



CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES  
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**ESTUDO DE AGENTES INIBIDORES DA REAÇÃO DE MAILLARD EM  
LEITE CONDENSADO**

Maisson Leonhardt

Lajeado, dezembro de 2015.

Maisson Leonhardt

## **ESTUDO DE AGENTES INIBIDORES DA REAÇÃO DE MAILLARD EM LEITE CONDENSADO**

Pesquisa apresentada à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso de Química Industrial, do Centro Universitário UNIVATES, como requisito de avaliação.

Orientador: Daniel Neutzling Lehn

Responsável na empresa: Francisco de Souza Abrahão

Lajeado, dezembro de 2015.

## RESUMO

A produção mundial de leite é superior a 800 milhões de toneladas, volume este que exige a aplicação de diferentes métodos de conservação, dada a perecibilidade da matéria-prima. Entre os métodos de conservação aplicados ao leite, a geração de derivados destaca-se pela diversidade de produtos, entre eles o leite condensado. Com características sensoriais muito particulares, o leite condensado é um produto que atrai consumidores, seja para o consumo na forma própria, seja no preparo de doces e produtos de confeitaria. Para manter um padrão de qualidade na produção do leite condensado é necessário trabalhar em condições ideais nas diferentes etapas de sua elaboração, para manter uma boa viscosidade, textura, cristalização, além da cor. Em função da presença de açúcar redutor, aminoácidos, baixa atividade de água e um processo produtivo onde a matéria prima é exposta a altas temperaturas por um tempo elevado, o leite condensado apresenta condições para a ocorrência da reação de Maillard (escurecimento não enzimático), que pode trazer características sensoriais, como cor, aroma e sabor indesejáveis a este produto frente aos consumidores, prejudicando sua aceitação. Estudar o uso de inibidores químicos da reação de Maillard é o foco deste trabalho, avaliando o desenvolvimento desta reação durante o tempo de estocagem do produto. Foram testados dois reagentes aplicados no processo de produção realizado em escala de bancada a fim de inibir o escurecimento não enzimático, porém mantendo as características físico-químicas de um leite condensado comum. Entre os reagentes utilizados, o ácido ascórbico apresentou resultado contrário ao objetivo, escurecendo o produto em todas as concentrações as quais fora aplicado, já o metabissulfito de sódio apresentou os melhores resultados no que diz respeito a cor em todas as concentrações, porém a 0,01% não apresentou alterações expressivas nas análises físico-químicas.

**Palavras-chave:** Leite. Leite condensado. Reação de Maillard. Metabissulfito de sódio. Ácido ascórbico.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da produção de leite no Brasil .....	11
Figura 2 – Etapas da produção do leite condensado. ....	14
Figura 3 – Escurecimento não enzimático.....	16
Figura 4 – Reação de Maillard para a formação das melanoidinas.....	19
Figura 5 - Reação de sulfito com HMF.....	19
Figura 6 – Sistema de evaporação da mistura inicial. ....	23
Figura 7 – Refratômetro. ....	24
Figura 8 – Sistema de agitação utilizado no processo de cristalização.....	25
Figura 9 – Gráfico para escalas de colorimetria.. ....	27
Figura 10 – Cristais de lactose da amostra 1.....	32
Figura 11 – Cristais de lactose da amostra 2 .....	32
Figura 12 – Cristais de lactose da amostra 3 .....	32
Figura 13 – Cristais de lactose da amostra 4 .....	33
Figura 14 – Cristais de lactose da amostra 5 .....	33
Figura 15 – Cristais de lactose da amostra 6 .....	33
Figura 16 – Cristais de lactose da amostra 7 .....	34

### LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Concentrações dos reagentes utilizado em cada amostra. ....	23
Quadro 2 – Resultado das análises físico-químicas obtidas antes e depois do período de estocagem.....	28
Quadro 3 – Resultado das análises de cor obtidas antes e depois do período de estocagem.....	30

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	6
2 OBJETIVOS .....	8
2.1 Objetivo geral .....	8
2.2 Objetivos específicos .....	8
3 JUSTIFICATIVA .....	9
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	10
5 MATERIAL E MÉTODOS.....	21
5.1 Material .....	21
5.1.1 Equipamentos.....	21
5.1.2 Insumos .....	21
5.1.3 Vidraria, utensílios e outros .....	21
5.1.4 Reagentes .....	22
5.2 Métodos .....	22
5.2.1 Elaboração das amostras .....	22
5.2.1.1 Processo de produção .....	22
5.2.1.2 Estocagem .....	25
5.2.2 Análises .....	25
5.2.2.1 Brix.....	25
5.2.2.2 Acidez .....	26
5.2.2.3 pH .....	26
5.2.2.4 Cor .....	26
5.2.2.5 Vizualização dos cristais de lactose.....	27
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
6.1 Análises físico-químicas.....	28
6.2 Cor .....	29
6.3 Cristalização.....	31
7 CONCLUSÃO.....	35
Referências .....	36

# 1 INTRODUÇÃO

Com volume expressivo de produção a nível mundial, o leite é uma importante fonte de nutrientes composto por proteínas, sais minerais, vitaminas, carboidratos e água. Além da importância nutricional, o leite destaca-se na economia mundial, com uma produção anual que supera 800 milhões de toneladas. O Brasil é o sexto maior produtor de leite no mundo e a produção de laticínios ocupa um papel importante na economia do país, sendo um dos seis produtos mais importantes da agropecuária brasileira. O Rio Grande do Sul destaca-se no Brasil como o segundo maior produtor de leite e com uma das melhores produtividades por animal.

Em função da sua alta perecibilidade, apresentando condições excelentes para o desenvolvimento de microorganismos e consequente deterioração do produto, e considerando o grande volume produzido no mundo, desenvolveram-se tecnologias para conservação do leite na forma fluida como métodos de pasteurização e esterilização. Outros métodos de conservação do leite tratam da modificação do produto, na produção de derivados como queijos e bebidas lácteas, além da redução da atividade de água na produção de desidratados com leite em pó e leites concentrados ou evaporados, entre eles o leite condensado, produto estudado no presente trabalho.

A produção do leite condensado consiste em concentrar a mistura de leite e açúcar (sacarose), expondo o produto a altas temperaturas, onde o produto passa por um concentrador de película descendente onde a mistura, exposta a temperaturas próximas de 75°C e à pressões negativas, passa por tubos dentro de calandras, formando uma película de produto no tubo e ocasionando a evaporação da água que é favorecida pela pressão negativa do sistema. O produto normalmente passa por mais de uma calandra, conforme projeto elaborado para o processo, e

passa por recirculação. As características do leite condensado, como atividade de água, presença de aminoácidos e açúcar redutor, e do processo de elaboração deste produto, pela exposição a altas temperaturas além do tempo de exposição, apresentam condições ideais para o desenvolvimento da reação de escurecimento não enzimático conhecida como reação de Maillard.

A reação de Maillard ocorre em diversos alimentos, causando alterações de cor, odor e sabor, podendo ser desejável ou indesejável. Em produtos de confeitaria normalmente provoca-se a reação de Maillard, pois trata-se de uma reação desejável para estes produtos. Em pães, a cor escura também é desejável, diferente de produtos como leite em pó e leite longa vida, onde esta reação também ocorre em função das características de produto e de processo e é indesejável.

O uso de inibidores desta reação já vem sendo estudado, visando minimizar o impacto que pode ser causado de forma indesejável a determinados produtos, o presente trabalho busca uma alternativa para minimizar o impacto da reação de Maillard no produto leite condensado, visto que o escurecimento do produto pode trazer prejuízos quanto a aceitação do cliente ou até perdas dentro do processo produtivo. Além disto, a legislação que rege a produção de leite condensado é de 1952 e tem pouca abrangência sobre este importante produto, sendo assim, abre-se a oportunidade da busca de novas tecnologias visando melhorar o processo e buscando uma possível renovação da legislação.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar o resultado do uso de inibidores da reação de Maillard em leite condensado no período de estocagem do produto.

### **2.2 Objetivos específicos**

Para alcançar o objetivo geral, foram definidos alguns objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar a ocorrência da reação de Maillard no produto leite condensado através de colorímetro;
- ✓ Produzir leite condensado em escala de bancada com e sem uso de inibidores conhecidos (ácido ascórbico e metabissulfito de sódio) em concentrações pré-determinadas;
- ✓ Avaliar a formação de cor (reação de Maillard) durante o período de armazenagem, de um mês, dos leites condensados produzidos, em comparação ao produto industrial, sob as mesmas condições.

### **3 JUSTIFICATIVA**

O volume de leite processado em escala mundial atualmente é superior a 800 milhões de toneladas, valor este muito expressivo para que o seu consumo ocorra somente na forma fluída, pois além do alto volume gerado, o leite é um produto altamente perecível e necessita de boas condições de conservação bem como mudanças físico-químicas em parte deste volume para que tenha uma vida de prateleira estendida. Neste cenário surgiram os métodos de conservação do leite, passando-o da forma fluída para pó, leite concentrado ou leite condensado, além dos derivados lácteos como iogurtes, bebidas lácteas e queijos, por exemplo. O leite condensado, sendo um desses importantes produtos, passa por um processo de adição de sacarose e concentração para redução da sua atividade de água e em consequência a redução da ação microbiana. Em virtude do tempo de exposição à altas temperaturas da mistura leite e açúcar com a adição de lactose, um açúcar redutor utilizado para auxiliar na cristalização do leite condensado, o processo produtivo apresenta boas condições para o desenvolvimento da reação de Maillard e consequentemente escurecimento indesejado do produto. Em virtude da possibilidade do desenvolvimento da reação de Maillard em leite condensado, promovendo a formação de cor escura e indesejável para o produto na visão do consumidor, o presente trabalho busca uma alternativa para minimizar esta ocorrência, que pode prejudicar o produto e sua aceitação.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Entende-se por leite, o produto oriundo da ordenha completa e ininterrupta, em condições de higiene, de vacas sadias, bem alimentadas e descansadas. O leite de outros animais deve denominar-se segundo a espécie de que proceda (RIISPOA, 2002).

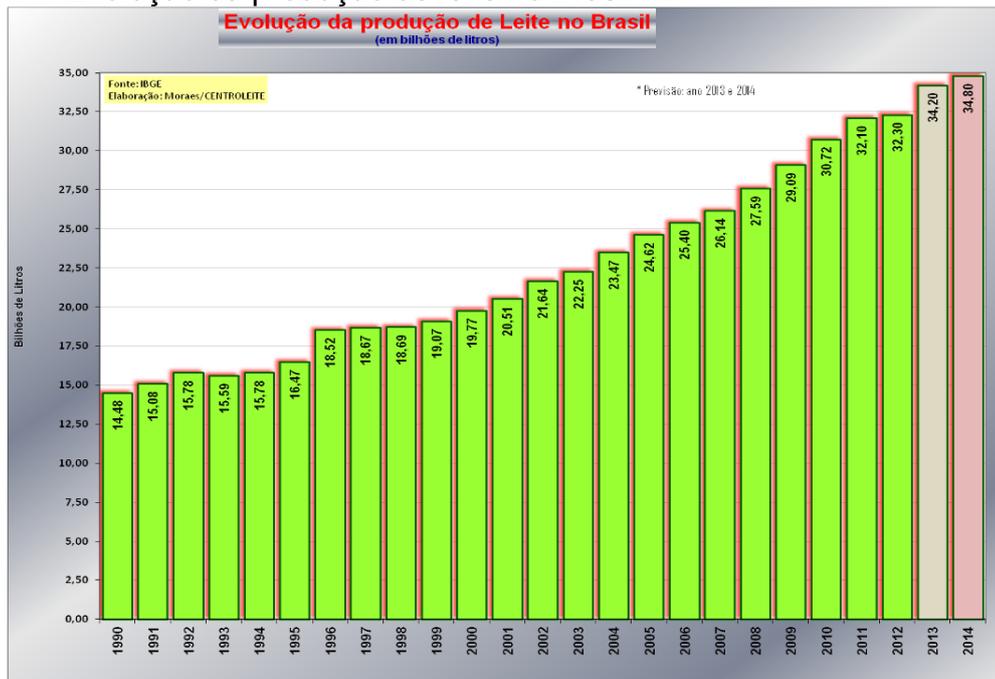
De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), a produção mundial de leite deverá crescer 2% em 2015, alcançando 805 milhões de toneladas, a Ásia deverá ter o maior aumento, embora este crescimento deverá ocorrer em todo o globo. A União Europeia se destaca como principal produtor mundial de leite, com volume próximo a 150 milhões de toneladas/ano. No ranking mundial, o Brasil aparece em 6º lugar, com participação de 5,9% do total do leite produzido no mundo, enquanto que o maior rebanho leiteiro está localizado na Índia, seguida pela União Européia, Brasil, Rússia e Estados Unidos (ARAÚJO, 2010).

O leite está entre os seis produtos mais importantes da agropecuária brasileira, ficando à frente de produtos tradicionais como café e arroz. O Agronegócio do leite e seus derivados desempenha um papel importante no suprimento de alimentos e na geração de emprego e renda para a população (BARBOSA, 2002).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2010, o Rio Grande do Sul figura como o segundo maior produtor de leite do Brasil com mais de 3,634 bilhões de litros anuais ou 12% da produção nacional. No censo agropecuário de 2006, a produtividade do Rio Grande do Sul é uma das melhores do Brasil, chegando a 2.430 litros/vaca ordenhada ano. No Vale do Taquari, onde a produção leiteira é destaque, dados comparativos do ano de 2006 com o ano de

2009 fornecidos pela Emater, indicam que houve um aumento de 57 litros por dia para 110 litros por dia de produção por propriedade de agricultura familiar na região. Dados do IBGE do ano de 2013 apontam um aumento da produção local da ordem de 38%. O rebanho também cresceu, passando de 77 para 104 mil animais em ordenha. Esta evolução está representada na figura 1.

Figura 1 – Evolução da produção de leite no Brasil



Fonte: IBGE, 2013.

Além da importância econômica, o leite é um alimento natural de grande valor nutritivo com maior concentração de cálcio, que é essencial para a formação e manutenção dos ossos. As proteínas do leite são completas, propiciando a formação e manutenção dos tecidos. Além da vitamina A, o leite contém vitamina B1, B2 e minerais que favorecem o crescimento e a manutenção de uma vida saudável. A indústria de laticínios tem potencializado o valor nutritivo do produto. Existe no mercado uma série de bebidas lácteas enriquecidas com vitaminas, minerais e ômega, assim como leites especiais para as pessoas que não conseguem digerir a lactose (BARBOSA, 2002).

Do ponto de vista físico-químico, o leite é uma mistura homogênea de grande número de substâncias, entre as principais destacam-se lactose, glicerídeos, proteínas, sais, vitaminas e enzimas, das quais algumas estão em emulsão como a gordura e substâncias associadas, algumas estão em suspensão como as caseínas

ligadas e outras em dissolução verdadeira, com destaque para a lactose (ORDÓÑEZ PEREDA, 2005).

O leite ao ser sintetizado e secretado nos alvéolos da glândula mamária é estéril, mas ao ser retirado, manuseado e armazenado pode se contaminar com microrganismos originários do interior da glândula mamária, da superfície das tetas e do úbere, de utensílios, como os equipamentos de ordenha e de armazenamento e de várias fontes do ambiente da fazenda. Esta contaminação pode atingir números da ordem de milhões de bactérias por mL, podendo incluir tanto microrganismos patogênicos como deterioradores. A contaminação microbiana prejudica a qualidade do leite, interfere na industrialização, reduz o tempo de prateleira do leite fluido e derivados lácteos e pode colocar em risco a saúde do consumidor (BRITO, 2000).

Por sua composição, o leite se constitui como um excelente substrato que proporciona o desenvolvimento de diversos microrganismos heterótrofos que utilizam os princípios nutritivos presentes neste alimento. A atividade de alguns microrganismos no leite é benéfica para o consumo humano, visto que proporciona mudanças físicas, químicas e organolépticas que modificam as características do produto, tornando-o diferenciado e passando a ser apreciado pelo homem. Em outros casos, a atividade dos microrganismos é indesejada, pois torna o produto impróprio para consumo e em casos extremos pode trazer danos a saúde humana (ORDÓÑEZ PEREDA, 2005).

Uma das limitações do leite como matéria-prima é a sua perecibilidade, que é prontamente ultrapassada pela bem organizada e eficiente indústria de laticínios. Para se ter certeza da segurança de um alimento para o consumo humano, ele deve ser cuidadosamente tratado, armazenado e preparado. Se o leite não é estocado e refrigerado de maneira correta, os microrganismos se desenvolvem e deterioram o produto, ou, ainda, a multiplicação de patogênicos o torna sem segurança para o consumo (OLIVEIRA, 2009).

A evolução dos processos tecnológicos, das técnicas de conservação e dos circuitos de distribuição, permitiram a elaboração, em diversas épocas, de novos produtos, não sendo todos destinados a mesma utilização, mas apresentando um interesse específico em especial com o objetivo de conservar o produto, que é altamente perecível, sendo assim, se primitivamente o leite era consumido na sua totalidade em natureza, não representa mais do que 1%, sendo substituído pelo leite

pasteurizado e posteriormente pelo leite esterilizado que são técnicas de conservação do leite através de tratamento térmico (LUQUET, 1985).

Os leites disponíveis no mercado para consumo direto são de vida útil curta (3 a 6 dias sob refrigeração) e longa (estáveis durante meses a temperatura ambiente). Os leites de vida útil longa são aqueles nos quais há estabilidade microbiológica através de tratamento térmico (leite esterilizado, leites UHT e leite evaporado), e o leite UHT além do processo de esterilização (aquecimento) é envasado em embalagens hermeticamente fechadas a fim de manter o produto praticamente estéril em seu acondicionamento. Já os leites evaporados têm o objetivo de redução da atividade de água, bem como o leite em pó, onde elimina-se quase a totalidade da água de constituição. No caso do leite condensado, apenas uma parte da água é removida, acrescentando ao mesmo tempo sacarose (ORDÓÑEZ PEREDA, 2005).

Dentre os produtos que utilizam a concentração para a sua conservação está o leite condensado. O leite condensado originou-se durante estudos do francês Nicolas Appert, para desenvolvimento da técnica de conservação de alimentos, através da esterilização em embalagens hermeticamente fechadas, datando esta descoberta em 1820. O produto foi patenteado pelo norte-americano Gail Borden em 1856, que proporcionou seu uso por exércitos em combate. A patente foi registrada já com o uso de equipamento a vácuo para obtenção de produto (MENDES, 2011).

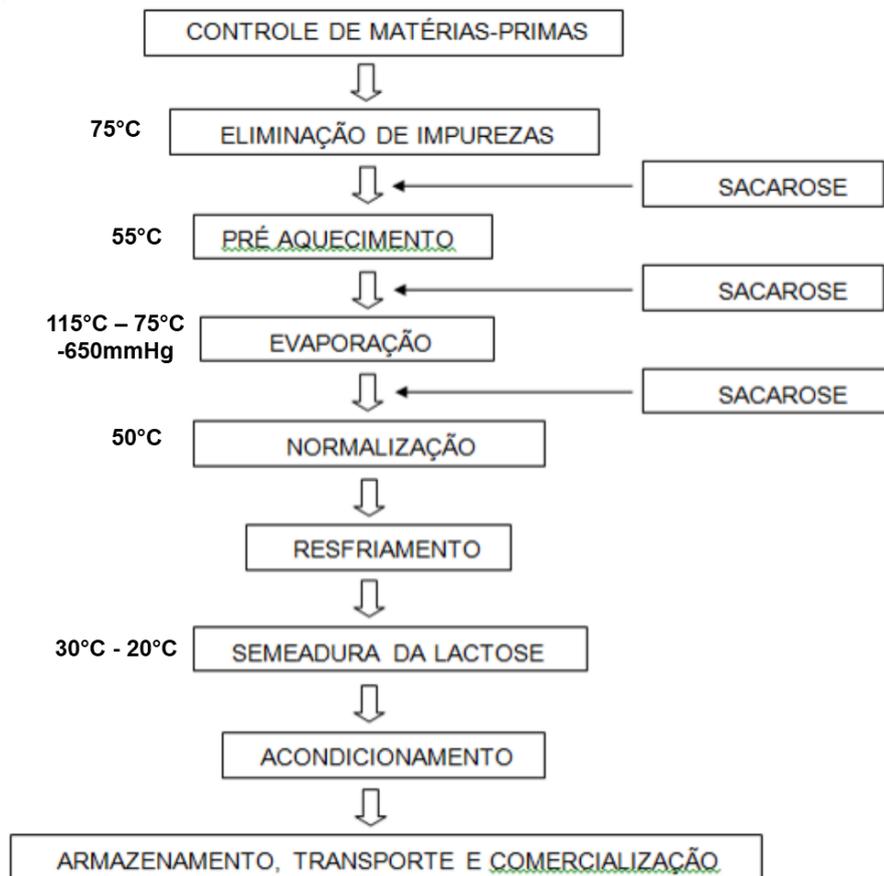
Entende-se por "leite condensado" ou "leite condensado com açúcar" o produto resultante da desidratação em condições próprias do leite adicionado de açúcar.

O leite condensado deve satisfazer às seguintes especificações:

- 1 - apresentar características organolépticas próprias;
- 2 - Apresentar acidez em ácido láctico, entre 0,08 e 0,16 % quando na diluição de uma parte do produto para 2,5 (duas e meia) partes de água;
- 3 - Apresentar na reconstituição, em volume, uma parte do leite para 2,25 (duas e vinte e cinco centésimos) partes de água, teor de gordura que atinja o limite do padrão de leite de consumo correspondente, tendo 28% (vinte e oito por cento), no mínimo, de extrato seco total do leite e, no máximo, 45% (quarenta e cinco por cento), de açúcar, excluída a lactose (RIISPOA, 1952).

A figura 2 evidencia as etapas da produção do leite condensado.

Figura 2 – etapas da produção do leite condensado.



Quanto à adição de sacarose para a fabricação do leite condensado, tem-se as possibilidades de sua realização:

- *Antes da evaporação:* A vantagem dessa prática reside em que se pode adicionar a sacarose cristalina, que se distribuirá de forma rápida e homogênea e se dissolverá facilmente. Como inconveniente, a viscosidade do leite aumentará de maneira considerável; por isso, o trânsito no evaporador será dificultado. A transmissão de calor também será mais lenta, o risco de caramelização é maior e é mais provável que se formem crostas no interior do evaporador com todos os prejuízos que isso implica.
- *Antes do pré aquecimento:* A distribuição e a dissolução do açúcar são iguais ao do caso anterior. Além disso, com essa prática se terá outra vantagem, já que se higieniza o açúcar mediante o pré aquecimento. Aos inconvenientes do ponto anterior, é preciso acrescentar que os riscos de caramelização aumentam, porque haverá pré aquecimento e evaporação, e que o efeito

microbicida do pré aquecimento (se for igualmente intenso) será menor por ser acrescentado um soluto em grande quantidade.

- *Depois da evaporação:* Quando se acrescenta açúcar após a evaporação, evitam-se todos os inconvenientes mencionados nos pontos anteriores. Porém, nesse caso, por ter-se perdido grande quantidade de água durante a evaporação, o leite concentrado é algo viscoso, e não é possível adicionar o açúcar em forma sólida porque ele não se distribui de forma homogênea, e sua dissolução é dificultada. Portanto, é necessário adicionar sacarose em forma de xarope concentrado (com concentração próxima de 75% de açúcar). A adição de xarope costuma ser feita logo que o leite concentrado deixa o evaporador. Assim, aproveita-se a temperatura a que o produto sai (em torno de 55°C) para vencer a grande viscosidade não apenas do xarope, que também pode ter sido aquecido a essa temperatura previamente, mas também a do leite (ORDÓÑEZ PEREDA, 2005).

Os produtos lácteos são aquecidos tanto no processamento quanto na preparação de alimentos. Os consumidores são altamente exigentes em relação as características sensoriais que o aquecimento proporciona a estes produtos, e neste contexto que entra a importância da complexa Reação de Maillard. Muito foco é dado sobre as características sensoriais que esta reação traz aos produtos, porém, deve-se ressaltar que a Reação de Maillard é também benéfica para as características de alguns produtos (NEWTON, *et. al.*, 2012).

A reação entre os açúcares e os grupos amino foi descrita pela primeira vez em 1908 por dois Ingleses, Ling e Malte, que consideraram a formação de cor na cerveja. Em 1912, Louis Camille Maillard descreveu uma reação de escurecimento entre açúcares redutores e grupos Amino. Apesar de não ser o primeiro a relatar a reação, Maillard foi o primeiro a perceber a significância da reação em áreas tão diversas como fitopatologia, e geologia medicamento (DAVIES & LABUZA, 1999).

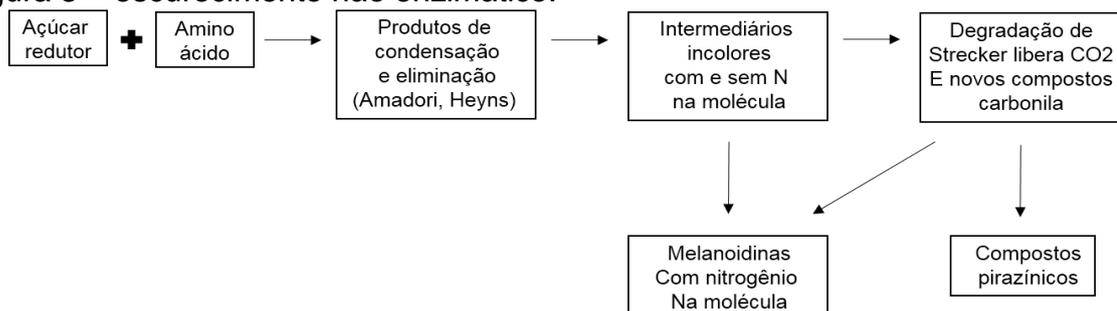
Os produtos da reação de Maillard podem influenciar muitos atributos na qualidade dos alimentos, tais como cor, aroma e sabor. Esta reação pode trazer insatisfação ou atributos sensoriais exigidos pelo consumidor. A cor marrom pode ser desejável em produtos como café, alimentos cozidos e biscoitos, porém indesejável em produtos como chocolate branco, suco de laranja e leite em pó, por exemplo. O desenvolvimento de sabor e aroma devido a reação de Maillard depende

de pH, temperatura, tempo, teor de água, tipo de açúcar e aminoácidos envolvidos. As contribuições positivas da reação de Maillard são geração de atributos sensoriais, tais como cor, sabor e aroma. Os aspectos negativos são desenvolvimento de *off-flavor*, a perda de aroma, a descoloração e a perda de proteína de valor nutricional. No caso dos alimentos na indústria, o papel de sabor e cor desejável ou indesejável é a chave na fabricação de produtos de qualidade sensorial consistente (BASTOS, *et. al.*, 2012).

As alterações mais importantes referem-se às perdas de aroma e sabor, alterações de textura, modificações na cor e no valor nutritivo. A perda da umidade leva ao aumento da concentração de nutrientes por unidade de peso, em relação ao produto fresco, levando também à perda de alguns de seus constituintes. Por essa razão, mesmo após reidratado ou reconstituído, embora chegue a assemelhar-se ao, produto natural, nunca terá as mesmas características deste mas, para alguns alimentos isso não se enquadra como motivo de recusa por parte do consumidor (WOJSLAW, 2012).

Sob determinadas condições, os açúcares redutores produzem pigmentos marrons que são desejáveis e importantes em alguns alimentos. Outras vezes, pigmentos marrons produzidos sob aquecimento ou durante longo tempo de armazenamento de alimentos que contêm açúcares redutores, são indesejáveis. Em geral, o escurecimento de alimentos sob aquecimento ou durante a estocagem se deve a reações químicas entre açúcar redutor, principalmente a *D*-glicose, e um grupo amina primário. Essa reação é conhecida como reação de Maillard. Esta reação também é chamada de escurecimento não enzimático, para diferenciá-la de um tipo mais rápido de escurecimento, catalisado por enzimas (DAMODARAN, 2010). A Figura 3 representa resumidamente o esquema do escurecimento não enzimático.

Figura 3 – escurecimento não enzimático.



Fonte: BOBBIO, 2001

A reação de Maillard é uma reação induzida termicamente. Na maior parte dos produtos lácteos o composto de carboidrato será inicialmente o açúcar redutor lactose (ou seus produtos de hidrólise, de glucose e de galactose) e o grupo amino pode ser derivado a partir de caseína ou proteínas de soro de leite, que contêm resíduos de aminoácidos (NEWTON, *et. al.*, 2012).

Em lácteos, além dos aromas derivados do próprio leite, produtos fabricados a partir dele, ou seja, os derivados têm sabores característicos do seu método de fabricação. Os processos de calor utilizados no processamento de produtos lácteos são geralmente para pasteurização ou remoção de água. Esta aplicação de calor inicia a reação de Maillard, que gera compostos de sabor adicional ou compostos que possam reagir quando o alimento for cozido causando alterações sensoriais. Na produção do leite UHT, o leite passa por temperatura de esterilização, que é próxima dos 140°C, este aquecimento pode ser com injeção direta ou indireta de vapor. Este tratamento destrói patógenos, mas pode também trazer alterações químicas no leite, impactando em sabores indesejáveis, que pode ser levemente doce e é oriundo da reação de Maillard.

No leite em pó, além da exposição ao calor até o produto final, a temperatura de armazenagem deste produto também pode acelerar a reação de Maillard, bem como a umidade elevada do produto, que também trazem características organolépticas indesejáveis. Dentre os produtos lácteos, o queijo é um produto no qual a reação de Maillard pode ser um fator desejável, visto que sob aquecimento, no preparo de algum alimento como pizza, por exemplo, o escurecimento do queijo é de agrado de quem o consome e é fruto da reação de Maillard. Como o queijo, vários produtos lácteos, como creme de leite e manteiga são cozidos antes de serem consumidos e o cozimento destes produtos traz características que são desejáveis pelo consumidor e que são resultados da reação de Maillard (NEWTON, *et. al.*, 2012).

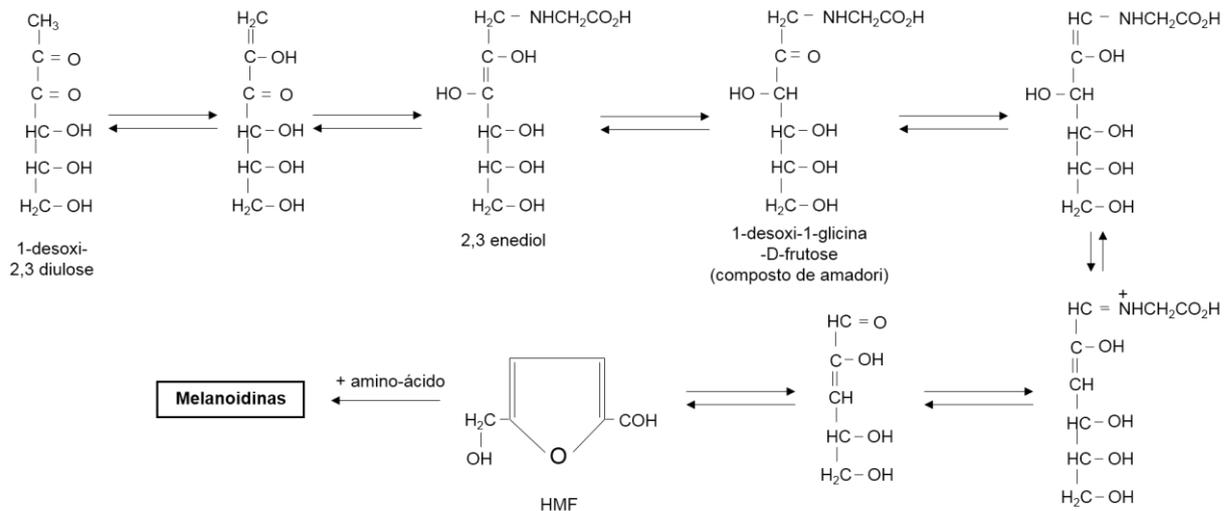
Davies e Labuza (1999) expõe a importância da reação de Maillard nos produtos de confeitaria e coloca esta reação entre as quatro reações de escurecimento, sendo as outras três, a degradação do ácido ascórbico, a peroxidação lipídica e a caramelização do açúcar. Segundo os autores, muito se estuda as reações de escurecimento e no caso da reação de Maillard, pouco ainda se sabe sobre a fase final da reação. A mudança de cor ocorre pelo aumento do peso molecular de compostos chamados de meloidinas, que dão ao produto a cor

castanha. Davies & Labuza (1999) cita ainda produtos onde a reação de Maillard é indesejável, como no escurecimento no leite em pó e no damasco, mas em produtos de confeitaria a reação de Maillard é fundamental para a formação de aroma, cor e sabor visto que a maioria destes produtos passa por temperaturas acima de 100°C, visando a remoção de água, mas que contribui para a formação de características tão particulares destes produtos.

Segundo Patel (2013), determinados alimentos que são processados ou cozidos a altas temperaturas contêm quantidades relativamente elevadas de uma conhecida substância cancerígena, a acrilamida. Vários meses após a divulgação do estudo, um grupo de investigação descobriu que a acrilamida é simultaneamente formado durante a reação de Maillard, e os principais reagentes que levam à formação de acrilamida são os açúcares e o aminoácido asparagina. Devido à ampla ocorrência dos produtos da reação de Maillard durante a produção e armazenamento de diferentes produtos alimentícios, é de grande interesse limitar esta reação nos casos em que se torna indesejável. Uma variedade de produtos químicos inibidores têm sido utilizados, sendo os sulfitos os mais utilizados. No entanto, as restrições à o uso de agentes de sulfito em alimentos promoveu aos cientistas a desenvolver alternativas. Portanto, sais de cálcio, tióis e aspártico ácido glutâmico, ácidos fenólicos, e vários flavonóides têm sido estudados como alternativas aos sulfitos. Sulfitos / dióxidos de enxofre são comumente utilizados como aditivos alimentares. Eles são conhecidos como alimentos conservantes, mas também têm um papel importante como inibidores de escurecimento enzimático e não enzimático. No entanto, eles estão sujeitos restrições por causa de seus efeitos adversos sobre saúde. Resíduos de sulfito em alimentos têm sido responsável por algumas reações alérgicas graves em indivíduos susceptíveis, geralmente asmáticos (PATEL, 2013).

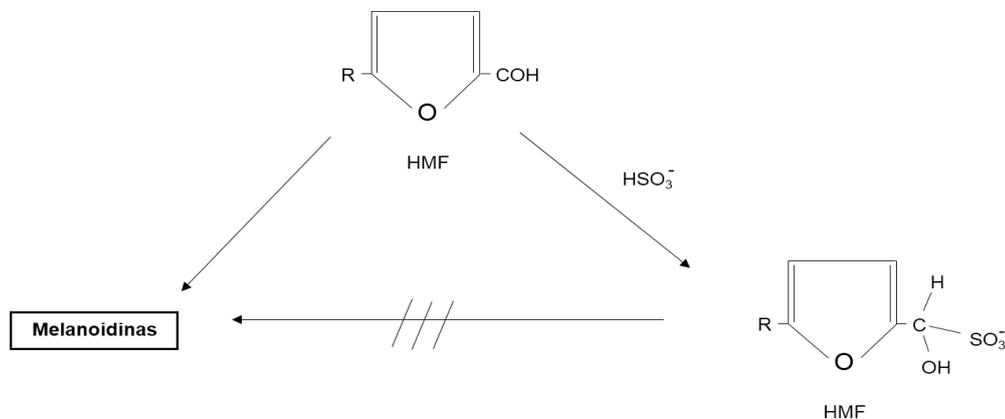
O uso do bissulfito como inibidor faz com que este composto reaja com hidroximetilfurfural (HMF) ao final da decomposição do composto de Amadori e faz com que este não possa ser convertido em pigmentos de melanoidina. A Figura 4 representa o caminho da reação de Maillard até a formação das melanoidinas (BOBBIO, 2001)

Figura 4 – Reação de Maillard para a formação das melanoidinas.



A Figura 5 representa a reação de sulfito com HMF, impedindo a formação de melanoidinas:

Figura 5 – Reação de sulfito com HMF.



Estudos têm sido feitos no sentido de remover os produtos da reação de Maillard, de descolorir compostos coloridos ou para tratar águas residuais no processamento da cana-de-açúcar. Pacheco (2012) estudou o uso de inibidores da reação de Maillard no processamento da cana-de-açúcar utilizando sistemas modelo com diferentes concentrações de aminoácidos e glicose, asparagina, glutamina e glicose. A influência dos fatores físicos tais como temperatura, pH ou da atividade de água foram investigados e agentes químicos, tais como ácido ascórbico, cisteína, ácido nicotínico, cloreto de sódio e vitamina B6 em diferentes concentrações, sendo três concentrações diferentes para cada reagente utilizado. De acordo com os resultados, 0,05% de ácido ascórbico, 0,05% de ácido nicotínico e 0,1% de cisteína,

reduziram significativamente o efeito de escurecimento, a matéria solúvel ( $^{\circ}\text{Bx}$ ) e melhorou o pH quando comparado com as amostras não tratadas. No estudo foi utilizado uma base para aumentar o pH do meio, visto que o pH básico é extremamente importante no desenvolvimento da reação de Maillard e no processamento citado da cana-de-açúcar o pH encontrava-se abaixo de 5, ou seja, pH ácido.

O leite condensado, por características de matéria-prima, com a presença de açúcar redutor, aminoácidos, baixa atividade de água e perfil de produção com muito tempo de exposição a altas temperaturas, apresenta condições propícias para o desenvolvimento da reação de Maillard e consequente alteração nas características sensoriais que pode se tornar prejudicial e indesejável para o consumidor, desta forma, o presente trabalho busca uma alternativa que não está prevista por legislação (que há muito tempo não é revista) mas que pode ser útil para inibir o desenvolvimento desta reação, mantendo as características sensoriais previstas para o produto, que será o uso dos inibidores ácido ascórbico e metabissulfito de sódio na elaboração do leite condensado, avaliando o desenvolvimento da cor e possíveis alterações de características físico-químicas durante o período de um mês de estocagem do produto.

## **5 MATERIAL E MÉTODOS**

### **5.1 Material**

#### **5.1.1 Equipamentos**

Colorímetro Minota Spectrophotomer CM5

Refratômetro Abbe Optronic RMI

pHmetro Digimed

Shaker orbital Marconi

Rota evaporador Buchi R3

Microscópio

#### **5.1.2 Insumos**

Açúcar do tipo cristal

Leite pasteurizado integral

crístais de lactose

Ácido ascórbico comercial

Metabissulfito comercial

#### **5.1.3 Vidraria, utensílios e outros**

Pipeta volumétrica de 10 mL

Copo de Becker de 10mL

Bureta graduada de 50mL

Kitazato de 500mL

#### **5.1.4 Reagentes**

Hidróxido de sódio

Fenolftaleína.

O leite condensado foi produzido em escala de bancada reproduzindo as condições utilizadas na indústria onde o processo foi estudado. As misturas de leite pasteurizado mais açúcar cristal (sacarose), adicionado ou não do inibidor da reação de Maillard, foi colocada em um rota evaporador, sob a temperatura de 75°C a uma pressão negativa de 680mmHg até que atingisse 70°brix, após, a mistura concentrada foi resfriada a uma temperatura entre 30°C e 33°C e posteriormente foi adicionada a lactose micronizada, o produto foi resfriado a uma temperatura de 20°C e em seguida transferido para um *shaker*, onde ficou sob agitação lenta por 4 horas para o processo de cristalização, após esta etapa, o produto leite condensado foi estocado sob condições semelhantes ao da indústria para que periodicamente fossem feitas as análises.

### **5.2 Métodos**

#### **5.2.1 Elaboração das amostras**

##### **5.2.1.1 Processo de produção**

As amostras foram produzidas em laboratório, reproduzindo o processo de escala industrial em bancada, para isto, utilizou-se um rota evaporador marca Buchi R3, com o intuito de obter-se temperatura e vácuo para o processo de evaporação da água presente e conseqüente concentração da mistura inicial para obter-se leite condensado como produto final. Inicialmente preparou-se as misturas de leite e açúcar, com as devidas proporções, similares a formulação utilizada na indústria,

adicionando-se ou não os inibidores, conforme Quadro 1 (exceto amostra C, produzida na indústria):

Quadro 1 – Concentrações dos reagentes utilizado em cada amostra.

Amostra	Reagente	Conc. do reagente (m/v)
C	Amostra comercial	-
1	Produção sem inibidor	-
2	Metabissulfito de sódio	0,10%
3	Metabissulfito de sódio	0,05%
4	Ácido ascórbico	0,10%
5	Ácido ascórbico	0,05%
6	Ácido ascórbico	0,01%
7	Metabissulfito de sódio	0,01%

Em um balão de 2 L realizou-se a mistura inicial e posteriormente acoplou-se o balão ao rota evaporador, que em um sistema fechado, com auxílio de uma bomba de vácuo gera pressão negativa e faz com que a temperatura de evaporação seja mais baixa, quando comparada a pressão de 760 mmHg, em condições normais. A figura 6 apresenta o sistema montado no início da evaporação.

Figura 6 – Sistema de evaporação da mistura inicial



As condições de vácuo e temperatura ideais para este processo foram obtidos através de testes preliminares, onde observou-se o vácuo obtido no sistema e ajustou-se a temperatura ideal de evaporação para esta condição evitando projeção de amostra. Todas as amostras foram produzidas sob as mesmas condições de - 740 mmHg de pressão e temperatura de 50 °C até obter-se um brix de 70 °B aproximadamente no produto concentrado. Em função da impossibilidade de coletar-

se amostra para realização da análise de brix durante o processo, nos testes preliminares observou-se o tempo de evaporação e a quantidade de água evaporada para atingir-se o brix desejado. Transcorrido o tempo de evaporação, coletou-se pequena amostra para leitura do brix com auxílio de um refratômetro ABBE, mostrado na Figura 7.

Figura 7 – Refratômetro



Obtido o valor de brix desejado, transferiu-se a amostra concentrada para um erlenmeyer, resfriou-se a amostra até a temperatura de 30 °C, temperatura ótima para adição de lactose, e adicionou-se a lactose em quantidade idêntica, em proporção, a utilizada na indústria, agitou-se com auxílio de um bastão de vidro visando homogeneizar a mistura. A adição de lactose é importante para a etapa de cristalização, que visa reduzir a percepção de arenosidade no produto final, resultado da formação de cristais grandes de lactose. Realizada a adição da lactose, resfriou-se novamente a amostra até a temperatura de 20 °C, temperatura ideal para a etapa de cristalização, e posteriormente colocou-se o erlenmeyer em um *shaker* orbital MA, Marconi, Brasil, a 20 °C a 200 rpm por 4 h, reproduzindo também o tempo de cristalização utilizado na indústria. É importante ressaltar que o sistema de agitação utilizado neste processo é diferente do processo em escala industrial, onde esta agitação ocorre com auxílio de uma pá, que gira a uma rotação mais baixa pois tem contato direto com o produto, sendo assim, em função do sistema diferente, optou-se por uma rotação mais elevada. Na Figura 8 observam-se as amostras elaboradas no *shaker* para a cristalização.

Figura 8 – Sistema de agitação utilizado no processo de cristalização



### 5.2.1.2 Estocagem

Após as 4 h de cristalização, foram coletadas amostras para análises, e os erlenmeyers foram submetidos à exaustão em banho maria, sendo selados com parafilme de modo a obter vácuo parcial nos recipientes para o processo de armazenamento. O armazenamento ocorreu em estufa ao abrigo da luz, na temperatura de 35 °C. A temperatura foi definida para acelerar o processo de formação de cor. O período de exposição foi de 30 dias.

### 5.2.2 Análises

Durante o processo de elaboração das amostras, foi medida a concentração de sólidos. Depois da concentração, as amostras foram observadas em microscópio antes e após a etapa de cristalização. Antes e após o período de armazenamento as amostras foram caracterizadas através de análises de acidez, pH e cor.

#### 5.2.2.1 Brix

Para a análise de brix, realizada durante a etapa de concentração e após o período de estocagem, utilizou-se de um refratômetro ABBE Optronic. Coletou-se

uma pequena amostra do produto e realizou-se a leitura do resultado em graus brix no equipamento.

#### **5.2.2.2 Acidez**

A análise de acidez, realizada antes e após o período de estocagem das amostras, foi realizada conforme prevê descrito pelo LANAGRO – Laboratório Nacional Agropecuário do MAPA. Preencheu-se uma bureta de 50 mL com solução Dornic (Hidróxido de sódio 0,111N) para a titulação. Em um Becker de 250 mL, pesou-se 5 g de amostra e adicionou-se 50 mL de água destilada, homogeneizou-se a mistura de amostra mais água e adicionou-se 10 gotas de fenolftaleína 1%, em seguida, titulou-se com solução Dornic até o ponto de viragem (coloração rósea) e fez-se a leitura do volume gasto. O resultado, em graus Dornic, é dado através do seguinte cálculo:

$$\text{Acidez (°D)} = V_{\text{gasto}} \times 2$$

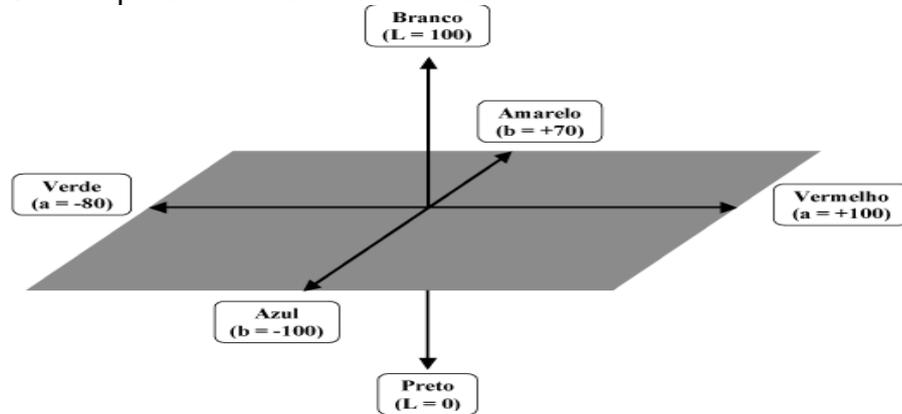
#### **5.2.2.3 pH**

A análise de pH, foi realizada antes e depois do período de estocagem das amostras, para esta análise, foi usado um pHmetro Digimed.

#### **5.2.2.4 Cor**

A visualização da cor do produto, antes e após o período de estocagem, foi realizada em um colorímetro marca Minolta, visando obter-se uma quantificação da evolução da cor no produto, após o período de estocagem e entre as amostras com e sem uso de inibidores da Reação de Maillard. Colocou-se cada amostra em uma placa de vidro e em seguida a mesma foi acoplada ao leitor do equipamento. Para esta análise, os resultados são dados em 3 eixos, são eles L, a e b. Cada um desses resultados tem um significado dentro de um gráfico que indica a cor da amostra, a intensidade da cor e o quão mais clara ou escura está a amostra. O gráfico pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 - Gráfico para escalas de colorimetria.



### 5.2.2.5 Visualização dos cristais de lactose

Realizou-se a visualização dos cristais de lactose, antes da etapa de cristalização, após a etapa de cristalização (antes da estocagem) e após o período de 30 dias de estocagem. Para esta visualização utilizou-se um microscópio óptico. Coletou-se uma pequena amostra do produto e colocou-se sobre uma placa de vidro própria para análise no equipamento e fez-se a visualização com um aumento de 40x para as análises antes e depois da cristalização e com aumento de 10x após os 30 dias de estocagem, em função do tamanho dos cristais. Após, fez-se o registro fotográfico.

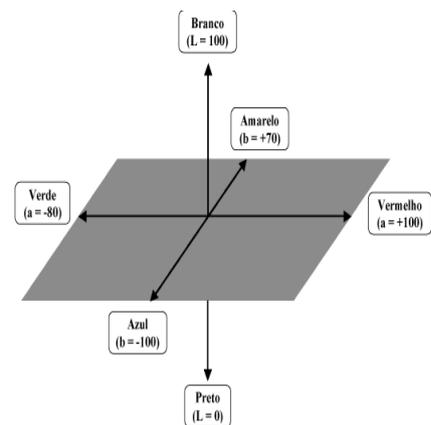
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análises físico-químicas

Os resultados das análises de brix, acidez e pH no tempo zero e após o período de 30 dias de estocagem das amostras com adição de inibidores da reação de Maillard e sem adição, bem como a amostra produzida na indústria utilizada como comparativo, podem ser observados na Quadro 2.

Quadro 2 – Resultado das análises físico-químicas obtidas antes e depois do período de estocagem.

	Tempo zero			30 dias		
	Brix (°B)	Acidez (°D)	pH	Brix (°B)	Acidez (°D)	pH
<b>C</b>	70,0	28	6,34	73,2	28	6,30
<b>1</b>	70,0	28	6,30	73,6	30	6,20
<b>2</b>	70,8	48	6,01	74,0	48	5,96
<b>3</b>	70,1	42	6,06	72,6	42	6,06
<b>4</b>	69,7	40	5,90	72,0	56	5,68
<b>5</b>	70,0	32	6,00	72,1	48	5,84
<b>6</b>	70,6	26	6,20	72,8	34	6,01
<b>7</b>	69,8	28	6,18	72,0	28	6,22



Conforme ilustrado no Quadro 2, obteve-se um aumento expressivo no resultado das análises de brix em todas as amostras após o período de estocagem, com variações muito semelhantes entre elas. Possivelmente, este aumento se deve as condições de estocagem no que diz respeito a temperatura, pois com o objetivo de acelerar a reação de Maillard nos produtos optou-se por uma temperatura de 35

°C, que além de acelerar o processo da reação pode ter evaporado água do produto, mantendo-o sob forma de vapor no erlenmeyer durante o tempo de estocagem.

Os resultados de acidez e pH estão diretamente ligados, pois com maior acidez tem-se um menor valor de pH e vice-versa. Nos resultados obtidos antes do período de estocagem observou-se que as amostras com a presença dos inibidores, seja o metabissulfito de sódio ou o ácido ascórbico em maior concentração (0,05% e 0,1%) apresentaram um maior valor de acidez e um menor valor de pH, já nas amostras com menor percentual (0,01%) dos reagentes não houve alteração expressiva nos resultados.

Os valores de acidez mais elevada e pH baixo das amostras com maior concentração dos inibidores, indica que ambos os reagentes são de caráter ácido. A diferença expressiva ocorreu após o período de estocagem, onde observou-se um aumento na acidez e redução do pH de todas as amostras que continham ácido ascórbico após os 30 dias de estocagem, indicando a ação do ácido sobre o produto durante o período de estocagem, além disto, o aumento da acidez e redução do pH pode ter ocorrido em função de ação microbiana, uma vez que as amostras foram lacradas, porém não submetidas a condições herméticas como em escala industrial.

As amostras contendo metabissulfito de sódio, diferente das amostras contendo ácido ascórbico, mantiveram os resultados de acidez, com uma pequena variação no pH, o que reforça a ação antibactericida do metabissulfito de sódio, pois apesar das condições de embalagem do produto e a condição de estocagem, em especial a temperatura de 35 °C, ideal para o desenvolvimento microbiano, os resultados de acidez e pH mantiveram-se.

## **6.2 Cor**

Sendo o objetivo do trabalho a avaliação da eficiência dos inibidores da reação de Maillard no produto leite condensado, utilizou-se um colorímetro para mensurar as alterações de cor nos produtos. Os resultados de cor obtidos no tempo zero e após o período de 30 dias de estocagem do produto estão representados na Quadro 3.

Quadro 3 – Resultado das análises de cor obtidas antes e depois do período de estocagem.

Amostra	Tempo zero			30 dias		
	Colorimetria					
	L	a	B	L	a	b
	77,23	-3,43	22,15	73,49	-2,47	23,15
1	71,84	-4,20	16,07	71,14	-2,67	19,26
2	71,48	-4,06	15,56	76,33	-3,58	21,40
3	72,32	-4,13	15,44	77,03	-3,32	22,61
4	75,67	-3,41	18,75	72,91	2,66	25,56
5	73,42	-4,09	16,88	67,72	5,30	25,49
6	71,48	-3,99	18,48	68,21	2,63	22,57
7	72,78	-3,90	18,95	76,21	-3,56	21,81

A amostra comercial apresentou o valor de L mais elevado antes do período de estocagem, indicando que esta amostra era a mais clara quando comparada as demais amostras, porém, após o período de estocagem, houve uma redução no valor de L para a amostra comercial, o que evidencia o escurecimento do produto estudado neste trabalho. A amostra 1, produzida em bancada sem o uso de inibidor da reação de Maillard, apresentou uma pequena redução no valor de L, indicando houve um escurecimento na amostra, porém, quando comparada a amostra comercial, o escurecimento da amostra 1 é pouco expressivo, possivelmente em função da diferença de temperatura e tempo de exposição a temperatura de cada amostra, pois a amostra comercial para por temperaturas próximas a 115 °C, o que contribui para o desenvolvimento da reação de Maillard, enquanto a amostra 1, elaborada em bancada ficou exposta a temperatura de 50 °C, porém com maior tempo de exposição, vale ainda ressaltar que houve um aumento no valor de *a*, tendendo a uma coloração mais avermelhada que a inicial e com o aumento de *b* há o indicativo de maior intensidade na cor amarela.

Em todas as amostras em que foram utilizadas o inibidor metabissulfito de sódio, houve aumento no valor de L com variações equivalentes para todas as amostras, indicando que houve um pequeno clareamento em relação ao produto antes da estocagem. A variação do valor de *a* para as amostras com metabissulfito foram pouco significativas, mas houve um pequeno aumento em todas as amostras, além do aumento no valor de *b*, indicando que também houve aumento na intensidade do tom amarelo no produto. Os sulfitos são utilizados na indústria

alimentícia por sua ação antibactericida, bem como agente inibidor da formação de cor, como em frutas desidratadas. Os resultados apresentaram valores satisfatórios com o uso do metabissulfito de sódio, quando comparado a amostra sem uso de inibidor, bem como quando comparado com a amostra comercial.

As amostras contendo ácido ascórbico apresentaram valores diferente do que se esperava, os valores de L para todas amostras foram menores que o valor apresentado antes da estocagem, ou seja, houve um escurecimento do produto durante o período de estocagem semelhante ao escurecimento da amostra comercial, porém, maior que a amostra 1, submetida às mesmas condições de tempo e temperatura de produção, ou seja, houve uma contribuição do reagente ácido ascórbico para o escurecimento do produto. A reação de Maillard tem sua ocorrência facilitada em meio a um pH alcalino, porém, o ácido ascórbico reduziu o pH da amostra, mantendo-a a um pH mais baixo e ácido, o que indica que não há relação da queda de pH com o escurecimento da amostra. Pacheco (2012), utilizou ácido ascórbico misturado a outros dois reagentes, cisteína e ácido nicotínico, no processamento da cana-de-açúcar e obteve êxito na redução dos efeitos da reação de Maillard. Observando os resultados obtidos, há evidências de que o ácido ascórbico utilizado isoladamente com o objetivo de reduzir os efeitos da reação de Maillard, não foi eficiente, embora seja um antioxidante utilizado para contribuir com o não escurecimento de frutas, por exemplo, porém neste este escurecimento não está vinculado a reação de Maillard.

### **6.3 Cristalização**

As Figuras 10 a 16, apresentam os cristais de lactose, em visualização por microscópio de cada amostra produzida em bancada, antes e depois do processo de cristalização (com aumento de 40x no microscópio) e depois do período de 30 dias de estocagem (com aumento de 10x no microscópio).

Figura 10 – Cristais de lactose da amostra 1 (sem adição de inibidores).

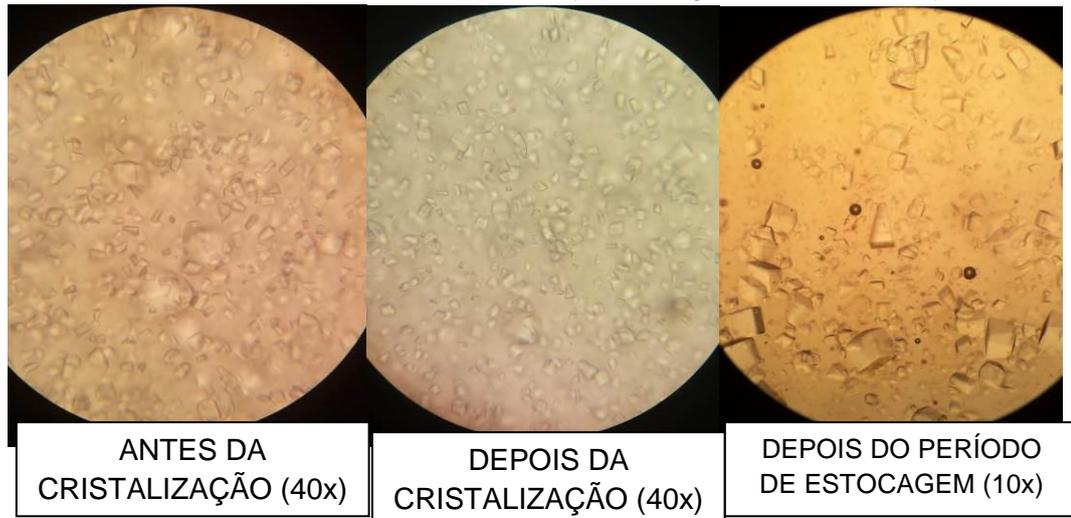


Figura 11 – Cristais de lactose da amostra 2 (metabissulfito de sódio 0,1%).

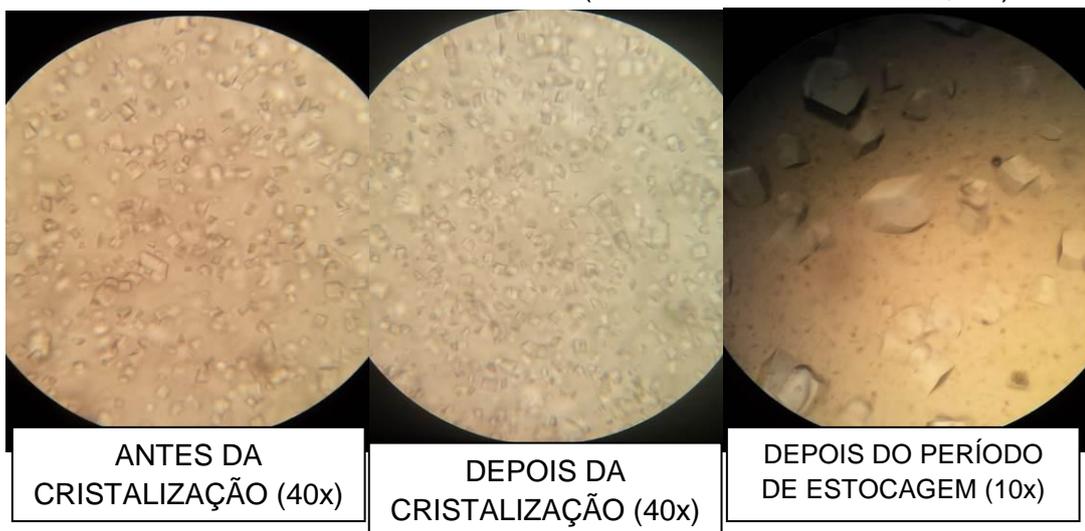


Figura 12 – Cristais de lactose da amostra 3 (metabissulfito de sódio 0,05%).

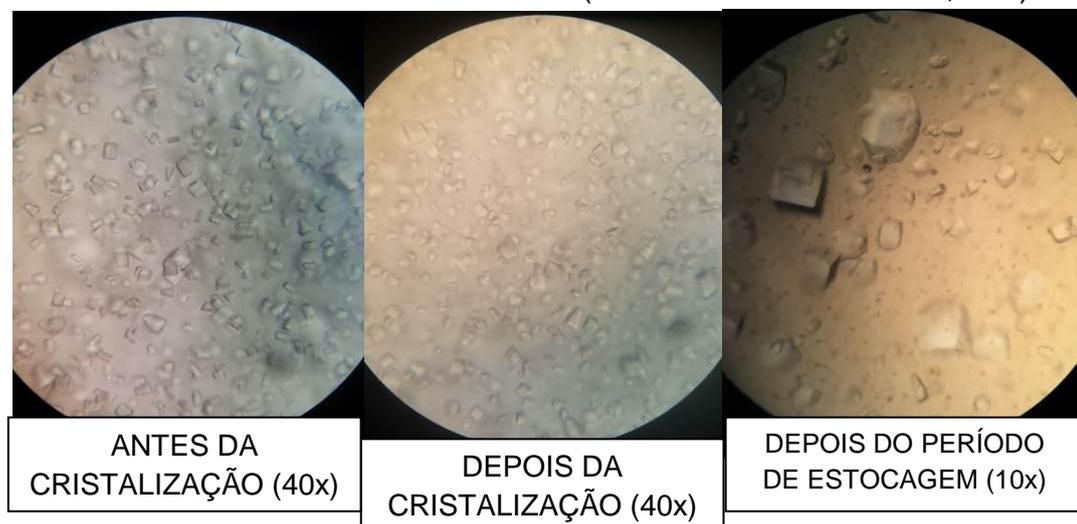


Figura 13 – Cristais de lactose da amostra 4 (Ácido ascórbico 0,1%).

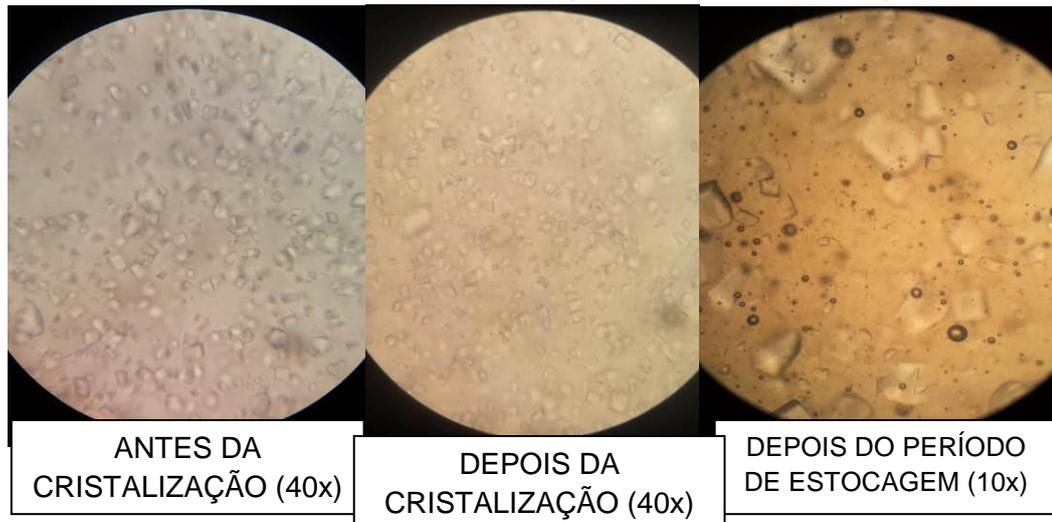


Figura 14 – Cristais de lactose da amostra 5 (Ácido ascórbico 0,05%).

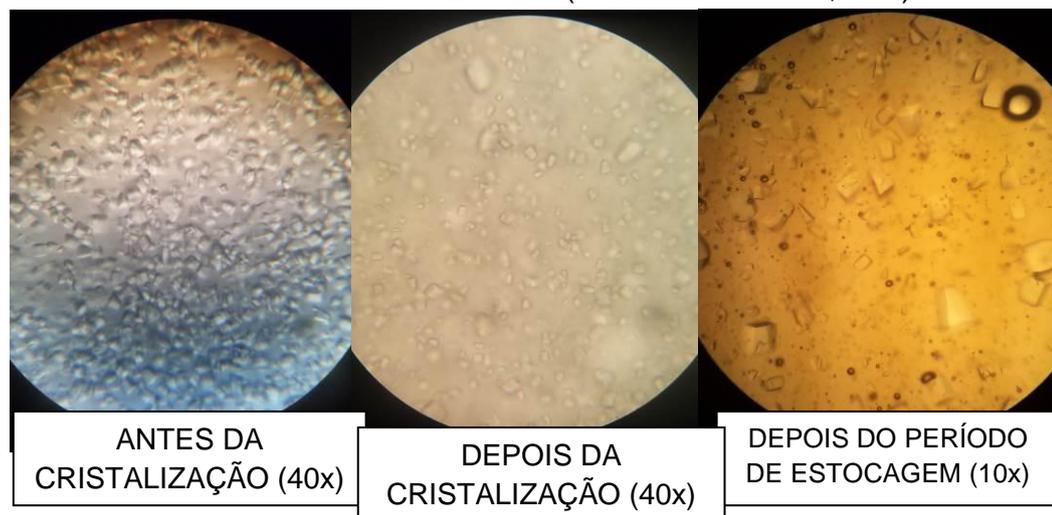


Figura 15: Cristais de lactose da amostra 6 (Ácido ascórbico 0,01%).

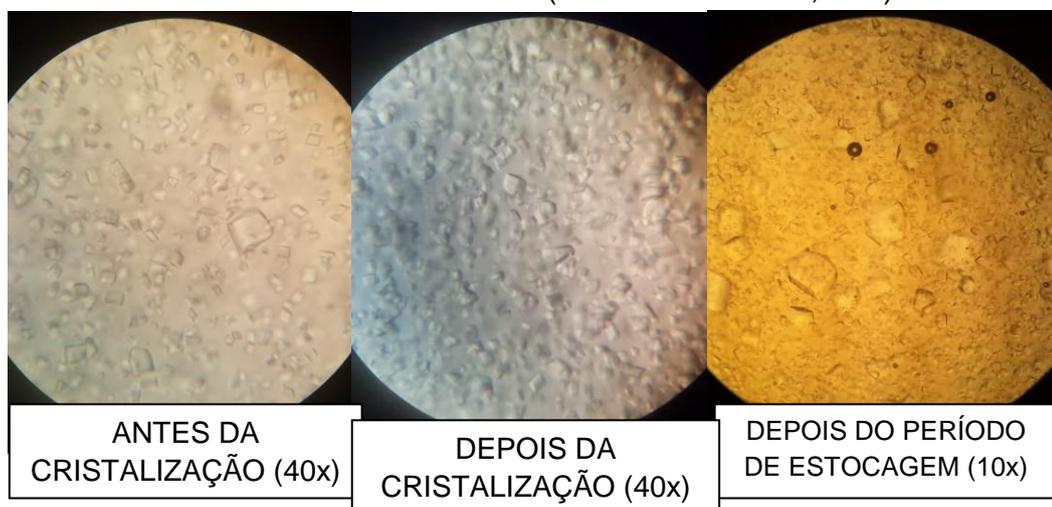
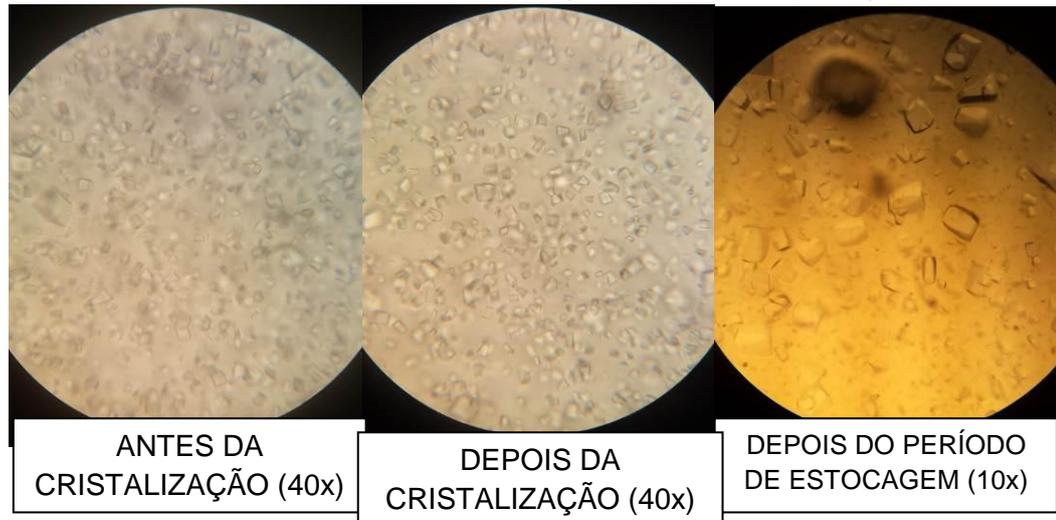


Figura 16 - Cristais de lactose da amostra 7 (Metabissulfito 0,01%)



A visualização dos cristais de lactose foi realizada em microscópio e registrada as imagens com o auxílio de câmera fotográfica. O equipamento não permite mensurar os cristais, seja em quantidade ou tamanho, portanto é uma análise subjetiva. Com a etapa de cristalização no processo de produção, onde há adição de lactose e agitação lenta por 4 h, tem-se o objetivo de aumentar o número de cristais e torná-los de menor tamanho, reduzindo a percepção de areosidade no produto final. No processo realizado em bancada, a etapa de agitação foi realizada em *shaker*, onde os erlenmeyers ficam sob agitação, diferente do processo em escala industrial, onde tem-se agitadores dentro dos tanques onde o produto é estocado.

Visualmente, em todas as amostras foi possível notar que houve uma redução no tamanho dos cristais após a etapa de cristalização, porém com presença, em menor quantidade, de alguns cristais de maior tamanho. Após o período de estocagem, a visualização dos cristais foi realizada com aumento de 10x, ou seja, houve formação de cristais muito grandes. O fato da presença de cristais maiores após a cristalização e o aumento exagerado do tamanho dos cristais após o período de estocagem evidencia que houve algum tipo de interferência nesta etapa do processo, porém, o sistema utilizado na cristalização não é o recomendado o que leva a interpretação de que o processo é o maior responsável por tal problema e não o reagente utilizado, visto que a amostra sem presença de reagente sofreu a mesma alteração, porém, é interessante levar o teste a escala industrial, expondo o produto a condições ideais de cristalização para comprovação.

## 7 CONCLUSÃO

As condições as quais as amostras foram expostas durante o processo de produção em bancada foram diferentes das condições em escala industrial, porém, comprovou-se o escurecimento do produto comercial e uma pequena variação de escurecimento no produto elaborado em bancada sem uso de inibidor.

Dentre os reagentes utilizados com o intuito de inibir o escurecimento não enzimático, o metabissulfito de sódio foi eficiente, pois com o período de estocagem houve inclusive um leve clareamento do produto, diferente do ácido ascórbico, onde houve escurecimento ainda maior do produto. A concentração de 0,01% do metabissulfito de sódio foi a que apresentou melhor resultado de um modo geral, visto que o efeito sobre a cor foi semelhante as demais amostras com maior concentração, porém, não houve grande impacto nas análises de brix, pH e acidez, indicando o efeito desejado sobre o produto sem grandes alterações indesejadas.

O presente trabalho abre oportunidade para pesquisas mais aprofundadas, em busca de resultados que o metabissulfito de sódio pode trazer dentro da escala industrial e com porcentagens reduzidas, visando minimizar ainda mais o impacto do reagente sobre o produto e reduzindo custo da inclusão do inibidor no processo.

## Referências

- ARAÚJO, L.G. **A importância do leite bovino**. Informações agrícolas. 2010. Disponível em: <<http://www.portalmercadoaberto.com.br/blogs-categoria-det?post=2026>>. Acesso em: 25 ago. 2015.
- BOBBIO, Paulo A; BOBBIO, Florinha O. **Química do processamento de alimentos**. São Paulo: Varela, 2001.
- BARBOSA, P. F. *et. al.* **Importância econômica**. Embrapa Gado de Leite. 2002. Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Leite/LeiteSudeste/importancia.html>>. Acesso em: 25 ago. 2015.
- BASTOS, D.M. *et. al.* **Maillard Reaction Products in Processed Food: Pros and Cons. Agricultural and Biological Sciences**. 2012.
- BRITO, M.A.V.P. *et. al.* **Qualidade do leite**. Disponível em: <[http://www.fernandomadalena.com/site\\_arquivos/903.pdf](http://www.fernandomadalena.com/site_arquivos/903.pdf)>. Acesso em: 26 ago. 2015.
- DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L.; FENNEMA, Owen R. **Química de alimentos de Fennema**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.
- DAVIES, C.G.A. & LABUZA, T.P. The Maillard Reaction. Application to Confectionery Products. **Department of Food Science and Nutrition**. University of Minnesota. 1999. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=88BF5186499AD267A52C2A32F9815757?doi=10.1.1.22.5873&rep=rep1&type=pdf>>. Acesso em 28 ago. 2015.
- IBGE**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. Disponível em: <<http://censo2010.ibge.gov.br/>>. Acesso em 25 ago. 2015.
- IAL**. Instituto Adolf Lutz. Disponível em: <<http://www.ial.sp.gov.br/>>. Acesso em 31 ago. 2015.
- LUQUET, F. M.; ROMEIRO, Vítor. **O leite**. Apartadó: Europa-America, c1985.
- MENDES, P.N. Otimização do processo de produção de leite condensado empregando pré-concentração por membranas. **Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivados**, Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF. 2011. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/mestradoleite/files/2013/01/Disseta%C3%A7%C3%A3o-final.pdf>>. Acesso em: 26 ago. 2015.
- NEWTON, A. E. *et al.* The role of the Maillard reaction in the formation of flavour compounds in dairy products – not only a deleterious reaction but also a rich source of flavour compounds. **Food Funct.**, 2012,3, 1231-1241.

OLIVEIRA, M. N. **Tecnologia de produtos lácteos funcionais**. São Paulo: Atheneu, 2009.

ORDÓÑEZ PEREDA, J. A. *et. al.* **Tecnologia de alimentos**. São Paulo: Artmed, 2005.

PACHECO, M.D. *et. al.* Study of Maillard Reaction Inhibitors for the Sugar Cane Processing. **American Journal of Food Technology**. 2012. 7: 470-478. Disponível em: <<http://scialert.net/abstract/?doi=ajft.2012.470.478>>. Acesso em 24 ago. 2015.

PATEL, K.N. *et. al.* Browning, its chemistry and implications in dairy products: a review. **Indo-American Journal of Agricultural and Veterinary Sciences**. 2013. Disponível em: <[http://www.iajavs.com/iajavsadmin/upload/ijlbpr\\_5231ee6b37d79.pdf](http://www.iajavs.com/iajavsadmin/upload/ijlbpr_5231ee6b37d79.pdf)>. Acesso em 26 ago. 2015.

**RIISPOA**. Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. 1952. Disponível em: <[http://www.agricultura.gov.br/arq\\_editor/file/Aniamal/MercadoInterno/Requisitos/RegulamentoInspecaoIndustrial.pdf](http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Aniamal/MercadoInterno/Requisitos/RegulamentoInspecaoIndustrial.pdf)>. Acesso em: 25 ago. 2015.

WOJSLAW, Elizabeth Bianchi. **Tecnologia de Alimentos**. Conselho Editorial. Brasília-DF. 2012.