgostou do SABOR de cada amostra.

### Sabor

Amostra	Nota
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

- 3) Prove novamente as amostras da esquerda para a direita e indique, conforme a escala acima, o quanto você gostou ou desgostou da TEXTURA de cada amostra.

**Textura**

Amostra	Nota
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários:

---

- 4) Prove novamente as amostras da esquerda para a direita e indique, conforme a escala acima, o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra DE UM MODO GERAL.

**Avaliação geral**

Amostra	Nota
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Comentários:

---

- 5) Indique, conforme a escala abaixo, se você compraria ou não cada uma das amostras.

5 – certamente compraria

4 – provavelmente compraria

3 – talvez comprasse/ talvez não comprasse

2 – provavelmente não compraria

1 – certamente não compraria

**Intenção de Compra**

Amostra	Nota
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Muito Obrigado!

**ANEXO III – CURVAS DE RELAXAÇÃO - PARÂMETROS DE AJUSTE EXPONENCIAL**

**TABELA III-1.** Parâmetros de ajuste e valor  $R^2$  das curvas de relaxação referentes ao primeiro experimento (ajuste exponencial)

Queijo FC 1,2						
Tempo	$R^2$	$S_0$	$S_1$	$\tau_1$	$S_2$	$\tau_2$
5	0,9980	0,093	0,386	14,163	0,438	227,329
8	0,9976	0,121	0,386	13,497	0,412	220,048
12	0,9976	0,119	0,383	13,861	0,412	223,617
16	0,9974	0,127	0,389	13,167	0,401	224,247
Queijo FC 1,5						
Tempo	$R^2$	$S_0$	$S_1$	$\tau_1$	$S_2$	$\tau_2$
5	0,9974	0,108	0,390	14,060	0,405	216,538
8	0,9975	0,124	0,377	14,254	0,403	219,667
12	0,9973	0,135	0,372	14,456	0,393	224,568
16	0,9971	0,150	0,372	14,224	0,385	237,234
Queijo FC 1,8						
Tempo	$R^2$	$S_0$	$S_1$	$\tau_1$	$S_2$	$\tau_2$
5	0,9974	0,136	0,367	14,020	0,403	233,790
8	0,9975	0,150	0,363	14,074	0,394	237,126
12	0,9974	0,160	0,371	13,185	0,381	236,950
16	0,9973	0,171	0,364	13,004	0,371	233,252

**TABELA III-2.** Parâmetros de ajuste e valor  $R^2$  das curvas de relaxação referentes ao segundo experimento (ajuste exponencial)

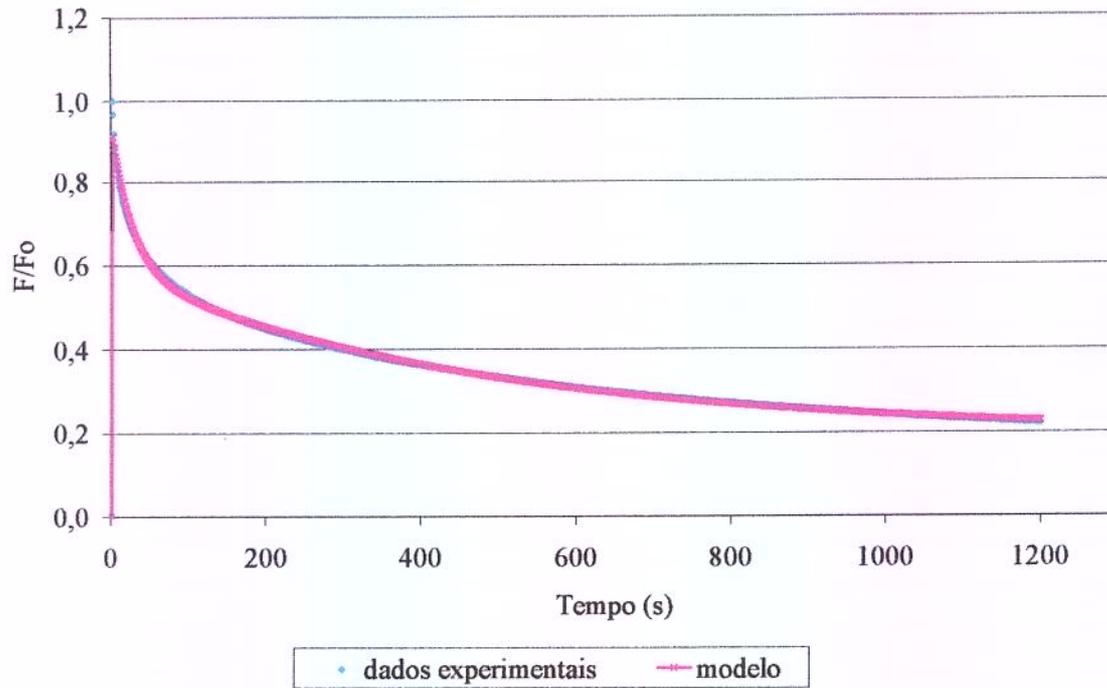
<b>Queijo FC 1,2</b>						
<b>Tempo</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>S_0</math></b>	<b><math>S_1</math></b>	<b><math>\tau_1</math></b>	<b><math>S_2</math></b>	<b><math>\tau_2</math></b>
5	0,9973	0,142	0,394	13,518	0,396	209,191
8	0,9975	0,143	0,389	13,829	0,396	218,836
12	0,9975	0,167	0,388	13,011	0,382	217,708
16	0,9972	0,148	0,410	12,766	0,378	204,587
<b>Queijo FC 1,5</b>						
<b>Tempo</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>S_0</math></b>	<b><math>S_1</math></b>	<b><math>\tau_1</math></b>	<b><math>S_2</math></b>	<b><math>\tau_2</math></b>
5	0,9973	0,156	0,389	13,827	0,383	210,020
8	0,9973	0,143	0,392	13,938	0,394	213,832
12	0,9970	0,167	0,384	14,147	0,370	224,056
16	0,9969	0,148	0,397	13,837	0,377	217,305
<b>Queijo FC 1,8</b>						
<b>Tempo</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>S_0</math></b>	<b><math>S_1</math></b>	<b><math>\tau_1</math></b>	<b><math>S_2</math></b>	<b><math>\tau_2</math></b>
5	0,9980	0,177	0,418	13,695	0,430	213,802
8	0,9971	0,174	0,387	13,499	0,379	221,693
12	0,9970	0,193	0,385	12,983	0,361	213,023
16	0,9970	0,164	0,386	13,310	0,378	211,892

**TABELA III-3.** Parâmetros de ajuste e valor  $R^2$  das curvas de relaxação referentes ao terceiro experimento (ajuste exponencial)

Queijo FC 1,2						
Tempo	$R^2$	$S_0$	$S_1$	$\tau_1$	$S_2$	$\tau_2$
5	0,9973	0,166	0,395	14,035	0,395	206,123
8	0,9973	0,152	0,405	13,493	0,409	202,512
12	0,9972	0,170	0,408	12,394	0,398	209,298
16	0,9974	0,163	0,410	13,080	0,403	216,919
Queijo FC 1,5						
Tempo	$R^2$	$S_0$	$S_1$	$\tau_1$	$S_2$	$\tau_2$
5	0,9970	0,201	0,380	14,218	0,374	222,166
8	0,9968	0,178	0,382	14,955	0,387	232,611
12	0,9967	0,190	0,390	14,466	0,370	225,699
16	0,9969	0,195	0,375	14,285	0,384	226,623
Queijo FC 1,8						
Tempo	$R^2$	$S_0$	$S_1$	$\tau_1$	$S_2$	$\tau_2$
5	0,9975	0,201	0,389	13,594	0,386	218,843
8	0,9974	0,198	0,380	13,890	0,388	225,445
12	0,9975	0,209	0,379	13,524	0,383	229,491
16	0,9976	0,198	0,388	13,410	0,396	231,017

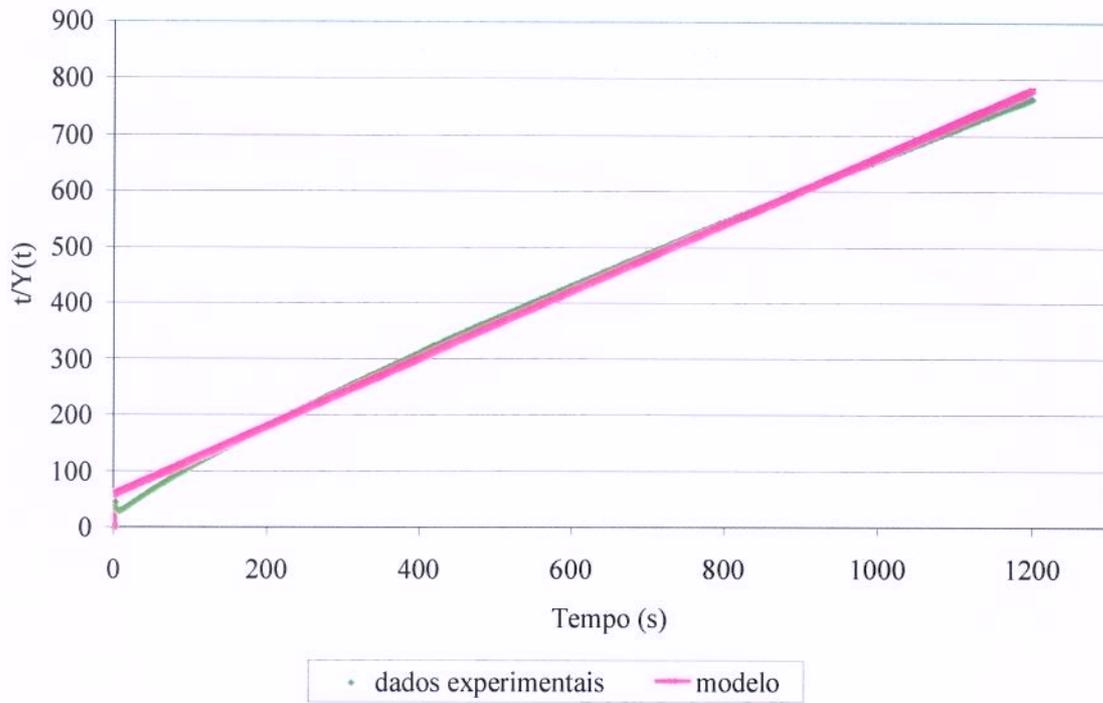
## ANEXO IV – EXEMPLO DE CURVA DE RELAXAÇÃO

Curva de relaxação - Experimento 3 - queijo FC1,8 - D+16



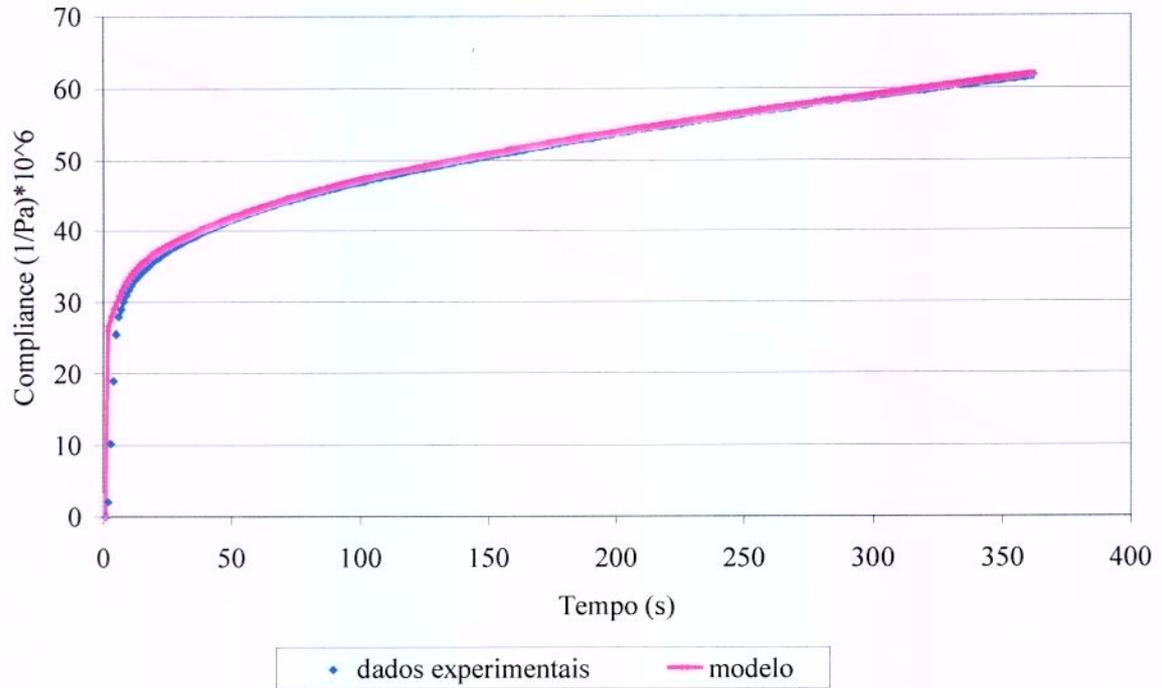
## ANEXO V – EXEMPLO DE CURVA DE RELAXAÇÃO LINEARIZADA

Curva de Relaxação Linearizada - Experimento 3 - Queijo FC 1,5 - D+16



## ANEXO VI – EXEMPLO DE CURVA DE CREEP

Curva de Creep - Experimento 3 - Queijo FC 1,2 - D+5



ANEXO VII – GRÁFICOS DO TEMPO DE RETARDAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO REFRIGERADO

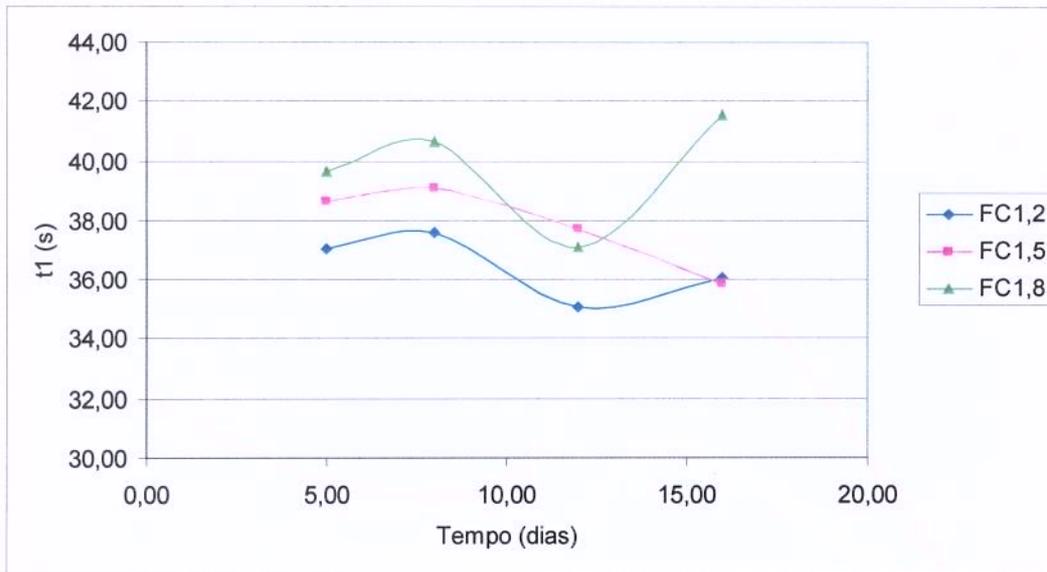


FIGURA A-IV-1. Evolução do tempo de retardação  $\tau_1$  com o tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8. Valores obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais gerados nos testes de “creep” ao modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$ .

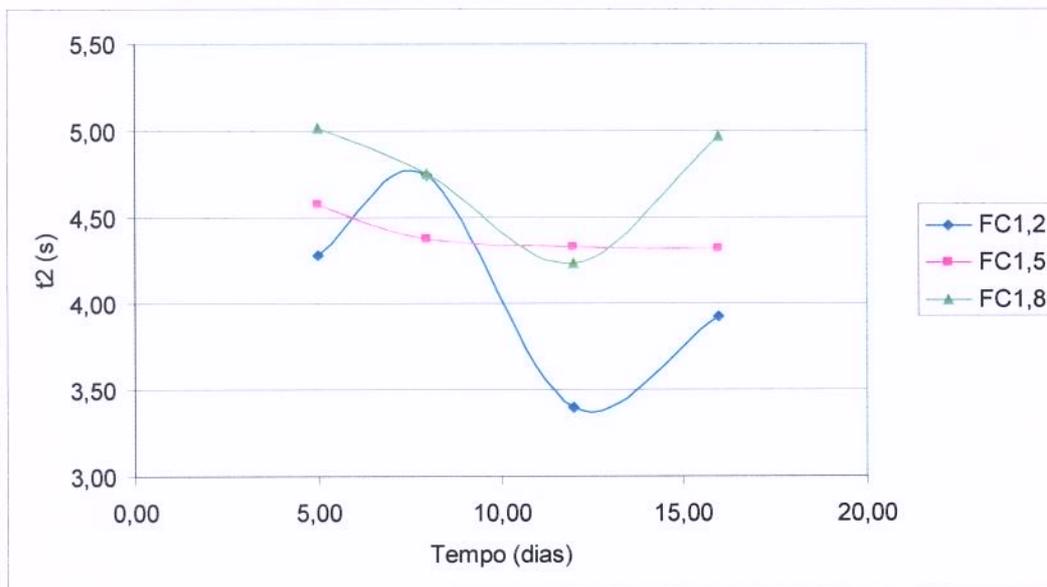
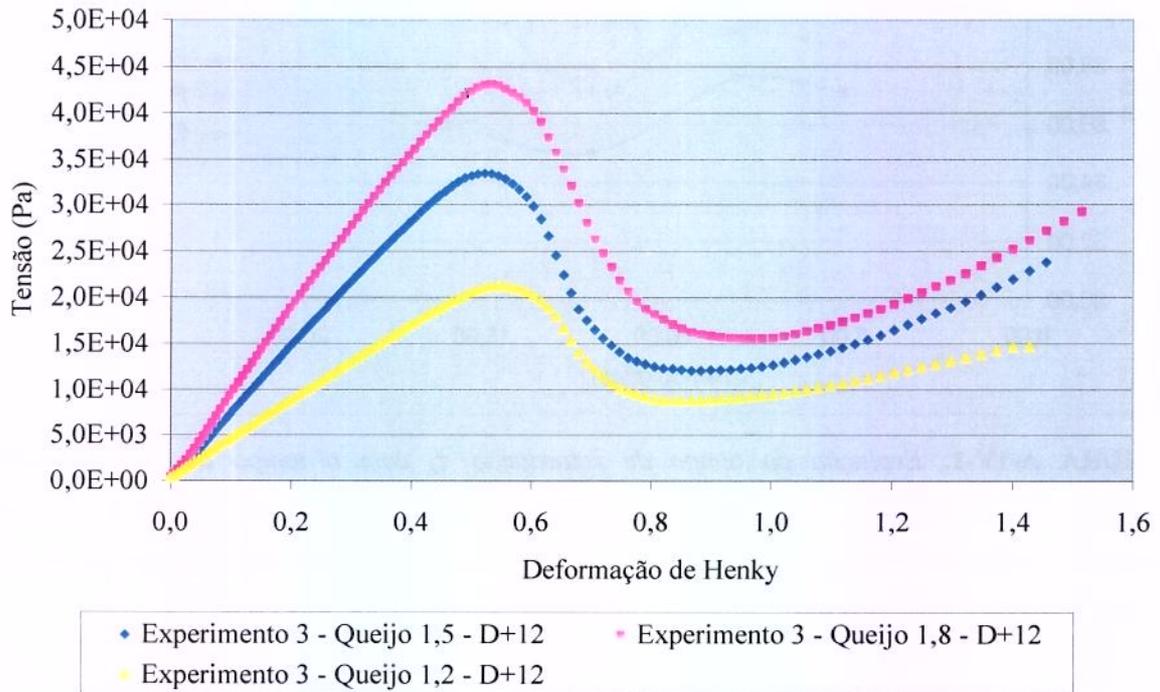


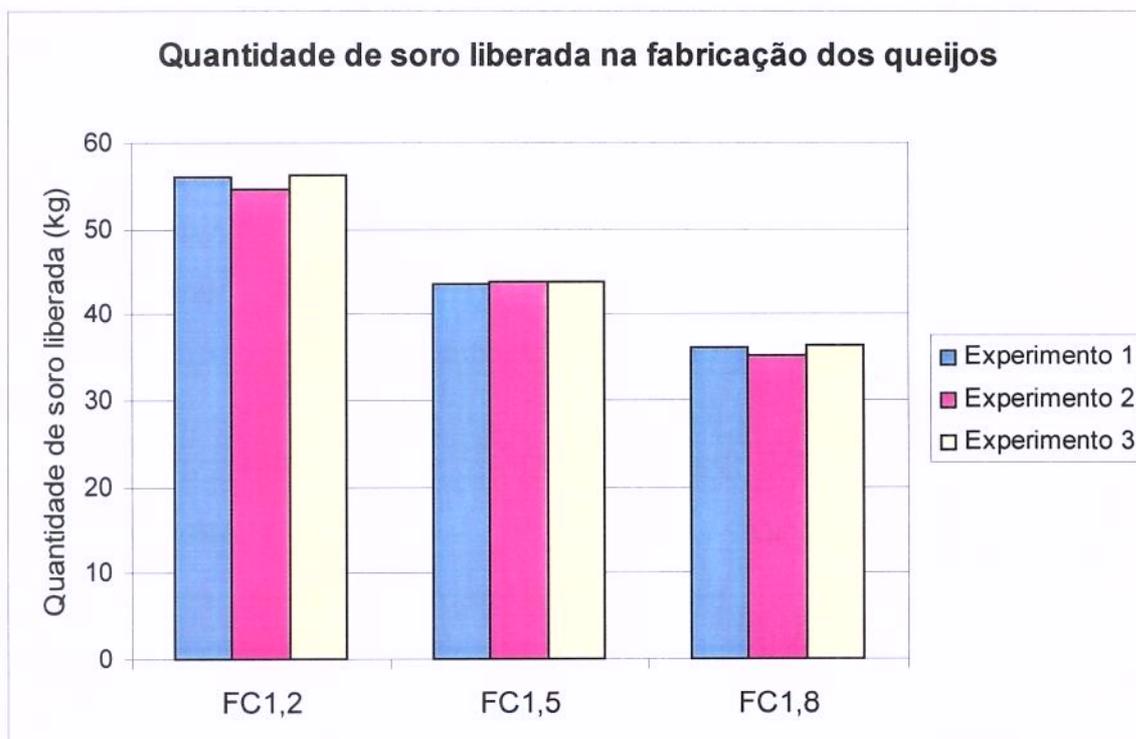
FIGURA A-IV-2. Evolução do tempo de retardação  $\tau_2$  com o tempo de armazenamento refrigerado, para os queijos fabricados a partir de retentados com FC 1,2, 1,5 e 1,8. Valores obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais gerados nos testes de “creep” ao modelo generalizado de Kelvin com  $n=2$ .

## ANEXO VIII – EXEMPLO DE CURVA DE COMPRESSÃO UNIAXIAL

Curva de Compressão Uniaxial - Dados Experimentais



## ANEXO IX – QUANTIDADE DE SORO LIBERADA NA FABRICAÇÃO DOS QUEIJOS



**ANEXO X – PROCEDIMENTO DE LIMPEZA E SANITIZAÇÃO DA MEMBRANA DE ULTRAFILTRAÇÃO**

**Procedimento de Limpeza e Sanitização - Membrana “hollow-fiber” marca Romicon®, com peso molecular de corte de 10.000 Daltons**

Operação	Agente	Concentração	Temperatura	Tempo
1. Enxágüe	Água filtrada	*	50°C	Até não sair mais resíduo de leite (visualmente)
2. Limpeza alcalina	NaOH	1,0%	50°C	30 min
3. Enxágüe	Água filtrada	*	50°C	Até pH neutro **
4. Limpeza ácida	Ácido fosfórico	1,0%	40°C	30 min
5. Enxágüe	Água filtrada	*	40°C	Até pH neutro**
6. Desinfecção 1	Hipoclorito de sódio	200 ppm	Ambiente	10 min
7. Desinfecção 2/ armazenamento	Hipoclorito de sódio	20 ppm	Ambiente	*

\* não se aplica

\*\* verificado com papel de pH