**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA BIOQUÍMICO-
FARMACÊUTICA
ÁREA DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

Avaliação reológica e físico-química de achocolatados e bebidas achocolatadas

Mércia de Freitas Eduardo

**Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE**

**Orientadora:
Prof. Dr. Suzana Caetano da Silva Lannes**

**São Paulo
2005**

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

E24a Eduardo, Mércia de Freitas
Avaliação reológica e físico-química de achocolatados e
bebidas achocolatadas / Mércia de Freitas Eduardo. -- São
Paulo, 2005.
108p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências
Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento
de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.
Orientador: Lannes, Suzana Caetano da Silva

1. Bebidas achocolatadas : Tecnologia 2. Leite:
Pro cessamento I. T. II. Lannes, Suzana Caetano da,
orientador.

663.92 CDD

Mércia de Freitas Eduardo

Avaliação reológica e físico-química de achocolatados e bebidas
achocolatadas

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientador presidente

1º. examinador
José Alfredo Gomes Arêas

2º. examinador
Luiz Antonio Gioielli

São Paulo, 03 Junho de 2005.

BIBLIOTECA
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Universidade de São Paulo

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes pela dedicação e amizade.

Ao professor Bronislaw Polakiewicz e sua orientada Karine Gargione pela assessoria e fornecimento da quitosana.

Ao Jorge H. Behrens pela ajuda na análise sensorial.

Aos professores e funcionários do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pela amizade e respeito.

Aos meus colegas e amigos pela sincera amizade e incentivos.

Ao CNPq pela concessão de bolsa.

À empresa Garoto pelo fornecimento de ingredientes.

ÍNDICE

SUMÁRIO	Páginas
RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE QUADROS	VI
LISTA DE SÍMBOLOS	VI
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Achocolatados	2
1.2. Bebidas achocolatadas	3
1.3. Ingredientes	5
1.3.1. Cacau em pó	5
1.3.2. Açúcar	8
1.3.3. Soro de leite	9
1.3.4. Leite	9
1.3.5. Gomas e agentes espessantes	10
1.3.5.1. Carragenas	11
1.3.5.2. Guar	13
1.3.5.3. Jataí	14
1.3.5.4. Xantana	15
1.3.5.5. Celulose microcristalina	16
1.3.5.6. Carboximetilcelulose	17
1.3.5.7. Amido	17
1.3.6. Quitosana	18
1.3.6.1. N-succinil-quitosana (quitosana modificada)	21
1.3.7. Edulcorantes	22
1.3.7.1. Aspartame	22
1.3.7.2. Ciclamato	22
1.3.7.3. Sacarina	23
1.3.7.4. Acesulfame-K	23
1.4. Propriedades físico-químicas	24
1.4.1. Compactação de pós	24
1.4.2. Granulometria	25
1.4.3. Reologia de fluidos	25
1.4.3.1. Comportamento reológico de fluidos	25
1.4.3.2. Fluido newtoniano	26
1.4.3.3. Fluido não-newtoniano	26
1.4.3.3.1. Fluidos não-newtonianos independentes do tempo	27
1.4.3.3.1.1. Modelo da Lei da Potência	27
1.4.3.3.1.2. Modelo de Bingham, Plástico de Bingham ou plástico ideal	28
1.4.3.3.1.3. Modelo de Casson	28
1.4.3.3.2. Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo	29
2. OBJETIVOS	32

<u>PARTE 1: ACHOCOLATADOS</u>	33
3. MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1. Material	35
3.2. Métodos	36
3.2.1. Extração e determinação do teor de lipídios	36
3.2.2. Determinação do teor de proteínas	36
3.2.3. Cinzas	36
3.2.4. Umidade	37
3.2.5. pH	37
3.2.6. Teobromina e alcalóides totais	37
3.2.7. Força de compactação de pós (achocolatados)	37
3.2.8. Granulometria	39
3.2.9. Densidade dos achocolatados	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Extração e determinação do teor de lipídios totais	42
4.2. Determinação do teor de proteínas totais	43
4.3. Cinzas, umidade e pH	44
4.4. Teobromina e alcalóides totais	46
4.5. Força de compactação de pós, granulometria e densidade	48
4. CONCLUSÕES	59
<u>PARTE 2: BEBIDAS ACHOCOLATADAS</u>	60
3. MATERIAL E MÉTODOS	61
3.1. Material	62
3.2. Métodos	63
3.2.1. Avaliação Reológica	63
3.2.2. Determinação do teor de sólidos solúveis	64
3.2.3. Análise sensorial	64
4. PARTE EXPERIMENTAL	67
4.1. Processamento da bebida achocolatada com N-succinil-quitosana (quitosana modificada)	68
4.1.1. Processo de modificação da quitosana em N-succinil-quitosana	68
4.1.1.1. Reagentes	68
4.1.1.2. Fluxograma de obtenção da N-succinil-quitosana	68
4.1.2. Formulação da bebida achocolatada	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1. Avaliação Reológica	73
5.2. Determinação do teor de sólidos solúveis	83

5.3. Análise sensorial	84
5.3.1. Aceitação global	84
5.3.2. Viscosidade	85
5.4. Vida-de-prateleira	87
6. CONCLUSÕES	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

RESUMO

Achocolatados e bebidas achocolatadas são alimentos muito consumidos em praticamente todos os países, especialmente por crianças e jovens. Isso porque o chocolate é também reconhecido como um agente flavorizante largamente aceito.

O objetivo geral deste trabalho foi elaborar um estudo de achocolatados e de bebidas achocolatadas disponíveis no mercado brasileiro, desenvolvendo-se técnicas de análises e obtendo-se resultados com finalidades comparativas. Ainda formulou-se bebida achocolatada com características funcionais, utilizando-se para tal quitosana modificada desenvolvida no Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.

Este trabalho foi dividido em duas partes, para melhor leitura e compreensão: parte 1: Achocolatados e parte 2: Bebidas achocolatadas.

Para os achocolatados foram realizadas análises em produtos disponíveis no mercado brasileiro, como: composição centesimal, teobromina, alcalóides totais e pH. Procurou-se enfatizar as diferenças entre os produtos para finalidades especiais (“diet” e “light”) e os tradicionais. Ainda, estudou-se propriedades físicas, como força de compactação, densidade e granulometria, observando a correlação entre estas.

Para bebidas achocolatadas, desenvolveu-se produto com quitosana modificada, atribuindo ao produto características funcionais. Estudou-se a reologia deste produto e de outros obtidos no mercado brasileiro, avaliando-se assim o produto desenvolvido. O teor de sólidos solúveis avaliado nestas amostras, com resultados muito próximos, sugeriu certa padronização na adição de leite, açúcar e sólidos de cacau em suas formulações.

Para a bebida desenvolvida, aplicou-se teste sensorial (aceitação global e viscosidade), utilizando-se como comparativo bebida do mercado brasileiro (Chocomilk), escolhida por ser comercializada em embalagem de vidro (semelhante à do produto em estudo). A aceitação global não demonstrou diferença significativa ($P > 0,05$) entre as amostras, porém a característica mais encorpada da bebida desenvolvida apontou maior tendência de aceitação neste parâmetro.

ABSTRACT

Chocolate drink powders and chocolate beverages are very consumed foods in almost every country, specially by children and young people. That is because chocolate is also recognized as a flavour agent greatly accepted.

The aim of this work was to elaborate a study of chocolate drink powders and chocolate beverages from Brazilian market, developing analytical techniques and obtaining results with comparative purposes. It was developed chocolate beverage with functional characteristics, using for that modified chitosan, developed in this Department.

This work was divided into two parts to a better reading and understanding: part 1: Chocolate drink powders and part 2: Chocolate beverages.

In the first part, some chemical analysis were carried out in the products from Brazilian market, such as lipids, proteins, ashes, moisture, theobromine and total alkaloids content and the pH. It was emphasized the differences between diet, light and the standard products; The theobromine and total alkaloids content was used as an indicative of the differences.

Some physical analysis in the chocolate drink powders were carried out, such as compaction of powder, particle size distribution and poured density of powder.

In the second part, it was carried out rheological analysis of the products from the market. It was developed chocolate beverage with modified chitosan as a thickening agent, what gave it a functional characteristic. The rheological characteristics of the developed product were similar to that of the products from the market.

Soluble solids analysis was carried out, also making a comparison between the developed product and the products from the market. The results were very similar, showing a standardization of the quantity of sugar, milk and cocoa solids in their formulation.

Besides that, it was carried out sensory analysis, with an acceptance test of the developed product and the beverage chosen for comparison - Chocomilk. With the marks of

acceptance test (global acceptance and viscosity) it was made a comparison between the two samples. It was noticed that the developed sample was more accepted than the other one, talking about the viscosity, and in talking about the global acceptance, there wasn't significant difference ($P > 0,05$) between the samples.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Fluxograma do processamento do cacau em pó
- Figura 2.** Esquema da estrutura da quitosana.
- Figura 3.** Esquema da estrutura da quitina.
- Figura 4.** Esquema da estrutura da N-succinil-quitosana
- Figura 5.** Reograma dos principais modelos reológicos.
- Figura 6.** Texturômetro TA-XT2 (Stable Micro System).
- Figura 7.** Probe “back extrusion”.
- Figura 8.** Esquema da estrutura química da teobromina.
- Figura 9.** Força de compactação dos achocolatados analisados.
- Figura 10.** Modelo de gráfico obtido na análise de compactação de pó.
- Figura 11.** Distribuição granulométrica do Chocomilk.
- Figura 12.** Distribuição granulométrica do Achocolatado Extra.
- Figura 13.** Distribuição granulométrica do Garotada.
- Figura 14.** Distribuição granulométrica do Gold.
- Figura 15.** Distribuição granulométrica do Leo.
- Figura 16.** Distribuição granulométrica do Moc.
- Figura 17.** Distribuição granulométrica do Nescau.
- Figura 18.** Distribuição granulométrica do Nescau light.
- Figura 19.** Distribuição granulométrica do Nesquik.
- Figura 20.** Distribuição granulométrica do Sempre light.
- Figura 21.** Distribuição granulométrica do Toddy.
- Figura 22.** Reômetro Rheotest, modelo RN 3.1.
- Figura 23.** Ficha do teste de aceitação para o atributo de uma forma geral .
- Figura 24.** Ficha do teste de aceitação para o atributo viscosidade.
- Figura 25.** Fluxograma de obtenção da N- succinil-quitosana.
- Figura 26.** Fluxograma do processamento da bebida achocolatada.
- Figura 27.** Tixograma da amostra Chocomilk a 25°C.
- Figura 28.** Tixograma da amostra Danette a 25°C.
- Figura 28.** Tixograma da amostra Kidlat a 25°C.
- Figura 30.** Tixograma da amostra Leco a 25°C.
- Figura 31.** Tixograma da amostra Milkybar a 25°C.

Figura 32. Tixograma da amostra Nescau a 25°C.

Figura 33. Tixograma da amostra Paulista a 25°C.

Figura 34. Tixograma da amostra Shake a 25°C.

Figura 35. Tixograma da amostra Toddyinho a 25°.

Figura 36. Tixograma da bebida achocolatada com quitosana modificada a 25°C.

Figura 37. Reograma do leite em pó integral reconstituído a 25°C.

Figura 38. Tixograma da solução aquosa de quitosana modificada a 25°C.

Figura 39. Distribuição de frequência das notas obtidas pelo Chocomilk e pela bebida achocolatada com quitosana modificada em relação à aceitação global.

Figura 40. Distribuição de frequência das notas obtidas pelo Chocomilk e pela bebida achocolatada com quitosana modificada em relação à viscosidade.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fabricante e ingredientes dos achocolatados analisados

Tabela 2. Peneiras utilizadas na análise granulométrica

Tabela 3. Teor de lipídios dos achocolatados e o declarado nos rótulos

Tabela 4. Teor de proteínas dos achocolatados e o declarado nos rótulos

Tabela 5. Teor de cinzas, umidade e pH das amostras de achocolatados

Tabela 6. Teor de teobromina e alcalóides totais dos achocolatados

Tabela 7. Forças necessárias para a compactação dos achocolatados

Tabela 8. Densidade, força de compactação e diâmetro médio das partículas dos achocolatados

Tabela 9. Fabricante e ingredientes dos achocolatados, conforme a rotulagem

Tabela 10. Ingredientes e concentrações utilizados

Tabela 11. Parâmetros reológicos dos modelos de Ostwal-de-Waale, Bingham e Casson das amostras de bebidas achocolatadas do mercado, da bebida achocolatada com quitosana modificada e do leite em pó integral reconstituído

Tabela 12. Teor de sólidos solúveis das amostras de bebidas achocolatadas

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais agentes espessantes

LISTA DE SÍMBOLOS

τ - Tensão de cisalhamento, dada em Pa

τ_0 – Tensão de cisalhamento inicial, dada em Pa

γ - Taxa de cisalhamento, dada em s^{-1}

η - Viscosidade em Pa.s

η_a – Viscosidade aparente em Pa.s

η_p – Viscosidade plástica em Pa.s

K_{0c} e K_c – Parâmetros que caracterizam o escoamento da suspensão em Pa e Pa.s, respectivamente

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Achocolatados

Os achocolatados, ou misturas à base de cacau para bebidas, podem ser definidos como produtos obtido pela mistura de cacau em pó com açúcar (sacarose, maltose, glicose ou lactose) e leite em pó, podendo ser ainda adicionados de outras substâncias alimentícias, tais como produtos maltados, farinha de cereais e ovos (BRASIL, 2004b).

Na sua apresentação mais simples, o achocolatado contém cerca de 70% de sacarose ou de outros açúcares e cerca de 30% de cacau em pó (VARNAM & SUTHERLAND, 1997).

Aos achocolatados, pode-se incorporar leite em pó para conseguir um produto completo e com aumento da solubilidade. Normalmente, não se recomenda o uso de leite em pó integral, devido a alterações oxidativas que limitam a vida útil do produto (VARNAM & SUTHERLAND, 1997). Outros ingredientes típicos usados na formulação de achocolatados comerciais incluem extrato de malte, açúcar e glicose, ovos, vitaminas e sais minerais como suplementos (OMOBUWAJO *et al.*, 2000).

Alguns tipos de processamento utilizados para a produção de achocolatados são: mistura simples, aglomeração, secagem em tambor (“drum dryer”) e “spray dryer”.

Na técnica de mistura simples (“dry-blending”) os ingredientes são misturados até que estejam uniformemente distribuídos (HEGENBART, 1991).

O “spray dryer” auxilia na instantaneização de pós. Esta técnica produz grande parte das partículas com formato esférico, o que garante bom fluxo, como o de fluidos. Isto auxilia no processo de manuseio, envase e na redução de custos. As partículas possuem, ainda, homogeneidade na composição e a distribuição no tamanho das partículas é muito próxima, minimizando a obtenção de partículas muito finas, o que é muito importante para muitos produtos (HEGENBART, 1991; LANNES & MEDEIROS, 2003).

Aglomeração é outro método que melhora as propriedades físicas dos pós. Aglomeram-se pós finos em aglomerados de alguns milímetros de tamanho, melhorando a sua

molhabilidade e prevenindo a formação de grumos. Os aglomerados têm melhor fluxo, homogeneidade, aparência e instantaneização (SCHUBERT, 1975; MULLIER *et al.*, 1991). As partículas do produto podem ser aglomeradas por granulação a úmido ou seca, em granuladores, por exemplo (VU *et al.*, 2003), por aglomeração térmica, envolvendo aquecimento em placas metálicas (OMOBUWAJO, *et al.*, 2000) ou por sistemas de leiteo fluidizado (LACHMAN *et al.*, 1986). Aglomeração é o passo final que melhora a dispersibilidade, o fluxo e a aparência de misturas na forma de pó. Dependendo do produto e seus ingredientes, um, dois ou três desses processamentos citados podem ser aplicados em vários estágios da produção e com qualquer número de ingredientes (HEGENBART, 1991).

1.2. Bebida achocolatada

Nos últimos anos assistiu-se a uma diversificação acentuada das opções de laticínios disponíveis no mercado, da qual resultou grande variedade de produtos de “valor adicionado”, práticos e nutritivos. À lista de produtos tradicionais – leites, creme, manteiga, queijo e laticínios fermentados e/ou congelados –acrescentou-se numerosos laticínios contendo cacau, especialmente os leites achocolatados (OORSCHOT, 2001).

O produto se baseia em uma formulação contendo cacau em pó, soro de leite em pó, leite em pó (integral ou desnatado), açúcar e espessantes, que são, geralmente, hidrocolóides que aumentam a viscosidade, prevenindo a sedimentação de partículas de cacau (BERBARI, 1995; YANES *et al.*, 2002a).

O processamento de bebidas achocolatadas pode ser realizado em tanque de aço inoxidável, provido de agitador mecânico, tampa e termômetro, seguindo as etapas:

- Seleciona-se o soro de leite (quando este for fresco, e não em pó), filtrando e clarificando ou desnatando;
- Realiza-se um tratamento térmico até 70°C sob agitação por 15 minutos;
- Adiciona-se 85% do leite;
- Elabora-se um xarope a partir da mistura do açúcar, cacau, estabilizante, sal e citrato de sódio com 15% do leite restante, a uma temperatura de 50°C, misturando até completa dissolução dos ingredientes;

- Adiciona-se o xarope à mistura de leite e soro, sob agitação constante;
- Pasteuriza-se a 75 – 78°C por 15 segundos em equipamento de placas, seguido de resfriamento até a faixa de 3 – 5°C. O tratamento térmico pode ser feito em tanque de processo com aquecimento até 80°C mantidos por 10 a 15 minutos, seguido de resfriamento a 5°C (ALBUQUERQUE & COUTO, 2003), ou ainda a 75°C mantidos por 30 minutos (CP KELKO, 2000).

Chocolate é considerado também um agente flavorizante largamente utilizado em bebidas (GUY & VETTEL, 1975). As bebidas lácteas prontas de diferentes sabores, mas principalmente as de chocolate, são comuns em todos os países. As suas características sensoriais e nutricionais, assim como sua conveniência, principalmente quando apresentadas em embalagens individuais, favorecem o consumo por pessoas de todas as idades (YANES *et al.*, 2002a).

A natureza líquida da bebida láctea achocolatada faz ressaltar de forma quase instantânea os componentes com puro sabor de cacau, o que provavelmente contribui para a grande popularidade do leite com sabor de chocolate no mundo inteiro (OORSCHOT, 2001).

As características particulares dos diferentes ingredientes – conteúdo lipídico do leite, alcalinidade e coloração do cacau em pó, tipo e concentração de hidrocolóides – podem produzir diferenças notáveis na composição final e nas propriedades físicas e sensoriais do produto formulado (YANES *et al.*, 2002a).

Alguns autores abordam a influência da composição nas propriedades sensoriais de bebidas achocolatadas e de achocolatados diluídos em leite ou água (conteúdo lipídico do leite, hidrocolóides, açúcar e quantidade de cacau em pó (SCRIVEN & PETTY, 1990; RAATS & SHEPHERD, 1992; HOUGH *et al.*, 1997; HOUGH & SÁNCHEZ, 1998; PANGBORN, 1998; FOLKENBERG *et al.*, 1999; YANES *et al.*, 2002a).

A produção de bebida láctea achocolatada é uma tarefa desafiante, pois apenas uma parte do pó de cacau se dissolve no leite e após certo tempo a maioria das partículas se acomoda e forma um sedimento. Para manter as partículas do pó de cacau em suspensão é preciso uma viscosidade relativamente alta. É possível recorrer a um estabilizante para

interagir com as proteínas do leite e as partículas de cacau a fim de formar uma rede tridimensional que mantém as partículas em suspensão (OORSCHOT, 2001).

Para que as partículas de cacau sejam efetivamente incorporadas à rede, é imprescindível que (OORSCHOT, 2001).

- tenham um revestimento de proteínas lácticas e umedecimento, o que se consegue por meio de mistura e aquecimento, o que também garante um umedecimento suficiente das partículas de cacau.
- liguem-se a esse revestimento de proteína, que formam partículas microcoaguladas.
- com resfriamento, as partículas microcoaguladas produzam uma rede devido à presença do estabilizante.

O tipo de cacau escolhido exerce efeito decisivo sobre a formação de partículas coaguladas. Se o cacau empregado não reagir suficientemente com a proteína, as partículas microcoaguladas resultantes serão pequenas demais, o que acarreta a formação de camadas na bebida achocolatada. Por outro lado, se o pó de cacau reagir muito intensamente com a proteína, formar-se-ão partículas coaguladas excessivamente grandes, que se tornam visíveis sob a forma de flocos e prejudicam a aparência do produto (OORSCHOT, 2001).

Os fabricantes de bebidas lácteas achocolatadas enfrentam uma série de problemas referentes ao aspecto: 1. Formação de camadas (segregação) no leite desnatado e magro; 2. Coalho (coagulação por efeito do calor) em função de pós de cacau fortemente alcalinizados; 3. Sedimentação do cacau, embora em certos países isso não seja considerado um problema, mas sim um sinal de qualidade e prova de que o produto contém cacau genuíno (OORSCHOT, 2001).

1.3. Ingredientes

1.3.1. Cacau em pó

Segundo BRASIL (2004b), cacau pode ser classificado como:

- Cacau em pó – produto obtido pela moagem da pasta de cacau parcialmente desengordurada.

- Cacau em pó parcialmente desengordurado – produto obtido pela moagem da pasta de cacau submetida a uma extração da gordura.
- Cacau solúvel – produto solubilizado obtido pelo tratamento do cacau em pó com substâncias alcalinas.

Os pós de cacau são fornecidos em uma variedade imensa de perfis de cor e sabor adequados aos produtos – e que variam de marrom escuro aos tons mais claros. A cor do produto gera determinadas expectativas de sabor, de forma que a escolha do tipo de pó de cacau e o grau de adição podem fazer uma diferença importante para o êxito do produto. Além disso, o método de processamento determina parâmetros tais como a alcalinidade, que tem grande influência sobre o desempenho funcional do pó de cacau (BECKETT, 1994).

O uso de cacau em leites e sobremesas afeta o processamento. O tratamento térmico influencia a rede da qual dependem a viscosidade e a estabilidade, pois a ação do calor faz com que os sólidos de cacau se liguem à água, às proteínas e aos agentes estabilizantes. A viscosidade pode variar conforme o tipo de cacau empregado. A cor, o sabor e o pH dos pós de cacau são variáveis que têm influência sobre o produto final. Quanto maior é a alcalinização do pó de cacau, menor é a viscosidade de bebidas e sobremesas achocolatadas (BECKETT, 1994; OORSCHOT, 2001).

A produção anual brasileira de chocolate em pó é de 196.322 kg/ano (ISAE, 2005).

A Figura 1 mostra o processamento de cacau em pó (LANNES, 1997).

Figura 1. Fluxograma do processamento do cacau em pó.

1.3.2. Açúcar

Os açúcares são ingredientes multifuncionais. Além de adoçantes, são agentes espessantes, umectantes, conservantes, solubilizantes, estabilizantes e, ainda, atuam modificando a textura, fornecendo volume, realçando aroma e sabor, modificando a aparência e atuando como precursor de aroma, sabor e de coloração. São utilizados como matéria-prima auxiliar no processo de fermentação, controladores de ponto de congelamento e reguladores de estrutura e formação de cristais (KULP *et al.*, 1991).

Entre os diversos tipos de açúcares, o mais utilizado em bebidas achocolatadas e achocolatados é a sacarose. A importância da sacarose decorre de fatores como: aceitabilidade, palatabilidade, alta disponibilidade e baixo custo de produção (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

O açúcar é definido como a sacarose obtida da *Saccharum officinarum* ou de *Beta alba* L., por processos industriais adequados e pode ser classificado como (BRASIL, 2004a):

- Açúcar cristal – contendo no mínimo 99,3% de sacarose;
- Açúcar refinado - contendo no mínimo 98,5% de sacarose;
- Açúcar moído - contendo no mínimo 98,0% de sacarose;
- Açúcar demerara – contendo no mínimo 96,0% de sacarose;
- Açúcar mascavo - contendo no mínimo 90,0% de sacarose;
- Açúcar mascavinho - contendo no mínimo 93% de sacarose;
- Açúcar-cande - contendo no mínimo 99,0% de sacarose;
- Açúcar glacê ou em pó ou de confeitiro - contendo no mínimo 99,0% de sacarose (excluindo o antiaglutinante);
- Açúcar em cubos ou tabletes - contendo no mínimo 98,0% de sacarose (excluindo o aglutinante);
- Açúcar para confeitir – açúcar finamente pulverizado ou em cristais, adicionado de corantes permitidos.

1.3.3. Soro de leite

Soro é um subproduto resultante da fabricação de queijos, formado por uma parte líquida (água) e sólidos (lactose, cinzas, proteínas e gordura). Sua composição equivale a aproximadamente 50% da composição do leite “in natura”, ou seja, possui um extrato seco total na faixa de 6,2 a 6,8% (ALBUQUERQUE & COUTO, 2003).

O papel nutricional das proteínas dos alimentos tem sido bastante estudado e é amplamente conhecido. Cada vez mais, a atenção dos pesquisadores da área se concentra no uso de proteínas como ingredientes funcionais. O soro de leite bovino, resultante da indústria queijeira, é excelente exemplo da possibilidade de aplicação de proteínas como ingredientes funcionais. As proteínas do soro contêm alto teor de aminoácidos essenciais, possuem níveis elevados de lisina e leucina e ainda tem uma boa fonte de aminoácidos contendo enxofre. (ANTUNES, 2003; NOVOS PRODUTOS, 2004).

Os benefícios gerados pela utilização do soro de leite está na capacidade de suas proteínas formarem géis irreversíveis ao rearranjarem-se em estruturas reticulares tri-dimensionais. Com a gelificação, a água é aprisionada nos capilares da matriz do gel (PROTEÍNA..., 2004).

1.3.4. Leite

O leite utilizado em bebidas lácteas pode ser “in natura” ou leite em pó. Pode ser utilizado o leite desnatado, mas o aumento na gordura do leite para 2% leva a melhor aceitação pelo consumidor, pois a gordura fornece textura, cremosidade e palatabilidade ao alimento. Os sólidos não gordurosos do leite (principalmente as proteínas) têm a função de reagir com o agente espessante aumentando a viscosidade e estabilidade do meio (CP KELKO, 2000).

Para o leite em pó, são importantes as propriedades de molhabilidade, dispersibilidade e solubilidade. A rehidratação de um leite em pó formado por partículas pequenas é difícil e requer agitação intensa para dispersar o pó. Para melhorar a dispersão, além da lecitinação, é

necessário obterem-se partículas maiores por aglomeração e solubilização, onde também se ajusta o teor de umidade (MILKNET, 2004).

1.3.5. Gomas e agentes espessantes

O termo goma pode ser utilizado para designar um material polimérico a ser dissolvido ou dispersado em água, formando soluções ou dispersões viscosas. São designadas também como hidrocolóides (CARR, 1993).

Sua utilização deve-se às inúmeras propriedades: estabilização de emulsões, suspensão de partículas, controle de cristalização, inibição de sinérese, encapsulamento, formação de filme e retenção de água, redução da taxa de evaporação, alteração da taxa de congelamento, adequação das propriedades reológicas, participação em transformações químicas e, ainda, são responsáveis pelas características de textura (FARKAS & GLICKSMAN, 1967; RAO, 1977; ALAIS & LINDEN, 1991; MULLER & TOBIN, sem data; DZIEZAK, 1991; LILLFORD & NORTON, 1994).

As propriedades funcionais das gomas são afetadas pelo tamanho e orientação molecular, ligações iônicas e de hidrogênio, tamanho da partícula, temperatura e concentração (WARD & ANDON, 1993).

O Quadro 1 apresenta alguns tipos de agentes espessantes e exemplos (ALAIS & LINDEN, 1991).

Quadro 1. Principais agentes espessantes

Agentes espessantes	
1. PLANTAS	
1.1. Exudatos vegetais:	goma arábica, goma karaia, goma tragacante
1.2. Sementes:	Goma guar, goma caroba, goma jataí
1.3. Pectinas	(parede celular)
1.4. Extratos de algas marinhas	
1.4.1. Algas marrons (Phaeophyceae)	
- Alginatos	
- Laminarans	
- Fucoïdians	
1.4.2. Algas vermelhas (Rhodophyceae)	
- Carragenas	
- Furcellaranas	
- Agar-agar	
1.5. Amiláceos:	amido, dextrina
1.6. Celulose	(derivados químicos)
2. MICROBIANAS	
2.1. Goma xantana	(Xanthomonas)
3. ANIMAL	
3.1. Gelatina	
3.2. Caseína do leite	
3.3. Glicosaminoglicanas	
3.4. Quitina	(degradada) e Quitosana

A escolha do agente geleificante adequado a uma formulação, depende de suas propriedades físicas e químicas e do sinergismo com outros hidrocolóides ou componentes do alimento (DICKINSON & BERGENSTAHL, 1997).

1.3.5.1. Carragenas

As carragenas são provenientes de algas marinhas, sendo bastante utilizadas na indústria alimentícia (ALAIS & LINDEN, 1991; BOBBIO & BOBBIO, 1992). São produzidas por algas vermelhas: *Chondrus crispus* e *Gigartina* sp, que produzem kappa e lambda-carragena e *Euchema* sp, que produz kappa e iota-carragena. Consistem de unidades de galactose e 3,6 anidrogallactose, sulfatados ou não, unidos por ligações alfa-1,3 e beta-1,4. Apresentam três frações principais, que diferem no conteúdo e distribuição de grupos éster sulfato: iota (25 – 34%), kappa (18 – 25%) e lambda (30 – 40%) (LUCCA & TEPPER, 1994).

Forma géis termorreversíveis em presença de potássio (iota e kappa-carragena) ou de cálcio (iota-carragena), adotando estrutura helicoidal. O mecanismo de geleificação se faz por intermédio de hélices duplas que tendem a agregar-se formando a rede tridimensional necessária à formação do gel. A lambda-carragena, por ser altamente sulfatada, não forma gel, atuando apenas como espessante (YUGUCHI *et al.*, 2001;).

Atua como emulsificante, geleificante, estabilizante, mantém partículas em suspensão, controla fluidez e confere sensação bucal de gordura (DZIEZAK, 1991; EGBERT, 1991; GIESE, 1992), além de prevenir a cristalização, melhorando a textura de alimentos e evita a sinérese (MULLER & TOBIN, sem data).

Segundo YANES *et al.* (2001), bebidas lácteas achocolatadas compostas de kappa-carragena (0,02 e 0,04%) apresentam melhor sabor em relação à mesma bebida com alginato de sódio. Entretanto, o sistema kappa-carragena em alta concentração (0,04%) levou a um decréscimo na doçura e em outros atributos de sabor.

Uma das mais significativas propriedades da carragena é a capacidade de se combinar com proteínas, originando estruturas alimentares modificadas (GRINDROD & NICKERSON, 1968; HANSEN, 1968; ALAIS & LINDEN, 1991; LANGENDORFF *et al.*, 1999; DALGLEISH & KOLLOCOU, 1997; PAWLOWSKY & DICKINSON, 1997). A micela de caseína possui regiões de forte carga positiva, interagindo com os grupos sulfato, negativamente carregados, da molécula de carragena. As carragenas formam complexos com a caseína até mesmo em pH neutro. A complexação é particularmente forte com a kappa-caseína, sem envolver cátions específicos, que é explicada pela presença de carga positiva na kappa-caseína. A complexação com alfa e beta-caseína é também possível, mas requer cátions Ca^{++} livres e pH acima de 6 (SYRBE *et al.*, 1998). Outra forma de interação seria através de pontes entre os grupos éster sulfato da goma e resíduos carboxílicos dos aminoácidos que compõem a proteína. A interação proteína-polissacarídeo não tóxica, promove uma melhora nas propriedades emulsificantes e tem apresentado um significativo potencial de uso nas indústrias alimentícias (SHEPHERD, *et al.*, 1999). Estas interações aumentam sinergicamente a consistência do gel em cerca de dez vezes (DUXBURY, 1990; CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

SCHMIDT & SMITH (1992), em um estudo, mostraram que em iguais concentrações, três gomas – carragena, guar e xantana – possuem reatividade com o leite integral e com

concentrado de proteína do soro de leite, entretanto essa reatividade pareceu ser altamente dependente da concentração da goma e do tratamento térmico aplicado (pasteurização em batelada ou HTST – “High Temperature Short Time”). Para a carragena, o tratamento térmico que levou a maior reatividade com o leite integral e com o concentrado de proteína do soro de leite, foi a pasteurização por batelada (69°C por 30 minutos), pois esta goma requer alta temperatura e longos períodos para máxima hidratação e reatividade. Com este tratamento térmico, foi observada reatividade com carragena em concentrações de 0,05%, 0,1% e 0,2%, enquanto que com o tratamento térmico HTST, foi observada reatividade somente com as concentrações de 0,1% e 0,2%.

YANES *et al.*, (2002b), em um trabalho que comparou propriedades reológicas e sensoriais de soluções de kappa-carragena em água e em leite (a 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 e 0,05% de kappa-carragena), com e sem açúcar, verificaram um aumento na pseudoplasticidade nas soluções com leite, conforme se aumentava a concentração da goma. Isso ocorreu devido à formação de agregados carragena-micelas de caseína. Quando a concentração era baixa (0,01 a 0,03%), verificou-se apenas um aumento de viscosidade do sistema, sem que ela contribuísse para a formação de ligações intermoleculares.

1.3.5.2. Guar

É obtida da endosperma de *Cyamopsis tetragonolobus*. Tem alto peso molecular e é formada de cadeia linear de manose (ligação beta-1,4) com resíduos de galactose, como cadeias laterais, na proporção de uma unidade de galactose para duas de manose. Quanto maior a relação molar galactose/manose, maior a solubilidade em água fria (DZIEZAK, 1991; SHARMA & CLARK, 1994; CÂNDIDO & CAMPOS, 1996; BOBBIO & BOBBIO, 1992).

Não forma gel, mas atua como espessante e estabilizante. Forma dispersões altamente viscosas quando hidratadas em água fria (BOBBIO & BOBBIO, 1992). Suas soluções apresentam propriedades pseudoplásticas, não tixotrópicas. A viscosidade de suas soluções aumenta exponencialmente com o aumento da concentração da goma em água fria, sendo influenciada pela temperatura, pH, tempo, grau de agitação, tamanho da partícula de goma e presença de sais e outros sólidos. É instável em pH muito baixo. A baixas concentrações, confere cremosidade. Sob condições normais exibe excelentes propriedades de congelamento-

descongelamento (LUCCA & TEPPER, 1994; FAT, 1993). Incorporam ar com muita facilidade, tendo grande emprego em alimentos nos quais o ar deve ser incorporado, como sorvetes, “mousses” e “chantilly” (BOBBIO & BOBBIO, 1992), além de produtos à base de queijo, molhos, sopas e produtos de panificação (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

Em combinação com outros hidrocolóides, como goma carragena ou jataí, é utilizada para prevenir a formação de cristais durante os ciclos de congelamento/descongelamento, conferindo estrutura cremosa e macia ao produto (LUCCA & TEPPER, 1994).

À semelhança de pectinas, polissacarídeos da aveia e sementes de leguminosas apresenta efeito hipocolesterolêmico (GLORE, *et al.*, 1994). Seu valor calórico é de 0,15 a 0,25 kcal/g (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

A goma guar tem a habilidade de se ligar com proteínas do leite, aumentando a viscosidade, assim como a carragena, porém em menor grau (SCHMIDT & SMITH, 1992; TUINIER *et al.*, 2000).

1.3.5.3. Jataí

Também conhecida como goma caroba ou locusta, é um polissacarídeo neutro composto de manose e galactose na relação 4:1, cujo peso molecular oscila ao redor de 300.000. É isolada de sementes de uma leguminosa da sub família Caesalpinaceae (*Ceratonia siliqua*) que cresce no Mediterrâneo (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996, ALAIS & LINDEN, 1991).

Insolúvel em água fria, fornece máxima viscosidade após aquecimento a 95°C e posterior resfriamento. Isoladamente não forma gel, mas atua como espessante, estabilizante de emulsões e inibidor de sinérese (BOBBIO & BOBBIO, 1992). Devido ao caráter neutro é estável em pH de 3,5 a 11 (PENNY, 1991). Pode ser usada para elaboração de molhos, sopas, cremes, sorvetes, produtos cárneos, enlatados e queijos (LUCCA & TEPPER, 1994).

1.3.5.4. Xantana

Polissacarídeo de alto peso molecular produzido por fermentação de *Xanthomonas campestris*, em um substrato contendo D-glicose (BOBBIO & BOBBIO, 1992). A estrutura química da goma xantana consta de uma espinha dorsal celulósica (ligação beta-1,4) substituída em resíduos de glicose, alternados por cadeia lateral de trissacarídeos. Contém D-glicose, D-manose e ácido glicurônico. Contém ainda na molécula, grupos acetílicos e resíduos de ácido pirúvico (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996). Seu valor calórico é muito baixo (0,5Kcal/g), porque somente cerca de 15% é digerido (XANTANA, 1992).

Corresponde a 80% do mercado de gomas nos Estados Unidos, sendo utilizada como substituto de goma tragacanta e arábica (LUCCA & TEPPER, 1994).

A goma xantana é facilmente solúvel em água quente ou fria, produzindo alta viscosidade. É estável em temperaturas de 0 a 100°C (inclusive frente à microondas) na faixa de pH de 1 a 13. Estável também a ciclos de congelamento/descongelamento, sem a ocorrência de sinérese. As soluções de goma xantana são pseudoplásticas. Esta característica é importante para liberação do sabor, sensação bucal e estética do produto (DZIEZAK, 1991; XANTANA, 1992; STARCHS, 1992). Mesmo em baixas concentrações, apresenta alta viscosidade, a qual não é afetada pela temperatura. Uma propriedade de grande interesse prático é que soluções de goma xantana apresentam viscosidades elevadas à baixa velocidade de cisalhamento e vice-versa (DOUBLIER, 1994).

A goma xantana apresenta estabilidade na viscosidade a elevadas temperaturas (SANDERSON, 1981).

Atua como espessante, estabilizante e, em associação com outras gomas, proporciona textura lisa e cremosa a alimentos líquidos, com qualidade superior a das demais gomas e da carboximetilcelulose (DOUBLIER, 1994).

É compatível com a maioria dos espessantes comercialmente disponíveis. Apresenta sinergismo com goma guar e com goma jataí este sinergismo é ainda maior. À concentração de 0,2% forma géis termicamente reversíveis. De acordo com SCHMIDT & SMITH (1992), a

goma xantana tem a capacidade de interagir com proteínas do leite, assim como a carragena e a guar.

As aplicações incluem: molhos para salada, bebidas, geléias (previne sinérese), substitui ovos (clara), produtos cárneos, enlatados, confeitos, sopas. As propriedades pseudoplásticas facilitam a produção de queijos e patês (FAT, 1993; PENNY, 1991; STARCHS, 1992).

1.3.5.5. Celulose microcristalina

O material de partida para o gel de celulose é a alfa-celulose. A fibra de celulose é composta de milhões de microfibrilas, contendo uma região para-cristalina, que é uma massa amorfa e flexível de celulose e uma região cristalina formada de microcristais em arranjo linear rígido. A matéria-prima vegetal é hidrolisada para liberar a região cristalina, que é posteriormente submetida à atrito para liberar os microcristais, ou através de desintegração úmida em presença de um agente dispersante. Neste processo podem ser adicionados ingredientes funcionais como carboximetilcelulose ou goma guar que mantêm os microcristais numa rede (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996; LUCCA & TEPPER, 1994).

O gel de celulose é um estabilizador / substituto de gorduras. Proporciona estrutura e sensação bucal das gorduras, também funciona como estabilizante, sendo utilizadas em formulações com reduzido teor de gordura. As principais funções da celulose microcristalina são: estabilizar espumas e emulsões, substituir óleos e gorduras, encorpar molhos, controlar cristalização, sinérese e viscosidade, manter partículas em suspensão e formar géis termoestáveis. Quando em água, forma uma dispersão coloidal com partículas de 0,2 µm, simulando o uso de gordura e apresentando-se como uma emulsão óleo em água. Ainda, possuem características reológicas semelhantes às gorduras (CARBOHYDRATE, 1991; DUXBURY, 1991; LUCCA & TEPPER, 1994).

É utilizada como agente de corpo em um grande número de alimentos de baixa caloria e como estabilizante, por apresentar habilidade em formar uma estrutura de gel tixotrópico (SANDERSON, 1981).

1.3.5.6. Carboximetilcelulose

Modificações químicas de celulose originam hidrocolóides com propriedades geleificantes: alfa-celulose, carboximetilcelulose, hidroxipropilcelulose, celulose microcristalina e metilcelulose. O tamanho médio das partículas varia de 20 a 120 μm . Podem funcionar como: estabilizante de espumas e emulsões, modificadora de textura e viscosidade, controladora de sinérese e tamanho dos cristais e mantêm partículas em suspensão.

Um dos derivados mais utilizados é a carboximetilcelulose (CMC), que pode ser encontrada sob várias apresentações, dependendo do tamanho das partículas, grau de substituição, viscosidade e características de hidratação. Soluções de CMC apresentam pseudoplasticidade e são estáveis na faixa de pH de 3 a 11. É utilizada como espessante, estabilizante e em produtos com baixo teor de gorduras como agente de corpo (DZIEZAK, 1991; HIRATA & SOUZA, 1990).

A carboximetilcelulose é utilizada para complementar as propriedades funcionais de outros hidrocolóides. Sua aplicação juntamente com amido ou com alginatos minimiza a sinérese. Além disso, ela pode prevenir a precipitação de proteínas (SANDERSON, 1981).

1.3.5.7. Amido

O amido é um homopolímero constituído de 400 a 2000 unidades de glicose (peso molecular da ordem de 0,5 a vários milhões), unidas por ligações α -1,4, com quantidades variáveis de ligações α -1,6 (APPL, 1991). É a reserva alimentícia de plantas, ocorrendo em grande quantidade na natureza e é o hidrocolóide mais comumente usado em alimentos (WHISTLER & PASCHALL, 1967; SANDERSON, 1981). Em termos gerais, o amido pode ser dividido em dois tipos: obtidos de raízes, tubérculos e hastes e obtidos dos cereais (SANDERSON, 1981)

As aplicações do amido na indústria de alimentos relacionam-se às suas propriedades: espessante, geleificante, modificador de textura e para elaboração de xarope de glicose. Entre as principais vantagens do emprego do amido estão o baixo custo, disponibilidade e facilidade de armazenamento e manipulação. As desvantagens são a baixa estabilidade em

congelamento/descongelamento, a ácidos, calor e cisalhamento (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996)

1.3.6. Quitosana

Muitos polissacarídeos têm a habilidade de formar gel, que indiretamente reflete sua função em sistemas naturais (YAMAGUCHI *et al.*, 1981). A quitosana, derivada da quitina por N-desacetilação, que está presente em carapaças de crustáceos, alguns moluscos e fungos, tem recebido muita atenção devido as suas extraordinárias propriedades e devido as suas abundantes fontes de baixo custo (PRASHANTH, 2001). A quitosana é um biopolímero catiônico que apresenta potenciais aplicações na indústria alimentícia devido as suas propriedades nutricionais e físico-químicas (THONGNGAM & MCCLEMENTS, 2004). Segundo MATHUR (1990), a quitosana não é tóxica e é muito utilizada como suplemento dietético. As Figuras 2 e 3 apresentam as estruturas químicas da quitosana e da quitina.

Figura 2. Esquema da estrutura da quitosana

Figura 3. Esquema da estrutura da quitina.

KAMIL *et al.*, (2002) estudaram a atividade antioxidante da quitosana, em diversas viscosidades, na carne cozida do peixe arengue (*Chupea harengus*). Os resultados demonstraram que a quitosana pode ser considerada um potencial antioxidante natural, estabilizando alimentos com alto teor lipídico. YOUN *et al.*, (2004) testaram o uso da quitosana como um potencial antioxidante e melhorador da vida de prateleira em carne bovina condimentada. Os resultados mostraram que o produto contendo 1% de quitosana, de peso molecular de 120 kDa mostrou marcada redução na oxidação e a cor permaneceu estável durante todo o período de armazenamento. LEE *et al.*, (2003) verificaram que o tratamento de carne suína com quitosana em solução a 1% e peso molecular de 30 e de 120 kDa manteve a coloração vermelha durante todo o período de armazenamento.

A quitosana também apresenta atividade antimicrobiana contra fungos filamentosos, leveduras e bactérias e tem chamado atenção como um potencial conservante alimentício de origem natural (RHOADES & ROLLER, 2000, ROLLER & COVILL, 1999, 2000, SHAHIDI *et al.*, 1999, SAGGO *et al.*, 2002; OMURA *et al.*, 2003; RHOADES & RASTALL, 2004). NO & MEYERS (2004) verificaram que tofu produzido com quitosana a 1%, de peso

molecular de 28 kda, apresentou maior vida de prateleira (aproximadamente 3 dias) em relação ao tofu produzido com CaCl_2 . Esta vida de prateleira estendida é significativa em vista da grande quantidade de tofu produzida na Coreia (366.000 toneladas/ano). A quitosana vem sendo grandemente utilizada como filmes para prolongar a vida de prateleira de frutas e vegetais, retardando o amolecimento e a senescência (YOUGEN & JINYIN, 2002; NO *et al.*, 2003). De acordo com BHALE *et al.*, (2003), filme de quitosana prolonga a vida de prateleira de ovos.

De acordo com ZHENG & ZHU (2003), quanto maior o peso molecular da quitosana, maior é o seu potencial antimicrobiano, sendo este efeito de 100% com quitosana a 1% contra *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Segundo OMURA *et al.* (2003), o grau de desacetilação da quitosana também influencia na atividade antimicrobiana. Eles observaram que um aumento no grau de desacetilação levou à diminuição na atividade. RODRIGUEZ *et al.*, (2003) verificaram o efeito anti-fúngico de solução de quitosana contra *Alternaria*, *Cladosporium*, *Penicillium* e *Aspergillus* em pizza pré-assada. A solução foi borrifada (0,079 g de quitosana/100 g de pizza), formando um filme. A solução só não foi eficaz contra *Aspergillus*. O efeito foi similar ao do propionato de cálcio.

Outras potenciais aplicações da quitosana em alimentos são como emulsificante, espessante e clarificante (em sucos de frutas e molhos) (ROLLER & COVILL, 1999, 2000, RHOADES & ROLLER, 2000; SAGGO *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2003)

Muitas das propriedades da quitosana dependem da sua habilidade de se ligar com moléculas aniônicas, como os fosfolipídios, surfactantes, ácidos biliares e alguns hidrocolóides. Informações sobre a origem e características das interações moleculares entre quitosana e moléculas aniônicas, como os lipídios e outros, podem ser úteis para um “design” racional de alimentos, com características nutricionais e funcionais específicas, como por exemplo, as de baixar o colesterol ou de agente de substituição de gordura (THONGNGAM & MCCLEMENTS, 2004).

Segundo RODRIGUEZ *et al.* (2002), o assamento de alimentos fermentados contendo quitosana (175-180°C) faz com que parte das propriedades funcionais da quitosana seja

perdida, devido à Reação de Maillard. É possível que haja interação entre os grupos amino da quitosana e os grupos carbonila de açúcares redutores.

1.3.6.1. N-Succinil-quitosana (quitosana modificada)

Sabe-se que a modificação química é um dos métodos propostos para aperfeiçoar as propriedades funcionais de proteínas e outros compostos (LI-CHANG, 1979; MATHEIS & WHITAKER, 1984; EL-ADAWY, 2000). Modificações químicas, especialmente a acilação com anidrido succínico, têm sido utilizadas para melhorar as propriedades funcionais de muitas proteínas vegetais como as do trigo (GRANT, 1973), da soja, do grão de bico, entre outras (FRANZEN & KINSELLA, 1976). Algumas proteínas tratadas com anidrido succínico têm sido aplicadas em produtos como clareadores de café (MELYCHYN & STAPLEY, 1973), bebidas carbonatadas (CREAMER et al., 1971), maioneses e molhos para saladas (EVANS, 1970).

Segundo a JOHNS HOPKINS UNIVERSITY (2003), o FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (2002) e o NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (2001), o anidrido succínico é classificado como aditivo alimentício e é um agente utilizado para modificar o amido. Ainda, segundo o FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (2002), alimentos com amido modificado podem ser seguramente ingeridos.

Foram estudados possíveis efeitos carcinogênicos do anidrido succínico em ratos e camundongos fêmeas e machos realizando-se teste de carcinogenicidade a longo prazo (2 anos), submetendo-se os animais às seguintes doses: Ratos – 0,5 e 100,0 mg/kg; Camundongos machos - 0,38 e 75 mg/kg; Camundongos fêmeas – 0,75 e 150 mg/kg. Não foram encontradas evidências de efeito carcinogênico nesses animais (NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, 2003).

O FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (2002) estabelece um limite de 4% de anidrido succínico em alimentos.

Vêm-se estudando uma maneira de tornar a quitosana solúvel em pH neutro e alcalino. O tratamento químico da quitosana com anidrido succínico aumenta a sua solubilidade em

meios com os pHs referidos. Sendo assim, seria possível a sua utilização como agente espessante em produtos lácteos e achocolatados. Este tratamento químico forma a N-succinil-quitosana, que é apresentada na Figura 4.

Figura 4. Esquema da estrutura da N-succinil-quitosana.

1.3.7. Edulcorantes

1.3.7.1. Aspartame

O aspartame é um éster metílico de dois aminoácidos, a fenilalanina e o ácido glutâmico, ou seja, éster metílico de L-aspartil-L-fenilalanina (FILLER & LEWIS, 1989; PIVONKA & GRUNEWALD, 1990).

O aspartame tem o sabor do açúcar: o perfil de doçura é o que mais se aproxima ao da sacarose, apesar de desenvolver-se mais lentamente e persistir por mais tempo. Não deixa qualquer sabor residual e fornece 4 Kcal/g, mas em virtude do seu poder edulcorante ser 200 vezes maior que da sacarose e da baixa quantidade ingerida, torna seu valor calórico desprezível (WELLS, 1989).

O aspartame pode ser utilizado em praticamente todos os tipos de alimentos e não pode ser aquecido (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

1.3.7.2. Ciclamato

É denominado ácido ciclohexilsulfâmico, podendo existir sob quatro formas químicas: ácido ciclâmico, ciclamato de cálcio, de sódio e de potássio. É termooestável, apresenta sabor

semelhante ao da sacarose, não é calórica e possui longa vida de prateleira (BARUFFALDI & STABILE, 1991).

O ciclamato mostra lenta percepção da doçura com duradouro sabor residual, o qual torna difícil a determinação da exata equivalência de doçura dos ciclamatos em algumas concentrações. O ciclamato é, aproximadamente, 30 a 40 vezes mais doce que a sacarose (CARDELLO *et al.*, 2000).

1.3.7.3. Sacarina

A sacarina é um edulcorante sintético, cerca de 300 a 700 vezes mais doce que a sacarose. Apresenta gosto residual amargo em altas concentrações. Em concentrações baixas, o sabor amargo residual não cria problemas de aceitação pelo consumidor. Pode ser comercializada sob a forma ácida ou sob a forma de sais de sódio, cálcio ou amônia (BARUFFALDI & STABILE, 1991; CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

É estável em vários produtos sob condições extremas de processamento, é o único edulcorante que suporta o aquecimento em meio ácido e não contribui com calorias na dieta, uma vez que não é metabolizada (HIGGINBOTHAM, 1983; CARDELLO *et al.*, 1999).

1.3.7.4. Acesulfame-K

Estruturalmente, o acesulfame lembra a sacarina. Quimicamente, este é um sal de potássio da sulfonamida cíclica 6-metil, 1,2,3-oxatiazina-4 (3H)-ona-2,2-dióxido (CÂNDIDO & CAMPOS, 1996).

O poder adoçante do acesulfame-K é 180 a 200 vezes maior que o da sacarose, metade do da sacarina sódica e quatro vezes maior ao do ciclamato de sódio. Seu sabor é rapidamente perceptível. Apresenta efeito sinérgico quando combinado com outros adoçantes (MONEGO *et al.*, 1994). É um edulcorante não calórico, não metabolizado pelo organismo e é excretado de forma inalterada (BARUFFALDI & STABILE, 1991).

1.4. Propriedades físico-químicas

1.4.1. Compactação de pós

Estima-se que mais de 50% das matérias-primas utilizadas em indústrias de alimentos seja, em alguma etapa, na forma de pó (ALVARADO & AGUILERA, 2001).

Com o aumento da quantidade e variedade de pós utilizados na indústria, há uma necessidade de maiores informações a respeito das características de manuseio e processamento. Materiais na forma de pó podem ser produzidos com uma variedade de diferentes propriedades físicas. A análise dessas propriedades é importante porque ajudam a definir o pó e como afetam intrinsecamente seu comportamento durante o processamento, armazenamento, embalagem e manuseio (TEUNOU *et al.*, 1999). Conhecendo-se as propriedades dos pós, pode-se reduzir custos de matéria-prima, melhorar formulações, otimizar o armazenamento, envase, manuseio e transporte do produto. Algumas das propriedades são: densidade global, compactação, fluxo, tamanho de partículas e instantaneização, e estão relacionadas com a qualidade do produto (ALVARADO & AGUILERA, 2001).

Na área de tecnologia de pós, tem-se prestado atenção ao comportamento dos pós em relação à força de compressão ou compactação (PELEG, 1977). Compactação de pós é um termo geral que descreve a situação na qual estes materiais são submetidos a algum nível de força mecânica (LACHMAN, *et al.*, 1986). Testes de compressão têm sido extensamente utilizados nas indústrias farmacêutica, cerâmica, metalúrgica e de engenharia civil, bem como na indústria de alimentos (ALVARADO & AGUILERA, 2001). O estudo do comportamento de pós aglomerados em relação à compactação é de grande importância para a compreensão da tendência ao atrito (BEMEROSE & BRIDGWATER, 1987), avaliação do fluxo (“flowability”) (PELEG, 1977), medida de resistência à tensão (SCHUBERT, 1975) e determinação da resistência à aglomeração (ADAMS *et al.*, 1994). Os testes de compressão (ou compactação) são úteis para caracterizar o fluxo dos pós (SCHUBERT, 1975).

O processo físico de compactação pode ser definido como a compressão e consolidação de um sistema bifásico, formado por pó e gás, quando é aplicada uma força. A compressão traduz-se por redução do volume do granel, como resultado do deslocamento da

fase gasosa, enquanto que a consolidação tem como resultado o aumento da força mecânica do material devido às interações partículas-partículas (LACHMAN *et al.*, 1986; LANNES, 2003).

1.4.2. Granulometria

Sabe-se que o tamanho de partículas é uma das características mais importantes de um pó. A medida do tamanho, assim como a sua distribuição é um dos métodos utilizados para caracterizar pós nas indústrias (MELOY & CLARK, 1987). Essas análises são utilizadas para realizar o controle de qualidade do produto final e podem estar relacionadas com outras propriedades físicas já citadas, como a densidade global, compactação e fluxo do pó (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 1987).

Quanto maior o conhecimento das propriedades físicas de pós alimentícios, maior será o controle sobre o processamento do alimento e a qualidade do produto final (ALVARADO & AGUILERA, 2001).

1.4.3. Reologia de fluidos

Reologia é definida como a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Analisa as respostas (deformações ou tensões) de um material, provocadas pela aplicação de uma força (BARNES *et al.*, RAO, 1999; BRETAS & D'ÁVILA, 2000).

1.4.3.1. Comportamento reológico de fluidos

É chamada de viscosidade a resistência interna (fricção) do fluido ao escoamento, sendo uma propriedade básica que caracteriza o comportamento de escoamento (MÜLLER, 1973; HELDMAN, 1975; CARVALHO, 1990).

Os alimentos podem ser classificados de várias maneiras, que incluem os sólidos, géis, líquidos homogêneos, suspensões de sólidos em líquidos e emulsões. Os alimentos fluidos

contendo relativamente pouca quantidade de compostos com baixo peso molecular e sem material em suspensão, podem exibir comportamento newtoniano. Por outro lado, alimentos fluidos que contenham grandes quantidades de compostos dissolvidos com alto peso molecular e/ou sólidos em suspensão, apresentam comportamento não-newtoniano) (ASSIS,2002; LANNES, 2001; LEWIS, 1993; RAO & RIZVI, 1986, RAO, 1999).

O comportamento reológico de um fluido depende da sua composição, temperatura, taxa de deformação, assim como da duração e histórico dessa taxa (MÜLLER, 1973; RAO, 1977).

1.4.3.2. Fluido newtoniano

Os fluidos newtonianos são aqueles que obedecem a lei de Newton, onde a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento e a viscosidade é constante, isto é, a relação é linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (LEWIS, 1993; LANNES, 2001). A viscosidade dos alimentos newtonianos é influenciada apenas pela temperatura e composição (MÜLLER, 1973; RAO, 1977; URBICAIN & LOZANO, 1997).

Essa classe de fluidos é descrita matematicamente pela equação de estado:

$$\tau = \eta * \gamma \qquad \text{Equação (1)}$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento em Pa, η é a viscosidade do fluido em Pa.s e γ é a taxa de cisalhamento em s^{-1} .

1.4.3.3. Fluido não-newtoniano

Na prática, encontram-se fluidos com comportamentos mais complexos, que não são descritos pela lei de Newton, aos quais se dá o nome de fluidos não-newtonianos (ALMEIDA & BAHIA, 2003). São os fluidos cuja tensão de cisalhamento não é, em dadas condições, proporcional à taxa de deformação. Todos os materiais que exibem comportamento não-newtoniano sob condições ordinárias são coloidais ou macromoleculares (RAO, 1977; RAO

& RIZVI, 1986; SINGH & HELDMAN, 1997; LANNES, 2001; ALMEIDA & BAHIA, 2003).

Os fluidos não-newtonianos podem ser independentes do tempo (Pseudoplásticos, Dilatantes ou Plásticos de Bingham e outros), dependentes do tempo (Reopéticos ou Tixotrópicos) ou Viscoelásticos (LANNES, 1997).

1.4.3.3.1. Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

1.4.3.3.1.1 Modelo da Lei de Potência

Esse modelo é o mais usado para descrever o comportamento de fluxo de fluidos não-newtonianos e é geralmente descrito pela Equação empírica de Ostwald-de-Waale, que é conhecida como Lei da Potência (RAO, 1977; HOLDSWORTH, 1993; RAO, 1999).

Sua equação de estado é representada da seguinte forma:

$$\tau = K * \gamma^n \quad \text{Equação (2)}$$

Onde K é chamado de índice de consistência do fluxo em Pa.sⁿ e n é o índice de comportamento de fluxo (adimensional).

Para este modelo, a viscosidade aparente é dada pela equação:

$$\eta_a = \tau / \gamma = K * \gamma^{n-1} \quad \text{Equação (3)}$$

O parâmetro n pode assumir valores menores, iguais ou maiores que a unidade. Para n=1, tem-se fluido newtoniano, com o parâmetro K igual à viscosidade. Quando o valor n<1, a viscosidade aparente decresce com o gradiente de velocidade, o fluido é dito pseudoplástico. Quando n>1, o fluido é dilatante e a sua viscosidade aumenta com o gradiente de velocidade (RAO & RIZVI, LEWIS, 1993).

Se o comportamento de um fluido não-newtoniano independente do tempo não puder ser representado pela Lei da Potência, a razão está associada à existência de uma tensão inicial. Quando a tensão de cisalhamento permanece abaixo dessa tensão, o material pode apenas se mover como um sólido, ou permanecer em repouso; o escoamento só ocorre acima desse valor crítico (VITALI, 1983; HOLDSWORTH, 1993)

1.4.3.3.1.2. Modelo de Bingham, Plástico de Bingham ou plástico ideal

Quando um fluido apresenta escoamento a partir de uma tensão mínima, diz-se que tem comportamento plástico (ALMEIDA & BAHIA, 2003). A explicação para este fenômeno é que o fluido em repouso possui uma estrutura rígida tridimensional para suportar tensões. Uma vez atingida essa tensão ocorre a quebra desta estrutura e o fluido se comporta como newtoniano (RAO, 1977; MÜLLER, 1973; SINGH & HELDMAN, 1993; LEWIS, 1993).

Esse modelo pode ser descrito pela equação de estado:

$$\tau - \tau_0 = \eta_p \cdot \gamma \quad \text{Equação (4)}$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento ($\tau > \tau_0$), τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial em Pa e η_p é a viscosidade plástica de Bingham em Pa.s, e γ é a taxa de deformação em s^{-1} (MULLER, 1973).

1.4.3.3.1.3. Modelo de Casson

Este modelo está baseado no comportamento interativo entre fase líquida e sólida em uma suspensão. Foi desenvolvido, originalmente, para prever o comportamento de escoamento de suspensões de pigmento-óleo.

O modelo é representado pela seguinte equação:

$$\tau^{1/2} - K_{0c} = K_c \cdot \gamma^{1/2} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde K_{0c} e K_c são parâmetros que caracterizam o escoamento da suspensão. O valor de K_{0c}^2 representa a tensão inicial em Pa. O parâmetro K_c^2 é denominado viscosidade plástica de Casson em Pa.s (RAO, 1977).

Este modelo tem sido usado com considerável sucesso para uma faixa de produtos alimentícios e foi adotado como método oficial para interpretação de dados de fluxo de chocolate pelo “International Office of Cocoa and Chocolate” (RAO & RIZVI, 1986; RAO, 1999).

A Figura 5 mostra o reograma dos principais modelos reológicos.

Figura 5. Reograma dos principais modelos reológicos.

1.4.3.3.2. Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo

Os fluidos cuja viscosidade aparente diminui com o aumento do tempo de aplicação da tensão de cisalhamento, como resultado da quebra estrutural, são chamados tixotrópicos. Em muitos casos, o produto restabelece sua estrutura quando o cisalhamento é interrompido, porém, em alguns produtos, a estrutura é quebrada de forma irreversível. A principal

característica da relação tensão de cisalhamento-taxa de cisalhamento é o desenvolvimento da curva de histerese; quanto maior a área entre as curvas de ida e volta, maior é o efeito tixotrópico (HOLDSWORTH, 1993; ASSIS, 2002).

Os fluidos que apresentam aumento na viscosidade com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento são chamados reopéticos. São casos complexos e raros (RAO, 1977; VITALI, 1981; BARNES, 1989).

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

- Desenvolver bebida achocolatada utilizando-se quitosana modificada como espessante, produzida no Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, agregando ao produto características funcionais.

- Elaborar um estudo de achocolatados e de bebidas achocolatadas disponíveis no mercado brasileiro, com finalidades comparativas e qualitativas, utilizando as seguintes análises:
 - determinação da força de compactação de achocolatados do mercado;
 - avaliação de composição centesimal dos achocolatados do mercado;
 - avaliação reológica das bebidas achocolatadas do mercado e da bebida achocolatada desenvolvida com quitosana modificada;
 - análise sensorial, com teste de aceitação, realizando-se uma comparação entre a bebida desenvolvida com quitosana modificada e amostra de mercado.

PARTE 1 - ACHOCOLATADOS

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram analisadas 11 marcas comerciais de achocolatados, sendo elas: Chocolike, Achocolatado Extra, Garotada, Gold, Leo, Moc, Nescau, Nescau light, Nesquik, Sempre light e Toddy, obtidos no mercado brasileiro. A Tabela 1 mostra os achocolatados analisados e seus respectivos fabricantes e ingredientes, que constam do rótulo.

Tabela 1. Fabricantes e ingredientes dos achocolatados analisados

Marca do achocolatado	Fabricante	Ingredientes
Chocolike	Cinalp	Açúcar, cacau solubilizado, leite em pó desnatado, complexo vitamínico, soro de leite, lecitina de soja e aroma imitação baunilha
Achocolatado Extra	Cinalp	Açúcar, cacau solubilizado, leite em pó desnatado, complexo vitamínico, soro de leite, lecitina de soja e aroma imitação de baunilha
Garotada	Garoto	Açúcar, cacau em pó solubilizado, complexo vitamínico, leite em pó desnatado, soro de leite em pó, lecitina de soja e aromatizantes.
Gold	Vepê	Maltodextrina, cacau lecitinado, leite desnatado em pó, soro de leite, edulcorantes artificiais: ciclamato de sódio, aspartame, acesulfame-k e sacarina sódica; aromatizante e antiemético: dióxido de silício.
Leo	Maxul	Sacarose, cacau em pó, maltodextrina, estabilizante lecitina de soja, aroma de baunilha, chocolate e caramelo.
Moc	Mococa	Açúcar, cacau, maltodextrina, sal, vitaminas, estabilizante lecitina de soja e aromatizante.
Nescau	Nestlé	Açúcar, cacau em pó, maltodextrina, vitaminas, minerais, aromatizantes e emulsificante lecitina de soja.
Nescau light	Nestlé	Açúcar, cacau em pó, maltodextrina, leite em pó desnatado, vitaminas, emulsificante lecitina de soja, edulcorantes artificiais acesulfame de potássio e ciclamato e aromatizantes.
Nesquik	Nestlé	Açúcar, cacau em pó, vitaminas, sal, emulsionante.
Sempre light	Nutrilatina	Cacau em pó, maltodextrina, soro de leite, leite desnatado, estabilizante, estabilizante carragena, aromas naturais de baunilha e chocolate e edulcorante artificial aspartame.
Toddy	Quaker	Açúcar, cacau, extrato de malte, sal, leite em pó desnatado, soro de leite em pó, vitaminas, lecitina de soja e aromatizantes.

3.2. Métodos

3.2.1. Extração e determinação do teor de lipídios totais

A extração e determinação foram feitas com 10 g de produto, tratados previamente com 75 mL de ácido clorídrico concentrado (37%) e 200 mL de água destilada, deixado em fervura durante 20 min, filtrado com 3 L de água fervente e seco em estufa no próprio papel de filtro por 12 h a 75°C. A extração da gordura foi efetuada com éter de petróleo por aproximadamente 4 h em extrator de Soxhlet. O éter foi evaporado após resfriamento e o produto foi mantido em estufa a 100°C por 1 h. Após resfriamento em dessecador sob vácuo, procedeu-se a pesagem. O tempo de secagem de 1 h foi suficiente para produzir peso constante (SCHETTY *et al.*, 1969 - método 36 C/04; LANNES, 1997).

3.2.2. Determinação do teor de proteínas

Foram pesados aproximadamente 0,4 g de achocolatado e transferidos para um tubo Micro Kjeldahl, juntamente com 1,5 g de uma mistura catalítica de sulfato de cobre e sulfato de potássio (1:9) e 3mL de ácido sulfúrico concentrado. Foi realizada a digestão da amostra por aproximadamente 5 horas (até que a solução com a amostra estivesse límpida). No equipamento Kjeldahl, foram acrescentados 10 mL de hidróxido de sódio 60% ao tubo contendo a amostra digerida e foi realizada a destilação. O destilado foi recolhido em um erlenmeyer com 10 mL de solução saturada de ácido bórico e 3 gotas de indicador (vermelho de metila e azul de metileno). O destilado foi titulado com uma solução padronizada de ácido clorídrico 0,02 N (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976).

3.2.3. Cinzas

Foram pesados, em cadinho calcinado e tarado, cerca de 2 g de amostra dessecada. Incinerou-se, em bico de gás até que a amostra estivesse transformada em massa de carvão. O cadinho foi colocado em uma mufla a 550°C, por tempo suficiente para a total destruição da matéria orgânica, até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976).

3.2.4. Umidade

Pesou-se cerca de 10 g de amostra em cápsula de porcelana tarada. Levou-se à estufa a 105°C, onde o material foi dessecado até peso constante (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976).

3.2.5. pH

Pesou-se 10 g da amostra e transferiu-se para um erlenmeyer seco, com o auxílio de 100 mL de água destilada a 25°C. Agitou-se o conteúdo do frasco até que as partículas ficassem uniformemente suspensas. Deixou-se em repouso por 10 minutos e transferiu-se o líquido sobrenadante para um frasco seco e imediatamente determinou-se o pH com um pHmetro HD 8602 (Delta Ohm) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1976).

3.2.6. Teobromina e alcalóides totais

As determinações de teobromina e alcalóides totais foram feitas através da técnica espectrofotométrica. Foram utilizados 3 gramas do alimento que foram inicialmente fervidos por 5 minutos com 96 mL de água destilada. Após resfriamento foram adicionados 4 mL de solução de acetato de chumbo (preparada com acetato de chumbo, água destilada e óxido de chumbo). Foram efetuadas diversas filtrações onde foram acrescentados 0,5g de NaHCO₃ e 0,5 mL de HCL 10%, em filtrações diferentes. Finalmente foi completado para 100 mL de água destilada antes de proceder a análise. Foi determinada a porcentagem de teobromina (alcalóide total), expressa em miligramas de teobromina por 100 mL de solução, com leituras no espectro UV em 272 nm (máx) e 306 nm (SCHETTY *et al.*, 1969 – método 36C/17, LANNES, 1997).

3.2.7. Força de compactação

Foi utilizado o equipamento de textura TA-XT2 (Stable Micro System) (Figura 6) como um instrumento alternativo para a realização do teste. O teste foi efetuado diretamente com 80 mL do achocolatado, colocados em copo cilíndrico de acrílico (55 X 70 mm) do conjunto do probe “back extrusion” A/BE (Figura 7), com placa de compressão de 50mm de diâmetro. O achocolatado foi colocado cuidadosamente no copo, evitando-se agitação do

mesmo, para que não houvesse prévia compactação. A amostra foi submetida à compressão, com velocidade de 2mm/segundo, durante 5 segundos, por uma distância de 12mm a partir do momento em que a placa de compressão tocasse a amostra. Para a amostra Nescau, a distância foi de 10mm. A distância foi acertada em ensaios preliminares e está de acordo com a máxima força que o equipamento pode exercer e com o tipo de amostra analisada. O ensaio fornece a força necessária para compactar a amostra (EDUARDO & LANNES, 2003; MOREYRA & PELEG, 1980).

Figura 6. Texturômetro TA-XT2 (Stable Micro System)

Figura 7. Probe “back extrusion” A/BE

3.2.8. Granulometria

Foi utilizado o granulômetro Granutest (Produtest), durante cinco minutos, com 1,6 mm de amplitude de vibração e 3600 vibrações por minuto. As peneiras utilizadas são apresentadas na Tabela 2. Acertou-se o tamanho das peneiras de forma que não ficasse retido mais de 20% de achocolatado na primeira peneira ou no fundo e/ou mais de 30% do material em qualquer peneira. Foram determinados a distribuição granulométrica e o diâmetro médio dos pós (ALVARADO & AGUILERA, 2001; LANNES, 2003)

Tabela 2. Peneiras utilizadas na análise granulométrica

Achocolatados	Tamises (Designação ABNT)
Chocolike	20, 30, 40, 50, 80 170
Achocolatado Extra	20, 30, 40, 50, 80 170
Garotada	20, 30, 40, 50, 80 170
Gold	30, 40, 50, 80, 170, 230
Leo	16, 20, 30, 40, 80, 170
Moc	20, 30, 40, 50, 80 170
Nescau	20, 30, 40, 50, 80 170
Nescau light	30, 40, 50, 80, 100, 170
Nesquik	30, 40, 50, 80, 100, 170
Sempre light	40, 50, 80, 100, 170, 230
Toddy	20, 30, 40, 50, 80 170

Para o cálculo do diâmetro médio das partículas houve a necessidade do cálculo da abertura média (mm) e a porcentagem retida em cada tamis, como mostrado na equação (6):

<i>Tamis n°</i>	<i>Abertura média (mm)</i>	<i>% Retida</i>	<i>%Retida x Abertura Média</i>
10			
20	1,42	4,42	6,2764
30	0,715	17,54	12,5411
40	0,505	24,91	12,5795
50	0,3585	12,70	4,5526
80	0,237	12,98	3,0762
170	0,1325	19,62	2,5996
			<u>41,6254</u>

$$\text{diâmetro médio} = \sum (\% \text{retida}) * (\text{abertura média}) / 100 \quad \text{Equação (6)}$$

3.2.9. Densidade dos achocolatados

Os achocolatados foram dessecados em estufa a 105°C, para que a umidade fosse retirada e colocados em recipiente com volume conhecido, sem serem compactados por vibração. Sua densidade original foi determinada dividindo-se o peso líquido do pó pelo volume do recipiente (ALVARADO & AGUILERA, 2001)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Extração e determinação do teor de lipídios totais

A determinação direta de lipídios em alimentos, feita pela extração com solventes adequados, seguida de sua remoção, denomina-se determinação do extrato etéreo deste alimento, por representar não somente o teor de lipídios, mas também o teor de vários compostos como carotenóides, vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K), esteróis, óleos essenciais e outros, os quais são geralmente extraídos pelo solvente, nas condições do método (CARVALHO *et al.*, 1990; EDUARDO & BAVUTTI, 2002). A maior parte da gordura dos achocolatados provém do cacau e derivados e do leite.

A Tabela 3 mostra o teor de lipídios totais dos achocolatados analisados e o teor de lipídios declarado nos rótulos.

Tabela 3. Teor de lipídios dos achocolatados e o declarado nos rótulos.

Achocolatado	Teor de lipídios (%) (média $\pm$ desvio-padrão)	Teor de lipídios declarado nos rótulos (%)
Chocolike	1,63 $\pm$ 0,11	4,00
Achocolatado Extra	1,96 $\pm$ 0,06	4,00
Garotada	1,75 $\pm$ 0,09	2,00
Gold	5,93 $\pm$ 0,17	5,55
Leo	0,88 $\pm$ 0,09	0,00
Moc	1,51 $\pm$ 0,05	0,00
Nescau	2,18 $\pm$ 0,16	2,00
Nescau light	3,03 $\pm$ 0,18	0,00
Nesquik	2,24 $\pm$ 0,14	2,00
Sempre light	4,44 $\pm$ 0,13	5,42
Toddy	0,91 $\pm$ 0,07	0,00

Análise em triplicata.

O teor de lipídios variou significativamente entre as diferentes marcas de achocolatados, mostrando maior teor nos produtos dietéticos e “light”, sendo que, provavelmente, este teor seja proveniente do cacau em pó, já que a análise de teobromina sugere um conteúdo bem maior do cacau para estas amostras. De acordo com CÂNDIDO & CAMPOS (1996), a sacarose ajuda a dar corpo ao alimento, e como estes achocolatados apresentam nenhuma ou pouca sacarose, eles precisam de uma quantidade maior de cacau em pó (além da maltodextrina) para aumentar o corpo, o que faz aumentar o seu teor lipídico.

Alguns fabricantes declaram no rótulo do produto teor de lipídios zero, o que é praticamente impossível, pois o cacau em pó possui certa quantidade de lipídio (de 6 a 12%), o leite, ainda que desnatado, pode possuir pequena quantidade de lipídio e, além disso, a maioria dos achocolatados analisados possui vitaminas lipossolúveis, que são extraídas pelo solvente.

Existe certa preocupação por parte dos profissionais da saúde e dos próprios consumidores em relação à ingestão de gorduras. Os achocolatados dietéticos, que são direcionados a um público que tenha necessidades dietoterápicas específicas (diabéticos), possuem alto teor de lipídios em relação aos achocolatados tradicionais. Estes alimentos são “diet” somente em certos açúcares e não são, portanto, “diet” em gorduras. Sendo assim, a ingestão destes alimentos deve ser controlada mesmo pelos diabéticos, principalmente por crianças (em especial as crianças diabéticas), que são grandes consumidores de produtos derivados de cacau e chocolate, pois a ingestão excessiva de lipídios contribui para a obesidade, que está relacionada ao risco de retinopatia nestes indivíduos (SEGAL, 1992), além de estar fortemente relacionada a coronariopatias, hipertensão, resistência à insulina e câncer (LACHANCE, 1994; SHILS, 2003).

A ingestão de lipídios geralmente não deve exceder 25% da energia em indivíduos normais. Mais importante, as gorduras saturadas, devido ao seu potencial aterogênico, devem ser restringidas a um máximo de 10% das necessidades energéticas. As poliinsaturadas também devem ser restringidas abaixo de 10% e a ingestão de colesterol deve ser mantida abaixo de 200mg/dia (MAHAN & ARLIN, 1995; SHILS, 2003).

4.2. Determinação do teor de proteínas totais

O nitrogênio é o elemento que essencialmente caracteriza proteínas. Como consequência, a determinação do nitrogênio tem sido usada como método padrão para a estimativa do teor de proteínas em um alimento (FOX, 1992).

O método Kjeldahl é reconhecido internacionalmente como o método referência para medidas do teor de proteínas em alimentos que contenham leite e é listado como tal no Codex Alimentarius (FOX, 1992). O método se baseia no fato de que a porção de nitrogênio não-

protéico em um alimento é muito pequena para ser significativa, e que a determinação do nitrogênio total reflita a riqueza em proteínas (COULTATE, 1998).

Entretanto, se se deseja um método extremamente preciso, este método não é muito indicado, pois pode detectar nitrogênio de fontes não-protéicas, como em vitaminas e ácidos nucléicos (FOX, 1992).

A Tabela 4 mostra o teor de proteínas totais dos achocolatados analisados e o teor de proteínas declarado nos rótulos.

Tabela 4. Teor de proteínas dos achocolatados e o declarado nos rótulos.

Achocolatado	Teor de proteínas (%) (média $\pm$ desvio-padrão)	Teor de proteínas declarado nos rótulos
Chocolike	2,23 $\pm$ 0,01	Menor que 1g em 25g de produto
Achocolatado Extra	3,08 $\pm$ 0,03	Menor que 1g em 25g de produto
Garotada	2,29 $\pm$ 0,03	Menor que 1g em 25g de produto
Gold	11,47 $\pm$ 0,02	Menor que 1g em 9g de produto
Leo	1,95 $\pm$ 0,03	Menor que 1g em 26g de produto
Moc	2,11 $\pm$ 0,00	Menor que 1g em 30g de produto
Nescau	3,21 $\pm$ 0,00	1g em 25 g de produto
Nescau light	5,92 $\pm$ 0,05	Menor que 1g em 16g de produto
Nesquik	4,02 $\pm$ 0,00	1g em 25 g de produto
Sempre light	13,29 $\pm$ 0,01	12,6g em 100g de produto
Toddy	2,39 $\pm$ 0,03	Menor que 1g em 25g de produto

Análise em triplicata.

Nos achocolatados tradicionais, a maior parte da proteína provém do leite em pó e do soro de leite em pó.

Os resultados obtidos foram próximos aos da rotulagem.

4.3. Cinzas, umidade e pH

A Tabela 5 mostra o teor de cinzas, umidade e valor do pH dos achocolatados analisados.

Tabela 5. Cinzas, umidade e pH das amostras dos achocolatados.

Achocolatado	Teor de cinzas (%) (média $\pm$ desvio- padrão)	Teor de umidade (%) (média $\pm$ desvio- padrão)	pH (média $\pm$ desvio- padrão)
Chocolike	0,93 $\pm$ 0,04	0,37 $\pm$ 0,05	8,12 $\pm$ 0,16
Achocolatado Extra	1,15 $\pm$ 0,06	0,55 $\pm$ 0,03	8,06 $\pm$ 0,17
Garotada	0,81 $\pm$ 0,04	0,67 $\pm$ 0,02	7,81 $\pm$ 0,18
Gold	5,03 $\pm$ 0,06	4,04 $\pm$ 0,08	7,17 $\pm$ 0,13
Leo	0,69 $\pm$ 0,05	0,62 $\pm$ 0,01	7,46 $\pm$ 0,09
Moc	0,97 $\pm$ 0,08	0,31 $\pm$ 0,03	7,33 $\pm$ 0,07
Nescau	1,22 $\pm$ 0,09	2,16 $\pm$ 0,03	6,81 $\pm$ 0,05
Nescau light	2,23 $\pm$ 0,03	1,97 $\pm$ 0,01	6,99 $\pm$ 0,01
Nesquik	1,55 $\pm$ 0,04	1,65 $\pm$ 0,05	7,17 $\pm$ 0,03
Sempre light	5,84 $\pm$ 0,09	4,45 $\pm$ 0,07	7,11 $\pm$ 0,02
Toddy	1,16 $\pm$ 0,03	0,37 $\pm$ 0,05	6,96 $\pm$ 0,07

Análises em triplicata.

Segundo MEDEIROS & LANNES (1999), o conteúdo de cinzas da torta de cacau (a partir da qual se obtém o cacau em pó) e da torta de cupuaçu é de, aproximadamente, 4%. Na indústria, a torta de cacau pode chegar a 7% de cinzas. O achocolatado, por se tratar de uma mistura de pós de diferentes teores de cinzas, pode ter um teor maior ou menor de cinzas em relação à torta de cacau, sendo geralmente menor, devido a grandes quantidades de açúcar. LANNES & MEDEIROS (2003) encontraram valores de 2,43 % de cinzas (antes da instantaneização por *spray-dryer*) e 5,10% de cinzas (após instantaneização) em achocolatados de cupuaçu. Esse aumento se deu, provavelmente, pelo acréscimo de leite para realização da instantaneização. As cinzas provêm basicamente do cacau em pó e derivados, do soro de leite em pó e do leite em pó. Os achocolatados dietéticos apresentaram um teor elevado de cinzas, em comparação com os demais achocolatados, devido a maior quantidade de cacau em pó e derivados e, provavelmente, maior quantidade de ingredientes lácteos. Quanto maior é a quantidade de cacau em pó e derivados e ingredientes lácteos, provavelmente maior será o teor de cinzas do produto.

Maior ou menor teor de umidade dos achocolatados depende diretamente da umidade dos ingredientes e/ou do processamento do achocolatado. De acordo com especificações técnicas das indústrias, o cacau em pó possui teores de umidade variando de 2,5% a 4,5%; o teor de umidade do aspartame pode chegar a 4,5%. A umidade dos achocolatados, na sua maior parte, provém do cacau em pó e derivados e do aspartame, já que outros ingredientes

contribuem muito pouco com esta característica, devido às suas propriedades de baixa higroscopicidade. Isso explica o fato dos achocolatados dietéticos (Gold e Sempre light) terem apresentado um teor de umidade maior, já que os mesmos, provavelmente, apresentam quantidades de cacau em pó e derivados maiores que os tradicionais. Além disso, eles são os únicos que contêm aspartame em sua formulação.

O processamento de achocolatados por aglomeração (processo que forma aglomerados de pó com o intuito de melhorar a molhabilidade e outras propriedades físicas, como compactação e fluxo) pode deixar no produto maior umidade. O produto pode sair do equipamento com umidade final de 2 a 4% (GEA NIRO Inc, 2004; PRODUCTION AND QUALITY, 2004). Os achocolatados Nescau, Nescau light e Nesquik, provavelmente são produzidos por este método, o que explica um teor de umidade maior nesses achocolatados.

O pH do achocolatado depende do grau de alcalinização que o cacau possui e da quantidade e acidez do soro de leite utilizado. Em geral, o grau de alcalinização de pó de cacau para achocolatados e bebidas achocolatadas leva a um pH em torno de 7,1. O pH do soro de leite em pó pode variar de 6,5 a 6,7. Os valores encontrados estão entre 6,81 e 8,12.

4.4. Teobromina e alcalóides totais

A teobromina, juntamente com a cafeína e a teofilina são as metilxantinas mais presentes na natureza. Elas são alcalóides naturais, largamente ingeridas e demonstram diversos efeitos farmacológicos em humanos (KUMAZAWA *et al.*, 1999; STAVRIC, 1988).

Existe um crescente interesse entre os profissionais da saúde no conteúdo de metilxantinas nos alimentos (ZOUMAS *et al.*, 1980).

A Figura 8 mostra o esquema da estrutura química da teobromina.

Theobromine
 3,7-dihydro-3,7-dimethyl-1H-purine-2,6-dione
2001 A.M. Hermannsme
 Licensed to Acad. Inc.

Figura 8. Esquema da estrutura química da teobromina

De acordo com MATISSEK (1997), a cafeína é encontrada no cacau em pequenas quantidades, podendo variar, de acordo com ZOUMAS *et al.* (1980), de 0,08 a 0,35% e a teofilina é encontrada em menor quantidade. O alcalóide em maior quantidade no cacau é a teobromina, podendo variar de 1,46 a 2,66 % (ZOUMAS *et al.*, 1980; LANNES, 1997).

A importância das metilxantinas advém do fato das mesmas poderem apresentar ação estimulante do Sistema Nervoso Central (KURIBARA, 1993; KURIBARA *et al.*, 1992), o que pode ser desejável em alguns casos, como em adolescentes e jovens em fase escolar, mas pode ser indesejável em bebês e crianças, causando-lhes insônia e irritação, já que são mais susceptíveis. Por isso, se faz necessário um controle da ingestão de produtos derivados do cacau, como os achocolatados, as bebidas achocolatadas, os biscoitos de chocolate, as barras de chocolate, entre outros, principalmente por parte das crianças.

Há um interesse centrado na potencial toxicidade da teobromina, pois ela atravessa a barreira hemato-encefálica, podendo induzir mal-formação fetal, afetando os genes vitais em desenvolvimento. O feto em desenvolvimento pode não produzir enzimas para a desintoxicação dessa metilxantina. Assim, a presença de teobromina no cacau limita o seu potencial de alimento nutritivo (ETENG *et al.*, 1997).

A Tabela 6 mostra o teor de teobromina das amostras de achocolatado analisadas.

Tabela 6. Teor de teobromina e alcalóides totais dos achocolatados.

Achocolatado	Teor de teobromina (%) (média ± desvio-padrão)	Teor de alcalóides totais (%) (média ± desvio-padrão)
Chocolike	0,14 ±0,00	0,41 ±0,00
Achocolatado Extra	0,16 ±0,00	0,47 ±0,00
Garotada	0,14 ±0,00	0,41 ±0,00
Gold	0,52 ±0,00	1,58 ±0,00
Leo	0,05 ±0,00	0,14 ±0,00
Moc	0,10 ±0,00	0,31 ±0,00
Nescau	0,19 ±0,00	0,55 ±0,02
Nescau light	0,25 ±0,00	0,74 ±0,01
Nesquik	0,21 ±0,00	0,63 ±0,00
Sempre light	0,39 ±0,01	1,18 ±0,01
Toddy	0,12 ±0,00	0,35 ±0,00

Análises em triplicata.

Os achocolatados com maiores teores de teobromina foram os “diet” e “light” (Gold, Sempre light e Nescau light) devido à suposta maior quantidade de cacau em pó e derivados que os tradicionais.

ZOUMAS *et al.* (1980) analisaram o teor de teobromina em alguns alimentos derivados do cacau, como a massa de cacau, barras de chocolate, chocolate ao leite e no próprio cacau comercial e encontraram as concentrações de: 0,82 a 1,73% para massa de cacau, 0,36 a 0,63% para chocolate recheado, 0,14 a 0,19% para chocolate ao leite e 1,46 a 2,66% para cacau comercial.

LANNES (1997) encontrou teores de teobromina em coberturas brasileiras de chocolate ao leite e meio amargo que variaram de 0,2 a 0,4% e teores de alcalóides totais de 0,6 a 1,2%. Em barras de chocolate ao leite de procedência alemã, encontraram-se teores de teobromina que variaram de 0,21 a 0,28% e teores de alcalóides totais de 0,64 a 0,86%.

4.5. Força de compactação, granulometria e densidade

As diferenças no comportamento das amostras dos achocolatados em relação à força de compactação levaram a um alto desvio-padrão (Tabela 7), o que é esperado para amostras heterogêneas, devido à sensibilidade do equipamento. Foram feitas diversas repetições para cada amostra, tomando-se por base a repetibilidade do ensaio. Não foi possível padronizar o

número de repetições das análises devido à heterogeneidade das amostras (tamanhos e forma diferentes das partículas). O número de repetições utilizadas foram: Nescau light e Toddy (três); Chocolike, Gold, Leo, Nescau e Sempre light (quatro); Extra e Garotada (cinco); Moc (seis) e Nesquik (nove).

A análise permitiu agrupar os produtos conforme Tabela 7, estando de acordo com as características granulométricas dos mesmos e baseando-se nos valores obtidos da força de compactação.

Tabela 7 - Forças necessárias para a compactação dos achocolatados

Achocolatado	Forças necessárias para a compactação dos pós (gf)
Gold	532,12 ($\pm$ 126,24)
Sempre light	1253,20 ($\pm$ 349,18)
Moc	1394,84 ($\pm$ 322,74)
Toddy	1564,40 ($\pm$ 305,42)
Chocolike	1575,90 ($\pm$ 308,05)
Achocolatado Extra	2253,50 ($\pm$ 601,48)
Leo	2574,40 ($\pm$ 1371,38)
Garotada	3684,46 ($\pm$ 966,94)
Nescau light	5796,40 ($\pm$ 506,22)
Nesquik	9977,08 ($\pm$ 4474,98)
Nescau	16399,30 ($\pm$ 2286,24)

A Figura 9 mostra os resultados das força de compactação dos achocolatados analisados.

Figura 9. Força de compactação dos achocolatados analisados.

A Figura 10 apresenta o modelo de gráfico obtido pelo teste de compressão (compactação) de pós.

Figura 10. Modelo de gráfico obtido na análise de compactação de pó.

Através da medição das forças de compactação, pôde-se verificar o grau de compactação dos achocolatados. Quanto mais compactável era a amostra, menor era a força necessária para compactá-la e quanto menos compactável, maior era esta força (Tabela 7). Os achocolatados mais compactáveis, na sua maioria, apresentaram-se com maior porcentagem de pó fino (tamanho pequeno de partícula). Isso ocorreu porque quanto mais fino era o pó, maior era a superfície de contato entre as partículas, fazendo com que as mesmas se acomodem facilmente, de forma que sobre pouco espaço entre elas. O contrário ocorreu quando o produto apresentava aglomerados em sua composição, não possibilitando fácil acomodação ou compactação. Estes precisaram de uma força maior para que os aglomerados fossem quebrados e para que, assim, o produto fosse compactado.

Os produtos dietéticos analisados (Gold e Sempre light) demonstraram ser os mais compactáveis, talvez pelo fato de não apresentarem açúcar em sua composição e talvez devido à homogeneidade do tamanho e forma das partículas.

Observou-se que grau de compactação de um produto está relacionado com o tipo de processamento utilizado na fabricação do mesmo. Os achocolatados que tiveram as menores forças de compactação (Gold e Sempre light) apresentavam-se na forma de pó fino e homogêneo e, supõe-se que o tipo de processamento utilizado na fabricação de ambos tenha sido por mistura simples de ingredientes com tamanho e forma homogêneos. Os achocolatados Moc, Toddy e Chocolike provavelmente também tenham sido processados por mistura simples de ingredientes, devido à apresentação de suas partículas. Estes achocolatados citados acima não apresentam boas características de fluxo, o que é normal em pós finamente divididos. Os achocolatados Extra, Leo e Garotada, apresentavam-se na forma de partículas grandes misturadas com pó fino. No caso do achocolatado Leo, havia grande quantidade de açúcar cristal, o que fez com que sua força de compactação fosse grande. Para ele, o tipo de processo utilizado provavelmente tenha sido mistura simples de ingredientes. No caso dos achocolatados Extra e Garotada, o processamento utilizado provavelmente não tenha sido aglomeração, apesar deles apresentarem partículas grandes, semelhantes a aglomerados, que fizeram com que o produto fosse menos compactável, em comparação com os outros achocolatados já citados. Os achocolatados com as maiores forças de compactação (Nescau light, Nesquik e Nescau, Tabela 7) provavelmente tenham sido produzidos por aglomeração, pois apresentavam-se, em sua maior proporção, na forma de aglomerados de pó. O processo

de aglomeração leva à formação de aglomerados, que são formas com melhores propriedades físicas, em comparação aos pós. Para compactar esses produtos, houve necessidade de maior força, que ocasionou uma quebra dessas partículas. Esses produtos são menos compactáveis, fluem melhor e possuem maior propriedade de instantaneização.

A distribuição granulométrica dos achocolatados é mostrada nas Figuras 11 a 21.

Figura 11. Distribuição granulométrica do Chocolike.

Figura 12. Distribuição granulométrica do Achocolatado Extra

Figura 13. Distribuição granulométrica do Garotada

Figura 14. Distribuição granulométrica do Gold.

Figura 15. Distribuição granulométrica do Leo.

Figura 16. Distribuição granulométrica do Moc.

Figura 17. Distribuição granulométrica do Nescau.

Figura 18. Distribuição granulométrica do Nescau light.

Figura 19. Distribuição granulométrica do Nesquik.

Figura 20. Distribuição granulométrica do Sempre light.

Figura 21. Distribuição granulométrica do Toddy.

Os achocolatados “diet” e “light” (Gold, Nescau Light e Sempre Light, Figuras 14, 18 e 20) possuem grandes quantidades de partículas pequenas e não era possível perceber visualmente partículas de grande tamanho. Gold apresentou partículas de tamanho entre 0,062 mm e 0,715 mm; Nescau light entre 0,09 mm e 0,65 mm e Sempre light entre 0,06 mm e 0,46 mm.

Os achocolatados Chocolike, Moc, Nescau e Nesquik (Figuras 11, 16, 17 e 19) apresentaram grande número de partículas médias. Nestes achocolatados era possível visualizar partículas grandes de aglomerados de pó e açúcar misturados com pó finamente

divididos. Chocolike apresentou partículas de tamanho entre 0,09 mm e 0,92 mm; Moc, entre 0,09 mm e 0,92 mm; Nescau, entre 0,09 mm e 0,92 mm e Nesquik, entre 0,09 mm e 0,65 mm.

Os achocolatados Extra, Garotada e Leo (Figuras 12, 13 e 15) apresentaram grande número de partículas de tamanho grande. Extra apresentou partículas de tamanho entre 0,09 mm e 0,92 mm; Garotada, entre 0,09 mm e 0,92 mm e Leo, entre 0,09 e 1,3 mm. Estes três achocolatados possuem grande quantidade de açúcar cristal, o que levou a este resultado.

A densidade dos achocolatados é apresentada na Tabela 8. Um aumento considerável na densidade pode ser causada por vibração ou “tapping”, fenômeno que ocorre durante o manejo ou o transporte dos pós, por pressão estática ou por compressão mecânica (ALVARADO & AGUILERA, 2001).

Tabela 8. Densidade, força de compactação e diâmetro médio das partículas dos achocolatados.

Achocolatado	Densidade (g/mL)	Força de compactação (gf)	Diâmetro médio das partículas (mm)
Gold	0,28 ±0,00	532,12 ± 126,24 ^M	0,211
Sempre light	0,55 ±0,04	1253,20 ±349,18 ^M	0,126
Moc	0,81±0,05	1394,84 ± 322,74 ^M	0,300
Toddy	0,84 ±0,06	1564,40 ± 305,42 ^M	0,341
Chocolike	0,89 ±0,05	1575,90 ± 308,05 ^M	0,400
Achocolatado Extra	0,88 ±0,03	2253,50 ± 601,48 ^P	0,483
Leo	0,94 ±0,05	2574,40 ±1371,38 ^P	0,628
Garotada	0,79 ±0,01	3684,46 ± 966,94 ^P	0,480
Nescau light	0,56 ±0,01	5796,40 ± 506,22 ^P	0,228
Nesquik	0,68 ±0,07	9977,08 ± 4474,98 ^P	0,309
Nescau	0,63 ±0,04	16399,30 ± 2286,24 ^P	0,316

5. CONCLUSÕES

- Os achocolatados “diet” e “light” apresentaram maiores teores de lipídios, provavelmente pelo fato dos mesmos possuírem maior teor de cacau em pó e leite em pó;
- Os produtos “diet” e “light” possuem quantidades maiores de teobromina e alcalóides totais em relação aos tradicionais, por apresentarem maior quantidade de cacau em pó;
- O texturômetro TA-XT2 (Stable Micro System) com o conjunto “back extrusion” AB/E demonstrou ser uma alternativa na determinação da compactação de pós;
- Algumas propriedades físicas dos pós analisados se relacionam entre si. A distribuição granulométrica está relacionada à compactação do produto. Quanto maior era a porcentagem de pó fino no produto, mais compactável era o mesmo (menor era a força de compactação), pois maior era a superfície de contato entre as partículas, fazendo com que as mesmas se acomodassem facilmente, de forma que não sobrassem espaços entre elas. O contrário ocorreu quando o produto apresentava aglomerados em sua composição, não possibilitando fácil acomodação ou compactação. Para compactar esses produtos, houve necessidade de força maior, que ocasionou quebra desses aglomerados e pós. Esses produtos sofrerão menos com problemas de compactação e, conseqüentemente, com alterações de volume e densidade, com problemas de fluxo e de instantaneização.

PARTE 2 – BEBIDAS ACHOCOLATADAS

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Foram analisadas 9 marcas comerciais de bebidas achocolatadas, sendo elas: Chocomilk, Danette, Leco, Kidlat, Milkybar, Nescau, Paulista, Shake e Toddynho. A Tabela 9 mostra os achocolatados analisados e seus respectivos fabricantes e ingredientes, que constam no rótulo.

Tabela 9. Fabricante e ingredientes dos achocolatados analisados, conforme a rotulagem.

Marca da bebida achocolatada	Fabricante	Ingredientes
Chocomilk	Batavo	Leite, leite reconstituído, soro de leite, açúcar, cacau, amido e aroma natural de chocolate.
Danette	Danone	Leite desnatado e/ou reconstituído, açúcar, creme de leite, soro de leite em pó, amido de milho, cacau em pó, aroma idêntico ao natural de baunilha, espessantes (carragena e goma xantana), estabilizante (citrato de sódio), extrato de malte e sal.
Leco	Vigor	Soro de leite, leite desnatado in natura ou reconstituído, açúcar, gordura vegetal hidrogenada, soro de leite em pó, cacau alcalino, estabilizantes carragena, carboximetilcelulose, fosfato de sódio, citrato de sódio e fosfato dissódico, aroma idêntico ao natural de chocolate e vitaminas
Kidlat	Parmalat	Soro de leite em pó reconstituído, leite integral, açúcar, creme de leite, cacau em pó, maltodextrina, estabilizantes carragena, goma guar e citrato de sódio. Aromatizantes e vitaminas
Milkybar	Nestlé	Soro de leite, leite padronizado, açúcar, água, xarope de glicose, cacau, extrato de malte, manteiga de cacau, vitaminas espessante carragena, carboximetilcelulose sódica e celulose microcristalina, citrato de sódio e aromatizante
Nescau	Nestlé	Leite, soro de leite, açúcar, água, cacau em pó, amido, vitaminas, sal, minerais, corante caramelo, espessantes celulose microcristalina, carboximetilcelulose sódica e carragena, estabilizante citrato de sódio e aromatizantes.
Paulista	Danone	Leite e/ou leite reconstituído, soro de leite e/ou soro de leite reconstituído, açúcar, cacau em pó espessantes goma guar e carragena, aroma idêntico ao natural de chocolate estabilizante citrato de sódio e vitaminas
Shake	Batavo	Leite, leite reconstituído, soro de leite, açúcar, leite em pó, cacau, estabilizantes carragena e citrato de sódio, espessante goma jataí, aromatizante artificial de chocolate e sal.
Toddynho	Quaker	Leite integral reconstituído, açúcar, soro de leite em pó, cacau em pó, gordura vegetal hidrogenada, extrato de malte, sal, vitaminas, espessantes goma guar e carragena, estabilizantes mono e diglicerídios, citrato de sódio e lecitina de soja, aromatizante

Foi desenvolvida formulação de bebida achocolatada, utilizando como espessante a N-succinil-quitosana (quitosana modificada). Sua formulação está descrita na Parte Experimental (item 4) deste trabalho.

3.2. Métodos

3.2.1. Avaliação Reológica

As determinações reológicas foram realizadas em reômetro do tipo rotacional, de cilindros concêntricos, sistema Searle (DIN 53019), marca Rheotest, modelo RN 3.1. (Figura 22). Este modelo de reômetro apresenta o sistema de copo fixo e cilindro interno móvel, possui um dispositivo que permite a variação da velocidade de rotação do cilindro interno de 0 a 1000rpm e torque de 0,1 a 160 mNm. É equipado com uma camisa termostática, para controle de temperatura, situada ao redor do cilindro externo e em cujo interior circula água para aquecimento da amostra.

O equipamento está conectado a um computador, que possui software Rheotest, que a cada 2 segundos registra dados da taxa de deformação, tensão de cisalhamento, temperatura, viscosidade aparente e torque. O tempo programado para cada ensaio reológico foi de 60 segundos para as curvas ascendentes e de 120 segundos para as curvas ascendentes e descendentes. Os dados experimentais foram obtidos em triplicata, sendo utilizada uma nova amostra para cada repetição.

O equipamento possui vários sistemas de medidas que diferem entre si no raio do cilindro interno. Foi utilizado o sensor H1. A quantidade de amostra utilizada foi de 35 mL. Foi realizado teste de taxa controlada (controlled rate), com taxas de cisalhamento de 250 1/s para as amostras Danette, Leco, Kidlat, Milkybar, Nescau, Paulista e Shake; de 400 1/s para a amostra Toddy e de 500 1/s para a amostra Chocomilk. As medidas foram realizadas à temperatura de 25°C.

Figura 22. Reômetro Rheotest, modelo RN 3.1.

3.2.2. Determinação do teor de sólidos solúveis

As determinações de sólidos solúveis foram feitas em refratômetro marca Shibuya, através do índice de refração, seguindo a metodologia do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1976), e os resultados foram dados em °Brix, a 25°C.

3.2.3. Análise sensorial

Este projeto foi submetido ao Comitê de Ética em Pesquisa da FCF/USP (Protocolo nº 201), sendo aprovado.

Esta análise foi conduzida no laboratório de análise sensorial do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.

Foi realizado teste de aceitação com a amostra de mercado Chocomilk (Batavo) e com a bebida achocolatada preparada com N-succinil-quitosana (quitosana modificada), considerando os atributos aceitação global e viscosidade. Utilizou-se a escala hedônica híbrida (VILLANUEVA, 2003).

As amostras foram servidas com apresentação monádica, seguindo delineamento completo de blocos casualizados, com 50 consumidores locais. As mesmas foram servidas em temperatura de refrigeração ($\cong 10^{\circ}\text{C}$).

Os dados, coletados em fichas (Figura 23 e 24), foram submetidos à análise estatística, utilizando-se o teste-t: duas amostras em par para médias.

Ficha de avaliação sensorial

Nome: _____ Data: ____ / ____ / 2004.

Você está recebendo uma amostra de bebida láctea achocolatada. Prove a amostra e marque com um "X" na escala abaixo o lugar (inclusive entre os pontos) que melhor represente o quanto você gostou ou desgostou da amostra, **DE UMA FORMA GERAL.**

Amostra nº _____

0 5 10

Desgostei Nem gostei, Gostei
Muito Nem desgostei muito

OBRIGADA POR SUA PARTICIPAÇÃO!

Figura 23. Ficha do teste de aceitação para o atributo de uma forma geral.

Ficha de avaliação sensorial

Nome: _____ Data: ____/____/2004.

Você está recebendo uma amostra de bebida láctea achocolatada. Prove a amostra e marque com um "X" na escala abaixo o lugar (inclusive entre os pontos) que melhor represente o quanto você gostou ou desgostou da amostra, em relação à **VISCOSIDADE**:

0 ————— 5 ————— 10

Desgostei Nem gostei. Gostei
Muitíssimo Nem desgostei muitíssimo

OBRIGADA POR SUA PARTICIPAÇÃO!

Figura 24. Ficha do teste de aceitação para o atributo viscosidade

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Processamento da bebida achocolatada com N-Succinil-quitosana (quitosana modificada)

4.1.1. Processo de modificação da quitosana em N-Succinil-quitosana

A N-succinil quitosana foi produzida no Laboratório de Tecnologia Químico-Farmacêutica, do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, pela aluna de mestrado Karine Gargioni, sob orientação do Prof. Dr. Bronislaw Polakiewicz.

4.1.1.1. Reagentes

- Quitosana com grau de desacetilação de 50% - Fabricante: Farma Service
- Anidrido Succínico – Grau analítico – Fabricante: Vetec
- Etanol – Grau analítico
- Ácido acético – Grau analítico – Fabricante: Vetec
- Hidróxido de sódio – Grau analítico – Fabricante: Nuclear
- Água destilada

4.1.1.2. Fluxograma de obtenção da N-Succinil-quitosana

A Figura 25 apresenta fluxograma de obtenção da N-succinil-quitosana (YAMAGUCHI, 1981).

Figura 25. Fluxograma de obtenção da N- succinil-quitosana.

1.2. Formulação da bebida achocolatada

Foi formulada bebida achocolatada com características funcionais, utilizando-se como base a quitosana modificada, desenvolvida e produzida no Departamento de Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica. Para tanto, foi necessário fazer diversos ajustes no processamento para obtenção da quitosana modificada, como a eliminação de sabores indesejáveis (salgado), fim de se adaptar o produto para formulações doces. Diversas formulações foram testadas

até a obtenção de um produto de sabor e consistência aceitáveis, quando comparado com produtos comerciais.

A Tabela 10 apresenta os ingredientes e as concentrações utilizadas na formulação da bebida achocolatada com quitosana modificada.

Tabela 10. Ingredientes e concentrações utilizados.

Ingredientes	Concentração (%)
Cacau em pó marca Garoto	1,50
Leite em pó integral marca Nestlé	8,72
Açúcar marca União	7,00
Aroma de chocolate em pó Duas Rodas	0,25
Aroma de cacau com baunilha em pó Duas Rodas	0,03
Água destilada	82,00
N-Succinil-quitosana	0,50

A Figura 26 apresenta o fluxograma do processamento da bebida achocolatada.

Figura 26. Fluxograma do processamento da bebida achocolatada

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação Reológica

A Tabela 11 apresenta os resultados das avaliações reológicas calculadas através dos modelos reológicos de Ostwald-de-Waale, Bingham e Casson.

Tabela 11. Parâmetros reológicos dos modelos de Ostwald-de-Waale, Bingham e Casson das amostras de bebidas achocolatadas do mercado, da bebida achocolatada com quitosana modificada, do leite em pó integral reconstituído e da solução aquosa de quitosana.

Amostras	Ostwald-de-Waale			Bingham			Casson		
	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²	τ_0 (Pa)	η (Pa.s)	R ²	τ_0 (Pa)	η (Pa.s)	R ²
<i>Chocomilk</i>	0,150	0,625	0,964	1,117	0,013	0,979	0,369	0,009	0,978
<i>Danette</i>	0,791	0,432	0,955	2,813	0,026	0,828	1,223	0,015	0,884
<i>Kidlat</i>	0,789	0,421	0,974	2,553	0,025	0,915	1,203	0,014	0,952
<i>Leco</i>	0,701	0,430	0,956	2,057	0,026	0,972	0,974	0,015	0,988
<i>Milkybar</i>	0,763	0,385	0,943	2,120	0,020	0,994	1,200	0,009	0,990
<i>Nescau</i>	0,565	0,402	0,893	1,267	0,020	0,996	0,623	0,011	0,990
<i>Paulista</i>	0,867	0,419	0,976	2,933	0,026	0,892	1,410	0,014	0,934
<i>Shake</i>	0,710	0,459	0,956	2,670	0,028	0,880	1,197	0,016	0,935
<i>Toddynho</i>	0,329	0,538	0,901	2,557	0,014	0,761	1,087	0,009	0,868
Bebida com quitosana modificada	1,590	0,435	0,902	5,120	0,064	0,740	2,680	0,032	0,754
Solução aquosa de quitosana modificada a 0,5% p/v	0,587	0,547	0,973	1,600	0,063	0,979	0,660	0,039	0,985
Leite em pó integral reconstituído a 13% p/v	0,773	0,277	0,851	1,630	0,009	0,981	1,16	0,003	0,944

K= Índice de Consistência (Pa.sⁿ)

n= Índice de fluxo ou escoamento (adimensional)

R²= Coeficiente de determinação

τ_0 = Tensão inicial (Pa)

η = Viscosidade aparente (Pa.s)

Foram testados três modelos reológicos, a fim de se verificar qual ou quais melhor se adaptaram ao produto.

As amostras Danette, Toddynho e a bebida achocolatada com quitosana modificada se adaptaram preferivelmente ao modelo de Ostwald-de-Waale (pseudoplásticos), com valores de índice de comportamento de fluxo (n) variando de 0,432 a 0,538. Os valores de R² para os outros modelos (Bingham e Casson) encontram-se abaixo de 0,9 (Tabela 11).

A pseudoplasticidade de algumas amostras pode ser devido a agregados carragena-micelas de caseína, que aumentam a viscosidade do meio (YANES *et al.*, 2002a). Todas as amostras analisadas apresentaram pseudoplasticidade ($n < 1$). O comportamento pseudoplástico se caracteriza pela diminuição da resistência do material ao escoamento com o aumento da velocidade de deformação. Em repouso estes materiais apresentam uma estrutura reticular que pode ser constituída por aglomerados de moléculas que se atraem ou uma rede de cadeias poliméricas emaranhadas. A “estrutura” é destruída por ação de uma força, resultando um comportamento reofluidificante ou pseudoplástico (ALMEIDA & BAHIA, 2003).

YANES *et al.*, (2002b), observaram o comportamento de fluxo de soluções de carragena e alginato em água e leite e verificaram que as mesmas se adaptaram ao modelo de Ostwald-de-Waale. As soluções aquosas mostraram-se levemente pseudoplásticas, com valores de índice comportamento de fluxo (n) variando entre 0,71 e 0,98. Já as soluções com leite mostraram-se próximas às aquosas, quando a concentração de carragena era baixa e, quando esta era maior, as amostras tornaram-se mais pseudoplásticas, com valores de índice de fluxo (n) variando de 0,56 a 0,68.

A bebida achocolatada preparada em laboratório apresenta 0,5% de quitosana, podendo-se atribuir a esta maior valor de índice de consistência (K) em relação às bebidas achocolatadas de mercado. A pseudoplasticidade ocorreu devido à quitosana modificada, que em solução aquosa a 0,5% também demonstrou ser pseudoplástica, com valor de índice de consistência (K) igual a 0,587 e valor de índice de comportamento de fluxo (n) igual a 0,547 (Tabela 11). Além de pseudoplástica, a solução aquosa de quitosana modificada a 0,5% demonstrou estar adaptada aos modelos de Bingham e Casson, com tensões iniciais de 1,600 e 0,660 Pa, respectivamente. Além disso, a mesma mostrou ser tixotrópica (Figura 38). A quitosana modificada é um polímero que pode se apresentar na forma de uma rede polimérica emaranhada, que com o cisalhamento, sofre uma quebra dessa estrutura, resultando em um comportamento reofluidificante (pseudoplástico) (CHAPLIN, 2004).

O leite integral se adaptou preferivelmente aos modelos de Bingham e Casson, com tensões iniciais de 1,630 e 1,160 Pa, respectivamente. Portanto, a pseudoplasticidade da bebida achocolatada com quitosana modificada não foi devida ao leite, mas sim devida à presença do espessante. O reograma do leite é apresentado na Figura 37.

O comportamento pseudoplástico é muito comum também em produtos de frutas e vegetais, bem como de alguns produtos cosméticos. Durante o fluxo, os materiais pseudoplásticos podem exibir três regiões distintas: uma baixa região Newtoniana, onde a viscosidade aparente, chamada de viscosidade limitante a uma taxa de cisalhamento zero, é constante com alterações de taxa de cisalhamento; uma região mediana, onde a viscosidade aparente muda (no caso de materiais pseudoplásticos, a viscosidade diminui) com a taxa de cisalhamento; e uma região mais alta, onde a curva é constante com as alterações de taxa de cisalhamento. A região mediana é comumente examinada quando se considera a performance de um equipamento para processamento desses produtos (STEFFE, 1996).

Os fluidos pseudoplásticos diminuem a viscosidade aparente, ou seja, sua resistência ao escoamento, com o aumento do gradiente de velocidade. Isto demonstra uma mudança estrutural que ocorre com a aplicação da força (RAO, 1977; VITALI, 1983; STEFFE, 1996)

O aumento da taxa de deformação progressiva desmancha os arranjos das moléculas de cadeia longa, ajudando dessa maneira a vencer a resistência intermolecular ao fluxo (HOLDSWORTH, 1993).

Estes materiais instantaneamente têm a viscosidade diminuída com o aumento da taxa de cisalhamento e são, portanto, mais fáceis de serem bombeados e misturados. A pseudoplasticidade permite fácil bombeamento do produto final e também que produtos espessos sejam facilmente aplicados por *sprays* (SINGH & HELDMAN, 1993; CHAPLIN, 2004; NOVEON, 2004)

As amostras Chocomilk, Kidlat, Leco e Milkybar se adaptaram aos três modelos: Ostwald-de-Waale, Bingham e Casson, com valores de $R^2 > 0,915$.

A amostra Nescau se adaptou preferivelmente aos modelos de Bingham e Casson. As características de fluido de Casson podem ser explicadas pela presença de muitas partículas dispersas, já que esse modelo é utilizado para classificar dispersões alimentícias. Essa amostra apresenta tensão inicial igual a 1,267 Pa.

Quando uma preparação apresenta escoamento a partir de uma tensão mínima, diz-se que tem comportamento plástico. Em repouso, estes materiais comportam-se como sólidos

devido à associação partícula-partícula. A força externa tem de ultrapassar as forças internas e destruir a estrutura do material. A tensão de cisalhamento crítica necessária para produzir o escoamento designa-se tensão inicial (*yield value*). Acima deste valor o material passa a exibir comportamento de líquido (ALMEIDA & BAHIA, 2003; STEFFE, 1996). Esta característica é muito importante no *design* do processo e garantia de qualidade de alguns produtos, como a manteiga, o iogurte e queijos cremosos (CAMPOS, 1989; STEFFE, 1996; RAO, 1999).

As amostras Paulista e Shake somente não se adaptaram ao modelo de Bingham, apresentando pseudoplasticidade ($n < 1$) e características de um fluido de Casson, com tensões iniciais iguais a 1,410 e 1,197 Pa, respectivamente.

YANES *et al.*, (2002a) realizaram análise reológica de bebidas achocolatadas do mercado espanhol e as amostras se adaptaram melhor aos modelos de Newton, Ostwald-de Waale e Bingham, sendo o comportamento de fluxo desses produtos qualitativamente similar ao do leite.

Embora o leite seja classificado muitas vezes como um fluido Newtoniano, o seu comportamento é complexo e fortemente dependente da temperatura, da taxa de cisalhamento aplicada, da concentração e do estado físico da fase dispersa, este último sendo devido ao volume hidrodinâmico das micelas de caseína e ao teor de gordura (VAN VLIET & WALSTRA, 1980). Dependendo das condições do experimento (taxas de deformação e temperatura) e do tipo de viscosímetro utilizado (tubo capilar, viscosímetro rotacional ou tensão controlada), o fluxo do leite tem sido caracterizado por diferentes autores como Newtoniano, pseudoplástico ou plástico de Bingham (KRISTENSEN *et al.*, 1997; PHILLIPS, *et al.*, 1995; WAYNE & SHOEMAKER, 1988). Neste trabalho, foi realizada análise reológica de leite em pó integral reconstituído e se adaptou aos modelos de Bingham e Casson.

Diferenças quantitativas nos parâmetros reológicos entre o leite e as bebidas achocolatadas são devidas à adição de açúcar, cacau em pó e hidrocolóides à estas últimas. O tipo de leite (desnatado ou integral), o tipo de hidrocolóide e sua concentração e a possível reação entre este e as micelas de caseína também podem levar a diferenças no comportamento de fluxo desses produtos.

Todas as amostras de bebidas achocolatadas apresentaram também tixotropia, ou seja, foi observado que os valores das leituras para as curvas ascendentes e descendentes não foram iguais. Os tixogramas das bebidas achocolatadas são apresentados nas Figuras 27 a 38, bem como o reograma do leite integral.

Nos materiais tixotrópicos a viscosidade aparente varia tanto com a tensão de cisalhamento como com a duração de sua aplicação (LEWIS, 1993).

A dependência do tempo está relacionada com o aparecimento de trocas estruturais que a deformação provoca nos materiais. Se a taxa de deformação cessar, a viscosidade pode alcançar de novo o valor inicial, devido à recuperação estrutural do material e este processo é reversível (RAMOS *et al.*, 1998a; 1998b). Porém, em alguns produtos a estrutura é quebrada de forma irreversível (HOLDSWORTH, 1993).

A área definida pelas curvas ascendentes e descendentes dos tixogramas de um fluido dependente do tempo, representa a quantidade de energia necessária para eliminar a influência do tempo, como também caracteriza o grau de quebra da estrutura interna ocorrida no produto, ou seja, quando a quebra estrutural ocorre, as curvas não coincidem, criando o ciclo de histerese (HALMOS & TIU, 1981).

Tixotropia em muitos fluidos alimentícios pode ser descrita em termos do fenômeno de transição sol-gel. Esta terminologia pode ser aplicada, por exemplo, a alimentos infantis contendo amido ou iogurtes. Depois de serem produzidos e mantidos em um *container*, esses alimentos desenvolvem vagarosamente uma estrutura tridimensional e podem ser descritas como géis. Quando submetidos ao cisalhamento (em tubulações e em testes reológicos) a estrutura é quebrada e o material atinge uma mínima espessura onde eles podem ser descritos como um sol. Em alimentos que mostram reversibilidade, a estrutura é reconstruída e o estado de gel é obtido novamente. Se o fenômeno for irreversível, o material se mantém em estado de sol (STEFFE, 1996).

A ocorrência de tixotropia implica que a história do fluxo do material deve ser levada em consideração ao se fazer um prognóstico do comportamento do fluxo. Por exemplo, o fluxo de um material tixotrópico por uma longa tubulação é complicado pelo fato da viscosidade poder mudar durante o trajeto (BARNES, 1989).

Classificar os fluidos é uma maneira disponível de conceitualizar o comportamento dos mesmos, entretanto, não significa que os tipos de comportamentos existentes sejam exclusivos. Um material mostrando um comportamento elástico, por exemplo, pode ser simultaneamente pseudoplástico e dependente do tempo. Outros fatores, como o envelhecimento, podem também influenciar o comportamento reológico. Catchup, por exemplo, pode ser descrito como independente do tempo, pseudoplástico, mas o envelhecimento geralmente fornece ao material uma estrutura de gel fraca, levando o produto a exibir comportamento tixotrópico quando usado pelo consumidor. Isto explica porque a agitação de um tubo de catchup torna o produto mais fluido (STEFFE, 1996).

Figura 27 - Tixograma da amostra Chocomilk a 25°C.

Figura 28 - Tixograma da amostra Danette a 25°C

Figura 29 - Tixograma da amostra Kidlat a 25°C.

Figura 30 – Tixograma da amostra Leco a 25°C.

Figura 31 – Tixograma da amostra Milkybar a 25°C.

Figura 32 – Tixograma da amostra Nescau a 25°C.

Figura 33 – Tixograma da amostra Paulista a 25°C.

Figura 34 – Tixograma da amostra Shake a 25°C.

Figura 35 – Tixograma da amostra Toddynho a 25°C.

Figura 36 – Tixograma da bebida achocolatada com quitosana a 25°C.

Figura 37- Reograma do leite em pó integral reconstituído a 25°C

Figura 38 – Tixograma da solução aquosa de quitosana modificada a 0,5% a 25°C.

5.2.Determinação do teor de sólidos solúveis

A Tabela 12 apresenta o teor de sólidos solúveis das amostras de bebidas achocolatadas.

Tabela 12. Teor de sólidos solúveis das amostras de bebidas achocolatadas.

Bebida achocolatada	Teor de sólidos solúveis (°Brix)
Chocomilk	17,6 ± 0,00
Danette	20,8 ± 0,00
Kidlat	18,8 ± 0,00
Leco	19,6 ± 0,00
Milkybar	19,4 ± 0,00
Nescau	20,0 ± 0,00
Paulista	18,0 ± 0,00
Shake	20,0 ± 0,00
Toddynho	17,8 ± 0,00
Bebida achocolatada com quitosana modificada	18,6 ± 0,00

Os sólidos solúveis de uma bebida são provenientes principalmente dos açúcares dissolvidos no meio, seja da sacarose adicionada ou de açúcares presentes no leite, e, também, de sólidos do cacau.

Pode-se perceber que as bebidas achocolatadas de mercado e a bebida achocolatada com quitosana modificada, não apresentaram grande diferença em relação ao teor de sólidos solúveis, mostrando certa padronização no conteúdo de alguns ingredientes, como os açúcares, leite e cacau em pó.

YANES *et al.* (2002a) analisaram o teor de sólidos solúveis de nove bebidas achocolatadas do mercado espanhol e verificaram que o mesmo variou de 16,3 a 18,4, mostrando valores próximos aos encontrados neste trabalho.

YANES *et al.* (2002b) verificaram que o teor de sólidos solúveis de soluções de carragena e alginato em leite desnatado, sem açúcar, se encontrou na faixa de 10 a 10,5°Brix. Portanto, cerca de 6 a 8 °Brix seriam resultantes da sacarose adicionada à bebida achocolatada.

5.3. Análise sensorial

Foi escolhida a bebida achocolatada Chocomilk pelo fato desta ser comercializada em vidro, embalagem sugerida para acondicionar a bebida pasteurizada desenvolvida para este trabalho.

5.3.1. Aceitação global

Foi efetuado o teste estatístico Teste-t: duas amostras em par para médias através do aplicativo Excel:

Teste-t: Duas amostras em par para médias (N=50)

	<i>Chocomilk</i>	<i>Bebida com quitosana modificada</i>
Média	6,4	7,12
gl	49	
Stat t	-1,80211597	
P(T<=t) bi-caudal	0,07768027	
t crítico bi-caudal	2,009574018	

De acordo com a análise estatística, não foi observada diferença significativa ($P > 0,05$) entre as médias de aceitação global das amostra Chocomilk e a amostra de bebida com quitosana modificada, já que o $t_{\text{calculado}}$ em módulo (1,802) foi menor que o $t_{\text{crítico bi-caudal}}$ (2,009).

A Figura 39 mostra a distribuição de frequência das notas observadas no atributo aceitação global das amostras de bebida achocolatada com quitosana modificada e Chocomilk.

Figura 39. Distribuição de frequência das notas obtidas pelo Chocomilk e pela bebida achocolatada com quitosana modificada em relação à aceitação global.

A média apresentada pela amostra da bebida com quitosana modificada demonstra boa aceitação do produto.

5.3.2. Viscosidade

Foi efetuado o teste estatístico Teste t: duas amostras em par para médias através do aplicativo Excel:

Teste-t: Duas amostras em par para médias

	Chocomilk	Bebida com quitosana
Média	5,87	7,06
gl	49	
Stat t	-2,755484921	
P(T<=t) bi-caudal	0,00820521	
t crítico bi-caudal	2,009574018	

De acordo com a análise estatística, existe diferença significativa ($P < 0,05$) entre as médias de aceitação relativas à viscosidade das amostras Chocomilk e bebida com quitosana, já que o $t_{\text{calculado}}$ em módulo (2,755) foi maior que o $t_{\text{crítico bi-caudal}}$ (2,009). A bebida com

quitosana modificada obteve média 7,06, mostrando ser mais aceita em relação ao Chocomilk, que obteve média 5,87.

A quitosana modificada é um polissacarídeo que apresenta a capacidade de formar gel em meios de pH neutro e alcalino, formando soluções viscosas em baixas concentrações (YAMAGUCHI *et al.*, 1981). Foi utilizada concentração de 0,5% de quitosana modificada na bebida, o que lhe forneceu boa viscosidade e certa cremosidade, fazendo com que o produto tivesse melhor aceitação do que o produto de mercado (Chocomilk), que continha na formulação, segundo a rotulagem, amido como espessante, apresentando-se menos viscoso, sem sensação de cremosidade. A viscosidade do Chocomilk foi de 0,013 Pa.s e a da bebida desenvolvida foi de 0,064 Pa.s.

A Figura 40 mostra a distribuição de frequência das notas observadas no atributo viscosidade das amostras de bebida achocolatada com quitosana modificada e Chocomilk.

Figura 40. Distribuição de frequência das notas obtidas pelo Chocomilk e pela bebida achocolatada com quitosana modificada em relação à viscosidade.

5.4. Vida de prateleira

O produto permaneceu por 35 dias sem alterações organolépticas. Entretanto, são necessários estudos mais aprofundados em relação a alterações microbiológicas. Os produtos de mercado permaneceram por 5 dias sem alterações organolépticas, indicando que o produto desenvolvido provavelmente apresente vida de prateleira maior. Conforme alguns autores, a quitosana tende a aumentar a vida-de-prateleira de produtos (RHOADES & ROLLER, 2000, ROLLER & COVILL, 1999, 2000, SHAHIDI *et al.*, 1999, SAGGO *et al.*, 2002; OMURA *et al.*, 2003; RHOADES & RASTALL, 2004; NO & MEYERS, 2004).

6. CONCLUSÕES

- A bebida achocolatada desenvolvida com quitosana modificada como espessante, além das propriedades funcionais impostas pela quitosana, mostrou possuir vida-de-prateleira prolongada, quando mantida sob refrigeração;
- Todas as amostras apresentaram pseudoplasticidade, porque os hidrocolóides presentes nestes produtos conferem esta característica aos mesmos, além dos lipídios;
- Embora estes produtos sejam tradicionalmente pseudoplásticos, algumas amostras se apresentaram preferivelmente adaptadas a outro modelos, como o de Bingham e o de Casson. Isso é aceito, pois os comportamentos existentes não são exclusivos;
- Todas as amostras, exceto o leite em pó integral reconstituído, apresentaram tixotropia;
- A bebida achocolatada desenvolvida com 0,5% de quitosana modificada apresentou índice de consistência (K) maior que das amostras de mercado;
- Não houve diferença significativa ($P > 0,05$) entre as médias de aceitação global da bebida com quitosana modificada e Chocomilk, e, em relação à viscosidade, a bebida com quitosana modificada foi mais bem aceita do que o Chocomilk. Isso indica preferência dos consumidores por bebidas mais encorpadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, M.J.; MULLIER, M.A.; SEVILLE, J.P.K. Agglomerate strength measurement using a uniaxial confined compression tests. **Powder Technol.**, Amsterdam, v.78, p.5, 1994.
- ALAIS, C.; LINDEN, G. **Food biochemistry**. New York: Ellis Horwood, 1991. 222p. (Ellis Horwood series in food science and technology).
- ALBUQUERQUE, L.C.; COUTO, M.A.C.L. **Site ciência do leite**. Juiz de Fora, 2003. v.2. <http://www.cienciadoleite.com.br/principal.htm>.
- ALMEIDA, I.F.; BAHIA, M.F. Reologia: interesse e aplicações na área cosmético-farmacêutica. **Cosmet. Toiletries**, Carol Stream, v.15, n.3, p.96-100, 2003.
- ALVARADO, J.D.; AGUILERA, J.M. **Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos**. Zaragoza: Acribia, 2001. 430p.
- ANTUNES, A. J. **Funcionalidade de proteínas do soro de leite bovino**. São Paulo: Manole, 2003. 150p.
- APPL, R.C. Confectionery ingredients from starch. **Food Technol.**, Chicago, v.45, n.3, p.148-149, 1991.
- ASSIS, M.M.M. **Comportamento reológico do suco de cajá (*Spondia mombin*, L): influência da temperatura e da concentração**. São Paulo, 2002. 149p. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G.V.; MALAVÉ-LÓPEZ, J.; PELEG, M. Density and compressibility of selected food powders mixture. **J. Food Process Eng.**, Trumbull, v.10, p.1, 1987.
- BARUFFALDI, R.; STABILE, M.N.O., coord. **Tecnologia de alimentos dietéticos: módulo I: edulcorantes**. São Paulo: Universidade de São Paulo/Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 1991. 100p.

- BARNES, H.A.; HUNTON, J.F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier, 1989. p.1-35. (Rheology series, v.3).
- BECKETT, S. T.; GONZALEZ A. M. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Zaragoza: Acribia, 1994. 432p.
- BEMROSE, C.R.; BRIDGWATER, J. A review of attrition and attrition test methods. **Powder Technol.**, Amsterdam, v.49, p.97, 1987.
- BERBARI, S.A.G. **Bebidas achocolatadas: processamento**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos - Seção de Legumes e Hortaliças, 1995. 2p.
- BHALE, S.; NO, H.K.; PRINYAWIWATKUL, W.; FARR, A.J.; NADARAJAH, K.; MEYERS, S.P. Chitosan coating improves shelf life of eggs. **J. Food Sci.**, Chicago, v.68, n.7, p.2378-2383, 2003.
- BOBBIO, F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução à química de alimentos**. 2.ed. São Paulo: Varela, 1992. 231p.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Área de Atuação. Alimentos. Legislação. Legislação específica da área por assunto. Regulamentos técnicos por assunto. Açúcar. **Resolução - CNNPA n.12 de 1978**. Aprova as seguintes Normas Técnicas Especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_acucar.htm. Acesso em: 19 nov. 2004a.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Área de Atuação. Alimentos. Legislação. Legislação específica da área por assunto. Regulamentos técnicos por assunto. Cacau. **Resolução - CNNPA n.12 de 1978**. Aprova as seguintes Normas Técnicas Especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_cacau.htm. Acesso em: 19 nov. 2004b.

BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: UFSCar, 2000. p.41-57.

CAFFEINE: a healthy "habit"? **Environ. Nutr. Newsl.**, New York, v.2, n.6, p.1-2, 1979.

CAMPOS, S.D.S., coord. **Reologia e textura de alimentos**. Campinas: ITAL, 1989. 84p.

CÂNDIDO, L.M.B.; CAMPOS, A.M. **Alimentos para fins especiais: dietéticos**. São Paulo: Varela, 1996, 423p.

CARBOHYDRATE ingredients: their characteristics and applications. **Food Technol.**, Chicago, v.45, n.3, p.171-174, 1991.

CARDELLO, H.M.A.B.; SILVA, M.A.A.P.; DAMÁSIO, M.H. Influence of concentration and pH on potency of stevia (*Stevia rebaudiana* Bertoni), leaf extract, aspartame and mixture ciclamate/saccharin. **Plant Foods Hum. Nutr.**, Dordrecht, v.54, n.2, p.119-130, 1999.

CARDELLO, H.M.A.B.; SILVA, M.A.A.P.; DAMÁSIO, M.H. Análise descritiva quantitativa de edulcorantes em diferentes concentrações. **Inc. Tecnol. Aliment.**, v.20, n.3, p.318-328, 2000.

CARR, J.M. Hydrocolloids and stabilizers. **Food Technol.**, Chicago, v.47, n.10, p.100, 1993.

CARVALHO, F.V. **Determinação de algumas características reológicas do leite adicionado de goma xantana e/ou glucomannan**. São Paulo, 1990. 135p. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.

CARVALHO, C.R.L.; MANTOVANI, D.M.B.; CARVALHO, P.R.N. **Análises químicas de alimentos: manual técnico**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1990. 10p.

CHAPLIN, M. **Rheology primer for hydrocolloid science**. 2004. Disponível em: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hyrhe.html>. Acesso em: 07 out. 2004.

- COSTA, C.G. **Propriedades biológicas do leite**. 2004. Disponível em: <http://www.ufrpe.br/artigos/artigo-05.html>. Acesso em: 01 jul. 2004.
- COULTATE, T. P. **Manual de química y bioquímica de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1998, 366p.
- CP KELKO. **Chocolate milk with stable cocoa suspension with Genulacta® carrageenan type K-100**. S.l., 2000. 8p. (Application Note 0001026-04).
- CREAMER, L.K.; ROEPER, J.; LOHREY, E.H. Preparation and evaluation of some acid soluble casein derivatives. **N. Z. J. Dairy Sci. Technol.**, Hamilton, v.6, p.107-114, 1971.
- DALGLEISH, D.G.; HOLLOCOU, A.L. Stabilization of protein-based emulsions by means of interacting polysaccharides. In: DICKINSON, E.; BERGENSTAHL, B., eds. **Food colloids: proteins lipids and polysaccharides**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. 417p. (Special publications, 192).
- DICKINSON, E.; BERGENSTAHL, B. **Food Colloids – Proteins, lipids and polysaccharides**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. 417p
- DOUBLIER, J.L. Rhéologie des polysides em milieu aqueux: solutions, gels et mélanges. **Ind. Aliment. Agric.**, Paris, v.111, n.1/2, p.22-28, 1994.
- DUXBURY, D.D. Carrageenan stabilizes extend shelf life food systems. **Food Process.**, Chicago, v.51, n.7, p.108-110, 1990.
- DUXBURY, D.D. Dietary fiber: many sources, multi-functional. **Food Process.**, Chicago, v.52, n.5, p.136-139, 1991.
- DZIEZAK, J.D. A focus on gums. **Food Technol.**, Chicago, v.45, n.3, p.116-132, 1991.

EDUARDO, M.F.; BAVUTTI, H.R.F. Determinação e comparação do teor de lipídios em alimentos dietéticos e não-dietéticos pelo método de Soxhlet. In: ENCONTRO ESTADUAL DE FARMACÊUTICOS E BIOQUÍMICOS, 11; CONGRESSO CATARINENSE DE FARMACÊUTICOS E BIOQUÍMICOS, 9; ENCONTRO DE FARMACÊUTICOS DO MERCOSUL, 3, Florianópolis, 2002. **Resumos**. Florianópolis: SINDFAR-SC, 2002. 1 CD-ROM.

EDUARDO, M. F.; LANNES, S. C. S. Utilização do texturômetro para determinação da compactação de pós. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, 5, Campinas, 2003. **Resumos**. Campinas, 2003. CD-ROM.

EGBERT, W.R.; HUFFMAN, D.L.; CHEN, C.M.; DYLEWSKI, D.P. Development of low-fat ground beef. **Food Technol.**, Chicago, v.45, n.6, p.64-73, 1991.

EL-ADAWY, T.A. Functional properties and nutritional quality of acetylated and succinylated mung bean protein isolate. **Food Chem.**, Amsterdam, v.70, p.83-91, 2000.

ETENG, M.U.; EYONG, E.U.; AKPANYUNG, E.O.; AGIANG, M.A.; ARENU, C.Y. Recent advances in caffeine and theobromine toxicities: a review. **Plant Foods Hum. Nutr.**, Dordrecht, v.3, p.231-243, 1997.

EVANS, M. **Unilever method for preparing emulsion of edible oils**. Netherland Patent Appl.6,919,619; German Patent 1,964,954, 1970.

FARKAS, E.; GLICKSMAN, M. Hydrocolloid rheology in the formulation of convenience foods. **Food Technol.**, Chicago, v.21, p.535-538, 1967.

FAT replacers in foods. Atlanta: Calorie Control Council, 1993. 110p.

FOLKENBERG, D.M.; BREDIE, W.L.P.; MARTENS, M. What is mouthfeel? sensory-rheological relationship in instant hot cocoa drinks. **J. Sens. Stud.**, Trumbull, v14, p.181-195, 1999.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Department of Health and Human Services. **Food additives permitted for direct addition to food for human consumption**. 4p. Disponível em:

<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=172.892>.

Acesso em: 29 maio 2003.

FOX, P. F. **Advanced dairy chemistry**, v.1: Proteins. Elsevier:London, 1992, 781p.

FRANZEN, K.L.; KINSELLA, J.E. Functional properties of succinilated and acetylated soy protein. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v.24, p.788-795, 1976.

GEA NIRO INC. **Rewet agglomeration**. 2004. Disponível em: http://www.niroinc.com/html/drying/rewet_agglomerateor.html. Acesso em : 30 abr. 2004.

GIESE, J.H. Developing low-fat meta products. **Food Technol.**, Chicago, v.46, n.4, p.100-108, 1992.

GLORE, S.R.; VANTREECK, D.; KNEHANS, A.W.; GUILD, M. Soluble fiber and serum lipids: a literature review. **J. Am. Diet. Assoc.**, Orlando, v.94, n.4, p.425-436, 1994.

GRANT, D.R. The modification of wheat flour proteins with succinic anhydride. **Cereal Chem.**, Saint Paul, v.50, p.417-428, 1973.

GRINDROD, J.; NICKERSON, T.A. Effect of various gums on skim milk and purified milk proteins. **J. Dairy Sci.**, Savoy, v.51, p.834, 1968.

GUY, E.J.; VETTEL, H.E. A high quality protein, vitamin and mineral fortified chocolate-flavored for beverage use. **J. Dairy Sci.**, Savoy, v.58, n.3, p.432, 1975.

HALMOS, A.L.; TIU, C. Liquid foodstuffs exhibiting yield stress and shear-degradability. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.12, p.39-46, 1981.

- HANSEN, P.M.T. Stabilization of α s casein by carrageenan. **J. Dairy Sci.**, Savoy, v.51, p.192, 1968.
- HEGENBART, S. Formulating dry mixes for instant succes. 1991. Food Product Design. Disponível em: <http://www.foodproductdesign.com>. Acesso em: 25 fev. 2003.
- HELDMAN, D.R. **Food process engineering**. Wetsport: AVI, 1975. 401p.
- HIGGINBOTHAM, J.D. Recent developments in non-nutritive sweeteners. In: GREMBY, T.H.; PARKER, K.J.; LINDLEY, M.G. **Development in sweeteners**. London: Applied Science, 1983. v.2, p.119-155.
- HIRATA, R.; SOUZA, W.J. Carboximetilcelulose na indústria alimentícia: uma abordagem técnica. **Bol. Soc. Bras. Cienc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.24, n.3/4, p.168-179, 1990.
- HOLDSWORTH, S.D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Food Bioprod. Process.**, Rugby, v.71, n.C3, p.139-179, 1993.
- HOUGH, G.; SÁNCHEZ, R. Descriptive analysis and external preference mapping of powdered chocolate milk. **Food Qual. Preference**, Kidlington, v.9, n.4, p.197-204, 1998.
- HOUGH, G.; SÁNCHEZ, R.; BARBIERI, T.; MARTINEZ, E. Sensory optimization of a powdered chocolate milk formula. **Food Qual. Preference**, Kidlington, v.8, n.3, p.213-221, 1997.
- HURREL, R.F.; REDDY, M.B.; DASSENKO, S.A.; COOK, J.D.; SHEPHERD, D. Ferrous fumarate fortification of a chocolate drink powder. **Br. J. Nutr.**, Wallingford, v.65, p.271-283, 1991.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 2.ed. São Paulo, 1976. v.1, p.24.

ISAE – Instituto Superior de Administração e Economia/Fundação Getúlio Vargas. Projeto **Potencialidades Regionais – Estudo de viabilidade econômica - Cacau**. 2005. Disponível em: www.suframa.gov.br/publicacoes/proj_pot_regionais/cacau. Data de acesso: 17 fevereiro 2005.

JOHNS HOPKINS UNIVERSITY. Center for Alternatives to Animal Testing. **Concepts in safety evaluation of HPV food substances**. 2001. Disponível em: <http://caat.jhsph.edu/>. Acesso em: 29 maio 2003.

KAMIL, J.Y.V.A.; JEON, Y.J.; SHAHIDI, F. Antioxidative activity of chitosans of different viscosity in cooked comminuted flesh of herring (*Clupea harengus*). **Food Chem.**, Amsterdam, v.79, p.69-77, 2002.

KRISTENSEN, D.; JENSEN, P.Y.; MADSEN, F.; BIRDI, K.S. Rheology and surface tension of selected processed dairy fluids: influence of temperature. **J. Dairy Sci.**, Savoy, v.80, p.2282-2290, 1997.

KULP, K.; LORENZ, K.; STONE, M. Functionality of carbohydrate ingredients in bakery products. **Food Technol.**, Chicago, v.45, n.3, p.136-142, 1991.

KUMAZAWA, T.; SENO, H.; PEN-LEE, X.; ISHII, A.; SUZUKI, K.W.; SATO, K.; SUZUKI, O. Extraction of methylxanthines from humans body fluids by solid-phase microextraction. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, v.387, n.1, p.53-60, 1999.

KURIBARA, H. Enhancement of the behavioral toxicity induced by combined administration of ethanol with methylxanthines: evaluation by discrete avoidance in mice. **J. Toxicol. Sci.**, Tokyo, v.18, n.2, p.95-201, 1993.

KURIBARA, H.; ASAH, T.; TADOKORO, S. Behavioral evaluation of psychopharmacological and psychotoxic actions of methylxanthines by ambulatory activity and discrete avoidance in mice. **J. Toxicol. Sci.**, Tokyo, v.17, n.2, p.81-90, 1992.

LACHANCE, P.A. Scientific status summary: human obesity. **Food Technol.**, Chicago, v.48, n.2, p.127-138, 1994.

- LACHMAN, L.; LIEBERMAN, H.A., KANIG, J.L. **The theory and practice of industrial pharmacy**. 3.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1986. p.66-86.
- LANNES, S.C.S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates**. São Paulo, 1997. 175p. Tese de Doutorado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.
- LANNES, S.C.S. Reologia. In: LANNES, S.C.S. **Mecânica dos fluidos: teoria**. São Paulo, 2001. n.p. [Apostila].
- LANNES, S.C.S. **Física industrial**. São Paulo, 2003. [Apostila].
- LANNES, S.C.S.; MEDEIROS, M.L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por spray-dryer. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, São Paulo, v.39, p.115-123, 2003.
- LANGENDORFF, V.; CUVELIER, G.; MICHON, C.; LAUNAY, B.; PARKER, A.; DE KRUIF, C.G. Effects of the carrageenan type on the behaviour of carrageenan/milk mixtures. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v.14, p.273-280, 1999.
- LEE, H.Y.; PARK, S.M.; AHN, D.H. Effect of storage properties of pork dipped in chitosan solution. **J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.**, Busan, v.32, n.4, p.519-525, 2003
- LEWIS, M.J. **Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado**. Zaragoza: Acribia, 1993. p.101-133.
- LI-CHANG, E.; HELBIG, N.; HOLBEK, E.; CHAN, S.; NAKAI, S. Covalent attachment of lysine to wheat gluten for nutritional improvement. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v.27, p.822-877, 1979.
- LILLFORD, P.J.; NORTON, I.T. High molecular weight food additives: where are we going? **Trends Food Sci. Technol.**, Amsterdam, v.5, n.6, p.196-198, 1994.

- LUCCA, P.A.; TEPPER, B.J. Fat replacers and the functionality of fat in foods. **Trends Food Sci. Technol.**, Amsterdam, v.5, n.1, p.12-19, 1994.
- MAHAN, L.K.; ARLIN, M.T. **Krause: alimentos, nutrição e dietoterapia**. 8.ed. São Paulo: Roca, 1995. 957p.
- MATHEIS, G.; WHITAKER, J.R. Chemical phosphorylation of food protein: an overview and a prospectus. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v.32, p.699-705, 1984.
- MATHUR, N.K.; NARANG, C.K. Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals. **J. Chem. Educ.**, Bellmawr, v.67, n.11, p.938-942, 1990.
- MATISSEK, R. Evaluation of xanthine derivatives in chocolate – nutritional and chemical aspects. **Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A**, Berlin, v.205, n.3, p.175-184, 1997.
- MEDEIROS, M.L.; LANNES, S.C.S. Torta de cupuaçu: composição e utilização. **Rev. Bras. Cienc. Farm.**, São Paulo, v.35, supl.1, res. TBF53, p.118, 1999. (IV Semana de Ciência e Tecnologia da FCF-USP).
- MELYCHYN, P.; STAPLEY, R.B. **Acylated soybean protein for coffee whiteners**. US Patent 3, 764,711, 1973.
- MELOY, T.P.; CLARK, N.N. Introduction to modern particle size and shape characterization. **Powder and Bulk Solids Conference Exhibition**, 1987.
- MILKNET. Aspectos bioquímicos e tecnológicos da água como constituinte dos produtos lácteos, 2004. Disponível em: <http://www.milknet.com.br/artigostec7.php>. Acesso em 19 nov. 2004
- MONEGO, E.T.; PEIXOTO, M.R.G.; JARDIM, P.C.V.; SOUSA, A.L.L. Alimentos dietéticos: uma visão prática. **Rev. Nutr.**, Campinas, v.7, n.1, p.9-31, 1994.
- MOREYRA, R.; PELEG, M. Compressive deformation patterns of selected food powders. **J. Food Sci.**, Chicago, v.45, p.864-868, 1980.

MÜLLER, H.G. **An introduction to food rheology**. London: William Heinemann, 1973. 148p.

MULLER, H.G.; TOBIN, G. **Nutrición y ciencia de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, s.d. 321p.

MULLIER, M.A.; SEVILLE, J.P.K.; ADAMS, M.J. The effects of agglomerate force on attrition during processing. **Powder Technol.**, Amsterdam, v.65, p.321, 1991.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM. **Target Organs and Levels of Evidence**. 2001. Disponível em: www.cdc.gov/niosh/rtecs/wnd59f8.html. Acesso em: 08 set. 2004.

NINFALI, P.; GIORGINI, S.; BIAGIOTTI, E.; FIORUCCI, C.; PALMA, P.; MANGINI, S.; TAVERNA, D. Flavonoids in milk and dark chocolate: possible strategy for the preparation of fortified chocolate. **Ingredienti Aliment.**, Pinerolo, v.1, n.5, p.6-10, 2002.

NO, H.K.; LEE, K.S.; KIM, I.D.; PARK, M.J.; KIM, S.D.; MEYERS, S.P. Chitosan treatment affects yield, ascorbic acid content and hardness of soybean sprouts. **J. Food Sci.**, Chicago, v.68, n.2, p.680-685, 2003.

NO, H.K.; MEYERS, S.P. Preparation of tofu using chitosan as a coagulant for improved shelf life. **Int. J. Food Sci. Technol.**, Oxford, v.39, n.2, p.133-141, 2004.

NOVEON. **Carbopol® Aqua 30**, 2004. Disponível em: http://www.homecare.noveoninc.com/products/carbopol_1.asp. Acesso em: 07 out. 2004.

NOVOS PRODUTOS – Melhorando e complementando atributos naturais do leite, 2004. Disponível em: http://www.revistafi.com.br/Main/revistas/ed_17/materias/novosprodutos.htm. Acesso em: 19 nov. 2004

OMOBUWAJO, T.O.; BUSARI, O.T.; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. **J. Food Eng.**, Kidlington, v.46, p.73-81, 2000.

- OMURA, Y.; SHIGEMOTO, M.; AKIYAMA, T.; SAIMOTO, H.; SHIGESAMA, Y.; NAKAMURA, I.; TSUCHIDO, T. Antimicrobial activity of chitosan with different degrees of acetylation and molecular weights. **Biocontrol Sci.**, Osaka, v.8, n.1, p.25-30, 2003.
- OORSCHOT, N.V. Perfeição em matéria de sobremesas e leites achocolatados. **Leite Deriv.**, São Paulo, n.58, p.28-31, 2001.
- PANGBORN, R.M. Sensory attributes and acceptance of fat, sugar and salt in dairy products. In: THOMSON, D.M.H., ed. **Food acceptability**. New York: Elsevier, 1988. p.413-429.
- PAWLOWISKY, K.; DICKINSON, E. Influence of protein-polysaccharide interactions on the rheology of emulsions. In: DICKINSON, E.; BERGENSTAHL, B. **Food colloids: proteins lipids and polysaccharides**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. 417p. (Special publication, n.192).
- PENNY, C. Setting standards in gelling. **Food Ingredients Process. Int.**, Rickmansworth, p.19-22, nov., 1991.
- PELEG, M. Flowability of food powders and methods for its evaluation: a review. **J. Food Process Eng.**, Trumbull, v.1, p.303, 1977.
- PHILLIPS, L.G.; McGIFF, M.L.; BARBANO, D.M.; LAWLESS, H.T. Influence of fat on the sensory properties, viscosity and color of lowfat milk. **J. Dairy Sci.**, Savoy, v.78, p.1258-1266, 1995.
- PRASHANTH, K.V.H.; KITTUR, F.S.; THARANATHAN, R.N. Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions. **Carbohydr. Polym.**, Amsterdam, v.50, p.27-33, 2001.
- PRODUCTION AND QUALITY. **Technologies for manufacturing milk powders**. 2004. Disponível em: <http://www.usdec.org/files/pdfs/USMP15-22.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2004.

PROTEÍNA concentrada de soro de leite WPC 80, 2004. Disponível no site: http://www.kraki.com.br/aditivos/ad_prot_func.htm. Acesso em: 19 nov. 2004.

RAATS, M.M.; SHEPHERD, R. Free choice profiling of milks and other products prepared with milks of different fat contents. **J. Sens. Stud.**, Trumbull, v.7, p.179-203, 1992.

RAMOS, A.M.; IBARZ, A. Avaliação tixotrópica em derivados de frutas. In: CONGRESO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA DE ALIMENTOS, 2. Bahia Blanca, 1998. **Anales**. Bahia Blanca, 1998a. 1 CD-ROM.

RAMOS, A.M.; IBARZ, A. Thixotropy of orange concentrate and quince puree. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.29, p.313-324, 1998b.

RAO, M.A. Rheology of liquid foods: a review. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.8, p.135-168, 1977.

RAO, M.A.; RIZVI, S.S.H., eds. **Engineering properties of food**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1986. 398p.

RAO, M.A. **Rheological behaviour of processed fluid and semisolid foods: principles and applications**. Gaithersburg: Aspen, 1999. p.219-244.

REIN, D.; PAGLIERONI, T.G.; PEARSON, D.A.; WUN, T.; SCHMITZ, H.H.; GOSSELIN, R.; KEEN, C.L. Cocoa and wine polyphenols modulate platelet activation and function. **J. Nutr.**, Bethesda, v.130, n.8, p.2120S-2126S, 2000.

RHOADES, J.; ROLLER, S. Antimicrobial actions of degraded and native chitosan against spoilage organisms in laboratory media and foods. **Appl. Environ. Microbiol.**, Washington, v.66, p.80-86, 2000.

RHOADES, J.; RASTALL, B. Chitosan as an antimicrobial agent. **Food Technol. Int.**, London, p.32-33, 2004.

RODRIGUEZ, M.S.; RAMOS, V.; AGULLO, E. Antimicrobial action of chitosan against spoilage organisms in precooked pizza. **J. Food Sci.**, Chicago, v.68, n.1, p.271-274, 2003.

- ROLLER, S.; COVILL, N. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. **Int. J. Food. Microbiol.**, Amsterdam, v.47, p.67-77, 1999.
- ROLLER, S.; COVILL, N. The antimicrobial properties of chitosan in mayonnaise and mayonnaise-based shrimp salads. **J. Food Prot.**, Des Moines, v.63, p.202-209, 2000.
- SAGGO, S.; BOARD, R.; ROLLER, S. Chitosan inhibits growth of spoilage microorganisms in chilled pork products. **Food Microbiol.**, Sidcup, v.19, p.175-182, 2002.
- SANDERSON, G.R. Polysaccharides in foods. **Food Technol.**, Chicago, v.35, n.7, p.50-56, 83, 1981.
- SCHETTY, O.; ANKER, P.; JUNKER, E.; KLEINERT, J. **Schweizerisches lebensmittelbuch**. Métodos 36C/17 e 36C/04. 5ed., 1969.
- SCHIMIDT, K.A.; SMITH, D.E. Milk reactivity of gum and milk protein solutions. **J. Dairy Sci.**, Savoy, v.75, n.12, p.3290-3295, 1992.
- SCHUBERT, H. Tensile force of agglomerates. **Powder Technol.**, Amsterdam, v.11, p.107, 1975.
- SCRIVEN, F.M.; PETTY, M.F. Use of the discriminant function to predict the number of consumers who discriminate. **J. Sens. Stud.**, Trumbull, v.4, p.151-156, 1990.
- SEGAL, N. Obesity as a risk factor in diabetic retinopathy. **Oftalmologia**, Bucaresti, v.1, p.35-38, 1992.
- SHAHIDI, F.; KAMIL, J.Y.V.A.; JEON, Y.J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends Food Sci. Technol.**, Amsterdam, v.10, p.37-51, 1999.
- SHARMA, D.K.; CLARK, G. New applications and some novel developments in guar gum as a food hydrocolloid. In: INTERNATIONAL FOOD HYDROCOLLOID CONFERENCE, Columbus, 1994. **Annals**. Columbus, 1994. p.59.

- SHEPHERD, R.; ROBERTSON, A.; OFMAN, D. Dairy glycoconjugate emulsifiers: casein-maltodextrins. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v.14, p.281-286, 1999.
- SHILS, M.E.; OLSON, J.A.; SHIKE, M.; ROSS, A.C., eds. **Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença**. 9.ed. Barueri: Manole, 2003. v.2, 2106p.
- SINGH, P.R.; HELDMAN, D.R. **Introducción a la ingeniería de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1993. 527p.
- STARCHS and gums. **Food Technol.**, Chicago, v.46, n.6, p.174-178, 1992.
- STAVRIC, B. Methylxanthines: toxicity to humans III. Theobromine, paraxanthine and the combined effects of methylxanthines. **Food Chem. Toxicol.**, Amsterdam, v.26, n.8, p.725-733, 1988.
- STEFFE, J.F. **Rheological methods in food process engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1996. 418p.
- SYRBE, A.; BAUER, W. J.; KLOSTERMEYER, H. Polymer science concepts in dairy systems – an overview of milk protein and food hydrocolloid interaction. **Int. Dairy J.**, Amsterdam, v.8(3), p.179-193, 1998.
- TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J.J.; SYNNOTT, E.C. Characterisation of food powder flowability. **J. Food Eng.**, Kidlington, v.39, p.31-37, 1999.
- THONGNGAM, M.; MCCLEMENTS, D.J. Characterization of interactions between chitosan and an anionic surfactant. **J. Agric. Food Chem.**, Columbus, v.52, n.4, p.987-991, 2004.
- TUINIER, R.; GROTENHUIS, E. Ten, KRUIF, C.G. The effect of depolymerised guar gum on the stability of skim milk. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v.14, p.1-7, 2000.
- URBICAIN, J.M.; LOZANO, J.E. Thermal and rheological properties of foodstuffs. In: VALENTAS, K.J., ed. **Food engineering practice**. New York: CRC Press, 1997. p.426-481.

- VAN VLIET, T.; WALSTRA, P. Relationships between viscosity and fat content of milk and cream. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.11, p.65-68, 1980.
- VARNAM, A.H.; SUTHERLAND, J.P. **Bebidas: tecnología, química y microbiología**. Zaragoza: Acribia, 1997. v.2, p.289-294. (Serie alimentos básicos).
- VILLANUEVA, N.D.M. **Avaliação do desempenho de quatro métodos de escalonamento em testes sensoriais de aceitação utilizando modelos normais aditivos de análise de variância e mapas internos de preferência**. Campinas, 2003. 150p. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.
- VITALI, A.A. **Comportamento reológico de suco de laranja concentrado a baixa temperatura**. São Paulo, 1983. 216p. Tese de Doutorado – Escola Politécnica - Universidade de São Paulo.
- VU, T.O, GALET, L.; FAGES, J.; OULAHNA, D. Improving the dispersion kinetics of a cocoa powder by size enlargement. **Powder Technol.**, Amsterdam, v.130, p.400-406, 2003.
- XANTANA. Viena: **Jungbunzlauer Xanthan Akktiengesellschaft**, 1992. 28p. Publicação Técnica.
- WANG, H.F.; LI, H.S.; HUANG, X.C. Effects of chitosan on clarification of apple fruit juice. **Zhongguo Nongye Kexue**, Beijing, v.36, n.6, p.691-695, 2003.
- WAYNE, J.E.B.; SHOEMAKER, C.F. Rheological characterization of commercially processed fluid milks. **J. Texture Stud.**, Trumbull, v.19, p.143-152, 1988.
- WARD, F.M.; ANDON, S.A. Water-soluble gums used in snack foods and cereal products. **Cereal Foods World**, Saint Paul, v.38, n.10, p.748-752, 1993.
- WELLS, A.G. **The use of intense sweeteners in soft drinks**. In: GREMBY, T.H. Progress in sweetenrs. New York: Elsevier Applied Science, 1989. p.121-142.

- WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. **Starch: chemistry and technology**. New York: Academic Press, v.1 e 2. 1967.
- YAMAGUCHI, R.; ARAI, Y.; ITOH, T. Preparation of partially N-succinylated chitosans and their cross-linked gels. **Carbohydr. Res.**, Amsterdam, v.88, p.172-175, 1981.
- YANES, M.; DURÁN, L.; COSTELL, E. Rheological and optical properties of commercial chocolate milk beverages. **J. Food Eng.**, Kidlington, v.51, p.229-234, 2002a.
- YANES, M.; DURÁN, L.; COSTELL, E. Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behaviour and sensory properties of milk beverages model systems. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v.16, p.605-611, 2002b.
- YING W.; VINSON, J.A.; ETHERTON, T.D.; PROCH, J.; LAZARUS, S.A.; KRIS-ETHERTON, P.M. Effects of cocoa powder and dark chocolate on LDL oxidative susceptibility and prostaglandin concentration in humans. **Am. J. Clin. Nutr.**, Bethesda, v.74, p.596-602, 2001.
- YOUGEN, W.; JINYIN, C. Present situation and prospect in research on chitosan for the keeping fresh of fruits and vegetables. **Food Ferment. Ind.**, Beijing, v.28, n.12, p.52-56, 2002.
- YOUN, S.K.; HER, J.H.; KIM, Y.J.; CHOI, J.S.; PARK, S.M.; AHN, D.H. Studies on the improvement of the shelf life in spicy beef meat using chitosan. **J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.**, Busan, v.33, n.1, p.207-211, 2004.
- YUGUCHI, Y.; THUY, T.T.T.; URAKAWA, H.; KAJIWARA, K. Structural characteristics of carrageenans gels: temperature and concentration dependence. **Food Hydrocolloids**, Amsterdam, v.16, p.515-522, 2001.
- ZHENG, L.Y.; ZHU, J.F. Study on antimicrobial activity of chitosan with different weights. **Carbohydr. Polym.**, Amsterdam, v.54, n.4, p.527-530, 2003.

ZOUMAS, B.L.; KREISER, W.R.; MARTIN, R.A. Theobromine and caffeine content of chocolate products. **J. Food Sci.**, Chicago, v.45, p.314-316, 1980.