



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos

VITOR RUBIM DIAS

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NAS CARACTERÍSTICAS DE
TEXTURA E DERRETIMENTO DO REQUEIJÃO CULINÁRIO**

CAMPINAS
2015

VITOR RUBIM DIAS

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE SAL EMULSIFICANTE NAS CARACTERÍSTICAS DE
TEXTURA E DERRETIMENTO DO REQUEIJÃO CULINÁRIO**

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do título
de Mestre em Tecnologia de Alimentos.*

Orientadora: Profa. Dra. Walkiria Hanada Viotto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO
VITOR RUBIM DIAS, E ORIENTADA PELA
PROFA. DRA. WALKIRIA HANADA VIOTTO

CAMPINAS
2015

Agência de fomento: CNPq
Nº processo: 131018/2013-2

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

D543i Dias, Vitor Rubim, 1984-
Influência do tipo de sal emulsificante nas características de textura e derretimento do requeijão culinário / Vitor Rubim Dias. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Walkiria Hanada Viotto.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Polifosfatos. 2. Requeijão. 3. Textura. I. Viotto, Walkiria Hanada. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of the type of emulsifying salts on the texture and melting characteristics of culinary spreadable processed cheese

Palavras-chave em inglês:

Polyphosphate

Spreadable processed cheese

Texture

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestre em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Walkiria Hanada Viotto [Orientador]

Clarissa Reschke Cunha

Pricila Veiga dos Santos

Data de defesa: 16-10-2015

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Walkiria Hanada Viotto (Orientadora)

Dra. Clarissa Reschke Cunha (Membro Titular)

Profa. Dra. Pricila Veiga dos Santos (Membro Titular)

Dra. Darlila Aparecida Gallina (Membro Suplente)

Prof. Dr. Salvador Massaguer Roig (Membro Suplente)

ATA da Defesa,
assinada pelos membros da Comissão examinadora, consta no processo de
vida acadêmica do aluno.

DEDICATÓRIA

A minha mãe pelo amor, confiança e incentivo, possibilitando sempre realizar meus sonhos.

“Mude suas opiniões, mantenha seus princípios. Troque suas folhas, mantenha suas raízes”

Victor Hugo

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder saúde, sabedoria e forças para enfrentar cada dificuldade.

Aos meus familiares por toda ajuda e preocupação.

À Prof^a Dra. Walkiria Hanada Viotto, pela orientação e por fazer parte do meu crescimento profissional.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

À Bete, técnica do Laboratório de Leite; ao José Roberto técnico do Laboratório de Carnes e à Yara, técnica do Laboratório de Microestrutura de Alimentos pela amizade, atenção e ajuda;

Aos membros da banca examinadora pelas correções e sugestões na redação desta dissertação.

Aos meus amigos do Laboratório de Leite: Ligia, Karina, Cecília, Mayara, Juliana, Débora, Carol, Ana, Sarah, Willian e em especial ao Diogo, por terem compartilhado momentos de estudos, trabalhos, risadas e desesperos.

Aos amigos do DTA (Vitor Vidal, Aninha e Camila) pela amizade e companheirismo.

A Thais, pelo amor, paciência, incentivo e amizade.

Aos meus amigos de Rondônia e Minas Gerais, que mesmo longe não deixaram de se fazer parte da minha vida torcendo por mim e me incentivam a continuar trilhando este caminho.

RESUMO

O requeijão culinário é o segundo queijo mais consumido no país, devido ao seu uso como ingrediente em pizzas, alimentos congelados e semi-prontos. Os sais emulsificantes mais empregados na fabricação do requeijão são misturas de fosfatos de sódio, com diferentes proporções no tamanho de cadeia, selecionados em função das características desejadas de textura e funcionalidade do produto final. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de quatro (4) diferentes misturas comerciais de sais emulsificantes (A, B, C e D), com diferença no tamanho da cadeia dos fosfatos de sódio ($n=2$ até $n>50$), na composição, no poder quelante de cálcio, na emulsificação da gordura e nas características de textura e derretimento do requeijão culinário. Somente o sal A, que continha grandes proporções de pirofosfato ($n=2$), resultou em requeijões com diferenças na composição e perfil de textura. Entretanto, o aumento do tamanho da cadeia de fosfatos, a partir de $n=10$, não resultou em diferenças na textura do requeijão culinário. O uso do sal A resultou em requeijões com maior teor de cálcio ligado à caseína, maior pH e menor firmeza quando comparado aos requeijões produzidos com os sais B, C, e D. Houve diferença significativa na cinética e quantidade de água imobilizada em função do tipo de sal utilizado. Entretanto, nenhum desses fatores explica o diferente comportamento do requeijão produzido com o sal C, que ao contrário dos demais, apresentou extensiva capacidade de derretimento. Um maior entendimento da reassociação da caseína e das interações dos sais de fosfato com o interior da nova estrutura formada é necessário para explicar o derretimento e outras propriedades funcionais de queijos processados como o requeijão.

Palavras-chave: polifosfatos, requeijão, textura.

ABSTRACT

A Brazilian spreadable processed cheese (requeijão culinário) is the second most consumed cheese in Brazil, due to its use as an ingredient in pizza, frozen and semi-ready foods. The most used emulsifying salts in the “requeijão culinário” manufacture are mixture of sodium phosphates with different chain size, selected based on desired texture and functionality characteristics of the final product. The aim of this study was to evaluate the effect of four (4) different commercial mixtures of emulsifying salts (A, B, C and D) with different sodium phosphate chain size ($n=2$ to $n>50$) on the composition, calcium chelating power, fat emulsification and texture and melting characteristics of “requeijão culinário”. The emulsifying salt “A”, which contained large proportions of pyrophosphate ($n=2$), resulted in cheeses with differences in the composition and texture profile. However, increasing the size of chain phosphates from $n=10$, resulted in no differences in “requeijão” texture. The use of the salt A resulted in cheeses with greater content of calcium bound to casein, higher pH, and lower firmness when compared to cheeses produced with salts B, C, and D. There was significant difference in the kinetics and amount of immobilized water during the manufacture and storage of cheeses depending on the type of salt used. But, none of these factors can explain the different behavior of the cheese produced with C salt, which unlike the others, showed extensive melting capacity. A better understanding of the re-association of the casein and interactions of phosphate salts with the interior of the formed new structure is necessary to explain the melting and other functional properties of processed cheeses like requeijão.

Keywords: polyphosphate, “requeijão”, texture.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figure 1. Mecanismo de atuação do sal emulsificante (Fonte: GUINEE, 2007).....	16
Figure 2. Estrutura dos principais íons de fosfatos lineares (Fonte: RASHCHI e FINCH, 2000).	19
Figure 3. Diagrama de processo com os pontos de amostra e análises realizadas. .	26
Figure 4. Efeito do tamanho de cadeia dos polifosfatos no teor de cálcio não solúvel dos requeijões culinários.	36
Figure 5. Tempos de relaxação spin-spin (T_2) do requeijão culinário nas três etapas de processo.	38
Figure 6. Porcentagem de água imobilizada da etapa de fusão até os 7 dias de armazenamento refrigerado do requeijão culinário.	41
Figure 7. Fotografias dos requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes de diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos A, B, C e D antes do forneamento (esquerda) e depois do forneamento a 210°C por 10 minutos (direita).	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Misturas comerciais de sais emulsificantes, composição e tamanho de cadeia dos polifosfatos de sódio utilizados na produção dos requeijões culinários. .23	
Tabela 2. Teor médio de sódio (mg/100g) do cloreto de sódio e dos sais emulsificantes utilizados na produção dos requeijões culinários.....30	
Tabela 3. Caracterização físico-química e o tamanho de partícula dos requeijões culinários produzidos com polifosfatos de diferentes tamanhos de cadeia.31	
Tabela 4. Média e desvio padrão (n=3) de cálcio total, cálcio solúvel e cálcio não solúvel dos requeijões culinários produzidos com sais emulsificantes com polifosfatos de diferentes tamanho de cadeia nas etapas de fusão a frio, produto final e após sete dias de armazenamento.34	
Tabela 5. Grau de liberdade quadrado médio e probabilidade para o cálcio não solúvel dos requeijões culinários.....35	
Tabela 6. Grau de liberdade quadrado médio e probabilidade da mobilidade de água (T_{21} e T_{22}) dos requeijões culinários.39	
Tabela 7. Efeito da interação entre o tipo de sal emulsificante e a etapa de processo sobre a mobilidade de água T_{22} dos requeijões culinários (n=3).40	
Tabela 8. Valores médios (n=3) dos parâmetros de textura para os requeijões culinários produzidos com polifosfatos de diferentes tamanho de cadeia: A (N=2-10), B (N=15-25), C (N=25-30) e D (N>50).42	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Requeijão culinário.....	14
2.2. Sais emulsificantes.....	15
2.1.1. Polifosfatos de cadeia longa	19
3. OBJETIVOS.....	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1. Matérias-primas.....	23
4.1.1. Obtenção da massa fresca por acidificação direta a quente	24
4.2. Análises de caracterização das matérias-primas	24
4.3. Processamento do requeijão culinário	24
4.4. Amostragem	25
4.5. Caracterização do requeijão.....	26
4.6. Avaliação do tamanho de partícula de gordura	27
4.7. Mobilidade da água	27
4.8. Avaliação do perfil de textura	28
4.9. “Baking test”	29
4.10. Delineamento experimental e análise estatística dos dados.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Caracterização físico-química da matéria-prima	30
5.2. Influência do tamanho de cadeia de polifosfatos na composição físico-química do requeijão culinário.....	31
5.3. Efeito do tamanho de cadeia dos polifosfatos e da etapa de processo sobre o estado do cálcio	33
5.4. Influência do tamanho de cadeia dos polifosfatos na mobilidade de água do requeijão culinário.	37
5.5. Influência do tamanho de cadeia dos polifosfatos no perfil de textura do requeijão culinário.	42
5.6. Influência do tamanho de cadeia dos polifosfatos no forneamento (“ <i>baking test</i> ”) do requeijão culinário.	44
6. CONCLUSÃO	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

O requeijão cremoso é um tipo de queijo processado tipicamente brasileiro. Nos últimos anos, o crescimento das redes de alimentos prontos e a expansão do uso do requeijão como ingrediente culinário gerou o aparecimento de um produto com características sensoriais diferentes do original. Ele deve apresentar uma consistência firme, e suportar altas temperaturas de forneamento, sem apresentar escurecimento e derretimento excessivo. O requeijão com essas características funcionais é conhecido como requeijão culinário. O uso como ingrediente culinário faz com que o requeijão cremoso seja o segundo queijo mais consumido no país (GERRA, 2015).

Os sais emulsificantes mais empregados na fabricação de queijos processados são misturas de fosfatos de sódio, com diferentes proporções de tamanho de cadeia, selecionados em função das características desejadas de textura e funcionalidade do produto final. Os ortofosfatos, pirofosfatos, tripolifosfatos e os polifosfatos de cadeia longa são os mais utilizados (MAURER-ROTHMANN e SCHEURER, 2005).

Uma das principais funções dos sais emulsificantes é o sequestro do cálcio e o ajuste do pH, o que ajuda na hidratação da caseína, facilitando a interação entre a água e a gordura, produzindo assim uma emulsão homogênea. A progressiva dispersão e hidratação da caseína contribuem tanto para o processo de emulsificação, através do recobrimento dos glóbulos de gordura dispersos, como para a estabilidade através da imobilização de grandes quantidades de água (KAPOOR e METZGER, 2008).

Dependendo do tamanho da cadeia, os polifosfatos possuem uma influência marcante na textura e no derretimento dos queijos processados. Assim, queijos processados com polifosfatos de cadeias longa tendem a formar um produto com textura mais firme, com pH mais baixo e com menor capacidade de derretimento.

Os pirofosfatos são os primeiros membros da série dos fosfatos condensados. Os ortofosfatos e pirofosfatos possuem baixa solubilidade e capacidade de se ligar ao cálcio, porém possuem uma alta ação tamponante do meio (GUINEE, CARIC e

KALÁB, 2004). Devido a função de ajuste do pH estes polifosfatos têm sido utilizados nas misturas de sais emulsificante para a fabricação do requeijão culinário.

Conhecer o comportamento de novas misturas comerciais, com polifosfatos de diferentes tamanhos de cadeia, nas diferentes etapas de processamento em escala piloto e a sua influência nas características de textura e derretimento do requeijão culinário pode levar a um maior entendimento e controle dessas propriedades funcionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Requeijão culinário

O requeijão é um queijo processado tipicamente brasileiro, fabricado em todo o território nacional, com variações regionais de tecnologia. De acordo com a legislação brasileira, ele pode ser classificado em três categorias diferentes: requeijão, requeijão do norte e requeijão cremoso (BRASIL, 1997), sendo os dois primeiros produtos regionais.

Segundo a legislação brasileira (BRASIL, 1997), o requeijão é um produto obtido pela fusão da massa coalhada, cozida ou não, dessorada e lavada, obtida por coagulação ácida e/ou enzimática do leite, opcionalmente adicionada de creme de leite, e/ou manteiga, e/ou gordura anidra de leite, ou *butter oil*. O produto poderá estar adicionado de condimentos, especiarias e/ou outras substâncias alimentícias. A denominação requeijão está reservada ao produto no qual a base láctea não contenha gordura e/ou proteína de origem não láctea. O produto deve apresentar umidade máxima de 65%, e, no mínimo, 55% de gordura no extrato seco.

Existem dois tipos de requeijões cremosos no mercado, o requeijão cremoso tradicional, que normalmente é comercializado em copo e o requeijão culinário, comercializado geralmente na forma de bisnaga. O requeijão cremoso tradicional apresenta a característica de formar fios com uma textura untável (VAN DENDER, 2006). O requeijão culinário, por sua vez, apresenta uma consistência entre a do requeijão de barra e a do requeijão cremoso, permitindo o envase em bisnagas e posterior escoamento, e quando utilizado como ingredientes em pizzas e salgados, tem a característica de não derreter sob condições de forneamento (SOBRAL, 2007).

O requeijão cremoso tradicional é um queijo fundido consumido com pães, torradas e biscoitos, e o requeijão culinário é comumente usado em pizzas, salgados fritos e assados, massas e lanches. A legislação brasileira não menciona o requeijão culinário; ele é tratado como requeijão cremoso, apesar de ser o segundo queijo mais consumido no país, responsável por 18,7% da produção de queijos em 2011, enquanto o requeijão cremoso tradicional corresponde a 8,3% da produção

(GERRA, 2015), O aumento do consumo de requeijão culinário se deve principalmente ao uso como ingrediente em pizzas, alimentos congelados e semi-prontos.

A expansão do uso do requeijão como ingrediente culinário implicou na necessidade de fabricação de um requeijão com características específicas. O produto deve apresentar textura mais firme, e suportar altas temperaturas sem apresentar escurecimento enzimático ou derretimento excessivo (GONÇALVES, 2010). Em resumo, o requeijão culinário deve apresentar um sabor mais picante e amanteigado em relação ao requeijão cremoso, cor amarelo palha, textura curta e sem filamento longos e consistência firme, mas que permita o escoamento pela bisnaga (VAN DENDER, 2014).

A fabricação do requeijão culinário envolve algumas etapas básicas como a formulação da mistura, trituração e mistura dos ingredientes, homogeneização da mistura aquecida, embalagem e resfriamento. Os ingredientes essenciais para a fabricação do requeijão são a massa base fresca, água, gordura, sal emulsificante e cloreto de sódio.

Fatores como a composição (gordura, umidade, teor de proteína e tipo de sal emulsificante), pH, tamanho dos glóbulos de gordura, mobilidade de água, e variáveis de processamento (tratamento térmico e agitação), afetam a textura e o derretimento do requeijão culinário. O derretimento pode ser definido como a capacidade do queijo de fluir sob aquecimento. Essa capacidade é determinada sobre tudo pelo número e pela força das interações caseína-caseína (LUCEY *et al.*, 2003).

2.2. Sais emulsificantes

Sais emulsificantes são aditivos alimentares utilizados em produtos lácteos, como queijos processados ou análogos de queijos. Uma das principais funções dos sais emulsificantes é o sequestro de cálcio e o ajuste do pH. Estes fatores facilitam a hidratação da caseína, propiciando a interação entre a água e a gordura, produzindo uma emulsão homogênea (Kapoor e Metzger, 2008). Outra função dos sais

emulsificante é o aumento do tempo de conservação dos produtos, devido ao seu efeito bacteriostático (OBRITSCH *et al.*, 2008).

Os sais emulsificantes não atuam diretamente como agentes emulsificantes. Estes sais interagem com a caseína, modificando suas propriedades, rompendo as ligações de fosfato de cálcio que existem entre as micelas de caseína, tornando-as adequadas para que elas atuem como emulsificantes da dispersão óleo-água, estabilizando o sistema pela imobilização de uma grande quantidade de água (GUINEE *et al.*, 2004; ZEHREN e NUSBAUM, 1992). Isto ocorre por meio da troca iônica entre o cálcio e o sódio, transformando o caseinato de cálcio, que é insolúvel, em caseinato de sódio solúvel (BRICKLEY *et al.*, 2008), com a consequente formação de sol homogêneo que cria uma estrutura proteica mais aberta e desagregada, e também mais susceptível a reter um maior volume de água de hidratação em suas porções hidrofílicas (BERGER *et al.*, 1989). A Figura 1 mostra o mecanismo de atuação de um sal emulsificante.

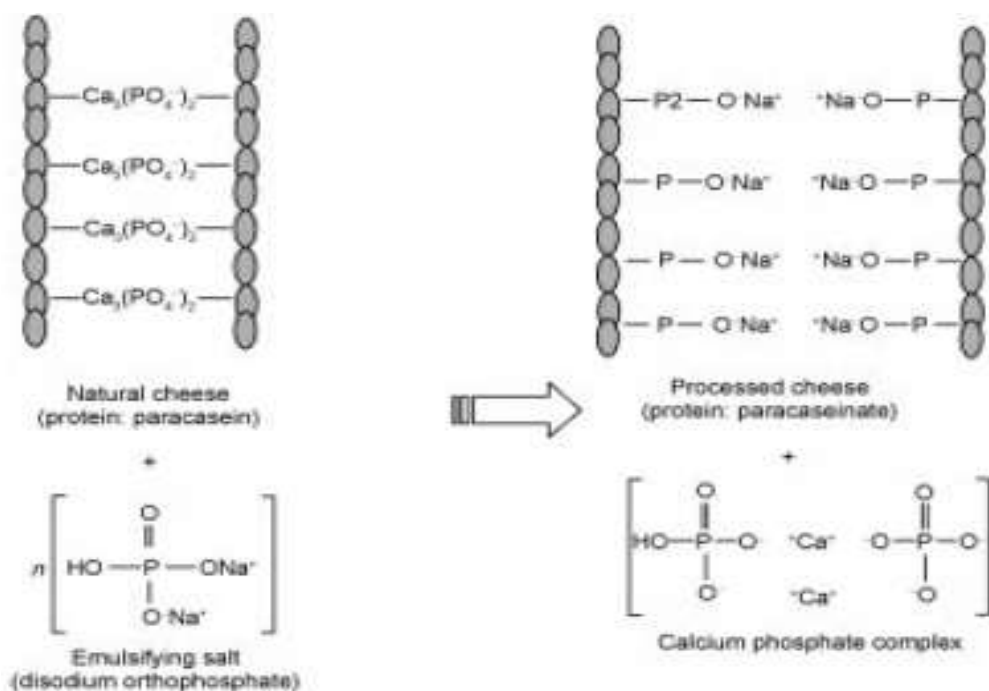


Figure 1. Mecanismo de atuação do sal emulsificante (Fonte: GUINEE, 2007).

O sal emulsificante também possui a característica de aumentar a repulsão eletrostática através da exposição de resíduos de fosfoserina, e de diminuir as

interações hidrofóbicas devido ao menor número de ligações cruzadas (JOHNSON e LUCEY, 2006).

A transformação da rede de caseína em uma dispersão coloidal estável é acompanhada por um aumento na viscosidade da massa, depois do cozimento e durante o resfriamento do requeijão. Essa transformação é conhecida como cremificação. A progressiva dispersão e hidratação da caseína contribuem tanto para o processo de emulsificação, através do recobrimento dos glóbulos de gordura dispersos, como para a estabilidade através da imobilização de grandes quantidades de água (GUINNEE *et al.*, 2004).

De acordo com Lee *et al.*, (2003), a reação de cremificação possui caráter essencialmente proteico, ocorrendo independentemente da presença de gordura. No início do cozimento, as caseínas sofrem dissociação por ação dos sais emulsificante, liberando unidades proteicas menores. Essa reação aumenta a hidratação das proteínas ao mesmo tempo em que aumenta a exposição de seus grupos polares e apolares. Com isso, as interações proteína-proteína aumentam, formando uma nova rede proteica, provavelmente similar à que se forma durante a desnaturação de proteínas globulares e a gelificação.

A capacidade do sal emulsificante de sequestrar cálcio está intimamente relacionada com a capacidade de hidratar e solubilizar a caseína. Esta capacidade é dependente das condições de processamento, do tipo e da concentração do sal emulsificante e do pH. Portanto, a estabilidade e as características da emulsão dependem do pH, que altera o equilíbrio iônico e a hidratação da caseína. Por esse motivo, alguns sais emulsificantes possuem a função secundária de regular o pH da massa (BERGER *et al.*, 1989).

Apesar do amplo uso de sais emulsificantes na fabricação de queijos processados, a literatura apresenta poucos resultados, e eventualmente alguns conflitantes, sobre a ação dos sais na funcionalidade de queijos processados. Esses resultados podem ser atribuídos ao uso de diferentes matérias-primas, diferentes condições de processamento, e a dificuldade encontrada no controle e padronização das variáveis do processo que não estão sendo estudadas. Além disso, o uso de uma combinação de 2 ou 3 tipos de sais, o que é bastante comum, torna difícil a conclusão sobre os efeitos individuais de cada sal.

Os sais emulsificantes mais empregados na fabricação de queijos processados são à base de fosfatos de sódio, usados, geralmente, em misturas comerciais, em proporções variáveis de tamanho de cadeia. Os ortofosfatos, os pirofosfatos, os tripolifosfatos e os polifosfatos de cadeia longa são os sais mais utilizados (MAURER-ROTHMANN e SCHEURER, 2005).

Os ortofosfatos são formados através da neutralização do ácido fosfórico com o carbonato de sódio. O processo de neutralização forma fosfatos monossódico, dissódico e trissódico (NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4). De modo geral, os ortofosfatos tem forte ação tamponante e baixo poder quelante, não conferindo uma boa capacidade de emulsificação, levando a separação de gordura e água, além de causar sabores estranhos como de sabão e sabor amargo (MAURER-ROTHMANN e SCHEURER, 2005).

Os pirofosfatos ou difosfatos são os primeiros membros da série dos fosfatos condensados, sendo que os mais utilizados como sais emulsificantes são o pirofosfato alcalino ou pirofosfato tetrassódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) e o pirofosfato ácido ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Os pirofosfatos possuem baixa solubilidade e baixa capacidade de se ligar ao cálcio, porém apresentam alta ação tamponante, principalmente nas faixas de pH de 2-3, 5,5-7,5 e 10-12 (GUINEE, CARIC e KALÁB, 2004).

Abdel-Hamid, El-Shabrawy e Awad (1999), em seu estudo sobre queijos processados espalháveis, utilizaram como controle o sal emulsificante comercial JOHA S10, avaliando as misturas de pirofosfato e polifosfato com proporções de 70:30, 80:20 e 90:10 respectivamente. Os autores observaram um aumento do pH com o aumento da proporção de pirofosfato na mistura (5,35; 5,40; 5,49). O tratamento com alta quantidade de pirofosfato (90%), apresentou pH menor que o queijo controle fabricado com o sal emulsificante comercial JOHA S10, indicando que este sal comercial possui quantidade elevada de pirofosfato ou outros sais em sua composição.

O tripolifosfato ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) é também conhecido como trifosfato ou tripolifosfato pentassódico. Ele é estável em solução aquosa à temperatura ambiente e a pH 7,0. No entanto em temperaturas mais elevadas sofre hidrólise, originando uma molécula de pirofosfato, com a subsequente hidrólise para ortofosfato (RULLIERE *et al.*, 2012).

Dimitreli *et al.*, (2005) verificaram que, para um queijo processado com umidade na faixa de 40 a 58%, o tripolifosfato pentassódico é o sal que apresenta maior coeficiente de peptização comparado com o pirofosfato tetrassódico, e ao mesmo tempo mantem o pH na faixa 5,5 a 6,1. O pirofosfato tetrassódico, por outro lado, resulta em queijos com pH muito elevado ($\geq 6,1$) e não é capaz de formar emulsões estáveis quando a umidade é reduzida a 42,5% ou menos.

2.1.1. Polifosfatos de cadeia longa

O polifosfato é um polímero inorgânico pertencente ao grupo dos fosfatos condensados. Os polifosfatos são obtidos por meio de desidratação térmica de ortofosfatos primários ou secundários, ou uma mistura dos dois. Dependendo do grau de neutralização do ácido fosfórico e das condições de preparo, podem ser obtidos diferentes tipos de fosfatos condensados com diferentes tamanhos de cadeia (MAURER-ROTHMANN e SCHEURER, 2005).

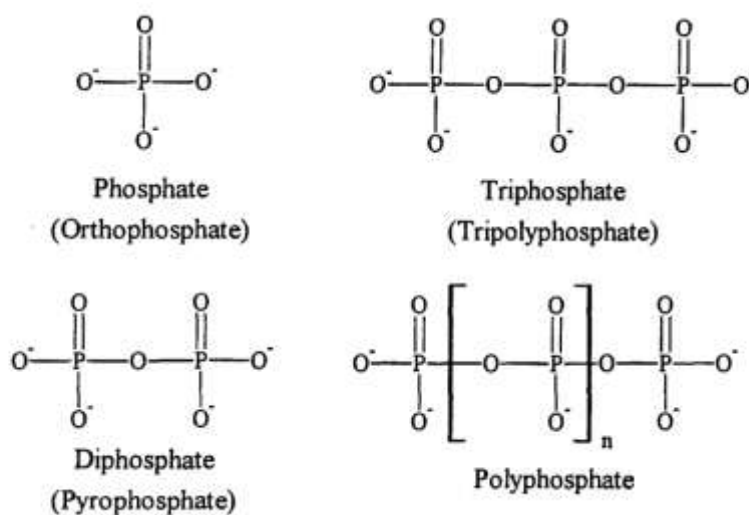


Figure 2. Estrutura dos principais íons de fosfatos lineares (**Fonte:** RASHCHI e FINCH, 2000).

A polimerização de fosfatos primários de sódio gera produtos com vários nomes, tais como: sal de Graham, hexametáfosfato de sódio, metáfosfato de sódio e polifosfato de sódio de cadeia longa. A nomenclatura desses sais ainda é motivo de

controvérsia, visto que a denominação comercial não retrata exatamente suas composições. A denominação hexametáfosfato de sódio induz enganosamente a pensar que se trata de um fosfato condensado cíclico com número igual a 6. Entretanto, o sal vendido comercialmente com esse nome é composto na realidade por cadeias lineares de fosfatos condensados com número médio entre 10 e 15 fosfatos em sua cadeia (LANIGAN, 2001).

Apenas os polifosfatos com número de 2 a 5 fosfatos em sua cadeia são obtidos como compostos puros no estado cristalino. Já os fosfatos de tamanho de cadeia maiores são sintetizados na forma de misturas de fosfatos condensados com tamanho de cadeia variável, apresentando proporções significativas de grupos ortofosfato e fosfatos de estrutura cíclica ou até mesmo fosfatos ramificados em sua composição (KULAEV *et al.*, 2004). Os polifosfatos de cadeia longa também sofrem hidrólise em solução aquosa. A velocidade da reação de hidrólise aumenta com o aumento da temperatura e abaixamento do pH (MAURER-ROTHMANN e SCHEURER, 2005).

Durante a fabricação do queijo processado, a composição de polifosfatos pode mudar devido a reações de hidrólise. Fatores como temperatura, pH ou ambiente iônico, modificam o comprimento de cadeia e, conseqüentemente, a proporção entre tipos de polifosfatos, devido à ocorrência de reações de hidrólise (McBEATH *et al.*, 2007).

Sabe-se que, em soluções aquosas, altas temperaturas e pH baixo favorecem a hidrólise. Por outro lado, em baixas temperaturas e condições neutras ou básicas, a estabilidade destes compostos é favorecida (KULAEV *et al.*, 2004).

Sádlíková *et al.*, (2010) estudando o efeito de diferentes polifosfatos em queijos processados relatou que fosfatos condensados lineares sofrem hidrólise em graus diferentes durante o processamento e armazenamento de queijo processado. A hidrólise de polifosfatos segue rapidamente para formação de trifosfatos e difosfatos, e em seguida, mais lentamente, para monofosfatos, que provoca um endurecimento significativo do queijo processado.

Rulliere *et al.*, (2012) estudando o efeito do tratamento térmico nos polifosfatos em solução aquosa, demonstrou que a composição dos polifosfatos é significativamente afetada pela presença de cálcio e por temperaturas acima 120°C.

Tais alterações na composição dos polifosfatos têm consequências sobre as suas propriedades funcionais. No entanto, os produtos alimentícios e, particularmente, os produtos lácteos, têm uma composição muito mais complexa. Esta composição complexa pode ter impacto na degradação hidrolítica dos sais emulsificantes.

Os sais de polifosfatos de cadeia longa são adequados para a produção de queijos processados de textura mais firme. De modo geral, os polifosfatos de cadeia longa são considerados os melhores agentes peptizantes e cremificantes, por sua excelente capacidade de sequestrar cálcio e dispersar as micelas de caseína. Apesar do alto poder quelante, esses sais apresentam baixo poder tamponante (MAURER-ROTHMANN e SCHEURER, 2005).

Dependendo do tamanho da cadeia, os polifosfatos apresentam uma influência marcante sobre a textura e o derretimento dos queijos processados. Sais de polifosfatos em geral possuem uma alta capacidade de retenção de água, no entanto, alguns tipos, se usados isoladamente, levam a uma supercremificação e a uma textura muito firme (BERGER *et al.*, 1989).

A dureza dos queijos processados aumenta com o aumento no comprimento da cadeia dos polifosfatos aplicados individualmente. Este fenômeno pode ser explicado pela maior capacidade dos polifosfatos de realizar trocas iônicas do sódio do fosfato pelo cálcio da caseína, dispersando-a e estabilizando a água e gordura no sistema. Por outro lado, o pirofosfato tetrassódico confere dureza aos queijos processados devido à capacidade de formar complexos entre o pirofosfato, o cálcio e a caseína (NAGYOVÁ *et al.*, 2013).

O sal emulsificante mais utilizado na fabricação de requeijão culinário é uma mistura de pirofosfato e polifosfato de sódio. No entanto, no decorrer dos últimos anos, novas misturas comerciais contendo polifosfatos de cadeia longa, com diferentes tamanhos de cadeia, têm sido propostas para a fabricação de requeijões culinários. A maneira como essas misturas afetam a dissociação da caseína e sua capacidade de emulsificação, influenciam a mobilidade de água do produto, resultando em queijos com diferentes funcionalidades. Estes fenômenos ainda não estão totalmente elucidados.

3. OBJETIVOS

Avaliar o efeito de misturas comerciais de sais emulsificantes, com diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos, sobre o poder quelante de cálcio, a emulsificação da gordura e as características de textura e derretimento do requeijão culinário.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matérias-primas

Os ingredientes utilizados para produção dos requeijões culinários foram: massa ácida fresca, creme de leite pasteurizado (Laticínios *AtiLatt*®, Ltda), cloreto de sódio (*Cisne*®, Refinaria Nacional de Sal S/A) e sais emulsificantes de polifosfatos de sódio A, B, C e D com diferentes tamanho de cadeia.

A Tabela 1 apresenta a composição e o tamanho de cadeia dos polifosfatos de sódio segundo informações fornecidas pelos fabricantes.

Tabela 1. Misturas comerciais de sais emulsificantes, composição e tamanho de cadeia dos polifosfatos de sódio utilizados na produção dos requeijões culinários.

Sais emulsificantes	Empresas	Composição	Número de fosfatos na cadeia
		Pirofosfato	
A	ICL, Brasil.	tetrassódico e polifosfato de sódio.	N= 2-10
B	Riedel-Haën®, Alemanha.	Polifosfato de sódio.	N= 10-25
C	BUDENHEIM®, Alemanha.	Polifosfato de sódio.	N= 25-30
D	ICL, Brasil.	Polifosfato de sódio.	N >50

*N= número de fosfato presente na cadeia dos polifosfatos.

4.1.1. Obtenção da massa fresca por acidificação direta a quente

A técnica para preparo da massa base por acidificação direta foi realizada conforme metodologia descrita por Gallina (2005). Foram utilizados 300 litros de leite cru integral obtido no Laticínio *Atilatte* (Itatiba, SP), transportado em latões até a planta piloto do laboratório de Leite e Derivados do DTA/FEA/UNICAMP e mantidos sob refrigeração (5 ± 2 °C) em câmara-fria para posterior processamento. O leite cru integral foi aquecido a 80 °C e adicionado de ácido láctico 85 % (*CETUS®* Ind. e Com. de produtos Químicos, Ltda), previamente diluído 1:10 em água filtrada com agitação constante, em quantidade suficiente para atingir o pH ~ 5,3. Dez minutos após a formação do gel, a massa foi dessorada, lavada por duas vezes com água filtrada e enformada em formas de 1 kg, sendo a massa prensada a 2,5-3,0 kgf/cm² por 30 minutos em cada lado. Após prensagem, a massa foi triturada, homogeneizada, pesada e embalada em sacos plásticos na quantidade exata (1,5 Kg) para cada processamento e armazenada em câmara de congelamento (-20 °C).

4.2. Análises de caracterização das matérias-primas

O creme de leite e a massa base foram analisados em relação ao teor de umidade pelo método AOAC 926.08 (AOAC, 1997); teor de gordura pelo método de Gerber, segundo normas analíticas do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985); e pH, pelo método potenciométrico (potenciômetro Digimed DM20, Digicron Analítica Ltd, Santo Amaro, SP, Brasil). O cloreto de sódio e os sais emulsificantes (A, B, C e D) foram analisados quanto ao teor de sódio, segundo procedimento oficial da AOAC 973.54 (AOAC, 2006). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.3. Processamento do requeijão culinário

Os cálculos das quantidades de água e de gordura a serem adicionadas foram realizados para que o requeijão culinário apresentasse 60% de gordura em base seca (GBS) e 63% de umidade, atendendo os requisitos exigidos pela

legislação para requeijão cremoso (umidade máxima de 65% e gordura em base seca mínimo de 55%) (Brasil, 1997). Os experimentos preliminares mostraram que os requeijões formulados com 1% de NaCl e 1,8% de sal emulsificante em relação ao peso da massa apresentaram textura e aparência características de requeijão culinário. O processo de fusão foi realizado em uma máquina homogeneizadora-trituradora *Stephan-Geiger* (*Stephan Machinery Singapore PteLtd, Warehouse, Singapore*), modelo UM12, com capacidade para 8 Kg do produto, com duas velocidades de agitação (1500 a 3000 rpm) e aquecimento por injeção indireta de vapor.

A água, o sal emulsificante, o creme de leite e a massa base foram transferidos para a máquina homogeneizadora-trituradora *Stephan-Geiger* e misturados, a 3000 rpm durante 2 minutos, a temperatura ambiente (fusão a frio). Em seguida, a mistura foi aquecida a 70°C e mantida nessa temperatura por 5 minutos, com agitação constante a 1500 rpm. A temperatura foi então aumentada para 92°C e mantida por 4 minutos com agitação constante a 3000 rpm.

O produto foi envasado a quente em copos plásticos de 200 mL previamente sanitizados com solução de hipoclorito de sódio 200 ppm. Os copos foram selados com tampas de alumínio igualmente higienizadas, resfriados em banho de gelo e armazenados sob refrigeração a 5°C.

4.4. Amostragem

Amostras do requeijão culinário foram retiradas na etapa de fusão a frio, do produto final (imediatamente após a fabricação) e após 7 dias de armazenamento. Todas as amostras foram analisadas quanto a cálcio total, cálcio solúvel e mobilidade de água (T2). Para as amostras com 7 dias de armazenamento, além das análises citadas acima, também foram realizadas análises de umidade, teor de gordura, sal, proteína, sódio, pH, tamanho de partícula, perfil de textura e o "Baking test" (Figura 3).

Na Figura 3, está detalhado o diagrama de processamento, os pontos de amostragem e análises realizadas em cada etapa.

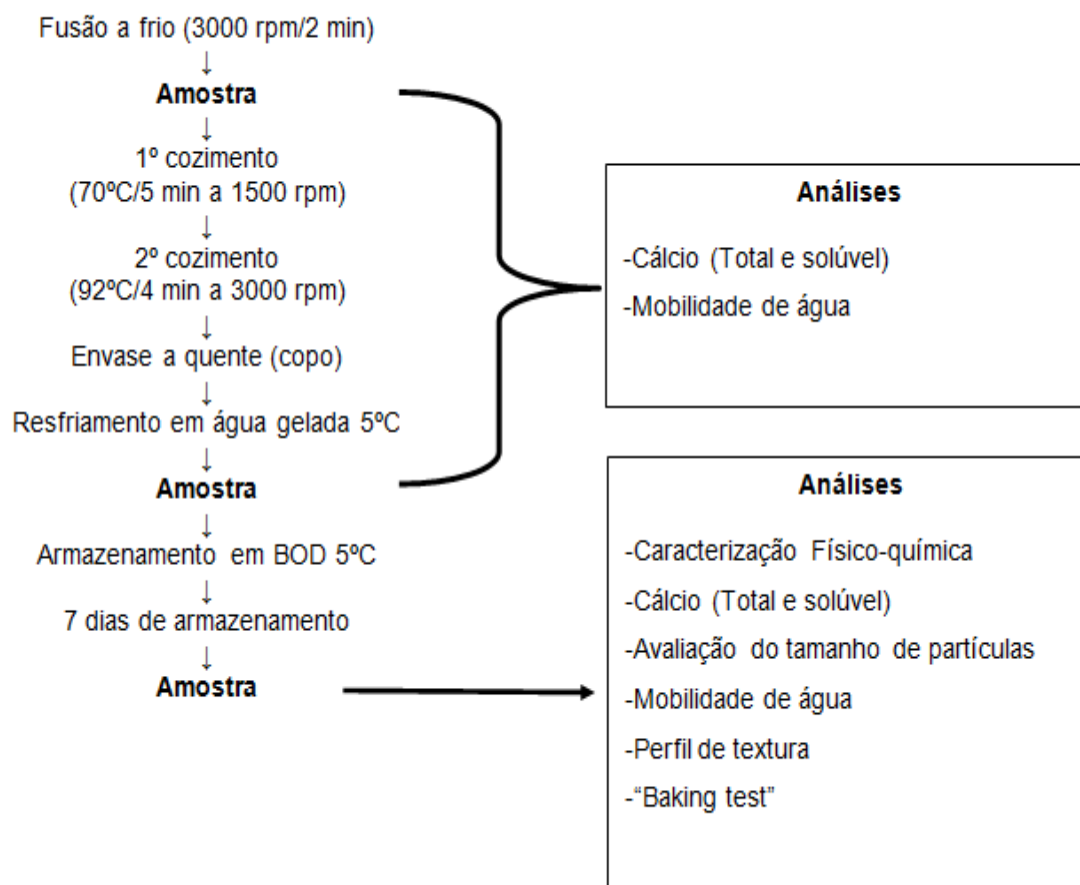


Figure 3. Diagrama de processo com os pontos de amostra e análises realizadas.

4.5. Caracterização do requeijão

As amostras foram analisadas após 7 dias de armazenamento em relação ao cálcio total (CT), pelo método de dureza parcial da água (RAND *et al.*, 1975) e cálcio solúvel em água (CSA), conforme metodologia descrita por Metzger *et al.*, (2001) seguida de quantificação pelo método de dureza parcial da água (RAND *et al.*, 1975); Cálcio não-solúvel (CNS), por diferença entre os teores de CT e CSA, conforme descrito por Metzger *et al.*, (2001); Nitrogênio Total (NT) – pelo método de *Kjeldahl* AOAC 991.20 (AOAC, 1997); Proteína Total – multiplicando-se o teor de NT pelo fator de conversão de 6,38; gordura, pelo método de Gerber, segundo normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985); pH – pelo método potenciométrico (potenciômetro Digimed DM20, *Digicron* Analítica Ltd, Santo Amaro, SP, Brasil;

Umidade – segundo procedimento oficial da AOAC 926.08 (AOAC, 1997); sal – pelo método de *Volhard* (RICHARDSON, 1985); e teor de sódio, por via seca, conforme metodologia descrita por Schoenfuss *et al.*, (2014), seguido de leitura em fotômetro de chama, segundo procedimento oficial da AOAC 973.54 (AOAC, 2006). Todas as análises de caracterização do requeijão foram realizadas em triplicata.

4.6. Avaliação do tamanho de partícula de gordura

Os requeijões culinários foram avaliados em duplicata em relação ao tamanho de partículas de gordura conforme a metodologia descrita por Lee *et al.*, (2004). 0,5 g de amostra foram dispersas em 50 mL de solução de EDTA (0,675 % p/p) e Tween 20 (0,125 % v/v), e o pH foi ajustado a 10 usando hidróxido de sódio. Após uma noite na geladeira (7°C), as amostras foram colocadas à temperatura ambiente por uma hora. Em seguida, as suspensões foram levadas para a leitura em um analisador de tamanho de partículas por difração a *Laser Mastersizer S*, modelo S-MAN 5005, da marca *Malvern*. O tamanho de partícula foi obtido através do diâmetro médio das partículas, calculado como a relação entre o volume e a área superficial total das mesmas.

4.7. Mobilidade da água

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) se baseia no estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Núcleos como do hidrogênio quando submetidos a um campo magnético intenso são capazes de absorver a radiação eletromagnética, passando para um estado de maior energia.

O processo de relaxação transversal ou spin-spin (T_2) é a medida do tempo que o núcleo de hidrogênio leva para voltar ao seu estado natural após ser submetido a uma sequencia de pulsos eletromagnéticos. A medida desse tempo de relaxações nos permite obter informações sobre a mobilidade de água no alimento. Moléculas de água menos móveis ou ligadas a uma superfície apresentam uma

interação spin-spin mais intensa, com tempo de relaxação mais curto, enquanto que, moléculas mais livres possuem maior tempo de relaxação.

As leituras de T_2 foram realizadas seguindo metodologia descrita por Noronha (2008) utilizando um espectômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo, operando em uma frequência de ressonância de relaxação do ^1H . Aproximadamente 2,0 g de amostra foram colocadas em tubos de vidro e inseridas para leituras no equipamento. Tempos de relaxação T_2 foram obtidos usando a sequência de pulso *Carr, Purcell, Meiboom e Gill* (CPMG) com um tempo de relaxação de 2000 μs e um pulso de 90-180° com intervalo de 1,0 μs . As distribuições de leitura de T_2 foram calculadas usando o algoritmo da transformada Inversa de Laplace utilizando o software *MultExp*®. Os resultados foram normalizados, as populações integradas e divididas pela área total do gráfico, obtendo-se assim a porcentagem de cada população de água.

4.8. Avaliação do perfil de textura

O perfil de textura dos requeijões culinários foi determinado em um Texturômetro universal TAXT2 (*Stable Micro Systems* Ltd., Surrey, UK), equipado com célula de carga de 5,0 kg. As análises foram realizadas diretamente no copo, sem a remoção do requeijão da embalagem. As amostras de requeijão mantidas a 10°C foram retiradas uma a uma da geladeira, imediatamente antes da realização dos testes, que foram conduzidos segundo metodologia descrita por Rapacci (1997). Após a calibração do texturômetro, foram realizadas as determinações do perfil de textura fazendo o corpo de prova (cilindro de acrílico de 25 mm de diâmetro, não lubrificado) penetrar 10,0 mm na amostra, a uma velocidade de 1,0 mm.s^{-1} . Alcançados os 10,0 mm de distância, a compressão era interrompida e o corpo de prova retornava à posição original a uma velocidade de 1,0 mm.s^{-1} . Em seguida, iniciou-se o segundo ciclo de compressão, com o corpo de prova penetrando novamente na amostra até uma profundidade de 10,0 mm, a uma velocidade de 1,0 mm.s^{-1} . Alcançada a distância de 10,0 mm, a compressão foi novamente interrompida e o corpo de prova retornou à posição inicial. Os dados de força em função do tempo para os dois ciclos de compressão e descompressão foram processados pelo programa *Texture Expert*®, em ambiente *Windows*®. Os atributos

do perfil de textura analisados foram elasticidade, coesividade, adesividade e firmeza. Todas as determinações foram realizadas em quadruplicata.

4.9. “Baking test”

O método descrito por Rudan e Barbano (1997), adaptado por Sobral (2007) foi utilizado para avaliar o comportamento do requeijão culinário submetido ao forneamento. O teste simula o uso de requeijão em pizza e avalia visualmente a capacidade de derretimento do requeijão. Cinco (5) gramas de molho de tomate e 30 gramas de requeijão culinário que foram colocados sobre massas de mini pizzas oriundas de um mesmo lote. Antes e após assamento a 210 °C por 10 minutos, fotografias das pizzas foram tiradas para posterior comparação.

4.10. Delineamento experimental e análise estatística dos dados

Aplicou-se um plano completamente aleatorizado, onde o fator principal estudado foi o tipo de sal emulsificante, com diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos: A (N=2-10), B (N=15-25), C (N=25-30) e D (N>50), com três repetições para cada tratamento. Os resultados obtidos na caracterização físico-química e textura instrumental foram analisados através de Análise de Variância (ANOVA), utilizando-se o teste de *Tukey* para verificar diferenças entre as amostras.

Para a avaliação do cálcio não solúvel e da mobilidade de água foi adotado um delineamento do tipo *split-plot*, sendo o fator secundário a etapa do processo (fusão, produto final e após 7 dias de armazenamento). O teste de *F-ANOVA* foi usado para avaliar as diferenças entre tratamentos, entre as etapas de processo e a interação etapa de processo versus tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química da matéria-prima

A massa base utilizada como matéria prima apresentou a seguinte composição físico-química: extrato seco total (EST) $55,01 \pm 0,12$ %, teor de gordura $24,17 \pm 0,29$ %, e pH $5,48 \pm 0,01$. O creme de leite apresentou EST $40,75 \pm 0,23$ %, Gordura $35,00 \pm 0,00$ %, pH $6,67 \pm 0,01$. Esses resultados foram utilizados como base para o cálculo de formulação dos requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes de diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos.

O pH da massa foi 5,48, resultado esperado para massa obtida por acidificação direta a quente. O pH do creme foi de 6,67, indicando ser este um creme de boa qualidade microbiológica.

A Tabela 2 apresenta os valores médios do teor de sódio (mg/100g) dos sais emulsificantes (A, B, C e D) e do cloreto de sódio utilizado na produção dos requeijões culinários.

Tabela 2. Teor médio de sódio (mg/100g) do cloreto de sódio e dos sais emulsificantes utilizados na produção dos requeijões culinários.

	TEOR DE SÓDIO (mg/100g)
Cloreto de sódio	$42734,39 \pm 1,67$
A (N= 2-10)	$33404,36 \pm 2,25$
B (N= 10-25)	$24305,02 \pm 0,99$
C (N= 25-30)	$22846,01 \pm 1,46$
D (N>50)	$24154,49 \pm 1,09$

*Médias seguidas de seu desvio padrão das análises em triplicata.

**N= número de fosfato presente na cadeia dos polifosfatos.

O teor de sódio do requeijão provém do sódio natural do leite presente na massa, do cloreto de sódio e dos sais emulsificantes adicionados durante o processo de fabricação. Os resultados apresentados na Tabela 2 foram utilizados para calcular a porcentagem de sal (NaCl) e sal emulsificante a serem utilizados nas

formulações, de forma que não ultrapassassem 541 mg/100g de sódio no requeijão culinário, atendendo assim as metas de redução de sódio para requeijão escalonadas até o ano de 2016. Esta meta foi estabelecida através de um acordo entre a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), ABIA (Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação) e ABIQ (Associação Brasileira das Indústrias de Queijo), como parte do “Plano Nacional de Redução do consumo de sal” do Ministério da Saúde e ANVISA (ABIQ, 2015).

5.2. Influência do tamanho de cadeia de polifosfatos na composição físico-química do requeijão culinário.

A Tabela 3 apresenta a caracterização físico-química e o tamanho de partícula dos requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes (A, B, C e D) de diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos.

Tabela 3. Caracterização físico-química e o tamanho de partícula dos requeijões culinários produzidos com polifosfatos de diferentes tamanhos de cadeia.

	Sais emulsificante			
	A (N=2-10)	B (N=10-25)	C (N=25-30)	D (N>50)
Umidade (%)	61,51 ± 0,90 ^a	61,86 ± 0,15 ^a	61,94 ± 0,73 ^a	61,89 ± 0,46 ^a
Gordura (%)	21,33 ± 0,29 ^a	21,33 ± 0,29 ^a	21,50 ± 0,00 ^a	21,17 ± 0,29 ^a
Gordura em base seca (%)	55,44 ± 1,38 ^a	55,93 ± 0,64 ^a	56,51 ± 1,07 ^a	55,54 ± 0,58 ^a
Sal (%)	0,52 ± 0,05 ^a	0,51 ± 0,03 ^a	0,52 ± 0,04 ^a	0,52 ± 0,05 ^a
Proteína (%)	12,19 ± 0,23 ^a	12,21 ± 0,10 ^a	12,32 ± 0,46 ^a	12,35 ± 0,44 ^a
Cálcio total (mg/100g)	221,59 ± 2,95 ^a	223,19 ± 0,14 ^a	222,53 ± 1,69 ^a	222,37 ± 1,78 ^a
Sódio (mg/100g)	410,17 ± 10,91 ^a	348,94 ± 4,17 ^b	344,80 ± 11,03 ^b	350,46 ± 11,88 ^b
pH	6,03 ± 0,17 ^a	5,48 ± 0,09 ^b	5,45 ± 0,10 ^b	5,48 ± 0,07 ^b
Tamanho de partícula de gordura (D 3,2)	0,94 ± 0,05 ^a	0,82 ± 0,12 ^a	0,82 ± 0,09 ^a	0,80 ± 0,06 ^a

*Médias seguidas de desvio padrão.

^{a,b} Médias com letras iguais, na mesma linha, não diferem significativamente entre si (p>0,05).

Os resultados da Tabela 3 mostram que todos os requeijões culinários estavam de acordo com os requisitos do Regulamento Técnico para Fixação de

Identidade e Qualidade do Requeijão ou *Requesón* (BRASIL, 1997), que exige o teor mínimo de 55 % de gordura no extrato seco e máximo 65 % de umidade.

O tamanho da cadeia dos polifosfatos de sódio dos sais emulsificantes não influenciou significativamente ($p>0,05$) os teores de umidade, gordura, gordura em base seca, % sal, proteína e cálcio total dos requeijões culinários. Esse resultado já era esperado, uma vez que todos os requeijões foram formulados a partir de uma mesma matéria prima, alterando-se apenas o tipo de sal emulsificante.

Apenas o teor de sódio e o pH dos requeijões culinários foram influenciados pelo tipo de sal emulsificante ($p<0,05$). O requeijão culinário produzido com o sal emulsificante A apresentou um teor de sódio significativamente maior que os requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes B, C e D, sendo que estes não diferiram significativamente entre si. O resultado já era esperado, uma vez, que o sal emulsificante A apresenta maior teor de sódio em sua composição que os demais sais (Tabela 2).

Todos os requeijões culinários apresentaram teor de sódio abaixo de 541 mg de sódio por 100g de requeijão, atendendo a meta estabelecida pela ANVISA, ABIA e ABIQ de redução de sódio para o requeijão (ABIQ, 2015).

Não houve diferença significativa nos valores de pH dos requeijões culinários produzidos com os sais B, C e D, que apresentam polifosfatos em ordem crescente do tamanho de cadeia, ($n=10$ a $n>50$). Assim, aparentemente, o tamanho da cadeia de polifosfato não afetou o pH do requeijão. Somente o requeijão produzido com o sal emulsificante A apresentou pH significativamente maior (6,12) que os demais requeijões culinários (Tabela 3), devido à grande quantidade de pirofosfato presente em sua mistura. Os sais de cadeia curta como o pirofosfato, possuem alto poder tamponante, conferindo ao requeijão pH mais elevado.

Os resultados obtidos contrariam outros estudos (DIMITRELI e THOMAREIS, 2008; CUNHA e VIOTTO, 2010; SÁDLÍKOVÁ *et al.*, 2010 e NAGYOVÁ *et al.*, 2013) realizados com sais puros de polifosfatos de diferentes tamanhos de cadeia, que demonstraram que o aumento do tamanho de cadeia dos polifosfatos resulta no decaimento do pH.

Os valores de pH dos requeijões culinários produzidos com os polifosfatos de cadeia longa (B, C e D) quase não apresentaram alteração no pH em relação ao pH

da massa base. Isso provavelmente deveu-se à baixa capacidade tamponante dos polifosfatos de cadeia longa. Como sabido, a capacidade tamponante dos sais de polifosfato diminui com o aumento da cadeia, chegando a praticamente zero em sais com mais de dez fosfatos (FOX *et al.*, 2000).

Como se pode observar na Tabela 3, o tamanho de partícula de gordura dos requeijões culinários não foi afetado pelo tamanho de cadeia dos polifosfatos dos sais emulsificantes ($p < 0,7496$). Entretanto, pode-se observar uma ligeira tendência de diminuição do tamanho de partícula de gordura dos requeijões culinários na seguinte ordem: $A > B = C > D$. Essa tendência pode ser explicada pelo fato de que os polifosfatos de maior tamanho de cadeia possuem maior capacidade de sequestrar cálcio, possibilitando que a caseína atue como emulsificante. Assim, a mistura A, que possui grande quantidade de pirofosfato ($n=2$), e, portanto, menor poder quelante, provoca menor dissociação da caseína, resultando em uma menor capacidade emulsificante e maior tamanho de partícula de gordura.

5.3. Efeito do tamanho de cadeia dos polifosfatos e da etapa de processo sobre o estado do cálcio

A Tabela 4 mostra os teores de cálcio total, cálcio solúvel e cálcio não solúvel na etapa de fusão, no produto final e após sete dias de armazenamento dos requeijões culinários produzidos com sais emulsificantes com polifosfatos de sódio de diferentes tamanhos de cadeia A, B, C e D.

O cálcio atua como agente ligante das frações da caseína (α_s1 , α_s2 , β e k -caseína) através de ligações de fosfato de cálcio formando a micela de caseína. Os sais emulsificantes rompem essas ligações através da troca iônica do sódio do sal emulsificante pelo cálcio da micela de caseína dissociando-a e expondo seus grupos hidrofóbicos, tornando-as adequadas para que atue como emulsificante (GUINEE *et al.*, 2004; BRICKLEY *et al.*, 2008).

Tabela 4. Média e desvio padrão (n=3) de cálcio total, cálcio solúvel e cálcio não solúvel dos requeijões culinários produzidos com sais emulsificantes com polifosfatos de diferentes tamanho de cadeia nas etapas de fusão a frio, produto final e após sete dias de armazenamento.

	A (N=2-10)			B (N=10-25)			C (N=25-30)			D (N>50)		
	Fusão	Produto final	Armazena-mento (7 dias)	Fusão	Produto final	Armazena-mento (7 dias)	Fusão	Produto final	Armazena-mento (7 dias)	Fusão	Produto final	Armazena-mento (7 dias)
Cálcio total (mg/100g)	219,70 ± 3,77	221,57 ± 5,49	221,59 ± 2,95	219,68 ± 4,08	224,05 ± 4,45	223,19 ± 0,14	222,47 ± 7,12	224,23 ± 4,23	222,53 ± 1,69	223,48 ± 3,16	224,16 ± 3,81	222,36 ± 1,77
Cálcio solúvel (mg/100g)	13,86 ± 0,54	13,87 ± 1,41	15,64 ± 0,30	25,43 ± 2,16	23,10 ± 1,62	23,64 ± 1,10	24,35 ± 2,22	23,10 ± 1,88	22,75 ± 0,82	27,73 ± 2,77	26,12 ± 2,32	27,55 ± 2,03
Cálcio não solúvel (mg/100g)	205,84 ± 3,25	207,70 ± 4,38	205,95 ± 2,77	194,25 ± 2,36	200,95 ± 3,81	199,55 ± 0,96	198,12 ± 5,64	201,12 ± 3,15	199,78 ± 2,34	195,75 ± 1,81	198,04 ± 4,40	194,81 ± 3,77

A Tabela 5 apresenta a avaliação estatística do efeito do tamanho de cadeia dos polifosfatos de sódio dos sais emulsificantes e da etapa de processo no cálcio não solúvel dos requeijões culinários.

Tabela 5. Grau de liberdade quadrado médio e probabilidade para o cálcio não solúvel dos requeijões culinários.

Fatores	Cálcio não solúvel (mg/100g)		
	GL	QM	p
Sais emulsificantes *	3	1,728	0,0016
Etapa de processo**	2	0,275	0,3495
Sal emulsificante X etapa de processo	6	0,126	0,7997

GL = graus de liberdade; QM = quadrado médio; p = probabilidade.

*Sais emulsificantes: A (N=2-10), B (N=10-25), C (N=25-30) e D (N>50).

**Etapa de processo: fusão, produto final e armazenamento (7 dias).

Como pode ser observado na Tabela 5, o teor de cálcio não solúvel foi afetado pelo tipo de sal emulsificante ($p=0,0016$), mas não foi influenciado pela etapa de processo ou interação entre eles.

A Figura 4 apresenta a influência dos sais emulsificante com diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos de sódio no teor de cálcio não solúvel dos requeijões culinários.

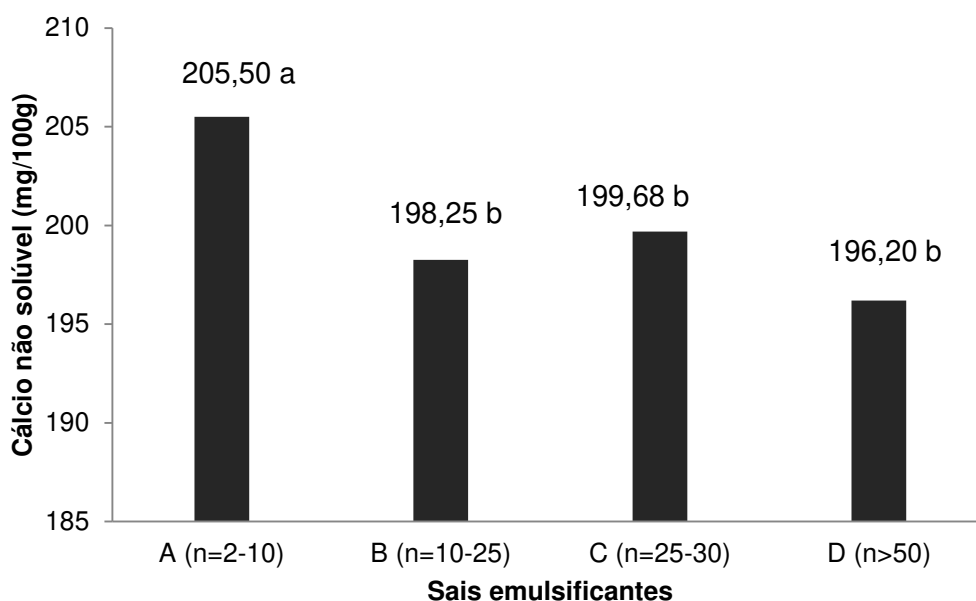


Figure 4. Efeito do tamanho de cadeia dos polifosfatos no teor de cálcio não solúvel dos requeijões culinários.

Apenas o requeijão culinário produzido com sal emulsificante A diferiu significativamente ($p < 0,05$) dos demais, apresentando um teor de cálcio não solúvel maior (Figura 4). Em média, os requeijões culinários produzidos com os sais B, C e D, apresentaram teores de cálcio não solúvel de 205,50, 199,68, 198,25 e 196,20 mg/100g, respectivamente, não diferindo significativamente entre si, demonstrando que o tamanho da cadeia ($n=10$ a $n>50$) não influenciou a quantidade de cálcio ligado à caseína. A diferença entre o sal A ($n=2-10$) e os outros sais, consiste essencialmente na presença de pirofosfato tetrassódico. O pirofosfato, além do efeito tampão, é conhecido por conferir textura firme, estrutura curta, sem formação de fios e baixo derretimento ao requeijão. Esse comportamento se deve à capacidade do pirofosfato tetrassódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) formar ligações cruzadas com a caseína, especialmente em pH próximo a 6,0 (que aumenta a carga negativa da caseína), resultando em uma rede mais aberta que possibilita uma maior capacidade de ligação com a água (LU, SHIRASHOJI e LUCEY, 2008).

Teoricamente, a capacidade dos polifosfatos em sequestrar o cálcio da micela de caseína é afetada pelo número de fosfatos que compõe a cadeia, de maneira que quanto maior o número de fosfatos na cadeia, maior é a capacidade quelante dos

sais de polifosfatos (DIMITRELI *et al.*, 2005; CHEN e LIU, 2012). Entretanto, em nosso estudo essa tendência não foi observada.

Nagyová *et al.* (2013), utilizando polifosfatos de cadeia longa (N= 9,13, 20 e 28) em seu estudo com queijo processado, também não encontraram diferença significativa quanto ao sequestro de cálcio e sobre a dispersão da caseína com o aumento do tamanho de cadeia dos polifosfatos.

O fato de os requeijões culinários fabricados com os polifosfatos de cadeia longa (B, C e D) não apresentarem diferença significativa, no sequestro do cálcio da micela de caseína, pode ser atribuído ao efeito do pH e a presença de outros sais, oriundos do processo de condensação (síntese dos polifosfatos) ou da hidrólise que ocorre durante o processo térmico na fabricação do requeijão.

5.4. Influência do tamanho de cadeia dos polifosfatos na mobilidade de água do requeijão culinário.

Técnicas de RMN (tempo de relaxação T_2) vêm sendo empregadas para a determinação de propriedades fundamentais em alimentos. Através dessas técnicas é possível obter informações a respeito da mobilidade e difusão de água. Durante o processo de agitação e cozimento do requeijão, os sais emulsificantes atuam fazendo a troca iônica do sódio dos polifosfatos pelo cálcio da micela de caseína, tornando a estrutura da proteína mais aberta e dispersa, possibilitando novas interações com a água.

A Figura 5 mostra as populações de água típicas encontradas nos requeijões culinários durante as três etapas de processo (etapa de fusão, produto final e após 7 dias de armazenamento).

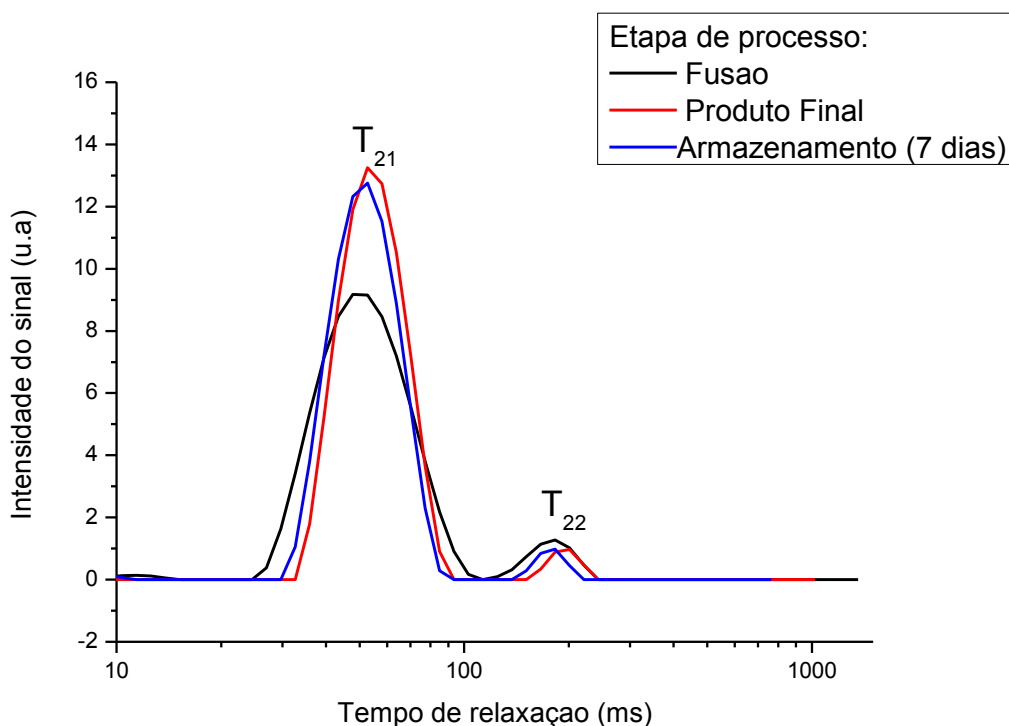


Figure 5. Tempos de relaxação spin-spin (T_2) do requeijão culinário nas três etapas de processo.

A população de relaxação mais rápida, T_{21} , (entre 10 e 100 ms) representa a água imobilizada no interior da rede formada pelas moléculas de caseína. A população de relaxação mais lenta T_{22} , (acima de 100 ms) representa a água livre para interações.

A Tabela 6 apresenta a avaliação estatística do efeito do tamanho de cadeia dos polifosfatos, da etapa de processo e a interação desses fatores na mobilidade de água dos requeijões culinários.

Tabela 6. Grau de liberdade quadrado médio e probabilidade da mobilidade de água (T_{21} e T_{22}) dos requeijões culinários.

Fatores	Mobilidade de água (T_{21} e T_{22})		
	GL	QM	p
Sais emulsificantes *	3	54,154	<0,000
Etapa de processo **	2	77,066	<0,000
Sal emulsificante X etapa de processo	6	12,207	0,017

GL = graus de liberdade; QM = quadrado médio; p = probabilidade.

*Sais emulsificantes: A (N=2-10), B (N=10-25), C (N=25-30) e D (N>50).

**Etapa de processo: fusão, produto final e armazenamento (7 dias).

De acordo com a Tabela 6 a mobilidade de água foi significativamente afetada pelo tamanho de cadeia dos polifosfatos, pela etapa de processo e pela interação entre esses dois fatores. Isso mostra que o tamanho da cadeia do polifosfato teve efeito diferente na mobilidade de água durante as etapas de processo.

A Tabela 7 apresenta as porcentagens referentes às populações de água imobilizada (T_{21}) e água livre e (T_{22}) dos requeijões culinários produzidos com diferentes sais emulsificantes (A, B, C e D), durante as três etapas de processo (etapa de fusão, produto final e após 7 dias de armazenamento).

Tabela 7. Efeito da interação entre o tipo de sal emulsificante e a etapa de processo sobre a mobilidade de água T₂₂ dos requeijões culinários (n=3).

Etapa de processo	Sais emulsificantes			
	Sal A	Sal B	Sal C	Sal D
T ₂₁ (% de água imobilizada)				
Fusão	82,87±0,78 ^{bAB}	79,64±1,71 ^{bB}	86,82±0,43 ^{abA}	83,64±2,42 ^{aAB}
Produto Final	89,31±0,89 ^{aA}	81,39±2,54 ^{bC}	84,92±2,22 ^{bBC}	86,26±2,21 ^{aAB}
Armazenamento (7 Dias)	90,45±1,69 ^{aAB}	85,91±1,60 ^{aC}	90,63±1,67 ^{aA}	86,20±2,75 ^{aBC}
T ₂₂ (% de água livre)				
Fusão	17,13±0,78 ^{aAB}	20,36±1,71 ^{aA}	13,18±0,43 ^{abB}	16,37±2,42 ^{aAB}
Produto Final	10,69±0,89 ^{bC}	18,61±2,54 ^{aA}	15,08±2,22 ^{aAB}	13,74±2,21 ^{aBC}
Armazenamento (7 Dias)	9,55±1,69 ^{bBC}	14,09±1,60 ^{bA}	9,37±1,67 ^{bC}	13,79±2,75 ^{aAB}

^{A,B} Letras maiúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferença significativa pelo teste Tukey (p < 0,05).

^{a,b} Letras minúsculas diferentes na mesma coluna apresentam diferença significativa pelo teste Tukey (p < 0,05).

Os dados da Tabela 7 demonstram que ocorreu aumento da água imobilizada (T₂₁), e consequente diminuição da água livre (T₂₂), durante a fabricação e armazenamento refrigerado dos requeijões. Quanto menor foi o tamanho da cadeia de fosfato do sal emulsificante, mais água foi imobilizada durante a fabricação e armazenamento dos requeijões (Figura 6). Da etapa de fusão até 7 dias de armazenamento, houve aumento da mobilidade de água na seguinte ordem: A>B>C>D.

A Figura 6 apresenta a porcentagem de água imobilizada da etapa de fusão até os 7 dias de armazenamento refrigerado dos requeijões culinários produzidos com sais emulsificantes de diferentes tamanhos de cadeia.

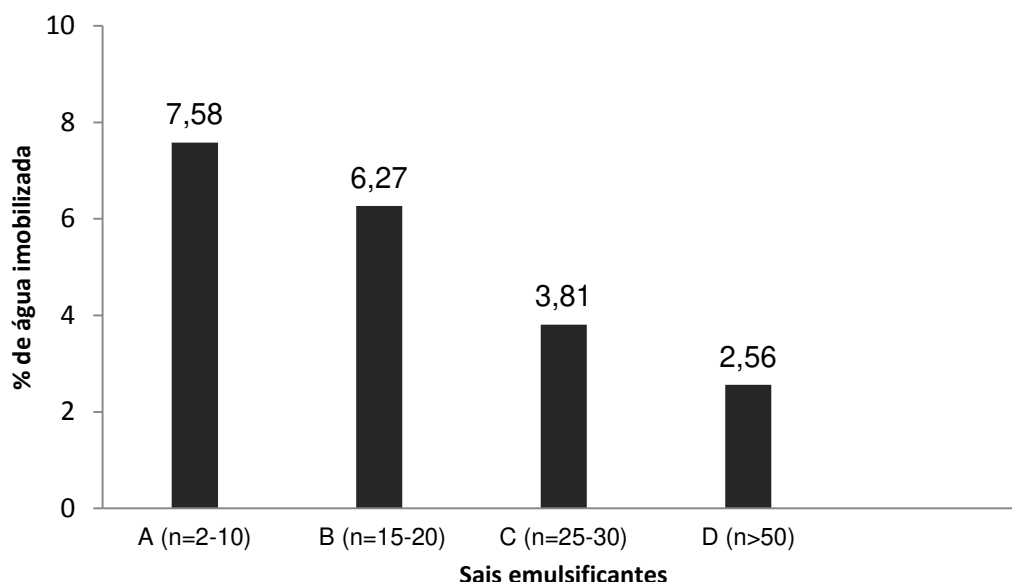


Figure 6. Porcentagem de água imobilizada da etapa de fusão até os 7 dias de armazenamento refrigerado do requeijão culinário.

Um diferente padrão de comportamento pode ser observado para o aumento da mobilidade de água durante as etapas de fabricação e armazenamento dos requeijões em função do sal utilizado. Para o requeijão culinário produzido com o sal emulsificante A (N=2-10), praticamente todo processo de imobilização de água ocorreu durante a fabricação, mais notadamente durante cozimento/resfriamento do produto, não havendo mudança significativa durante o armazenamento refrigerado. Já nos requeijões produzidos com os sais emulsificantes B (N=10-25) e C (N=25-30), a imobilização da água ocorreu durante os 7 dias de armazenamento refrigerado, não havendo diferença significativa de mobilidade entre as etapas de fusão e produto final. O requeijão culinário produzido com o sal emulsificante D (N>50) não apresentou diferença significativa na imobilização de água durante as etapas de fabricação e armazenamento refrigerado do produto. Esses resultados parecem indicar que a cinética de imobilização de água depende do tamanho de cadeia dos sais de polifosfato. É bem conhecido, na prática industrial, o efeito do

pirofosfato (N=2) no aumento da viscosidade do produto (cremificação), o que o faz ser amplamente utilizado na formulação de sais usados para a fabricação de requeijão culinário. Essas características típicas de rápido aumento da viscosidade, textura macia e baixa capacidade de derretimento do requeijão culinário podem estar relacionadas à imobilização de água. A estrutura química do pirofosfato tetrassódico favorece a interação com a água e pode explicar a rápida imobilização de água já durante a fabricação do produto, quando comparada com sais de cadeia mais longa, como os sais B, C e D. Uma hipótese plausível é que a o pirofosfato presente nos sais, e as mudanças provocadas na estrutura da nova matriz proteica, seriam os principais responsáveis pela imobilização de água do requeijão. Outro fator que merece consideração e investigação futura é o grau de hidrólise sofrido por esses sais durante o processo, com formação de ortofosfato e pirofosfato, o que poderia explicar as diferenças observadas na cinética de imobilização de água com os sais de diferentes tamanhos de cadeia.

5.5. Influência do tamanho de cadeia dos polifosfatos no perfil de textura do requeijão culinário.

Os valores médios do perfil de textura (firmeza, adesividade, elasticidade e coesividade) para os requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes com polifosfatos de sódio de diferentes tamanho de cadeia, estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 8. Valores médios (n=3) dos parâmetros de textura para os requeijões culinários produzidos com polifosfatos de diferentes tamanho de cadeia: A (N=2-10), B (N=15-25), C (N=25-30) e D (N>50).

	Sais emulsificantes			
	A	B	C	D
Firmeza (n)	2,77 ± 0,10 ^b	4,09 ± 0,07 ^a	4,11 ± 0,18 ^a	3,81 ± 0,41 ^a
Adesividade (g.n)	9,34 ± 1,40 ^a	7,77 ± 0,55 ^a	7,16 ± 0,69 ^a	8,98 ± 0,89 ^a
Elasticidade	0,92 ± 0,05 ^a	0,90 ± 0,06 ^a	0,89 ± 0,07 ^a	0,92 ± 0,04 ^a
Coesividade	0,61 ± 0,09 ^a	0,58 ± 0,04 ^a	0,47 ± 0,10 ^a	0,60 ± 0,06 ^a

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

** As análises de perfil de textura foram realizadas após sete dias de armazenamento.

O sal emulsificante influenciou significativamente ($p < 0,05$), apenas o parâmetro firmeza no perfil de textura dos requeijões culinários.

O requeijão culinário produzido com o sal emulsificante A apresentou a menor firmeza (2,77), diferindo significativamente dos outros requeijões. Já os requeijões culinários produzidos com os sais emulsificante B, C e D não apresentaram diferença significativa entre si ($p = 0,0003$).

Cunha *et al.*, (2012), descreve que a firmeza dos queijos processados está correlacionada com o tamanho de partícula de gordura, de forma que os glóbulos de gordura, quando emulsificados, funcionam como unidades proteicas, sendo incorporadas à rede de caseína e aumentando a força do gel, e consequentemente, a firmeza do requeijão.

Outros autores também relataram que quanto menor o diâmetro dos glóbulos de gordura, maior é a área superficial e a quantidade de ligações proteína-proteína, tornando a rede mais firme e mais difícil de comprimir ou desintegrar (GUINEE *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 2004).

Mesmo não apresentando diferença significativa no tamanho de partícula de gordura entre os requeijões produzidos com misturas comerciais de sais emulsificantes com polifosfatos de sódio de diferentes tamanhos de cadeia, o requeijão culinário produzido com o sal emulsificante A apresentou o maior tamanho de partícula de gordura diminuindo na seguinte sequência $A > B = C > D$, o que pode, em parte, explicar os resultados obtidos.

Outras explicações para os resultados de firmeza dos requeijões culinários podem ser atribuídos ao pH, cálcio ligado à caseína e mobilidade de água. O requeijão culinário produzido com sal emulsificante A foi o que apresentou maior pH (6,12), devido à presença de pirofosfato em sua mistura, que tem alto poder tamponante. Requeijões com pH elevado tendem a tornar-se menos firmes e quando o pH se aproxima de 5,0, a textura do queijo processado tende a apresentar uma estrutura mais firme, devido a maior interação entre as proteínas.

O requeijão culinário produzido com sal emulsificante A também apresentou maior teor de cálcio não solúvel, de modo que a rede de caseína sofreu menor dissociação, portanto a caseína teve menor atuação como emulsificante, formando uma rede com poucas ligações ou ligações mais fracas entre as caseínas, diferente

da rede formada pela atuação dos sais emulsificantes B, C e D que apresentaram menor teor de cálcio ligado à caseína.

Quanto à mobilidade de água, o requeijão produzido com o sal emulsificante A apresentou maior imobilização de água, ou seja, maior retenção de água na rede proteica de forma a deixar o produto com a textura menos firme.

5.6. Influência do tamanho de cadeia dos polifosfatos no forneamento (“*baking test*”) do requeijão culinário.

A utilização de sais emulsificantes com polifosfatos de diferentes tamanhos de cadeia na fabricação de requeijão culinário podem resultar em variações nas características finais do produto, em especial com relação ao derretimento.

Para melhor entendimento da ação do tamanho de cadeia dos polifosfatos de sódio das misturas comerciais de sais emulsificantes nas características e derretimento dos requeijões culinários, foram realizadas imagens dos requeijões antes e depois do forneamento (“*baking test*”). Os testes de forneamento foram feitos com os requeijões culinários após os 7 dias de armazenamento.

Na Figura 6 estão representadas as fotografias dos requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes de diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos A, B, C e D antes do forneamento (à esquerda) e depois dos forneamento (à direita).

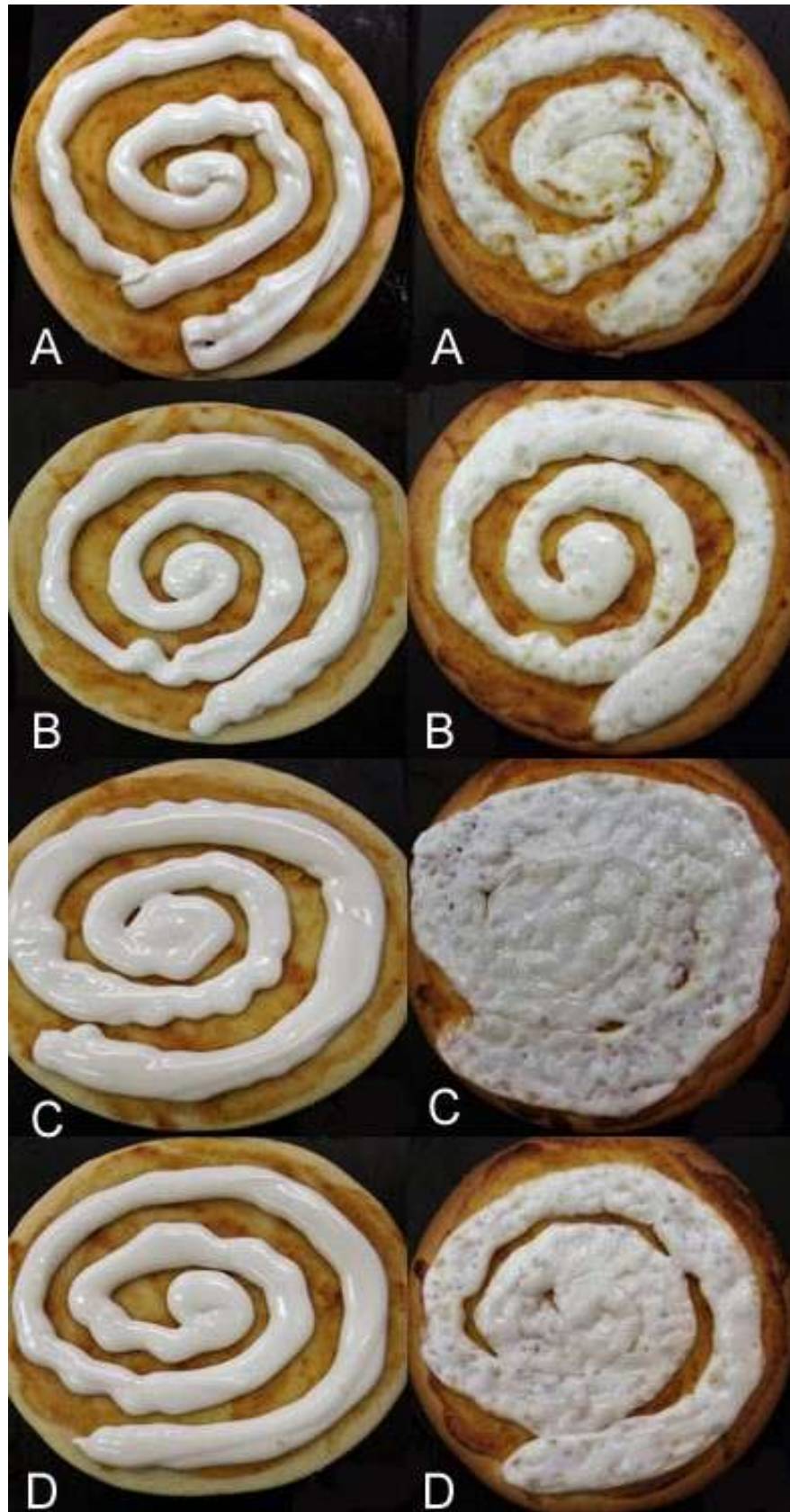


Figure 7. Fotografias dos requeijões culinários produzidos com os sais emulsificantes de diferentes tamanhos de cadeia de polifosfatos A, B, C e D antes do forneamento (esquerda) e depois do forneamento a 210°C por 10 minutos (direita).

A Figura 6 mostra que o requeijão culinário produzido com os sais emulsificantes A e B foram os que apresentaram menor derretimento enquanto o produzido com o sal C apresentou maior derretimento. Em geral, a capacidade de derretimento aumentou na seguinte ordem: $A \leq B < D < C$.

Aparentemente, o tamanho da cadeia dos polifosfatos, o pH, o teor de cálcio não solúvel e a mobilidade de água não explicam o derretimento dos requeijões culinários. Outros fatores, não abordados nesse estudo, como por exemplo, os tipos de ligações formadas durante e após o processamento, devem ser mais importantes para o controle dessa propriedade funcional. Quando usado como ingrediente culinário, é desejável que o requeijão não derreta e, desse ponto de vista, os requeijões produzidos com sais A e B foram os mais adequados para uso culinário.

6. CONCLUSÃO

O requeijão culinário produzido com o sal A apresentou pH mais elevado, maior quantidade de cálcio ligado a caseína e menor firmeza, diferindo significativamente dos demais requeijões produzidos com polifosfatos de maior tamanho de cadeia (B, C e D). Houve diferença significativa na cinética e quantidade de água imobilizada durante a fabricação e estocagem dos requeijões em função do tipo de sal utilizado. Entretanto, nenhum desses fatores explica o diferente comportamento do requeijão produzido com o sal C, que ao contrário dos demais, apresentou extensiva capacidade de derretimento. Outros fatores não abordados nesse estudo, como os tipos de ligações formadas durante e após o processamento, ou a hidrólise sofrida por esses sais durante o processamento do queijo, talvez possam explicar o comportamento dessa propriedade funcional.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE QUEIJOS - ABIC. **Produção Brasil – queijos comuns em estabelecimentos sob inspeção federal em toneladas.** São Paulo, 2011. Disponível em: < http://www.abiq.com.br/associados/Tabelas_Sodio.pdf >. Acesso em: 24 de Jun. 2015.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. Official methods of analysis of AOAC International. 16 ed. Gaithersburg, **Maryland: AOAC International**, 1997. Vol. II.

BERGER, W.; KLOSTERMEYER, H.; MERKENICH, K.; UHLMANN, G. **Processed cheese manufacture.** A joia Guide. BK Landenburg, 238 p, 1989.

BRASIL. Ministério do Estado da Agricultura e do Abastecimento. **Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Requeijão ou Requesón.** Portaria nº 359, de 04 de dezembro de 1997.

BRICKLEY, C. A.; GOVINDASAMY-LUCEY, S.; JAEGGI, J. J.; JOHNSON, M. E.; McSWEENEY, L. H.; LUCEY, J. A. Influence of Emulsifying Salts on the Textural Properties of Nonfat Process Cheese Made from Direct Acid Cheese Bases. **Journal of Dairy Science**, v. 91, n. 1, p. 39-48, Jan, 2008.

CHEN, L.; LIU, H. Effect of emulsifying salts on the physicochemical properties of processed cheese made from mozzarella. **Journal of Dairy Science**, v.95, 4823-4830, 2012.

CUNHA, C.R. **Papel da gordura e do sal emulsificante em análogos de requeijão cremoso.** 2007. 177p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CUNHA, C.R.; GRIMALDI, R.; ALCÂNTARA, M. R. and VIOTTO, W. H. Effect of the type of fat on rheology, functional properties and sensory acceptance of spreadable cheese analogue. **International Journal of Dairy Technology**, Vol 66, N. 1, February 2013.

CUNHA, C. R.; VIOTTO, W. H. Casein peptization, functional properties, and sensory acceptance of processed cheese spreads made with different emulsifying salts. **Journal of Food Science**, v. 75, n.1, p.113-120, 2010.

DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S. Instrumental textural and viscoelastic properties of processed cheese as affected by emulsifying salts and in relation to its apparent viscosity. **International Journal of Food Properties**, v.12, p.261–275, 2008.

DIMITRELI, G.; THOMAREIS, A.S.; SMITH, P.G. Effect of emulsifying salts on casein peptization and apparent viscosity of processed cheese. **International Journal of Food Engineering**, v.1, n.4, p.1-15, 2005.

FOX, P.F.; GUINEE, T.P; COGAN, T.M.; MCSWEEMEY, P.L.H. **Fundamentals of Cheese Science**. Springer, 587 p, 2000.

GALLINA, D.A. **Influência do tratamento UHT na qualidade do requeijão cremoso tradicional e light**. 235p.Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2005.

GERRA, J. **Produção de queijos no Brasil deve ultrapassar 1,0 milhão de toneladas em 2013**. SCOT Consultoria, Jan. 2013. Disponível em: < <https://www.scotconsultoria.com.br/noticias/artigos/28592/producao-de-queijos-no-brasil-deve-ultrapassar-10-milhao-de-toneladas-em-2013.htm> >. Acesso em: 14 de Jun. 2015.

GONÇALVES, M.C. **Efeito da adição de caseinato de cálcio e do tempo de cozimento na textura, funcionalidade e aceitação sensorial do requeijão**

culinário. 97p. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

GUINEE, T.P. **Processed Cheese**. In: McWEENEY, P. L. H. (Eds) Cheese problems solved. 1st Ed. CRC Press, USA, 387p, 2007.

GUINEE, T.P.; CARIĆ, M.; KALÁB, M. Pasteurized Processed Cheese and Substitute/Imitation Cheese Products. In. FOX, P. F.; McSWEENEY, P. L. H.; COGAN, T.M.; GUINEE, P.T. (Eds.) **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology** Volume 2: Major Cheese Groups. 3rd Ed. London: Elsevier Ltd., p.349-394. 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo: D. B. Rebocho, 1985.

JOHNSON, M.E.; LUCEY, J.A. Calcium: a key factor in controlling cheese functionality. **Australian Journal Dairy Technology**, v. 61, p. 147-153, 2006.

KAPOOR, R.; METZGER, L.E. **Process cheese: Scientific and Technological Aspects – A review**. Comprehensive reviews in Food Science and Food Safety. v. 7, 2008.

KULAEV, I. S., VAGABOV, V. M., KULAKOVSKAYA, T. V. The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates. **New York: John Wiley & Sons**, 277p. 2004.

LEE, S.K.; ANEMA, S.G.; KLOSTERMEYER, H. The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 763-771, 2004.

LEE, S.K.; BUWALDA, R.J.; EUSTON, S.R.; FOEGEDING, E.A.; McKENNA, A.B. **Changes in the rheology and microstructure of processed cheese during cooking**. Lebensm. –Wiss. u. – Technology, v. 36, p. 339-345, 2003.

LU, Y.; SHIRASHOJI, N.; LUCEY, J.A. Effects of pH on the Textural Properties and Meltability of Pasteurized Process Cheese Made with Different Types of Emulsifying Salts. **Journal of Food Science**. v. 73, Nr. 8, 2008.

LUCEY, J.A.; JOHNSON, M.E.; HORNE, D.S. Invited Review: Perspective on the Basis of the Rheology and Texture Properties of Cheese. **Journal of Dairy Science**, v. 86, n. 9, p. 2725-2743, 2003.

MAURER-ROTHMANN, A.; SCHEURER, G. **Stabilization of Milk Protein Systems A JOHA Guide**. Ludwigshafen: BK Giulini GmbH, 50p, 2005.

MCBEATH, T. M.; LOMBI, E.; MCLAUGHLIN, M. J.; BUNEMANN, E. K. Polyphosphate-fertilizer solution stability with time, temperature, and pH. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, p. 387-391, 2007.

METZGER, L. E.; BARBANO, D. M.; RUDAN, M. A.; KINDSTEDT, P.S. Effect of milk pre-acidification on low fat Mozzarella cheese. I. Composition and yield. . **Journal of Dairy Science**, v.83, p.648–658, 2001.

NORONHA, N.; DUGGAN, E.; ZIEGLER, G.R.; O'RIORDAN, E.D.; O'SULLIVAN, M. Inclusion of starch in imitation cheese: Its influence on water mobility and cheese functionality. **Food Hydrocolloids**, v.22, p.1612–1621, 2008.

OBRITSCH, J. A.; RYU, D.; LAMPILA, L.E.; BULLERMAN, L.B. Antibacterial effects of long-chain polyphosphates on selected spoilage and pathogenic bacteria. **Journal of Food Protection**, v.71, p.1401-1405, 2008.

RAND, M. C.; GREENSBERG, A. E.; TARAS, M. J. Standard methods for examination of water and wastewater. Washington: **American Public Health Association**. 14th ed., p. 189–190, 1975.

RAPACCI, M. **Estudo comparativo das características físicas e químicas, reológicas e sensoriais do requeijão cremoso obtido por fermentação láctica e**

acidificação direta. 144p. Tese (Doutor em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

RASHCHI, F.; FINCH J.A. Polyphosphates: a review their chemistry and application with particular reference to mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 10-11, p. 1019-1035, 2000.

RICHARDSON, G.H. Standard methods for examination of dairy products. 15a. ed. Washington: **American Public Health Association**, p.340-342, 1985.

RUDAN, M. A.; BARBANO, D. M. A model of mozzarella cheese melting and browning during pizza baking. **Journal of Dairy Science**, v. 81, p. 2312-2319, 1997.

RULLIERE, C.; PERENES, L.; SENOCQ, D.; DODI, A.; MARCHESSEAU, S. Heat treatment effect on polyphosphate chain length in aqueous and calcium solutions. **Food Chemistry**, v.134, p.712-716, 2012.

SÁDLÍKOVÁ, I.; BUŇKA, F.; BUDINSKÝ, P.; VOLDÁNOVÁ, B.; PAVLÍNEK, V.; HOZA, I. The effect of selected phosphate emulsifying salts on viscoelastic properties of processed cheese. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie – Food Science and Technology**, v.43, p.1220–1225, 2010.

SCHOENFUSS, T. C.; METZ, Z. P.; PATAKY, A. E.; SCHOENFUSS H. L. Technical note: The equivalency of sodium results in cheese digested by either dry ashing or microwave-accelerated digestion. **Journal of Dairy Science**, v. 97, p. 710–714, 2014.

SOBRAL, D. **Otimização do processo de fabricação de análogos de requeijão culinário.** 102 p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

VAN DENDER, A.G.F.A.; SPADOTI, M.L.; ZACARCHENCO, B. P.; TRENTA, K.H.S. F.; ORMENESE, C.S.C.R.; MORGANO, A.M. Efeito dos Sais Fundentes nas Características do Requeijão Cremoso sem Adição de Gordura e com Teor

Reduzido de Sódio. **Revista Instituto de Laticínios “Cândido Tostes”**, Jul/Ago, nº387, v.67, p.38-47, 2012.

VAN DENDER, F.G.A. **Requeijão cremoso e outros queijos fundidos: tecnologia de fabricação, controle do processo e aspectos de mercado**. 2ª Ed. Revisada e ampliada- São Paulo, Brasil: Setembro Editora, 448p, 2014.

VAN DENDER, F.G.A. **Requeijão cremoso e outros queijos fundidos: tecnologia de fabricação, controle do processo e aspectos de mercado**. Fonte Comunicações e Editora, São Paulo, Brasil, 391p, 2006.

ZEHREN, V.L.; NUSBAUM, D.D. **Process cheese**. Madison: Cheese Reporter Publishing Company, 363 p.1992.