

## Influência de diferentes carragenas no tamanho das partículas do doce de leite para confeitaria

Influence of different carrageenans on the particle size of dulce de leche for confectionery

Influencia de diferentes carrageninas en el tamaño de partícula del dulce de leche para confitería

Recebido: 12/03/2022 | Revisado: 20/04/2022 | Aceito: 15/04/2022 | Publicado: 17/04/2022

**Biany Aparecida de Castro Dias**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4560-2465>

Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil

E-mail: [bianydecastro24@gmail.com](mailto:bianydecastro24@gmail.com)

**Nathalia da Silva Campos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3983-8735>

Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil

E-mail: [nathalia.campos@hotmail.com](mailto:nathalia.campos@hotmail.com)

**João Paulo Soares dos Anjos**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3203-725X>

Dupont Nutrition & Biosciences – Danisco do Brasil Ltda., Brasil

E-mail: [joao.s.anjos@iff.com](mailto:joao.s.anjos@iff.com)

**Antônio Fernandes de Carvalho**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3238-936X>

Universidade Federal de Viçosa, Brasil

E-mail: [antoniofernandes@ufv.br](mailto:antoniofernandes@ufv.br)

**Ítalo Tuler Perrone**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3393-4876>

Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil

E-mail: [italotulerperrone@gmail.com](mailto:italotulerperrone@gmail.com)

**Luiz Fernando Cappa de Oliveira**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0595-8878>

Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil

E-mail: [luiz.oliveira@ufjf.edu.br](mailto:luiz.oliveira@ufjf.edu.br)

**Rodrigo Stephani**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0237-8325>

Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil

E-mail: [rodrigostephani@gmail.com](mailto:rodrigostephani@gmail.com)

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de carragenas na distribuição do tamanho das partículas de doces de leite para confeitaria. O delineamento experimental adotado (n=3) foi em esquema fatorial 2x3, sendo: dois tipos de carragenas (Lactogel FX 6369 e Viscarin BK 7161) em três diferentes concentrações (0,0% m/m, 0,3% m/m e 0,5% m/m). Foram realizadas análises de tamanho das partículas dos produtos por difração a laser visando identificar a influência dos tratamentos. Na etapa inicial do processo, que foi a mistura dos ingredientes, foi possível observar a influência das carragenas na distribuição do tamanho das partículas com redução dos volumes (%) das populações das partículas na região nanométrica das micelas de caseínas (entre 0,04  $\mu\text{m}$  e 0,4  $\mu\text{m}$ ) e dos glóbulos de gordura (entre 1,0  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ ), proporcionando a formação de partículas em uma terceira (20  $\mu\text{m}$ ) e uma quarta região (acima de 40  $\mu\text{m}$ ). Este deslocamento das partículas para regiões de maior diâmetro, sugere a influência das carragenas antes mesmo da etapa de aquecimento e evaporação. Também foi observada diminuição significativa do volume (%) das partículas menores que 1,0  $\mu\text{m}$  nos produtos fabricados sem adição das carragenas, no mesmo dia da fabricação e também após 15, 30 e 45 dias de *shelf-life*. Este efeito não foi observado nos produtos com adição das carragenas. Estes resultados demonstram a influência destes espessantes/estabilizantes na manutenção das partículas na região nanométrica das micelas de caseínas, influenciando diretamente na formação da matriz tridimensional dos doces de leite para confeitaria e nos seus aspectos tecnofuncionais.

**Palavras-chave:** Tamanho de partículas; Doce de leite; Hidrocolóides.

### Abstract

The objective of this work was to evaluate the influence of the addition of carrageenan on the particle size distribution of dulce de leche for confectionery. The experimental design adopted (n=3) was in a 2x3 factorial scheme, as follows: two types of carrageenan (Lactogel FX 6369 and Viscarin BK 7161) in three different concentrations (0.0% m/m, 0.3% m/m 0.5% w/w). Particle size analyzes of the products were performed by laser diffraction in order to identify the influence of the treatments. In the initial step of the process, which was the mixing of the ingredients, it was

possible to observe the influence of the carrageenans on the particle size distribution with a reduction in the volumes (%) of the particle populations in the nanometric region of the casein micelles (between 0.04  $\mu\text{m}$  and 0.4  $\mu\text{m}$ ) and fat globules (between 1.0  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ ), providing the formation of particles in a third (20  $\mu\text{m}$ ) and a fourth region (above 40  $\mu\text{m}$ ). This displacement of particles to regions of greater diameter suggests the influence of carrageenans even before the heating and evaporation stage. A significant decrease in the volume (%) of particles smaller than 1.0  $\mu\text{m}$  was also observed in products manufactured without the addition of carrageenan, on the same day of manufacture and also after 15, 30 and 45 days of shelf-life. This effect was not observed in products with the addition of carrageenan. These results demonstrate the influence of these thickeners/stabilizers on the maintenance of particles in the nanometric region of casein micelles, directly influencing the formation of the three-dimensional matrix of dulce de leche for confectionery and its technofunctional aspects.

**Keywords:** Particle size; Dulce de leche; Hydrocolloids.

### Resumen

El objetivo de este trabajo fue evaluar la influencia de la adición de carragenina en la distribución granulométrica del dulce de leche para confitería. El diseño experimental adoptado ( $n=3$ ) fue en esquema factorial  $2 \times 3$ , así: dos tipos de carragenina (Lactogel FX 6369 y Viscarin BK 7161) en tres concentraciones diferentes (0,0% m/m, 0,3% m/m, 0,5% p/p). Se realizaron análisis granulométricos de los productos por difracción láser para identificar la influencia de los tratamientos. En el paso inicial del proceso, que fue la mezcla de los ingredientes, se pudo observar la influencia de las carrageninas en la distribución granulométrica con una reducción en los volúmenes (%) de las poblaciones de partículas en la región nanométrica de la micelas de caseína (entre 0,04  $\mu\text{m}$  y 0,4  $\mu\text{m}$ ) y glóbulos de grasa (entre 1,0  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ ), proporcionando la formación de partículas en una tercera (20  $\mu\text{m}$ ) y una cuarta región (por encima de 40  $\mu\text{m}$ ). Este desplazamiento de partículas a regiones de mayor diámetro sugiere la influencia de las carrageninas incluso antes de la etapa de calentamiento y evaporación. También se observó una disminución significativa en el volumen (%) de partículas menores de 1,0  $\mu\text{m}$  en productos fabricados sin la adición de carragenina, el mismo día de fabricación y también después de 15, 30 y 45 días de vida útil. Este efecto no se observó en productos con la adición de carragenina. Estos resultados demuestran la influencia de estos espesantes/estabilizadores en el mantenimiento de partículas en la región nanométrica de las micelas de caseína, influyendo directamente en la formación de la matriz tridimensional del dulce de leche para confitería y sus aspectos tecnofuncionales.

**Palabras clave:** Tamaño de partícula; Dulce de leche; Hidrocoloides.

## 1. Introdução

O doce de leite é um produto lácteo concentrado característico de países latino-americanos como Argentina e Brasil. É muito empregado como ingrediente nas confeitarias e sorveterias, além de ser consumido diretamente como sobremesa ou combinado com pães, bolos, torradas ou queijo (Machado, 2005; Silva *et al.*, 2015; Gaze *et al.*, 2015a). Durante sua fabricação, o doce de leite é submetido ao processo de evaporação, o qual retira a água do leite através da transferência de energia na forma de calor. Esse processo ocorre em equipamentos que trabalham sob pressão atmosférica ou sob vácuo. Portanto, durante sua produção ocorrem uma série de mudanças físico-químicas (Gaze *et al.*, 2015b; Perrone *et al.*, 2019; Stephani *et al.*, 2019; Carneiro *et al.*, 2021; Campos, 2021).

De acordo com a Portaria nº 354, de 4 de setembro de 1997, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, caso algum espessante, exceto amido, seja empregado na fabricação do doce de leite, a denominação do produto passa a ser doce de leite para confeitaria (Brasil, 1997). Além disso, o doce de leite para confeitaria diferencia-se do doce de leite pastoso para consumo direto, pois apresenta viscosidade e teor de açúcares mais elevados, devido às necessidades de aplicação do produto como recheio (Perrone *et al.*, 2019; Stephani *et al.*, 2019).

Então, segundo a legislação brasileira, diferentes espessantes podem ser utilizados para a produção do doce de leite na proporção máxima individual de 0,5% m/m no produto final e, quando usado em misturas, não poderá ser superior à 2% m/m no produto final (Brasil, 1997). Visando melhorar e padronizar as características sensoriais e as propriedades tecnofuncionais do doce de leite, as indústrias utilizam hidrocolóides como aditivos indispensáveis nas suas formulações. Os hidrocolóides são polímeros de cadeia longa, de alta massa molecular e extraídos de plantas marinhas, sementes, exsudados de árvores e colágeno animal. Alguns são produzidos por síntese microbiana e outros por modificação de polissacarídeos naturais (Penna,

1998). Um dos hidrocolóides mais utilizados atualmente são as carragenas, as quais são extraídas de algas marinhas e possuem propriedades que as classificam como espessantes e estabilizantes (Perrone *et al.*, 2019).

Os espessantes são substâncias capazes de aumentar a viscosidade de soluções nos alimentos, além de aumentar as propriedades emulsionantes e a capacidade de suspensão. A elevação da viscosidade possui importância tecnológica, pois diminui a velocidade de crescimento dos cristais de lactose no doce de leite, controlando a difusão das moléculas solubilizadas e em suspensão (Terrán-Ortiz, 1998; Perrone *et al.*, 2011).

As carragenas diferem entre si, em função do conteúdo dos grupos de 3,6-anidro-D-galactose e do número e da posição dos grupos éster-sulfato. A kappa-carragena tem um grupo éster-sulfato, enquanto que a iota-carragena tem dois grupos éster-sulfato e a lambda-carragena possui três grupos éster-sulfato. As iota- e kappa-carragenas em solução aquosa sofrem uma mudança conformacional de espiral (estado desordenado) para hélice (estado ordenado) (Rees *et al.*, 1969; Necas & Bartosikova, 2013). Esta transição é dependente da temperatura e das condições iônicas (Piculell, 1995). A formação da hélice está associada à gelificação. Dentre as três estruturas de carragenas, apenas lambda-carragena adota uma conformação espiral quaisquer que sejam as condições iônicas e de temperatura (Langendorff *et al.*, 2000).

Então, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de um tipo de espessante/estabilizante, que são as carragenas, no tamanho das partículas do doce de leite para confeitaria.

## 2. Metodologia

Os trabalhos experimentais foram realizados no Laboratório de Química e Tecnologia (QUIMTEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) em parceria com a equipe de aplicação da DuPont Nutrition & Biosciences.

As carragenas empregadas nas fabricações de doce de leite foram: Lactogel® FX 6369 (carragena (E407), sacarose e fosfato dissódico (E339ii)) e Viscarin® BK 7161 (carragena (E407) e sacarose). O delineamento experimental adotado foi em esquema fatorial 2x3, ou seja, duas carragenas (Lactogel FX 6369 e Viscarin BK 7161), três concentrações de carragenas (0,0% m/m, 0,3% m/m e 0,5% m/m na mistura inicial) em três repetições conforme são apresentados na Tabelas 1. Na Tabela 2 é apresentada a matriz do planejamento fatorial 2x3 (n=3). A composição média do leite empregado nas fabricações, em g.100g<sup>-1</sup>, foi: 3,33 ± 0,06 de gordura, 12,33 ± 0,06 de sólidos totais, 3,21 ± 0,18 de proteína, 4,66 ± 0,05 de lactose e 0,75 ± 0,05 de cinzas. Na Tabela 3 são apresentadas as formulações iniciais empregadas para a produção do doce de leite para confeitaria. Os mesmos foram produzidos segundo Perrone *et al.* (2019), onde o ponto do doce de leite foi padronizado para teor de sólidos solúveis de 69 ± 1 °Brix com auxílio de um refratômetro digital.

O equipamento empregado neste estudo foi o evaporador multi-monitorado em escala laboratorial desenvolvido pelo QUIMTEC/UFJF em parceria com o INOVALEITE/UFV. O sistema é baseado em uma Thermomix® TM5 da Vorwerk, acoplado a uma plataforma inox com célula de carga (Ramuzá IDR 7.500) com precisão de 1g, exaustor Blower Náutico Seaflo 3” (com vazão de ar regulada em 220 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) e sensor de temperatura PT-100. Todos os instrumentos foram configurados para leitura e registro dos dados com intervalo de 1 segundo pelo software Sitrad, versão 4.13 da Full Gauge Controls.

Realizou-se monitoramento do balanço de massa e controle da temperatura de evaporação durante todos os testes, objetivando padronizar as condições de operação durante a evaporação da água e com isto minimizar os efeitos das variáveis operacionais que possuem influência no desempenho dos espessantes em análise.

As análises de distribuição das partículas dos doces de leite para confeitaria foram realizadas por difração a laser (Beckman Coulter LS 13 320, Miami, FL, EUA) acoplado ao módulo líquido aquoso (Beckman Coulter, Miami, FL, EUA).

**Tabela 1.** Fatores e níveis a serem utilizados no planejamento fatorial 2x3.

Fatores	Níveis		
	(-1)	(0)	(1)
X <sub>1</sub> – Carragena	Lactogel FX 6369	X	Viscarin BK 7161
X <sub>2</sub> – Concentração carragena (% m/m)	0,0	0,3	0,5

Fonte: Elaborado pelos autores.

**Tabela 2.** Matriz do planejamento fatorial 2x3 (n=3).

#	Identificação	Carragena	Concentração de carragena (% m/m)
1	Controle1	Lactogel FX 6369	0,0
2	L0.3	Lactogel FX 6369	0,3
3	L0.5	Lactogel FX 6369	0,5
4	Controle 2	Viscarin BK 7161	0,0
5	V0.3	Viscarin BK 7161	0,3
6	V0.5	Viscarin BK 7161	0,5

Fonte: Elaborado pelos autores.

**Tabela 3.** Formulação da preparação inicial utilizada na produção do doce de leite para confeitaria.

Ingredientes	Formulação para 1000 g de mistura inicial (g)
Leite pasteurizado fluido	400,00
Soro em Pó	25,00
Xarope de Glicose 42/82	30,00
Citrato de sódio	1,85
Sacarose	180,00
<b>Lactogel FX 6369 ou Viscarin BK 7161</b>	0,00 / 3,00 / 5,00
Bicarbonato de sódio	0,25
Sorbato de Potássio	0,40
Água	362,50*
<b>Total</b>	<b>1000,00</b>

\*quantidade de água sofre variação de acordo com a quantidade de carragena. Fonte: Elaborado pelos autores.

### 3. Resultados e Discussão

As análises de distribuição das partículas por difração laser do leite fluido e das misturas iniciais dos tratamentos após completa dispersão e solubilização dos ingredientes são apresentadas na Figura 1. Os gráficos representam a distribuição de volume (%) para cada posição de tamanho de partículas entre 0,04 e 200 µm antes da etapa de aquecimento e evaporação.

De acordo com a Figura 1, é possível observar que o leite pasteurizado apresenta duas regiões distintas de distribuição de partículas: região das micelas de caseína entre 0,04 e 0,40 µm e região dos glóbulos de gordura entre 1,0 e 10 µm. Esta observação corrobora com observações feitas por Costa (2016) que utilizou a análise de distribuição de partículas por difração a laser para acompanhar o deslocamento do volume das partículas ao submeter o leite ao teste do álcool. Costa (2016) utilizou como controle o leite pasteurizado, onde observou as mesmas regiões de distribuição de partículas. Ambos os trabalhos

também corroboram com Walstra *et al.* (1999) que citam como limite máximo para tamanho dos glóbulos de gordura o valor de 10  $\mu\text{m}$ . O mesmo é observado para a mistura inicial sem a adição das carragenas (controle).

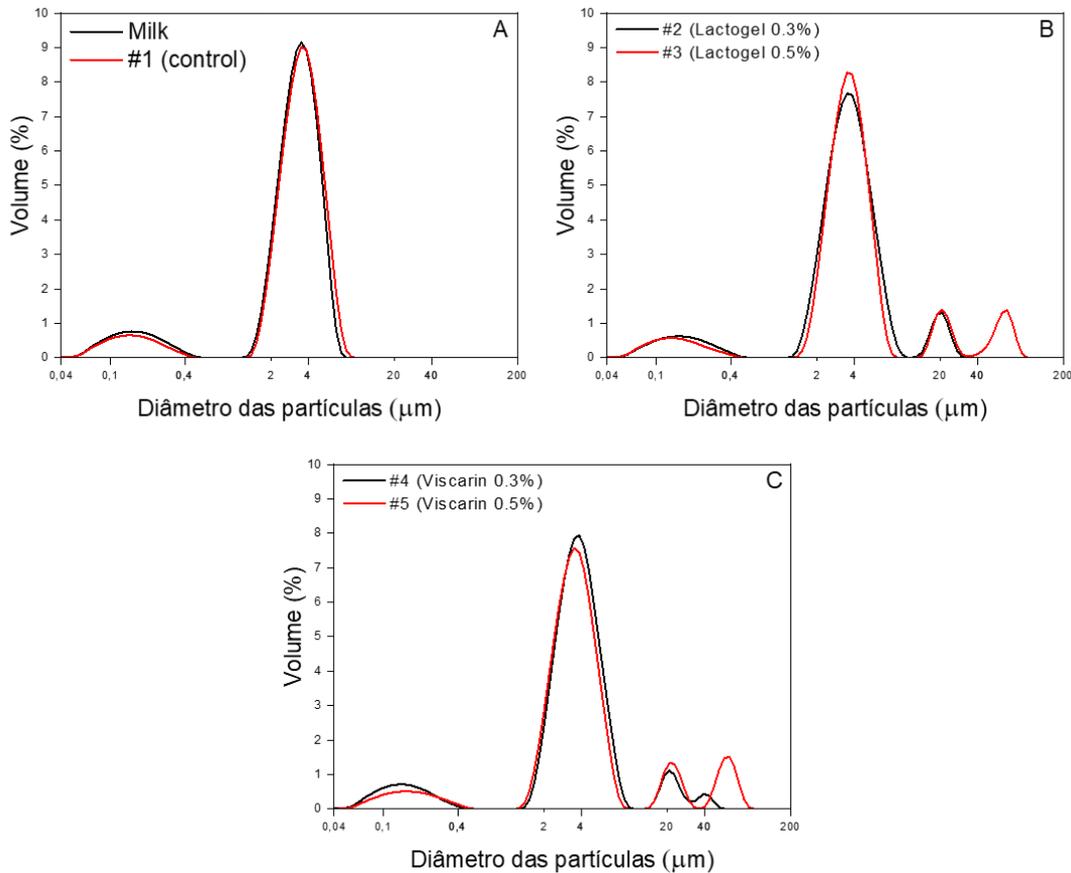
Nas misturas iniciais onde foram adicionadas as carragenas, é possível observar que além das duas regiões de distribuição de partículas já citadas, também há o surgimento de mais duas regiões acima de 10  $\mu\text{m}$ . Houve uma movimentação na distribuição das partículas com redução dos volumes (%) na primeira e segunda região, surgindo assim a terceira e quarta região com estruturas acima de 10  $\mu\text{m}$ . A terceira região possui um pico em 20  $\mu\text{m}$  e a quarta região possui um pico na região acima de 40  $\mu\text{m}$ . Este deslocamento das partículas para regiões de tamanho maior sugere a influência das carragenas nas regiões acima de 10  $\mu\text{m}$  na mistura inicial das formulações, antes mesmo da etapa de aquecimento e evaporação. É possível notar também que o surgimento da terceira região está presente nas formulações que contém ambas as carragenas e nas duas concentrações analisadas (0,3% m/m e 0,5% m/m), entretanto o surgimento da quarta região está presente nas misturas que contém ambas as carragenas, porém apenas na concentração de 0,5% m/m.

As interações entre micelas de caseína e carragenas foram estudadas por Dalglish & Morris (1988). No trabalho citado foram realizadas medidas de potencial zeta, que está relacionado com a densidade de cargas, de micelas de caseína 100 vezes diluídas em tampão a 25° C, ou seja, abaixo da temperatura de transição espiral-hélice. Os resultados mostraram que a densidade de carga das micelas de caseína se torna mais negativa com o aumento das concentrações das três estruturas de carragena. Tais resultados mostraram que todas as três estruturas de carragena são adsorvidas nas micelas de caseína (Dalglish & Morris, 1988).

O aumento do tamanho de micelas de caseínas pela interação com carragenas foi estudado por Langendorff *et al.* (2000). Segundo este trabalho o aumento de tamanho das micelas de caseína é devido a adsorção de moléculas de carragena à estas micelas. O estudo sugere que a densidade de carga eletrostática é o fator chave na determinação da força de atração entre as carragenas e as micelas de caseína, visto que a carragena com maior densidade de cargas ( $\lambda$ -carragena) adsorveu nas micelas de caseína em todas as temperaturas estudadas (30 a 60°C). Enquanto que iota e kappa-carragenas adsorveram apenas em temperaturas onde estão parcialmente na conformação de hélice, pois apenas esta conformação tem uma densidade de carga suficientemente alta. Portanto todos os três tipos de carragenas são adsorvidas nas micelas de caseína sob certas condições de temperatura (Langendorff *et al.*, 2000).

Então, os estudos citados acima confirmam que há adsorção de todos os tipos de carragenas na superfície das micelas de caseína e essa adsorção é a responsável pelo aumento do tamanho das micelas de caseína. Tais observações estão de acordo com os resultados apresentados acerca do deslocamento das partículas para regiões acima de 10  $\mu\text{m}$  na mistura inicial das formulações de doce de leite para confeitaria, antes da etapa de aquecimento e evaporação.

**Figura 1** Distribuição das partículas do leite fluido e das misturas iniciais dos tratamentos após completa dispersão e solubilização dos ingredientes: (A) leite fluido (preto) e #1 - controle (vermelho); (B) #2 – adição de 0,3% de Lactogel (preto) e #3 – adição de 0,5% de Lactogel (vermelho); (C) #4 – adição de 0,3% de Viscarin (preto) e #5 – adição de 0,5% de Viscarin (vermelho).



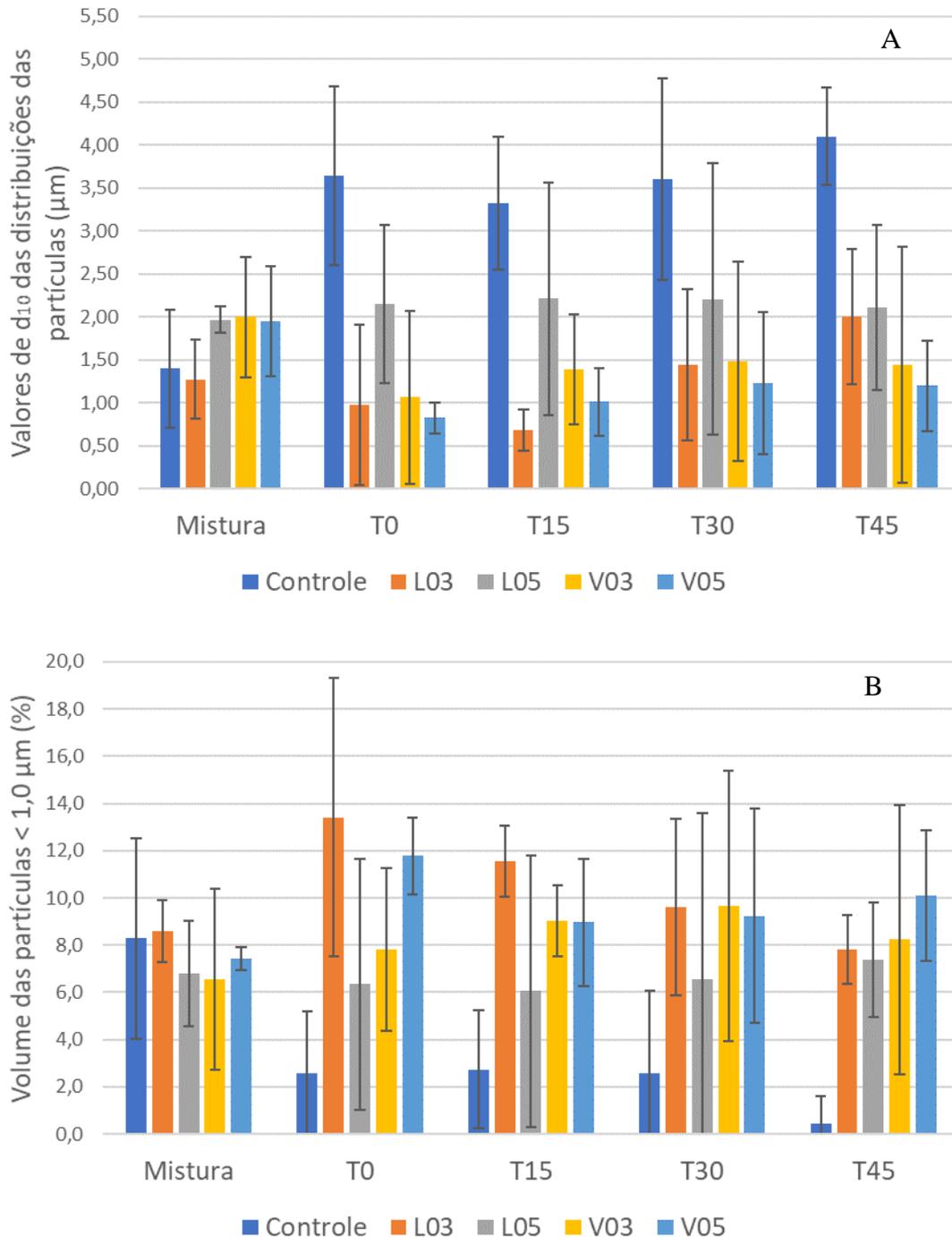
Fonte: Elaborado pelos autores.

Na Figura 2 são apresentados os valores de  $d_{10}$  (diâmetro hidrodinâmico no qual 10% do volume das partículas possuem valores inferiores) e o volume (%) de partículas menor que 1,0  $\mu\text{m}$  para as misturas iniciais, antes da etapa de evaporação, e para os doces de leite para confeitaria já fabricados. Os doces de leite foram analisados no dia da fabricação e também após 15, 30 e 45 de *shelf-life*.

Os valores de  $d_{10}$  evidenciam que nas formulações sem a adição das carragenas (controle) as partículas tiveram um aumento significativo de tamanho ao serem submetidas ao processo de evaporação. O mesmo não acontece com as formulações que contém as carragenas. Nesse caso, o tamanho das partículas tem uma variação menor ao serem submetidas a evaporação, além de manterem valores entre 0,5 e 2,5  $\mu\text{m}$  diferentemente do controle que atinge valores de 4,0  $\mu\text{m}$ .

O volume (%) das partículas menor que 1,0  $\mu\text{m}$  tem uma diminuição significativa nas formulações sem a adição das carragenas. O mesmo não acontece com as formulações que contém as carragenas. Esse resultado mostra a influência deste espessante/estabilizante em manter as partículas na região das micelas de caseína. Dessa forma, o aumento do volume das partículas na região nanométrica das micelas de caseína influencia diretamente na formação de uma rede tridimensional estável que consequentemente têm o poder de controlar o crescimento de cristais de lactose.

**Figura 2** Dados de distribuição das partículas,  $d_{10}$  (A) e  $<1,0 \mu\text{m}$  (B) para os tratamentos controle, L03 (Lactogel 0,3%), L05 (Lactogel 0,5%), V03 (Viscarin 0,3%) e V05 (Viscarin 0,5%), agrupados de acordo com o momento da avaliação: mistura (momento inicial antes da evaporação); T0 – doce leite no dia da fabricação; T15 – doce leite após 15 dias de fabricação; T30 doce de leite após 30 dias de fabricação; e T45 – doce de leite após 45 dias de fabricação.



Fonte: Elaborado pelos autores.

De Vries (2002) demonstrou que a força do gel de carragena-caseína no leite é muito maior em comparação com misturas contendo caseinato e soroproteínas. Tal fato sugere que as micelas de caseína desempenham um importante papel nas funções de estabilização e gelificação das carragenas, como é demonstrado nos resultados apresentados.

## 4. Conclusão

Portanto, de acordo com os resultados, a adição das carragenas sugere uma influência na distribuição do tamanho das partículas antes mesmo da etapa de aquecimento e evaporação. E após esta etapa foi possível observar a influência deste tipo de espessante/estabilizante na manutenção das partículas na região nanométrica das micelas de caseína ao longo de 45 dias de *shelf-life* do produto, o que influencia diretamente nas características tecnofuncionais do doce de leite para confeitaria, inclusive a possibilidade de controle na formação de cristais de lactose. Visando a ampliação do conhecimento técnico e científico nesta linha de pesquisa, sugere-se a análise do perfil de textura do doce de leite para confeitaria usando diferentes concentrações de carragenas e outros tipos de espessantes.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Brasília, DF, Brasil, código financeiro 001), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasília, DF, Brasil, projetos 403602/2020-3, 307334/2020-1 e 317190/2021-0) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG, Belo Horizonte, MG, Brasil).

## Referências

- Brasil (1997). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal. Portaria n° 354, de 4 de setembro de 1997.
- Campos, N. S. (2021). *Identificação e caracterização de pontos brancos (PIPS) em doce de leite*. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- Carneiro, L. C. M., Pinto, C. B. A., Gomes, E. R., de Paula, I. L., Wolfschoon Pombo, A. F., Stephani, R., Carvalho, A. F. & Perrone, I. T. (2021). The chemistry and technology of dulce de leche: a review. *Research, Society and Development*, 10, 11, e155101119408.
- Costa, C. H. F. (2016). *Avaliação microestrutural do leite pasteurizado submetido ao teste do álcool visando processamento UHT*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Leite e Derivados). Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.
- Dalgleish, D. G. & Morris, E. R. (1988). Interactions between carrageenans and casein micelles: electrophoretic and hydrodynamic properties of particles. *Food Hydrocolloids*, 2, 311–320.
- De Vries, J. (2002). Interaction of carrageenan with other ingredients in dairy dessert gels. In: Williams, P. A.; Phillips, G. O. (org.), *Gums and stabilizers for the food industry*, 11, 200-210, London: Royal Society of Chemistry.
- Dodeja, A. K. et al. (1990). Heat transfer during evaporation of milk to high solids in thin film scraped surface heat exchanger. *Journal of Food Process Engineering*, 12, 211-225.
- Gaze, L. V., Costa, M. P., Monteiro, M. L. G., Lavorato, J. A. A., Júnior, C. C., Raices, R. S. L. & Freitas, M. Q. (2015a). Dulce de Leche, a typical product of Latin America: Characterisation by physicochemical, optical and instrumental methods. *Food Chemistry*, 169, 471-477.
- Gaze, L. V., Oliveira, B. R., Ferrao, L. L., Granato, D., Cavalcanti, R. N., Júnior, C. C. & Freitas, M. Q. (2015b). Preference mapping of dulce de leche commercialized in Brazilian markets. *Journal of Dairy Science*, 98, 1443-1454.
- Ji, S., Corredig, M. & Goff, H. D. (2008). Aggregation of casein micelles and  $\kappa$ -carrageenan in reconstituted skim milk. *Food Hydrocolloids*, 22, 56-64.
- Langendorff, V., Cuvelier, G., Michon, C., Launay, B., Parker, A. & De Kruif, C. G. (1999). Casein micelles/iota-carrageenan interactions in milk: Influence of temperature. *Food Hydrocolloids*, 13, 211-218.
- Langendorff, V., Cuvelier, G., Michon, C., Launay, B., Parker, A. & De Kruif, C. G. (2000). Effects of carrageenan type on the behaviour of carrageenan/milk mixtures. *Food Hydrocolloids*, 14, 273-280.
- Machado, L. M. P. (2005). *Uso de soro de queijo e amido de milho modificado na qualidade do doce de leite pastoso*. 170 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Necas, J. & Bartosikova, L. (2013). Carrageenan: a review. *Veterinari Medicina*, 58, (4): 187-205.
- Penna, A. L. B. (1998). Hidrocolóides – usos em Alimentos. Caderno de Tecnologia de Alimentos & Bebidas. *Revista Food Ingredients*, 58-64.
- Perrone, I. T., Renhe, I. R. T., Pereira, J. P. F., Colombo, M., Coelho, J. S. & Magalhães, F. A. R. (2011). Influência de diferentes espessantes nas características sensoriais do doce de leite para confeitaria. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, 379, 66, 45-50.
- Perrone, I. T., Stephani, R., de Carvalho, A. F., Netto, G. G. & Francisquini, J. A. (2019). *Doce de Leite: Química e Tecnologia*. (2a ed.), CAP-LAB, 151 p.

- Picullel, L. (1995). Gelling carrageenans. In: Stephen, A. M. (org.), *Food polysaccharides and their applications*, 205–243, Marcel Dekker.
- Rees, D. A., Steele, I. W. & Williamson, F. B. (1969). Conformational analysis of polysaccharides. III. The relation between stereochemistry and properties of some polysaccharide sulfates. *Journal of Polymer Science. Part C*, 28, 261–276.
- Schorsch, C., Jones, M. G. & Norton, I. T. (2000). Phase behavior of pure micellar casein/ $\kappa$ -carrageenan systems in milk salt ultrafiltrate. *Food Hydrocolloids*, 14, 347-358.
- Silva, F. L., Ferreira, H. A. L., de Souza, A. B., de Freitas Almeida, D., Stephani, R., Pirozi, M. R. & Perrone, I. T. (2015). Production of dulce de leche: The effect of starch addition. *LWT-Food Science and Technology*, 62, 417-423.
- Stephani, R., Francisquini, J., Perrone, I. T., de Carvalho, A. F. & de Oliveira, L. F. C. (2019). *Dulce de leche – chemistry and processing technology*. Milk production, processing and marketing, IntechOpen.
- Teran-Ortiz, G. P. (1998). *Efeito de adição de gomas xantana e locusta na cinética de inibição de cristalização de açúcares em doce de leite*. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- Walstra, P. et. al. (1999). *Dairy Technology: principles of Milk properties and process*. Food Science and Technology. Marcel Dekker, Inc. Basel.