

Isabelle Damian Prudencio

**PROPRIEDADES FÍSICAS DE QUEIJO *PETIT SUISSE* ELABORADO COM
RETENTADO DE SORO DE QUEIJO E ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS E
BETALAÍNAS ADICIONADAS.**

Florianópolis
2006

Isabelle Damian Prudencio

**PROPRIEDADES FÍSICAS DE QUEIJO *PETIT SUISSE* ELABORADO COM
RETENTADO DE SORO DE QUEIJO E ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS E
BETALAÍNAS ADICIONADAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do Grau de Mestre em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Prof^a Dra. Marilde T. Bordignon Luiz

Florianópolis
2006

AGRADECIMENTOS

À Deus,

À minha mãe Norma por todo apoio e incentivo proporcionados,

Ao meu amor Felipe pela amizade, incentivo, paciência e compreensão dos momentos em que estive ausente,

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos e ao CNPQ pelos recursos disponíveis,

À professora Marilde T. Bordignon Luiz pela sua prestatividade e dedicação. Aos colegas do Laboratório, Ana Paula Falcão, Cony Gauche, Nei Santin, Eliana Fortes Gris, pelo apoio e amizade, Rafael Burin, Elisa Malagoli e Leila Falcão; ao Eduardo Chaves e à Thays Tomazi pela participação na prática do meu trabalho,

À professora Elane Schwinden Prudêncio, pela sua colaboração, incentivo e dedicação dispensada, e aos colegas Renata Bongioiolo Magenis e Thiago Meurer Cunha.

Aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial, Luiz Henrique Beirão, e Édna Amante,

Ao professor Pedro Barreto pela colaboração no trabalho,

Ao meu primo César Damian pelo apoio, carinho e amizade,

A todos colegas da pós-graduação,

Ao Professor José Carlos Cunha Petrus pela utilização do laboratório e equipamento de filtração por membranas e ao Raul Jacobsen Neto pela sua prestatividade na execução do processamento,

Ao pessoal do laboratório de Físico-Química, Extensão-CAL: Luciano Gonzaga, ao Carlos César dos Santos e à Patrícia Taha,

Aos funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial, Sérgio, Bento, Carlos, Eunice e Gelso,

Ao CNPq pelo apoio financeiro,

À empresa Ch. Hansen,

À todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão da minha formação acadêmica.

RESUMO

PRUDENCIO, Isabelle Damian. **Propriedades físicas de queijo *Petit Suisse* elaborado com retentado de soro de queijo e estabilidade de antocianinas e betalaínas adicionadas**. 2006. 87p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC).

Queijos *Petit Suisse* foram elaborados com leite desnatado e retentado de soro de queijo (RS) proveniente da fabricação do queijo Minas Frescal (Fator de Redução Volumétrico (FRV = 5)) a partir do processo de Ultrafiltração (UF). Três queijos foram elaborados: queijo (1) com 70% de leite e 30% de RS, o queijo (2) com 80% de leite e 20% de RS e o queijo controle com 100% de leite. O leite desnatado, o RS, as misturas de 70% de leite com 30% de RS e 80% de leite com 20% de RS, e os queijos 1, 2 e controle foram avaliados quanto composição físico-química. As propriedades reológicas, textura instrumental e índice de sinerese foram avaliados nos queijos 1, 2 e controle. Foi avaliada a estabilidade de antocianinas e betalaínas nos queijos 1 e controle através dos cálculos de tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e percentagem de retenção de cor (R%). As medidas das propriedades reológicas foram obtidas a $8 \pm 1^\circ\text{C}$ utilizando reômetro *Brookfield*. Os dados experimentais foram descritos pelos modelos de Weltman e cinético estrutural. As características físico-químicas demonstraram não haver diferença ($p > 0,05$) para as amostras de leite, mistura de 70% de leite e 30% de retentado de soro de queijo e mistura de 80% de leite e 20% de retentado de soro de queijo. Nos queijos o teor protéico foi maior na amostra controle. Todas as amostras de queijos exibiram comportamento não-newtoniano com tixotropia. A substituição de leite por retentado de soro de queijo resultou na diminuição da firmeza, consistência e índice de sinerese. Os resultados obtidos para os tempos de meia-vida e percentagem de retenção de cor indicaram que antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) e betalaínas de beterraba (*Beta vulgaris* L.), possuem potencial para aplicação em queijos *Petit Suisse* e em queijos elaborados substituindo 30% do leite por RS.

Palavras-chave: Queijo, Retentado de Soro de Queijo, Ultrafiltração, Antocianinas, Betalaínas.

ABSTRACT

PRUDENCIO, Isabelle Damian. Physical properties of *Petit Suisse* cheese elaborated with whey cheese retentate and stability of anthocyanins and betalains added. 2006. 87p. Master dissertation on Food Science - Master Programo on Food Science. Federal University of Santa Catarina, Florianópolis.

Petit Suisse cheeses were elaborated with skim milk and cheese whey retentate (WR) proceeding from the manufacture of the Minas Frescal cheese (Volumetric Factor of Reduction (VRF = 5)) obtained from Ultrafiltration process (UF). Three kinds of cheeses were manufactured: cheese (1) with 70% milk and 30% WR; cheese (2) with 80% milk and 20% WR; control cheese with 100% of milk. Skim milk, WR, mixture of 70% milk with 30% WR, mixture of 80% milk with 20% WR, cheeses 1, 2 and control were evaluated in relation to physical-chemistry composition. Rheological properties, instrumental texture and index of syneresis were evaluated in the cheeses 1, 2 and control. It was evaluated the stability of anthocyanins and betalains in the cheeses 1 and control through the calculations of Half-life time ($t_{1/2}$) and color percentage retention values (R%). The measures of the rheological properties were obtained at $8\pm 1^\circ\text{C}$ using *Brookfield* rheometer. Experimental data were described by Weltman and structural kinetic models. Physical-chemistry characteristics did not differ ($p>0,05$) for milk samples, mixtures of 70% milk and 30% WR, mixture of 80% milk and 20% WR. Content protein was higher in the control sample of cheese. All the cheese samples showed non-Newtonian behavior with tixotropia. Milk substitution by whey retentate resulted in the reduction of the firmness, consistency and index of syneresis. Results obtained from half-life times and color percentage retention indicated that anthocyanins from grapes Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) and betalains from beetroot (*Beta vulgaris* L.), possess potential for application in *Petit Suisse* cheeses and cheeses elaborated substituting 30% of milk by WR.

Key-words: Cheese, Cheese Whey Retentate, Ultrafiltration, Anthocyanins, Betalains.

LISTA DE ABREVIATURAS

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

EST - Extrato Seco Total

FAO - *Food and Agricultural Organization*

FRV - Fator de Redução Volumétrico

OMS - Organização Mundial de Saúde

RS - Retentado de Soro de Queijo

UF - Ultrafiltração

CAPÍTULO 2

DVS - *Direct Vat Set*

Pa - Pascal

°D - Graus Dornic

t - tempo (s)

σ - Tensão de cisalhamento

η - Viscosidade Aparente no tempo t

η_{∞} - Viscosidade Aparente no Equilíbrio (t_{∞})

η_0 - Viscosidade Aparente no tempo zero

n - Ordem de Reação

k - Taxa de quebra estrutural

F_{\max} - Força máxima

F_{ad} - Força de adesão

CAPÍTULO 3

t - tempo (h)

A_t - Absorbância no tempo t

A_0 - Absorbância no tempo zero

k - velocidade de degradação

$t_{1/2}$ - tempo de meia vida

%R - Percentagem de retenção de cor

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	09
CAPÍTULO 1	11
1 Revisão bibliográfica	12
1.1 Leite	12
1.2 Soro de queijo	14
1.3 Queijo	17
1.4 Filtração por membranas	20
1.4.1 Ultrafiltração (UF) e a indústria de laticínios	23
1.5 Reologia	24
1.6 Análise instrumental de textura	27
1.7 Índice de sinerese	29
1.8 Pigmentos naturais	29
1.8.1 Antocianinas	30
1.8.2 Betalaínas	33
1.8.3 Cálculo dos parâmetros de degradação	35
Referência bibliográfica	36
CAPÍTULO 2	44
Composição físico-química e propriedades físicas de queijo <i>Petit Suisse</i> elaborado com soro de queijo concentrado por ultrafiltração.	45
CAPÍTULO 3	70
Estabilidade de antocianinas de uvas cabernet sauvignon (<i>Vitis vinifera</i> L.) e betalaínas de beterrabas (<i>Beta vulgaris</i> L.) em queijo <i>Petit Suisse</i> elaborado com e sem retentado de soro de queijo.	71
CONCLUSÕES	87

INTRODUÇÃO

O segmento da área de laticínios vem sendo marcado nos últimos anos por um aumento na variedade de produtos. O leite e seus derivados, fontes de cálcio, são produtos conceituados como de alto valor nutricional. Os consumidores estão cada vez mais exigentes na seleção de produtos alimentícios, por isso é importante que a inovação tecnológica atenda às expectativas destes consumidores, no intuito de oferecer produtos diferenciados, saudáveis e com qualidade.

O soro de queijo, quando descartado, pode ser responsável pela poluição ambiental, sendo recomendado o emprego do mesmo em novos produtos. Considerando o aumento da produção de queijo no Brasil e a cobrança da fiscalização ambiental, o que exige custos de tratamento de efluente e as perdas econômicas advindas do descarte, a aplicação da tecnologia de membranas é uma das alternativas para o processamento do soro. Uma das aplicações desta tecnologia é empregada na indústria láctea, que utiliza a ultrafiltração (UF) para a concentração de soro de queijo visando a valorização dos constituintes, como as proteínas e o aumento dos sólidos totais, a fim de empregar a tecnologia na elaboração de produtos lácteos, como queijo fresco tipo Quark, Ricota, Camembert e outros produtos alimentícios.

Além das propriedades nutricionais, o soro apresenta proteínas com importantes propriedades funcionais como: emulsificante, espumante e gelificante, tornando-o ingrediente de alto valor tecnológico no emprego em produtos lácteos e alimentícios diversos (ROSENBERG, 1995).

O queijo *Petit Suisse*, por definição, é um queijo fresco, não maturado, obtido por coagulação do leite com coalho e/ou enzimas específicas e/ou de bactérias específicas, adicionados ou não de outras substâncias alimentícias (BRASIL,

2000). Considerando a sua composição, é viável a utilização de concentrado de soro de queijo na formulação.

A aparência de um alimento geralmente influencia a preferência do consumidor. A cor, resultante da presença de pigmentos naturais ou da adição de corantes sintéticos, é um fator de escolha importante, servindo como base para a identificação e aceitação de produtos alimentícios (HEREDIA, 1998). Muitos corantes sintéticos podem causar problemas à saúde. Tendo em vista estas limitações e a tendência mundial pelo consumo de produtos naturais, o interesse pelos corantes naturais tem crescido. Porém, corantes naturais têm sido pouco utilizados em alimentos e cosméticos devido à dificuldade de estabilização destes frente aos fatores de processamento (pH, temperatura, luz, oxigênio) (WICKLUND et al., 2005; TORSKANGERPOLL; ANDERSEN, 2005; FOSSEN, CABRITA E ANDERSEN, 1998; HEREDIA, 1998).

O objetivo deste trabalho foi: 1) avaliar a composição físico-química, propriedades de fluxo, textura instrumental e índice de sinerese de queijos *Petit Suisse* elaborados com leite, mistura de leite e retentado de soro de queijo; 2) avaliar a estabilidade de pigmentos naturais (antocianinas e betalaínas) em queijos *Petit Suisse* elaborados com e sem retentado de soro.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Leite

De acordo com MARCONDES (2005), estimativas da *FOOD AGRICULTURAL ORGANIZATION* (FAO) indicam que a produção mundial de leite de vaca, em torno de 515,84 bilhões de litros no ano de 2004, é crescente em países como China, Paquistão, Nova Zelândia, Brasil, Índia, Austrália e Argentina.

Dados de 2003 segundo Embrapa (2006a) indicam que o Brasil é o sexto maior produtor de leite no mundo. O agronegócio do leite e de seus derivados desempenha um papel relevante no suprimento de alimentos, na geração de empregos e renda para a população, ocupando posição de destaque na economia brasileira (VILELA, 2006).

Leite, do ponto de vista biológico, é o líquido secretado pelas glândulas mamárias das fêmeas de animais mamíferos, com objetivo de servir de alimento ao recém nascido enquanto não podem digerir e assimilar outras substâncias (SPREER, 1991). Do ponto de vista físico-químico, o leite é uma emulsão de glóbulos graxos estabilizada por albuminas num soro, que contém em solução, açúcares, proteínas, sais minerais e orgânicos. Vitaminas, lecitina, enzimas, uréia e outras substâncias em pequena quantidade, se encontram dissolvidos no meio aquoso ou em algum de seus componentes principais (ORDÓÑEZ et al., 2005).

A composição do leite determina a sua qualidade nutritiva e seu valor como matéria-prima na fabricação de produtos alimentícios (WALSTRA, 1987). Segundo Walstra (1987) a composição do leite pode variar em função do lote, tratamento após a obtenção do mesmo, raça, fases de lactação, idade do animal, número de gestações, clima, alimentação entre outros. A composição média segundo Fennema (2000) está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição centesimal média do leite.

Constituinte	Teor (% m/m)
Água	85,40 - 87,70
Proteínas	3,30 - 3,90
Lipídios	3,40 - 5,10
Lactose	4,90 - 5,00
Sais minerais	0,68 - 0,74

Fonte: FENNEMA, (2000)

O conteúdo graxo do leite é composto de lipídios simples (glicerídios e esteróides) e composto (lecitinas e cefalinas). É formado de glóbulos de diversos tamanhos, perfeitamente visíveis ao microscópio. O peso específico dos lipídeos do leite é de 0,93 g/L a 15°C, funde-se a 33°C e solidifica-se entre 20 e 25°C (SPREER, 1991).

Em torno de 80% das proteínas presentes no leite, as caseínas formam complexos macromoleculares contendo uma parte mineral, especialmente fosfato de cálcio, formando as micelas. As proteínas do soro representam cerca de 20% das proteínas do leite. As duas principais β -lactoglobulinas e α -lactoalbumina perfazem 70 a 80 % das proteínas totais do soro. Além dessas são encontradas soroalbumina, imunoglobulinas, proteose-peptonas, lactoferrina, transferrina e enzimas (ORDÓÑEZ et al. 2005).

O principal carboidrato presente no leite é a lactose, substância responsável pela fermentação. É um dissacarídeo que apresenta propriedade edulcorante quatro vezes menor que a sacarose, podendo ser aumentado por hidrólises e inversão (AMIOT, 1991). É capaz de cristalizar em temperaturas relativamente altas e sofrer hidrólise utilizando ácidos fortes ou enzimas. Quando submetida ao aquecimento pode ocorrer as reações de Maillard e/ou caramelização. (AMIOT, 1991).

Os sais minerais têm grande importância sob o ponto de vista nutritivo e físico-químico do soro de queijo, devido a sua grande influência na conformação e estabilidade das proteínas (WALSTRA, 1987). O conteúdo de sais minerais presente no leite é variável, cerca de 0,7% (p/v), principalmente conforme o aporte mineral que contém o alimento dos animais (SPREER, 1991). Em sua maioria se encontram em forma de sais solúveis.

O leite contém um grande número de enzimas. Dentre as principais enzimas presentes no leite destacam-se as proteases, lipases, lactases, fosfatases, peroxidase e catalase (AMIOT, 1991; WALSTRA, 1987).

Vitaminas se encontram no leite em pequenas quantidades, mesmo assim, apresentam uma importância nutritiva e contribuem à cor do leite e dos produtos lácteos (AMIOT, 1991). No leite bovino estão presentes as vitaminas A, B, C, D, E e K (LUQUET, 1993).

1.2 Soro de queijo

O soro de queijo ou lactossoro é definido como um líquido de coloração amarelado, obtido a partir da coagulação do leite na elaboração de queijos após separação da coalhada. Considerado subproduto da indústria láctea, apresenta aproximadamente 55% dos nutrientes do leite em sua constituição (MORR; HÁ, 1993).

Representando cerca de 90% do peso do leite utilizado na elaboração de queijo, o lactossoro contém cerca de 6,0 a 6,5% de Extrato Seco Total (EST) (AMIOT, 1991), sendo composto essencialmente por lactose, proteínas, minerais e vitaminas (GHALY; KAMAL, 2004).

A composição do lactossoro difere conforme o tipo de queijo podendo ser classificado como soro ácido ou soro doce. A coagulação enzimática origina o soro doce, cujo pH varia de 6,2 a 6,4. Enquanto a coagulação ácida (pH 4,3 a 4,6) e uso do calor resultam no soro ácido (SPREER, 1991). A composição físico-química média dos soros doce e ácido é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição físico-química média do soro doce e do soro ácido.

	Soro doce % (p/v)	Soro ácido % (p/v)
Água	93,0 - 94,0	94,0 - 95,0
Extrato Seco Total	6,0 - 7,0	5,0 - 6,0
Lactose	4,5 - 5,0	3,8 - 4,2
Ácido láctico	Traços	Até 0,8
Proteínas	0,8 - 1,0	0,8 - 1,0
Ácido cítrico	0,2	0,1
Cinzas	0,5 - 0,7	0,7 - 0,8
pH	6,4	5,0

Fonte: SPREER (1991).

As proteínas do soro, lactoalbuminas e lactoglobulinas, são altamente solúveis e precipitam com calor e acidificação (KIOKIAS; BOT, 2006; PELEGRINE; GASPARETTO, 2005; LINE; REMONDETTO; SUBIRADE, 2005). Estão presentes na concentração de aproximadamente 0,8 a 0,9%, representando de 12 a 15% do extrato seco total (FAUQUANT, 1985).

Sendo fonte de minerais, vitaminas, proteínas e carboidratos de alta qualidade e valor biológico, os componentes do soro de queijo apresentam algumas propriedades nutricionais benéficas à saúde (MING, 2002). Do ponto de vista nutricional, as proteínas do soro de queijo são importantes por serem constituídas de aminoácidos essenciais, principalmente lisina e triptofano (Tabela 3).

Tabela 3. Composição média de aminoácidos essenciais de diferentes fontes protéicas (em g/100 g de proteínas)

Aminoácidos	Proteínas do soro	Albumina do ovo	Caseína	Proteínas do leite	Soja
Isoleucina	6,55	6,45	5,80	6,10	5,15
Leucina	14,00	8,30	9,50	10,00	7,85
Lisina	10,90	7,05	7,60	7,90	6,20
Metionina	2,35	3,40	2,95	2,60	1,35
Cistina	3,15	2,25	0,40	1,00	1,35
Fenilalanina	4,05	5,80	5,40	4,80	5,10
Tirosina	4,80	4,05	5,70	5,20	3,40
Treonina	6,70	5,15	4,00	4,70	4,10
Triptofano	3,20	1,50	1,30	1,50	1,25
Valina	6,85	7,15	6,80	6,80	5,30
TOTAL	62,55	51,10	49,45	50,60	41,50

Fonte: LUQUET (1993).

Do ponto de vista funcional, as proteínas do soro apresentam propriedades emulsificantes, espumante e gelificante, devido principalmente a flexibilidade e natureza anfifílica das β -lactoglobulinas. Por isto, observa-se um crescimento na comercialização deste produto concentrado como ingrediente alimentício (LINE; REMONDETTO; SUBIRADE, 2005).

Um fator limitante do soro é a curta vida útil que o produto apresenta devido ao alto valor nutritivo e condições de umidade, temperatura e pH favoráveis ao crescimento microbológico (CHIAPPINI; FRANCO; OLIVEIRA, 1995).

A indústria nacional de laticínios produziu em 2003 aproximadamente 480 mil toneladas de queijo, correspondendo a 4.080.000 toneladas de soro de queijo no ano (EMBRAPA, 2006b). O soro de queijo quando considerado resíduo industrial e despejado junto aos demais resíduos líquidos das indústrias de laticínios, pode

significar um aumento do sistema de tratamento por possuir uma Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) entre 25.000 e 60.000 mg/L, principalmente por seu elevado teor de lactose (GHALY; KAMAL, 2004; GIROTO; PAWLOWSKY, 2002; MOSQUIM et al., 1999). O aumento da produção anual de soro no Brasil, relacionado às implementações das leis do meio ambiente tem levado as indústrias a analisar alternativas para seu processamento, visto que o soro nacional ainda é utilizado na alimentação de animais ou descartado em efluente (WASEN, 1998). Uma vez otimizada a industrialização, além da proteção ao meio ambiente as vantagens são diversas, como o desenvolvimento de produtos de maior valor funcional e nutritivo; otimização do aproveitamento dos sólidos lácteos e aumento do valor agregado; aumento das vendas através do aumento da produção e elaboração de novos produtos (WASEN, 1998; SIQUEIRA et al. 2001). Entre os processos industriais utilizados para o aproveitamento do soro destaca-se a fermentação, centrifugação, secagem, filtração por membranas.

1.3 Queijo

Queijo é o produto fresco ou maturado que se obtém de leite por separação parcial do soro ou de leite reconstituído (integral, parcial ou totalmente desnatado), ou de soros lácteos, coagulados pela ação física do coalho, de enzimas específicas, de bactéria específica, de ácidos orgânicos, isolados ou combinados, todos de qualidade apta para uso alimentar, com ou sem agregação de substâncias alimentícias e/ou especiarias e/ou condimentos, aditivos especificamente indicados, substâncias aromatizantes e matérias corantes. A denominação “queijo” está reservada aos produtos em que a base láctea não contenha gordura e/ou proteínas de origem não láctea (BRASIL, 1996).

O queijo fresco é o que está pronto para consumo logo após sua fabricação, e o queijo maturado é o que sofreu as trocas bioquímicas e físicas necessárias às características da variedade do queijo. Os teores de gordura e umidade podem

variar dependendo do tipo de queijo (ORDÓÑEZ et al., 2005). Sob o ponto de vista nutricional, o queijo é considerado fonte de aminoácidos essenciais, vitamina A e sais minerais, principalmente em queijos elaborados por coagulação enzimática, que retém grande parte do teor de cálcio e o fósforo existente no leite (ORDÓÑEZ, 2005).

No leite as caseínas formam micelas estáveis com fosfato de cálcio, sendo estas desestabilizadas durante a elaboração de queijos. A adição de enzima do coalho ao leite promove a clivagem da κ -caseína na ligação fenilalanina⁽¹⁰⁵⁾ - metionina⁽¹⁰⁶⁾ resultando na desestruturação das micelas que posteriormente agregam-se para formar a coalhada. A coalhada é uma matriz contínua de caseína/mineral na qual, lipídios, água e alguns componentes solúveis são englobados (ST-GELAIS; HACHE, 2005; LAWRENCE; CREAMER; GILLES, 1987).

Os diferentes tipos de queijo estão relacionados com a composição e dependem de cada processo de fabricação. A proteólise é importante na coagulação de queijos duros e semi-duros e contribuem para o desenvolvimento do sabor e textura. Estas mudanças na textura durante a coagulação e fermentação são os principais fatores que contribuem para a qualidade e aceitabilidade dos queijos (ATTAIE, 2005; BURITI; ROCHA; SAAD, 2005)

O queijo *Petit Suisse*, é um queijo fresco, não maturado, obtido por coagulação do leite com coalho e/ou enzimas específicas e/ou de bactérias específicas, adicionados ou não de outras substâncias alimentícias. Sendo assim, os ingredientes obrigatórios são bactérias lácteas específicas e/ou coalho e/ou outras enzimas coagulantes apropriadas. Como ingredientes opcionais, podem ser empregados leite concentrado, creme, manteiga, gordura anidra de leite, caseinatos alimentícios, proteínas lácteas, outros ingredientes sólidos de origem láctea, soros lácteos, concentrados de soros lácteos (BRASIL, 2000). É um produto de alto valor nutricional, destacando-se o elevado teor de proteínas

lácteas, mínimo 6% para o *Petit Suisse* (BRASIL, 2000) bem como seu grau acentuado de digestão e assimilação pelo organismo humano, além de ser rico em cálcio, fósforo e vitaminas lipossolúveis (GAMBELLI et al., 1999; VAN DENDER et al., 1985). GAMBELLI et al. (1999) verificaram maior conteúdo protéico e de vitaminas A e E para o queijo *Quark* em relação a iogurtes e outros leites fermentados.

A fabricação do queijo *Petit Suisse* utiliza como massa base o queijo *Quark* (VEIGA; VIOTTO, 2001) que é obtido da fermentação do leite desnatado tratado termicamente a 70-90 °C. Após resfriamento do leite, é adicionado coalho e cultura láctea mesofílica de *Lactococcus lactis* ssp. *lactis*, *Lactococcus lactis* ssp. *cremori* e *Lactococcus lactis* ssp. *diacetylactis* até que a acidez desejada seja atingida (GAMBELLI, et al. 2005; KELLY; KENNEDY, 2001). Após a fermentação, a coalhada é submetida ao processo de centrifugação para a separação do soro. E então, é adicionado ao queijo *Quark*, polpa de fruta, sacarose e creme de leite para a obtenção do queijo *Petit Suisse* (KELLY; KENNEDY, 2001).

Entre os parâmetros que influenciam na variedade e a qualidade dos queijos *Petit Suisse* encontram-se as etapas de pasteurização, coagulação, fermentação (KELLY; O'DONNELL, 1998). O leite previamente aquecido antes da acidificação a uma temperatura e tempo superior ao da pasteurização resulta em um maior rendimento do queijo causado pela incorporação de água pelas proteínas desnaturadas e assim, maior retenção da mesma. Isto ocorre devido à maior interação das proteínas do soro com a caseína (GAMBELLI, et al. 2005; KELLY; O'DONNELL, 1998).

Queijos frescos fermentados apresentam comportamento de fluido não-newtoniano, com viscoelasticidade e tixotropia, sendo a determinação do seu comportamento reológico importante para avaliações de consistência e estabilidade além de fornecer informações sobre a estrutura do produto (LINE; REMONDETTO; SUBIRADE, 2005).

A produção de queijos se destaca com adição de concentrados protéicos na indústria de laticínios, por apresentar maior rendimento e melhoria na sua qualidade (ORDÓÑEZ, 2005).

1.4 Filtração por membranas

A filtração por membranas é um processo destinado a separar e ou concentrar partículas sólidas de um fluido mediante uma membrana porosa (BRENNAN et al, 1998). A microfiltração, a ultrafiltração, a nanofitração e a osmose reversa constituem os principais processos que empregam membranas. A eficiência de cada um desses processos varia em função do diâmetro médio dos poros das membranas (Figura 1), da pressão, velocidade, vazão, temperatura, tempo do processo, tipo de matéria-prima, Fator de Redução Volumétrico (FRV), fluxo do permeado, qualidade final do produto obtido e o tipo de membrana.

As membranas representam o “coração” do processo e são as barreiras moderadoras na separação de certos constituintes (DUTRÉ, 1989). Os principais fatores que determinam as propriedades da membrana são o material empregado e o tipo de configuração. Os materiais utilizados na fabricação das membranas devem ser permeáveis à água, reter eficazmente os solutos e possuir uma longa vida útil. Estes materiais devem também ser muito estáveis e de uma grande resistência mecânica, a fim de suportar elevadas pressões de trabalho sem modificar a sua permeabilidade (FELLOWS,1994). Além disso, as membranas utilizadas no processo de filtração de alimentos devem resistir às operações de limpezas e higienização (BRENNAN et al., 1998; FELLOWS, 1994).

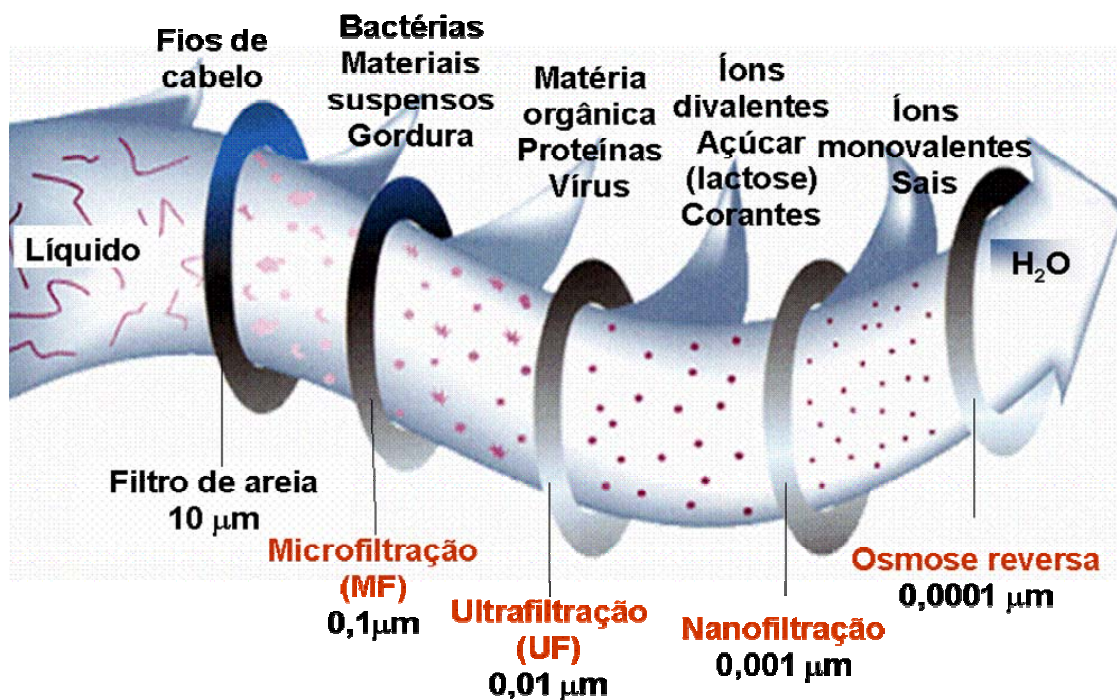


Figura 1 - Representação esquemática da separação e/ou concentração de partículas nos diferentes procedimentos que empregam membranas.

Fonte: T.I.A. (2006)

A natureza do material divide as membranas em dois grupos, podendo ser classificadas em orgânica ou mineral. As membranas orgânicas podem ser compostas de poliamidas, poliamidas aromáticas, nitrato de celulose, acetato de celulose, polissulfona, policarbonato (GEANKOPLIS, 2003), enquanto nas minerais são utilizados carbono, alumina, óxido de zircônio ou óxido de titânio (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

Em qualquer processo de separação, é importante conhecer o “cut-off”, que corresponde à massa molar da partícula que fica 90 % retida pela membrana (GEANKOPLIS, 2003). Este limite molar de exclusão determina a retenção das espécies moleculares e o fluxo relativo à velocidade com que se pode efetuar a

concentração (AMIOT, 1991). Os componentes de maior massa molar e que excedem o tamanho dos poros da membrana permanecem retidos denominando-se concentrado ou retentado, enquanto o que ultrapassa a membrana e que contém as moléculas menores, é chamado de filtrado ou permeado (SPREER, 1991).

Nos fluxos tangenciais, praticados atualmente na quase totalidade dos processos que empregam membranas, a matéria-prima circula paralelamente à membrana ocorrendo um arrastamento contínuo do material não permeável (Figura 2) (CHANG et al., 2002).

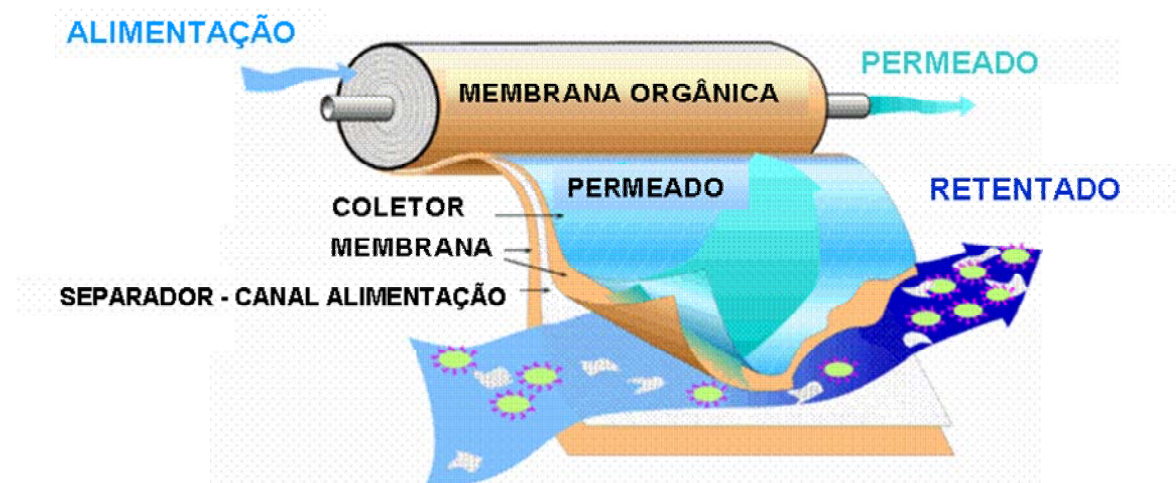


Figura 2 - Representação esquemática do fluxo do permeado em uma membrana orgânica.

As técnicas de concentração ou separação por membranas são empregadas em uma grande variedade de indústrias, destacando-se a têxtil, química, farmacêutica e alimentícia.

1.4.1 A Ultrafiltração (UF) e a indústria de laticínios

O uso de ultrafiltração (UF) para concentrar e separar os constituintes é amplamente reconhecido e pode ter efeitos de longo alcance, principalmente para o leite destinado à produção de queijos (FISCHBACH-GREENE; POTTER, 1986).

Durante a UF de leite ou de soro, a água e os componentes solúveis de baixa massa molar, como a lactose, vitaminas hidrossolúveis, sais solúveis e nitrogênio não protéico tendem a passar através da membrana como uma solução (permeado), enquanto os lipídeos, as proteínas e alguns sais insolúveis tendem a permanecer em suspensão coloidal retidas na membrana (retentado) (ALVIM et al., 1994). Os teores de proteínas, lactose e minerais no retentado dependem da extensão na qual o leite é processado por UF e das condições utilizadas de pH e temperatura (RAO, 2002; ROSENBERG, 1995). A temperatura também influi sobre a viscosidade do produto e sobre a dilatação dos poros das membranas. O pH modifica o grau de hidratação das moléculas em sua conformação, ionização e solubilidade, podendo afetar a eficácia do processo UF (AMIOT, 1991).

A UF, freqüentemente utilizada para a concentração de leite na produção de queijos em grande escala bem como na fabricação de produtos lácteos especiais, apresenta como vantagens a padronização do extrato seco, a retenção das proteínas do soro, aumento do valor nutritivo, entre outros (TALABARDON; SCHWITZGUÉBEL; PÉRINGER, 1999; BARBANO; SCIANCALEPORE; RUDAN, 1988).

Um dos principais fatores limitantes no processo de UF do soro de queijo seria a queda no fluxo devido ao “fouling” (entupimento da membrana) e a camada de polarização (propriedades hidrofóbicas na superfície da membrana originadas por lipoproteínas e fosfolipídios), que são também responsáveis pela redução do fluxo do permeado (RAO, 2002; PEREIRA, DIAZ; COBOS, 2002; CRESPO et al., 1999; BLANCH; CLARK, 1997).

O retentado de soro de queijo (RS) é um concentrado protéico de alto valor biológico e tem sido aplicado na elaboração de iogurtes, queijos e outros derivados lácteos, resultando em produtos diferenciados, de alto valor nutricional e funcional, considerados de grande aceitabilidade pelo consumidor (CASTRO; GERLA, 2005; ROSENBERG, 1995). O permeado resultante da UF, por apresentar alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), tem sido utilizado na elaboração de bebidas lácteas, evitando o descarte e, conseqüentemente problemas ambientais (TALABARDON; SCHWITZGUÉBEL; PÉRINGER, 2000).

1.5 Reologia

O conhecimento das propriedades reológicas dos produtos lácteos é essencial para o controle do processamento determinando o tamanho, o tipo e a força de bombas (EL-MASHAD et al., 2005), as condições de armazenamento e o controle de qualidade (KULMYRZAEV et al., 2005; HEMAR; SINGH; HORNE, 2004; AICHINGER et al., 2003) e na elaboração de projetos de equipamentos (BRANCO; GASPARETTO, 2003). A reologia é uma ciência que requer a aplicação de uma força ou tensão mecânica para avaliar o comportamento de um material (HEMAR; SINGH; HORNE, 2004; MACHADO, 2002). As propriedades reológicas são determinadas através da deformação do material em função do tempo quando uma tensão é exercida sobre ele. Geralmente estas propriedades são dependentes da composição, forma estrutural, temperatura e etapas de processamento da amostra. (TABILO-MUNIZAGA; BARBOSA-CÁNOVAS, 2005; ABU-JDAYIL, 2003).

A viscosidade é um dos parâmetros fundamentais que caracteriza o comportamento dos alimentos líquidos ou semi-sólidos em Newtoniano ou não-Newtoniano quando uma tensão é aplicada (STOKES; TELFORD, 2004). O fluido

é considerado Newtoniano quando a viscosidade aparente é constante e apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (MACHADO, 2002).

A maioria dos alimentos não apresenta comportamento de fluido Newtoniano e a viscosidade depende não somente da temperatura e composição, mas também da tensão, taxa e tempo de cisalhamento (ABU-JDAYIL, 2003). Isto se deve ao fato de que muitos produtos alimentícios são dispersões coloidais, como sólidos ou líquidos imiscíveis, e seu conteúdo polimérico pode interagir com as partículas suspensas e afetar a estabilidade e a reologia das suspensões.

Produtos lácteos, como iogurtes concentrados (ABU-JDAYIL, 2003) e queijos fermentados (HEMAR; SINGH; HOME, 2004) contendo polímeros, são partículas coloidais de fosfato de cálcio e diferentes proteínas suspensas em um complexo aquoso. Estes materiais geralmente apresentam viscoelasticidade e tixotropia (HEMAR; SINGH; HORNE, 2004; OMAR; RAPHAELIDES; KESTELOOT, 1995) e são denominados de fluidos não-Newtonianos onde a relação tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é constante (STOKES; TELFORD, 2004) São considerados viscoelásticos os materiais capazes de recuperar certa deformação quando a tensão de cisalhamento é interrompida (CAMPOS, 1989).

A tixotropia é uma propriedade de fluidos dependentes do tempo (MEWIS, 1979) em que comportamento reológico se define em função de três variáveis: tensão de cisalhamento, taxa de deformação e tempo (BRANCO; GASPARETTO, 2003). Os valores de viscosidade aparente e a tensão de cisalhamento diminuem ao longo do tempo a uma taxa de deformação constante (MACHADO, 2002; CAMPOS, 1989). Assim, resulta na quebra progressiva da estrutura do material (ABU-JDAYIL, 2003) com subsequente recuperação da viscosidade quando o fluxo é interrompido (BARNES, 1997).

O termo tixotropia foi originado para descrever um fenômeno isotérmico e reversível, como o efeito da transição de gel para sol (sólido - líquido) devido à agitação mecânica (MEWIS, 1979). Conseqüentemente ocorre a destruição gradual da estrutura das partículas da fase dispersa, originada da quebra de aglomerados, géis, ligações químicas e físicas das macromoléculas, onde a força de ligação destas moléculas não resiste à ação do cisalhamento imposto (BARNES, 1997).

Um fluido dependente do tempo pode ser demonstrado pelo ciclo de histerese onde a área apresenta uma estimativa da magnitude da tixotropia do produto ou através de modelos experimentais (ABU-JDAYIL, 2003). A área definida pelas curvas ascendentes e descendentes do reograma de um fluido dependente do tempo representa a quantidade de energia necessária para quebrar a estrutura interna no produto (WELTMANN, 1943).

Os modelos empregados para descrever o comportamento tixotrópico dos alimentos são baseados em equações empíricas, como o modelo de Weltman e o modelo cinético estrutural. A equação do modelo de Weltman (Equação 1) define os parâmetros a uma taxa de deformação constante, onde σ é a tensão de cisalhamento (Pa), t é o tempo (s), A e B são constantes (Pa) (WELTMAN, 1943). Abu-jdayl (2003) propõe o modelo cinético estrutural (Equação 2) baseado na mudança do comportamento reológico causada pela quebra da estrutura interna do material quando submetido a uma taxa de deformação constante, sendo expressa por reações químicas:

Estado estruturado \rightarrow Estado-não estruturado

A Equação 2 descreve o modelo onde η é a viscosidade aparente no tempo t , η_{∞} a viscosidade aparente no equilíbrio $t \rightarrow \infty$ (estado não estruturado), η_0 a viscosidade aparente no $t = 0$ (estado estruturado), n a ordem de reação de

quebra da estrutura e k é considerado uma medida da taxa de quebra estrutural, ou seja o grau de tixotropia.

$$\sigma = A - B \cdot \log t \quad (1) \quad (\text{WELTMAN, 1943})$$

$$(\eta - \eta_{\infty} / \eta_0 - \eta_{\infty})^{1-n} = (n-1) kt + 1 \quad (2) \quad (\text{ABU-JDAYIL, 2003})$$

2.6 Análise Instrumental de Textura

As características reológicas como a viscosidade, consistência ou textura são importantes no controle de qualidade dos alimentos. Do ponto de vista técnico, textura é a soma de sensações cinestésicas derivadas da degustação de um alimento, englobando as sensações percebidas na cavidade oral, propriedades mastigatórias, residuais e acústicas (CAMPOS et al., 1989).

As características texturiais de queijo podem ser avaliadas sensorialmente ou por meio instrumental (TRUONG et al., 2002). As propriedades sensoriais de textura estão relacionadas aos parâmetros obtidos com os diversos equipamentos; pode-se medir, quantitativamente e objetivamente, as mesmas características que se definem através de uma deformação e um esforço (ANZALDÚA-MORALES, 1994).

A medição instrumental de textura foi proposta como uma alternativa de superar os principais inconvenientes e limitações da avaliação sensorial relacionadas às dificuldades de interpretação e variação dos resultados (ANZALDÚA-MORALES, 1994). São baseados na deformação do material através de uma força de compressão, que é convertida em um gráfico de tensão, obtendo-

se parâmetros que representam as propriedades físicas do material (KULMYRZAEV et al. 2005).

A partir da curva de penetração (Figura 3), são obtidos parâmetros como firmeza, consistência, força de adesão, adesividade e energia recuperável, que permitem avaliar e quantificar a textura do alimento. A firmeza é definida como a força máxima (F_{max}) durante o ciclo da penetração inicial e a consistência, a área da curva ($A_1 + A_2$), é o trabalho requerido para alcançar a deformação que indica a resistência interna do produto (AHMED et al., 2005). A força de adesão (F_{ad}) corresponde à força máxima do retorno (negativa) do sensor (ERDEM, 2005, KONSTANCE, 1993) e a adesividade, a área desta curva (A_3), representando o trabalho necessário para remover o sensor da amostra (AHMED et al., 2005). A energia recuperável (A_2/A_1), por sua vez, é a razão da energia recuperada durante a descompressão resultante do primeiro ciclo de penetração (KONSTANCE, 1993).

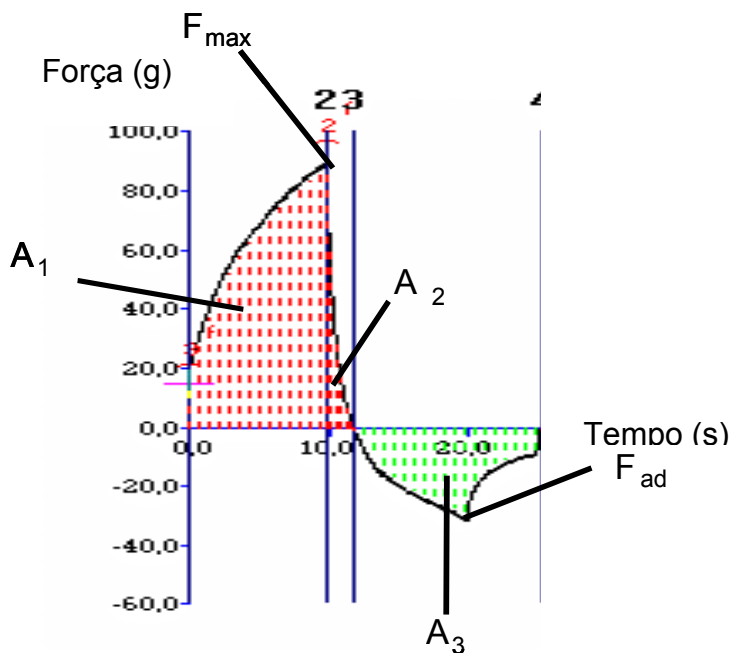


Figura 3 - Parâmetros de textura instrumental: F_{max} = firmeza, (A_1+A_2) = consistência, (A_2/A_1) = energia recuperável, A_3 = Adesividade e F_{ad} = Força de adesão.

Fonte: Friedman et al. (1963) apud Pons e Fiszman (1996).

A textura é um importante parâmetro na avaliação da qualidade de queijos durante o período de armazenamento, que está relacionado com a composição (lipídios, proteínas e umidade), o pH, temperatura, teor de sais e o grau de quebra da estrutura (proteólise e lipólise) da coalhada durante as etapas de coagulação e fermentação (ATTAIE, 2005).

2.7 Sinerese

A sinerese é outro aspecto importante, que se refere à separação do soro em géis lácteos durante o armazenamento de produtos lácteos fermentados (AICHINGER et al., 2003; LUCEY, 2001). Consiste na expulsão gradativa do soro causada pela instabilidade e contração da rede do gel (AICHINGER et al., 2003). Durante a fabricação de queijo *Quark*, o soro é removido por centrifugação para a separação da coalhada até a que concentração desejada de proteína seja atingida. De acordo com Lucey (2001) a sinerese pode ser provocada pela baixa acidez ($\text{pH} \geq 4,6$), pelo teor de sólidos totais, pela alta temperatura de incubação do produto, entre outros fatores. Entretanto, a liberação do soro durante o armazenamento de um gel de leite intacto (como iogurte) ou de um gel lácteo quebrado (como Quark ou iogurte dessorado) representa para os consumidores um defeito do produto ao observarem a formação de um líquido na superfície do mesmo (TIJSKENS; DE BAERDEMAEKER, 2004; AICHINGER et al., 2003).

2.8 Pigmentos naturais

Um importante fator na preferência dos alimentos é a cor, que está relacionada à identificação e aceitação dos produtos alimentícios. A cor pode ser resultante da presença de compostos coloridos naturalmente ou da adição de corantes (FENNEMA, 2000). Corantes sintéticos são bastante empregados em alimentos industrializados pelo fato de apresentarem boa estabilidade, porém

podem causar problemas à saúde como alergias. Tendo em vista estas limitações e a tendência pelo consumo de produtos naturais, o interesse pelos corantes naturais tem crescido. Entretanto, corantes naturais têm sido pouco utilizados em alimentos e cosméticos, devido à dificuldade de estabilização destes frente aos fatores de processamento (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ, LOPEZ, 2000).

2.8.1 Antocianinas

Antocianinas são pigmentos naturais, responsáveis por uma extensa gama de cores em vegetais, frutas e produtos derivados como sucos e vinhos tintos. Quimicamente são substâncias fenólicas pertencentes à família dos flavonóides, capazes de absorver a luz visível (HEREDIA, 1998). São compostos solúveis em água, possuem esqueleto de carbono C_{15} baseado na estrutura C6-C3-C6 e com uma ou mais moléculas de açúcar ligadas a diferentes posições hidroxiladas na estrutura básica (cátion flavilium) (Figura 4) (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ, LOPEZ, 2000).

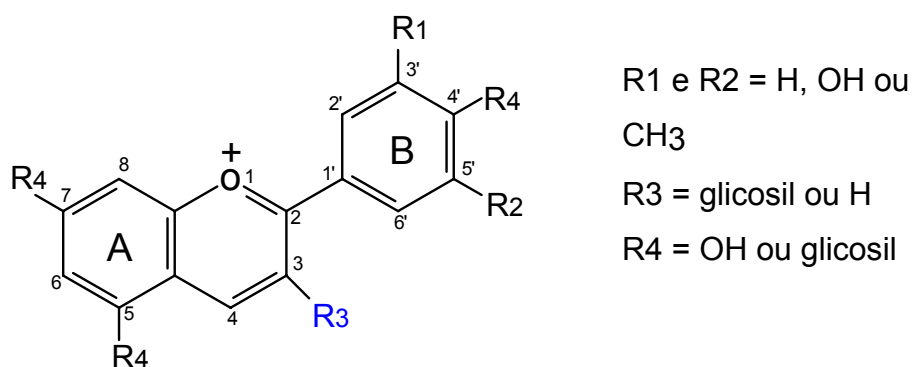


Figura 4: Estrutura do cátion flavilium.

Fonte: Mazza e Miniatti (1993)

As antocianinas ocorrem na forma de glicosídeos das antocianidinas. As antocianidinas são hidroxiladas nos C3, C5 e C7, enquanto as antocianinas apresentam-se na forma glicosilada, ou seja, as hidroxilas estão ligadas a açúcares nestas posições. O número de grupos hidroxilas; o grau de metilação destes grupos hidroxilas; a natureza, o número e a posição de açúcares ligados a molécula; a natureza e o número de ácidos alifáticos ou aromáticos acoplados ao açúcar, determinam a cor da antocianina (BAKOWSKA, KUCHARSKA, OSZMIANSKI, 2002).

O consumo de flavonóides é conhecido por apresentar propriedades farmacológicas diversas. Antocianinas possuem atividades bactericidas, antiviral, e fungistática. Exibem forte atividade antioxidante que previne a oxidação do ácido ascórbico, promove a proteção contra radicais livres, apresenta atividade inibitória contra enzimas oxidativas e tem sido considerado como um agente importante na redução de riscos de câncer e doenças cardíacas (ALAM et al., 2002; BAGCHI et al., 2000; DELGADO-VARGAS, JIMENEZ e LOPEZ, 2000). Outros estudos comprovam baixas incidências de doenças coronárias com consumo de antocianinas relacionado à redução da permeabilidade e fragilidade de vasos capilares, redução do nível de colesterol e triglicérides (MAZZA; MINIATTI 1993).

Os potenciais efeitos positivos proporcionados à saúde têm estimulado o emprego de antocianinas como corantes em alimentos. No entanto, o uso deste pigmento é restrito devido alguns fatores. Sua coloração é facilmente afetada por reações que ocorrem nos alimentos e o maior problema associado ao armazenamento e processamento das antocianinas é a instabilidade causada pelo pH, temperatura, oxigênio, luz e algumas enzimas (FOSSSEN, CABRITA e ANDERSEN, 1998).

Antocianinas, quando em soluções aquosas, apresentam-se em uma mistura de estruturas químicas em equilíbrio: cátion flavilium (vermelho), anidrobases quinoidais (azul), pseudobases carbinóis (incolor) e chalconas (incolor ou amarelo)

claro), conforme Figura 5. Em pH abaixo de 2, as antocianinas estão basicamente na forma catiônica e com o aumento do pH, uma rápida desprotonação ocorre para a forma quinoidal (HEREDIA et al., 1998). Com o aumento do pH, ocorre um aumento da competição cinética e termodinâmica entre a reação de hidratação do cátion flavilium e a reação de transferência de prótons associada aos grupos acidificados das hidroxilas da aglicona. Enquanto a primeira reação produz uma pseudo-base incolor (carbinol) que pode converter-se em chalcona, a segunda reação produz as bases quinoidais (MAZZA; BROUILLARD, 1987).

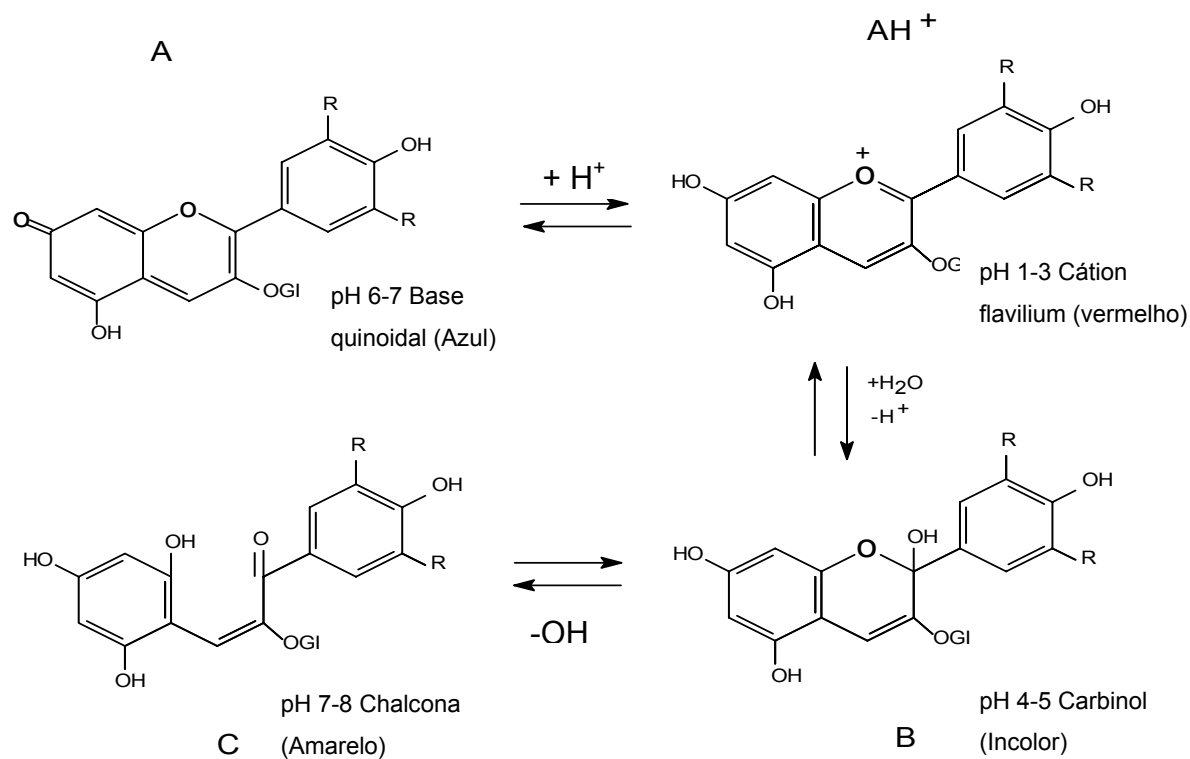


Figura 5: Formas estruturais de antocianinas em equilíbrio em solução aquosa ácida.

Fonte: Francis, 1992.

À temperatura ambiente e em um meio ligeiramente ácido, o equilíbrio entre o carbinol e a forma chalcona é muito lenta e leva horas para ser alcançada. O aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a forma chalcona, incolor (HEREDIA et al., 1998). Estudos indicam um aumento logarítmico na destruição de pigmentos com tempo de aquecimento a uma temperatura constante (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ, LOPEZ, 2000). Falcão et al. (2003) verificou que o aumento da temperatura influencia negativamente a estabilidade de antocianinas de casca de uva *Vitis Vinifera* L. em bebida isotônica.

Bakowska, Kucharska e Oszmiánki (2003) investigaram a influência de irradiações UV na estabilidade de antocianinas e observaram que amostras expostas à luz apresentaram tempo de meia vida inferior comparadas às amostras mantidas no escuro. FALCÃO et al. (2003) verificaram que antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon e betalaínas de beterraba Asgrow Wonder apresentam boa estabilidade de cor durante aproximadamente 45 dias de armazenamento de iogurte, sob presença de luz e temperatura de 4 °C.

2.8.2 Betalaínas

Betalaínas são pigmentos nitrogenados encontrados na forma de sais solúveis em água, responsáveis pela coloração da beterraba vermelha (*Beta vulgaris* L.) (STRACK; VOGT; SCHLIEMANN, 2003). Compreendem as betacianinas de coloração vermelha, encontradas em maior proporção (80-90%) e as betaxantinas de cor amarela.

A cor das betalaínas é atribuída às ligações duplas em ressonância presentes na estrutura (Figura 6). (GANDÍA-HERRERO, GARCÍA-CARMONA, ESCRIBANO, 2006). As betacianinas podem ser obtidas através da glicosilação

ou acilglicosilação no grupo R₁ ou R₂, ou seja, pela extensão do anel aromático e as betaxantinas são compostas de aminas ou aminoácidos nos grupamentos R₁ ou R₂ (STINTZING; CARLE 2004). As betalaínas são capazes de absorver luz visível e apresentam absorbâncias nos comprimentos de onda 476 - 486 nm e 534 - 540 nm, correspondentes as betaxantinas e betacianinas respectivamente, característicos para identificação desses pigmentos (NILSSON, 1970).

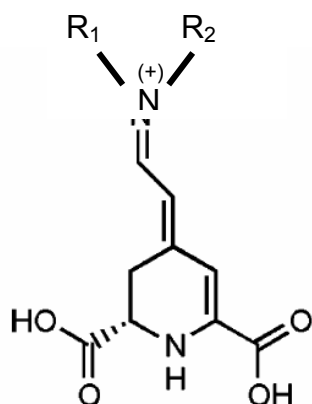


Figura 6 - Estrutura geral das betalaínas.
Fonte: Francis, 2000.

Assim como as antocianinas, as betalaínas são ausentes de toxicidade e apresentam propriedades farmacológicas relevantes. Exercem forte efeito antiradical e atividades antioxidantes (KANNER; HAREL; GRANIT, 2001), Kanner, Harel e Granit (2001) verificaram a biodisponibilidade de betaninas em humanos através do consumo de suco de beterraba (*Beta vulgaris* L.) e afirmam que a ingestão de produtos ricos em betalaínas pode promover a proteção contra desordens relacionadas ao estresse oxidativo.

As betalaínas são empregadas como corantes em alimentos, porém seu uso tem sido limitado devido alguns fatores que afetam a sua estabilidade, tais como pH, temperatura elevada, presença de oxigênio e luz, atividade de água, metais e

outros compostos (MEGARD, 1993). Dentre estes fatores, a degradação é significativamente influenciada pelo valor do pH da solução (STINTZING; TRICHTERBORN; CARLE, 2006). Pátkai e Barta (1996) verificaram maior velocidade de reação de degradação das betacianinas e betaxantinas quando valores de pH foram reduzidos de 6,2 para 3,3 em todas as temperaturas observadas. Francis (2000) afirma que o pH ótimo das betalaínas é na faixa de 4-7. Outro fator importante na estabilidade das betalaínas é a temperatura onde Cai, Sun e Schliemann (2001) verificaram maior retenção de cor de betalaínas de *Celosia argentea* armazenadas a 4°C quando comparadas à temperatura ambiente. A exposição à luz também contribui com aumento a velocidade de reação como demonstrado por Attoe e Von Elbe (1981) quando submetido o pigmento a um incremento da intensidade de luz. As betalaínas são indicadas para alimentos que durante o processamento não sejam submetidos a temperaturas muito altas, curta vida de prateleira e produtos que sejam embalados de forma que a exposição à luz e oxigênio seja reduzida (FRANCIS, 2000).

2.8.3 Cálculos dos parâmetros de degradação dos pigmentos

Para avaliar a estabilidade das antocianinas e betalaínas ao longo do tempo são realizados cálculos da constante de velocidade degradação (k), tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (KIRCA; CEMEROGLU, 2003) e percentagem de retenção de cor (%R) (equações 3, 4 e 5), onde t é o tempo em horas, A_t a absorbância no tempo t e A_0 a absorbância no tempo zero (KATSABOXAKIS; PAPANICOLAU; MELANITOU, 1998).

$$\ln (A_t/A_0) = -k \times t \quad (3)$$

$$t_{1/2} = (-\ln 0.5) k^{-1} \quad (4)$$

$$\% R = A_t/A_0 \times 100 \quad (5)$$

3 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ABU-JDAYIL, B. Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v.57, p. 97-102, 2003.

AHMED, N. H.; SODA, M. El; HASSAN, A. N.; FRANK, J. Improving the textural properties of an acid-coagulated (Karish) cheese using exopolysaccharide producing cultures. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 38, p. 843-847, 2005.

AICHINGER, P. A.; MICHEL, M.; SERVAIS, C.; DILLMANN, M. L.; ROUVET, M.; D' AMICO, N.; ZINK, R.; KLOSTERMEYER, H.; HORNE, D. S. Fermentation of skim milk concentrate with *Streptococcus thermophilus* and chymosin: structure, viscoelasticity and syneresis of gels. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 31, p. 243-255, 2003.

ALAM, A.; KHAN, N.; SHARMA, S.; SALEEM, M.; SULTANA, S. Chemopreventive of *Vitis vinifera* extract on 12-O-tetradecanoyl-13-phorbol acetate-induced cutaneous oxidative stress and tumor promotion in murine skin. **Pharmacological Research**. v. 46, n. 6, p.557-564, 2002.

ALVIM, I; VALENTINO, C; RODRIGUES, W. S.; FERREIRA, C. L. L. F. Desempenho de bactérias lácticas em leite concentrado por ultrafiltração. In: CONGRESSO NACIONAL DE LATICÍNIOS, 13, Juiz de Fora. **Anais...** Juiz de Fora: CEPE, ILCT, EPAMIG, p. 46-49, 1994.

AMIOT, J. **Ciência e tecnologia de la leche**. Zaragoza: Acribia, 1991.

ANZALDÚA-MORALES, A. **La evaluación sensorial de los alimentos en la teoría y la práctica**. Zaragoza: Acribia, 1994.

ATTAIE, R. Effects of aging on rheological and proteolytic properties of goat milk Jack Cheese produced according to cow milk procedures. **Small Ruminant Research**, v. 57, p. 19-29, 2005.

ATTOE, E.; VON ELBE, J. H. Photochemical degradation of betanine and selected anthocyanins. **Journal of Food Science**, v. 46, p. 1934-1937, 1981

BAGCHI, D.; BAGCHI, M; STOHS, S. J.; DAS, D. K.; RAY, S. D.; KUSZYNSKI, C. A.; JOSHI, S. S.; PRUESS, H. G. Free radical and grape seeds proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. **Toxicology**, v. 148, n. 2-3, p. 187-197, 2000.

BAKOWSKA, A.; KUCHARSKA, A. Z.; OSZMIÁNSKI, J. The Effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex. **Food Chemistry**, v. 81, p. 349-355, 2003.

BARBANO, D. M.; SCIANCALEPORE, V.; RUDAN, M. A. Characterization of milk proteins in ultrafiltration permeate. **Journal Dairy Science**, v. 71, p. 2655-2657, 1988.

BARNES, H. A. Thixotropy - a review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 70, p. 1-33, 1997.

BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. de **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu, 1998.

BLANCH, H. W.; CLARK, D. S. **Biochemical Engineering**. N. York: Marcel Dekker, 1997.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico de suco de laranja concentrado congelado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 5, n. 2, p. 173-178, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do abastecimento. Instrução normativa nº 53, de 29 de dezembro de 2000. Dispões sobre o regulamento técnico de Identidade e Qualidade de Queijo *Petit Suisse*. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF

_____. Portaria nº 146 de 07 de março de 1996. Aprova os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF.

BRENNAN, J. G. **Las operaciones de la ingenieria de los alimentos**. 3 ed. Zaragoza: Acribia, 1998. 714p.

BURITI, F. C. A.; ROCHA, J. S.; SAAD, S. M. I. Incorporation of *Lactobacillus acidophilus* in Minas fresh cheese and its implications for textural and sensorial properties during storage. **International Dairy Journal**, v. 15, p. 1279-1288, 2005.

CAI, Y.; SUN, M.; CORKE, H. Chemical stability and colorant properties of betaxanthin pigments from *Celosia argentea*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4429-4435, 2001.

CAMPOS, S. D.S. et al **Reologia e textura em alimentos**. Campinas: ITAL, 1989, 84p.

CASTRO, B. N.; GERLA, P. E. Hollow fiber and spiral cheese whey ultrafiltration: minimizing controlling resistances. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 495-502, 2005.

CHANG, D. J.; CHEN, S. H.; LIN, S. S.; YU, K. C.; CHANG, C. Y. An investigation of reciprocating filtration system. **Journal of Membrane Science**, v. 202, p. 233-243, 2002.

CHIAPPINI, C. C. J.; FRANCO, R.M.; OLIVEIRA, L.A.T. Avaliação do soro de queijo quanto aos coliformes totais e coliformes fecais. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 50, n. 292, p. 10-16, 1995.

CRESPO, J. P. S.; TROTIN, M.; HOUGH, D.; HOWELL, J. A. Use of fluorescence labelling to monitor protein fractionation by ultrafiltration under controlled permeate flux. **Journal of Membrane Science**, v. 155, p. 209-230, 1999.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMENEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains - Characteristics, Biosíntesis, Processing, and Stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 3, n. 40, p. 173-289, 2000.

DUTRÉ, B. Aperçu general des techniques membranaires. **Belgian Journal of Food Chemistry and Biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 55-64, 1989.

EMBRAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa Gado de Leite. **Classificação mundial dos principais países produtores de leite - 2003. Tabela 02.12.** Disponível em <<http://www.cnpq.embrapa.br/producao/04industria/tabela02.12.php>>. Acesso em 05 jan 2006.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa Gado de Leite. **Produção Mundial de queijos. Tabela 04.23.** Disponível em <<http://www.cnpq.embrapa.br/producao/04industria/tabela04.23.php>>. Acesso em 05 jan 2006.

EI-MASHAD, H. M.; LOON, W. K. P. van; ZEEMAN, G.; BOT, G. P. A.; Rheological properties of dairy cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 531-535, 2005.

ERDEM, Y. K. Effect of ultrafiltration, fat reduction and salting on textural properties of white brined cheese. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 366- 372, 2005.

FALCÃO, L. D. Gauche, C.; Barros D. M.; Drunkler D. A.; Luiz M. T. B; Estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon e betalainas de beterraba Asgrow Wonder adicionadas de ácido tânico em iogurte. **Instituto de Laticínio Cândido Tostes**, v. 38, n. 332, p. 18-24, 2003.

FAUQUANT, J.; VIECO, G.; BRULE, G.; MAUBOIS, J. L. Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matière grasse résiduelle. **Le Lait**, v. 65, n. 1, p. 1-20, 1985.

FELLOWS, P. **Tecnología del procesado de los alimentos: Principios y prácticas**. Zaragoza: Acribia, 1994.

FENEMMA, O. R. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acribia S. A. 2000.

FISCHBACH-GREENE, L; POTTER, N. N. Effects of ultrafiltration on retention of minerals and other components of milk. **Journal of Food Science**. v. 1, n.2, p. 345-374, 1986.

FOSSSEN, T.; CABRITA, L. e ANDERSEN, O. M. Colour and stability of pure anthocyanins influenced by pH including the alkaline region. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 435-440, 1998.

FRANCIS, F. J. A new group of foods colourants. **Food Science & Technology**, Cambridge, v. 3, p. 27-30, 1992.

_____, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v. 45, p. 208-213, 2000.

GAMBELLI, L.; MANZI, P.; PANFILI, V.; PIZZOFERRATO, L. Constituents of nutritional relevance in fermented milk products commercialised in Italy. **Food Chemistry** v. 66, p. 353-358, 1999.

GANDÍA-HERRERO, F.; GARCÍA-CARMONA, F.; ESCRIBANO J. Fluorescent pigments: New perspectives in betalain research and applications. **Food Research International**, v. 38, p. 879-884, 2005.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4 ed. Prentice HALL, 2003

GHALY, A. E.; KAMAL, M. A. Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. **Water Reserch**, v. 38, p. 631-644, 2004.

GIROTO, J. M.; PAWLOWSKY, U. Soro de leite: custos de equipamentos para o seu processamento. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 57, n. 327, p. 117-120, jul./ago. 2002.

HEMAR, Y.; SINGH, H.; HORNE, D. S. Determination of early stages of rennet-induced aggregation of casein micelles by diffusing wave spectroscopy and rheological measurements. **Current Applied Physics**, v.4, p. 362-365, 2004.

HEREDIA, F. J.; FRANCIARICHA, E. M.; RIVAS-GONZALO, J. C.; VICARIO, I. M.; SANTOS-BUELGA, C. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. pH effect. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 491-498, 1998.

KANNER, J.; HAREL, S.; GRANIT, R. Betalains, a new class of dietary cationized antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5178-5185, 2001.

KATSABOXAKIS, K.; PAPANICOLAOU, D. e MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food systems. **Italian Journal Food Science**, v. 10, n. 1, p. 17-25, 1998.

KELLY, P. M.; KENNEDY, B. T. The effect of casein/whey protein ratio and minerals on the rheology of fresh cheese gels using a model system. **International Dairy Journal**, v. 11, p. 525-532, 2001.

KELLY, A. L.; O'DONNELL, H. J. Composition, gel properties and microstructure of quarg as affected by processing parameters and milk quality. **International Dairy Journal**, v. 8, p. 295-301, 1998.

KIOKIAS, S.; BOT, A. Temperature cycling stability of pre-heated acidified whey protein-stabilised o/w emulsion gels in relation to the internal surface area of the emulsion. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 245-252, 2006.

KIRCA, A.; CEMEROGLU B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, n. 583, p. 583-587, 2003.

KONSTANCE, R. P. Axial Compression properties of calcium caseinate gels. **Journal Dairy Science**, v. 76, p. 3317-3326, 1993.

KULMYRZAEV, A.; DUFOUR, É.; NOE, Y.; HANAFI, M.; KAROUI, R. QANNARI, E. M.; MAZEROLLES, G. Investigation at the molecular level of soft cheese quality and ripening by infrared and fluorescence spectroscopies and chemometrics - relationships with rheology properties. **International Dairy Journal**, v.15, p. 669-678, 2005.

LAWRENCE, R. C.; CREAMER, L. K.; GILLES, J. Texture development during cheese ripening. **Journal of Dairy Science**, v. 70, p. 1748-1760, 1987.

LINE, V. L. S.; REMONDETTO, G. E.; SUBIRADE, M. Cold gelation of b-lactoglobulin oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 269-278, 2005

LUCEY, J. A.; The relationship between rheological parameters and whey separation in milk gels. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 603-608, 2001.

LUQUET, F. M. **Leche y productos lacteos**: los productos lacteos. Zaragoza: Acribia, v.2, 1993. 542p.

MACHADO, J. C. **Reologia e escoamento de fluidos**: ênfase na indústria de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2002. 257 p.

MARCONDES, T. Leite - Síntese anual da agricultura de Santa Catarina 2003 - 2004. Disponível em <http://www.icepa.com.br/publicacoes/leite_síntese_2004.pdf>. Acesso em 25 de dez 2005 .

MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 207-225, 1987.

MAZZA, G.; MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton: CRC Press. 1993, 362p.

MEGARD, D. Stability of red beet pigments for use as food colorant: review. **Foods and Foods Ingredients Journal**, v. 158, p. 130-150, 1993.

MEWIS, J. Thixotropy - A general review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 6, p. 1-20, 1979.

MING, P. Ingredientes inovadores funcionais. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 57, n. 327, p. 71-82, 2002.

MOSQUIM, M. C. A.; FURTADO, M. M.; MONTEIRO R. R. ; MAGALHÃES G de. Desenvolvimento de "soft-drinks". **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 54, n. 309, p.164-175, 1998.

MORR, C. V.; HÁ, Y. W.; Whey proteins concentrates and isolates: processing and funcional properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 66, p. 422-429, 1993.

NILSSON, T. Studies into the pigments in beetroot. **Lantbrukhögskolans Annaler**, v. 36, p. 179-219, 1970.

OMAR, Z. B.; RAPHAELIDES, S.; KESTELOOT, R. Texture evaluation of French adid-type fresh cheeses. **Journal of Texture Studies**, v. 26, p. 325-338, 1995.

ORDÓÑEZ, J. A.; DÍAZ, O.; COBOS, A.; HOZ, L. **Tecnologia de alimentos - Alimentos de origem animal**. Vol. 2. Tradução: Fátima Murad. Porto Alegre: Artmed, 2005.

PÁKTAI, G.; BARTA, J. Decomposition of betacyanins and betaxanthin by heat and pH changes. **Die Nahrung Weinheim**, v. 40, n. 5, p. 267-270, 1996.

- PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 38, p. 77-80, 2005.
- PEREIRA, C. D.; DIAZ, O.; COBOS, A.; Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. **International Dairy Journal**. v. 12, p. 773-783, 2002.
- PONS, M.; FISZMAN, S. M. Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems. **Journal of Texture Studies**, v. 27, p. 597-624, 1996.
- RAO, H. G. R. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk. **Desalination**. v. 144, p. 319-324, 2002.
- ROSENBERG, M. Current and future applications for membrane processes in dairy industry. **Trends in Food Science and Technology**. v. 6, p.12-19, 1995.
- SIQUEIRA, I. M. C. de Avaliação da qualidade microbiológica de quatro tipos de soro de queijo. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 56, n. 321, p. 312-330, 2001.
- STINTZING F. C.; TRICHTERBORN, J.; CARLE R. Characterisation of anthocyanin-betalain mixtures for food colouring by chromatic and HPLC-DAD-MS analyses. **Food Chemistry**, v. 94, p. 296-309, 2006.
- SPREER, E. **Lactologia industrial**. 2.ed. Zaragoza: Acribia, 1991.
- ST-GELAIS, D.; HACHÉ, S. Effect of b-casein concentration in cheese milk on rennet coagulation properties, cheese composition and cheese ripening. **Food Research International**, v. 38, p. 523-531, 2005.
- STOKES, J. R.; TELFORD, J. H. Measuring the yield behaviour of structured fluids. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 124, p. 137-146, 2004.
- STRACK, D.; VOGT, T.; SCHLIEMANN, W. Recent advances in betalain research. **Phytochemistry**, v.62, p. 247-269, 2003.
- T.I.A. **Techniques Industrielles Appliquees**. Bollene, France Disponível em www.tia.fr. Acesso em 05 jan 2006.
- TABILO-MUNIZAGA, G.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. Rheology for the food industry. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 147-156, 2005.

TALABARDON, M.; SCHWITZGUÉBEL, J-P.; PÉRINGER, P. Aerobic thermophilic fermentation for acetic acid production from milk permeate. **Journal of Biotechnology**, v. 76, p. 83-92, 2000.

TIJSKENS, E.; DE BAERDEMAEKER, J. Mathematical modelling of syneresis of cheese curd. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 65, p. 165-175, 2004.

TORSKANGER POLL, K.; ANDERSEN, O. M. Colour Stability of anthocyanins in aqueous at various pH values. **Food Chemistry**, v. 89, p. 472-440, 2005.

TRUONG, V. D.; DAUBERT, C. R.; DRAKE, M. A.; BAXTER, S. R. Vane rheometry for textural characterization of cheddar cheeses: correlation with other instrumental and sensory measurements **Lebensm.-Eiss. U. -Technology**, v.35, n. 4, p. 305-314, 2002.

VAN DENDER, A. G. F.; VALLE, J. L. E.; GARCIA, S.; MORENO, I. Adaptação da tecnologia de termização do queijo *Quark*. **Revista do Instituto de Laticínio Cândido Tostes**, v. 40 n. 239, p. 33-53, 1985.

VEIGA, P. G.; VIOTTO, W. H. Fabricação de queijo *Petit Suisse* por ultrafiltração de leite coagulado, efeito do tratamento térmico do leite no desempenho da membrana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 267-272, 2001.

_____ ; CUNHA, R. L; VIOTTO, W. H.; PETENATE, A. J. Caracterização química, reológica e aceitação sensorial do queijo *Petit Suisse* brasileiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 349-357, 2000.

VILELA, D. Leite: bom para a saúde e melhor ainda para economia brasileira. In: **Embrapa Gado de Leite**. Juiz de Fora, 2002. Disponível em: <<http://www.cnpq.embrapa.br/artigos/leite.html>>. Acesso em: 05 jan. 2006.

WALSTRA, P. JENNESS, R. **Química e física lactológica**. Zaragoza: Acribia, 1987.

WASEN, I. Soro lácteo: lucro para a indústria e proteção para o meio ambiente. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 53, n. 304, p. 283-293, 1998.

WELTMAN, R. N. Breakdown of thixotropic structure as a function of time. **Journal of Applied Physics**, v. 14, p.343-350, 1943.

WICKLUND, T.; ROSENFELD, H. J.; MARTINSEN, B. K.; SUNDFOR, M. W.; LEA, P.; BRUUN, T.; BLOMHOFF, R.; HAFFNER, K. Antioxidant capacity and color of strawberry jam as influenced by cultivar and storage conditions. **LWT**, v. 38, p. 387-391, 2005.

CAPÍTULO 2

COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE QUEIJO *PETIT SUISSE* ELABORADO COM SORO DE QUEIJO CONCENTRADO POR ULTRAFILTRAÇÃO

COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE QUEIJO *PETIT SUISSE* ELABORADO COM SORO DE QUEIJO CONCENTRADO POR ULTRAFILTRAÇÃO

RESUMO

Queijos *Petit Suisse* foram elaborados utilizando leite (amostra controle), 30 (queijo 1) e 20 % (queijo 2) de retentado de soro de queijo obtido do processo de ultrafiltração (FRV = 5,0) em substituição ao leite. Estes foram avaliados quanto à composição físico-química, propriedades reológicas, textura e índice de sinerese. As características físico-químicas foram determinadas para as amostras de leite, retentado de soro de queijo, mistura de 70 % de leite e 30 % de retentado de soro de queijo, mistura de 80% de leite e 20 % de retentado de soro de queijo. As medidas das propriedades reológicas foram obtidas a $8 \pm 1^\circ\text{C}$ utilizando reômetro Brookfield. Os dados experimentais foram descritos pelos modelos de Weltman e cinético estrutural. As características físico-químicas demonstraram não haver diferenças significativas para as amostras de leite, mistura de 70% de leite e 30% de retentado de soro de queijo e mistura de 80% de leite e 20 % de retentado de soro de queijo. Nos queijos o teor protéico foi maior na amostra controle. Todas as amostras de queijos exibiram comportamento não-newtoniano com tixotropia. A substituição de leite por retentado de soro de queijo resultou na diminuição da firmeza, consistência e índice de sinerese.

Palavras-chaves: Queijo, Retentado de Soro, Reologia, Textura, Sinerese.

ABSTRACT

Petit Suisse cheeses were elaborated using milk (control sample), 30% (cheese 1) and 20% (cheese 2) Whey Retentate obtained by a process of ultrafiltration (Volume Reduction Factor = 5.0) for milk substitution. These were evaluated with respect to physicochemical composition, flow properties, texture and syneresis index. The physicochemical characteristics of samples of milk, 70% milk and 30% WR, 80% milk and 20% WR and WR were also determined. Flow property measurements were obtained at $8\pm 1^\circ\text{C}$ using a Brookfield rheometer. The experimental data were described by the Weltman model and structural kinetic models. Among the cheeses, the protein content was greatest in the control sample. All the test samples (cheeses) exhibited non-Newtonian behavior, with thixotropy. The substitution of milk for Whey Retentate resulted in the reduction of hardness, consistency and syneresis index.

Keywords: Cheese; Whey Retentate; Rheology, Texture, Syneresis.

1 INTRODUÇÃO

Utilizando como massa base o queijo *Quark* (VEIGA; VIOTTO, 2001), o *Petit Suisse* é um queijo fresco obtido por coagulação do leite tratado termicamente (KELLY; KENNEDY, 2001; KELLY; O'DONNELL, 1998), adicionado de coalho e bactérias mesofílicas (VEIGA; VIOTTO, 2001; BRASIL, 2000), centrifugado (VEIGA; VIOTTO, 2001), incorporado de polpa de fruta, sacarose e creme de leite (VEIGA et al., 2000; MORGADO; BRANDÃO, 1992). O *Petit Suisse* é fonte de cálcio, fósforo e vitaminas lipossolúveis (GAMBELLI et al., 1999; VAN DENDER et al., 1985) e deve apresentar elevados teores protéicos, mínimo 6% (BRASIL, 2000).

O soro de queijo é obtido a partir da coagulação enzimática do leite na elaboração de queijos após separação da coalhada (MORR; HA, 1993; KOSIKOWSKI, 1979). No Brasil, em 2001 a indústria de laticínios produziu cerca de 450 mil toneladas/ano de queijo, representando uma produção aproximada de 4.050.000 toneladas/ano de soro. O soro de queijo apresenta alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), entre 25.000 e 60.000 mg/L, contém 6,0 a 6,5 % de Extrato Seco Total (EST) composto por lactose, proteínas solúveis, lipídios, vitaminas e outros ácidos orgânicos, caracterizando-o como uma matéria-prima de excelente valor nutricional (GHALY; KAMAL, 2004; PARASKEVOPOULOU, 2003; KOSIKOWSKI, 1979).

As proteínas do soro correspondem a 20% das proteínas do leite sendo que a β -lactoglobulina e α -lactoalbumina representam de 70 a 80% do total das proteínas do soro (MORR; HA, 1993). A β -lactoglobulina e a α -lactoalbumina são moléculas globulares com resíduos de aminoácidos polares e hidrofóbicos e a estrutura tridimensional é estabilizada por pontes dissulfeto (LINDEN; LORIENT, 1994). A β -lactoglobulina representa aproximadamente 50% do teor de proteína do soro de leite bovino (KRÜGER et al., 2002). Considerada um excelente

gelificante, esta proteína é termolábil e apresenta mudanças conformacionais reversíveis em temperaturas menores que 70°C (GIRALDO-ZUÑIGA et al, 2002). Com propriedades funcionais estabelecidas, (espumante, emulsificante e geleificante), as proteínas do soro podem ser incorporadas em produtos alimentares na forma concentrada e/ou purificada por procedimentos variados (FAUQUANT et al., 1985). Problemas ambientais, propriedades nutricionais e funcionais do soro representam um incentivo para a sua utilização em alimentos.

A ultrafiltração (UF), tecnologia também utilizada para a concentração e/ou separação de partículas do soro de queijo, resulta em dois líquidos de diferentes composições, denominados retentado e permeado. O retentado contém partículas de tamanhos maiores que o diâmetro médio dos poros da membrana, enquanto o permeado, líquido que ultrapassa a membrana, apresenta partículas de menores tamanhos (GEANKOPLIS, 2003; ROSENBERG, 1995). O retentado de soro de queijo (RS) vem sendo aplicado na elaboração de iogurtes, queijos e outros derivados lácteos, resultando em produtos diferenciados, de alto valor nutricional e funcional, considerados de grande aceitabilidade pelo consumidor (CASTRO; GERLA, 2005; ROSENBERG, 1995). A adição do RS afeta as propriedades reológicas e conseqüentemente a textura destes derivados (AICHINGER et al., 2003). Quanto ao processamento de derivados lácteos, estas propriedades são importantes na determinação dos tipos de bombas (EL-MASHAD et al., 2005), nas condições de armazenamento e no controle de qualidade (KULMYRZAEV, 2005; HEMAR et al., 2004; AICHINGER et al., 2003).

As medidas das propriedades reológicas indicam que queijos frescos fermentados apresentam comportamento de fluido não-newtoniano, com viscoelasticidade e tixotropia (HEMAR et al., 2004; OMAR et al., 1995), a viscosidade depende não somente da temperatura e da composição, mas também da tensão, taxa e tempo de cisalhamento (ABU-JDAYIL, 2003). O modelo de Weltman e o modelo cinético estrutural proposto por ABU-JDAYL (2003) são empregados para derivados lácteos cuja viscosidade é dependente do tempo. O

modelo de Weltman é baseado numa equação empírica (Equação 1) a uma taxa de deformação constante, onde σ é a tensão de cisalhamento (Pa), t é o tempo (s), A e B são constantes (Pa) (WELTMAN, 1943). O modelo cinético estrutural é representado na Equação 2 quando a taxa de deformação é constante, cujo η é a viscosidade aparente no tempo t , η_{∞} a viscosidade aparente de equilíbrio $t \rightarrow \infty$ (estado não-estruturado), η_0 a viscosidade aparente no $t = 0$ (estado estruturado), n é a ordem de reação de quebra da estrutura e k é uma medida da taxa de quebra estrutural, ou seja o grau de tixotropia (ABU-JDAYIL, 2003).

$$\sigma = A - B \cdot \log t \quad (1)$$

$$(\eta - \eta_{\infty} / \eta_0 - \eta_{\infty})^{1-n} = (n-1) kt + 1 \quad (2)$$

A textura, importante parâmetro na avaliação da qualidade de queijos durante o período de armazenamento, está relacionada com a composição (lipídios, proteínas e umidade), o pH, a temperatura, o teor de sais e o grau de quebra da estrutura (proteólise e lipólise) da coalhada durante as etapas de coagulação e fermentação (ATTAIE, 2005; KULMYRZAEV et al. 2005). Queijos frescos fermentados são classificados como material viscoelástico, cujo comportamento pode ser influenciado também pela incorporação de matérias-primas que podem interagir com a matriz de caseína na coalhada (LOBATO-CALLEROS et al. 2000). A característica textural pode ser avaliada sensorialmente ou por métodos instrumentais (TRUONG et al., 2002). Os métodos instrumentais são baseados na deformação do material através de uma força de compressão, que é convertida a uma curva de tensão, obtendo-se parâmetros que representam as propriedades físicas do material (KULMYRZAEV et al. 2005). Entre os parâmetros avaliados encontram-se a firmeza, consistência, força de adesão e adesividade e energia recuperável (KONSTANCE, 1993).

Durante o armazenamento de produtos lácteos fermentados pode-se observar a sinerese (AICHINGER et al., 2003; LUCEY, 2001), que consiste na

expulsão gradativa do soro causada pela instabilidade e contração da rede do gel (AICHINGER et al., 2003), provocada pela baixa acidez ($\text{pH} \geq 4,6$), pelo teor de sólidos totais, pela alta temperatura de incubação do produto, entre outros fatores (CASTILHO et al., in press; LUCEY et al., 1997). A sinerese pode influenciar na qualidade e aceitabilidade do produto final frente aos consumidores (CASTILHO et al., 2005 in press; TIJSKENS; DE BAERDEMAEKER, 2004; AICHINGER et al., 2003).

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características físico-químicas, propriedades reológicas, análise instrumental de textura e o índice de sinerese de queijos *Petit Suisse* elaborados com leite (amostra controle), 30% (queijo 1) e 20 % (queijo 2) de RS, obtido do processo de UF, em substituição ao leite.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Leite desnatado, soro obtido da fabricação de queijo Minas Frescal, cultura láctea mesofílica - *Direct Vat Set* (DVS) (Chr. Hansen[®]), sacarose, creme de leite (30 % m/m de gordura) e gomas guar (Kerry[®]) e xantana (gentilmente cedida pela Allimentus[®]). Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a.

2.2 Ultrafiltração (UF)

O soro de queijo (80 litros) foi submetido à UF até o Fator de Redução Volumétrica (FRV) de 5,0. O processo de UF foi realizado em uma unidade piloto utilizando membrana orgânica de polissulfona (Romicom[®]), de conformação espiral, com 4,7 m² de área filtrante, ponto de corte médio de retenção de 20.000

Daltons. A temperatura de operação foi de $37 \pm 8^\circ\text{C}$, a pressão de entrada e saída foram de 3 e 1 bar, respectivamente e o fluxo de permeado foi de $15 \pm 5 \text{ L/hm}^2$.

2.3 Elaboração dos queijos *Petit Suisse*

Foram elaborados 3 quilogramas de amostras de queijo da seguinte forma: leite desnatado pasteurizado ($92 \pm 1^\circ\text{C} / 5 \text{ min}$), CaCl_2 (0,4 mL - solução a 50 % / L de mistura), cultura láctea e coalho (indicação do fabricante). Essa mistura foi fermentada ($29 \pm 1^\circ\text{C}$ até pH $4,3 \pm 1$). Após a fermentação, a coalhada foi submetida ao processo de corte, dessoragem, mexedura e então adicionada de sacarose e creme de leite e gomas guar (0,07 % m/m) e xantana (0,03 % m/m) (10 % m/m), obtendo o queijo *Petit Suisse*. Para as amostras testes foi substituído 30% do leite por RS pasteurizado ($67 \pm 1^\circ\text{C} / 30 \text{ min}$) (queijo 1) e 20 % de leite por RS (queijo 2).

2.4 Características físico-químicas

As amostras de leite, RS, misturas de leite 70% e 30% RS e misturas de leite 80% e 20% RS, e as amostras de queijos *Petit Suisse* (1), (2) e controle foram congeladas e submetidas as seguintes análises físico-químicas após 15 dias de congelamento: umidade (% m/m), cinzas (%m/m), sólidos totais (%m/v), lipídios, proteínas totais (%m/m), acidez em ácido láctico (AOAC, 2005) e pH. Os valores de carboidratos (%m/m) foram obtidos por diferença. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

2.5 Propriedades físicas de queijos *Petit Suisse*

2.5.1 Medidas das propriedades reológicas

As medidas das propriedades reológicas dos queijos *Petit Suisse* foram realizadas após 2 dias de armazenamento ($8 \pm 1^\circ\text{C}$) em reômetro rotacional

(*Brookfield Engineering Laboratories* model DV III Ultra, Stoughton, MA, USA), com cilindro concêntrico (*spindle* SC 27) e coletadas através do *software* Rheocalc[®] 32 (versão 2.5). A taxa de deformação aumentou linearmente de 0,2 a 0,85 (s⁻¹) nos primeiros 30 minutos (curva ascendente) e retornou para 0,2 s⁻¹ nos 30 minutos seguintes (curva descendente) sob temperatura foi controlada (8 ± 1 °C). As amostras permaneceram em repouso por 15 minutos antes das análises. As medidas foram realizadas em triplicata. A histerese foi obtida através da área das curvas de viscosidade/taxa de deformação. A dependência do tempo das amostras foi determinada através do modelo de Weltman (1943) e modelo cinético estrutural proposto por Abu-Jdayil (2003) a uma taxa de deformação constante de 0,85 s⁻¹, empregando o *software* Origin[®] versão 7,5.

2.5.2 Análise instrumental de textura

A análise instrumental de textura dos queijos (1), (2) e controle foi realizada em texturômetro (*Stevens* modelo LFRA) e os dados adquiridos através do *software* Interface[®]. Um sensor cônico (*probe*) de acrílico (30 mm) foi empregado e a análise efetuada em um recipiente de 50 mL amostra mantida a 9 ± 1 °C. As medidas foram realizadas em triplicata sendo a velocidade e a distância de operação iguais a 2,0 mm.s⁻¹ e 2,5 cm, respectivamente. A partir da curva de penetração (Fig. 1), foram obtidos os parâmetros para firmeza, consistência, força de adesão, adesividade e energia recuperável. A firmeza é definida como a força máxima (F_{max}) durante o ciclo da penetração inicial e a consistência, a área da curva ($A_1 + A_2$), é o trabalho requerido para alcançar a deformação que indica a resistência interna do produto (AHMED et al., 2005). A força de adesão (F_{ad}) corresponde à força máxima do retorno (negativa) do sensor (ERDEM, 2005, KONSTANCE, 1993) e a adesividade é a área desta curva (A_3), representando o trabalho necessário para remover o sensor da amostra (AHMED et al., 2005). A energia recuperável (A_2/A_1), por sua vez, é a razão da energia recuperada durante a descompressão resultante do primeiro ciclo de penetração (KONSTANCE, 1993).

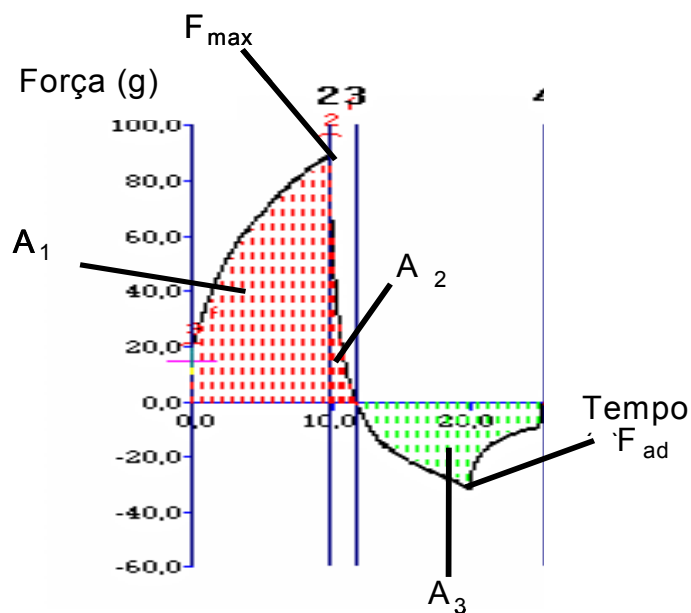


Figura 1 - Parâmetros de textura instrumental: F_{max} = firmeza, (A_1+A_2) = consistência, (A_2/A_1) = energia recuperável, A_3 = Adesividade e F_{ad} = Força de adesão.
 Fonte: Fonte: Friedman et al. (1963) apud Pons e Fiszman (1996).

2.5.3 Índice de sinerese

Os índices de sinerese dos queijos (1), (2) e controle foram avaliados de acordo com Aichinger et al. (2003) com modificações. Após 2 dias de armazenamento ($6 \pm 1^\circ\text{C}$) 15 g de amostra foram centrifugadas a 5700g em centrífuga (Janetzki, K 24) refrigerada a ($8 \pm 1^\circ\text{C}$) por 60 minutos. O percentual de sinerese foi calculado através da razão entre a massa do soro separada do gel na centrifugação e a massa inicial do queijo multiplicada por 100 (AICHINGER et al., 2003).

2.6 Análise estatística

Média, desvio padrão, Análise de Variância foram calculados através do software STATÍSTICA® versão 6.0 (2001), com 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Composição físico-química

Os resultados das matérias-primas estão apresentados na Tabela 1.

Na Tabela 2, pode-se verificar que os teores de sólidos totais, lipídios e carboidratos foram maiores ($p < 0,05$) no queijo (1). A substituição de leite por RS contribuiu para a diminuição dos teores protéicos ($p < 0,05$) nos queijos elaborados (1 e 2) (Tabela 2). O teor de cinzas, acidez e pH não apresentaram diferenças ($p > 0,05$) entre os queijos elaborados (Tabela 2).

Tabela 1 - Composição físico-química das amostras de leite, RS, 70 % leite e 30% RS, 80% leite e 20 % RS.

	Leite	RS**	Amostra (1)*	Amostra (2)*
Sólidos totais (%m/m)	8,98 ± 0,01	8,53 ± 0,02	8,99 ± 0,01	9,00 ± 0,02
Umidade (%m/m)	91,02 ± 0,01	91,47 ± 0,05	91,01 ± 0,02	91,00 ± 0,04
Cinzas (%m/m)	0,69 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,66 ± 0,01	0,67 ± 0,01
Proteína (%m/m)	3,22 ± 0,03	2,87 ± 0,01	3,13 ± 0,03	3,14 ± 0,04
Lipídios (%m/m)	0,48 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,46 ± 0,01
Carboidratos (%m/m)	4,6 ± 0,03	4,72 ± 0,03	4,75 ± 0,06	4,73 ± 0,08
Acidez (% ácido láctico)	1,30 ± 0,01	1,50 ± 0,00	1,37 ± 0,03	1,38 ± 0,03
pH	6,70 ± 0,00	6,47 ± 0,00	6,62 ± 0,00	6,62 ± 0,00

* Média das repetições

** Retentado de Soro de Queijo (RS), FRV igual a 5.

*** Amostra (1) mistura de 70% de leite e 30% de RS; Amostra (2) mistura de 80% de leite e 20% de RS; médias com letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p < 0,05$).

Tabela 2 - Composição físico-química dos queijos *Petit Suisse* (1), (2) e Controle

	Queijo (1)**	Queijo (2)**	Queijo controle **
Sólidos totais (%m/m)	24,97 ± 0,05 ^a	23,95 ± 0,10 ^b	23,78 ± 0,10 ^b
Umidade (%m/m)	75,03 ± 0,06 ^a	76,50 ± 0,10 ^b	76,22 ± 0,10 ^b
Cinzas (%m/m)	0,73 ± 0,01 ^a	0,71 ± 0,02 ^a	0,72 ± 0,02 ^a
Proteína (%m/m)	6,22 ± 0,02 ^a	6,30 ± 0,07 ^a	6,71 ± 0,02 ^b
Lipídios (%m/m)	5,10 ± 0,00 ^a	4,45 ± 0,13 ^b	4,30 ± 0,11 ^b
Carboidratos (%m/m)	12,90 ± 0,08 ^a	12,03 ± 0,16 ^b	12,08 ± 0,19 ^b
Acidez (% ácido láctico)	10,41 ± 0,01 ^a	10,26 ± 0,00 ^a	10,79 ± 0,12 ^a
pH	4,55 ± 0,01 ^a	4,56 ± 0,00 ^a	4,57 ± 0,01 ^a

* Média das repetições.

**Queijo (1) com substituição de 30% de leite por RS; Queijo (2) com substituição de 20% de leite por RS; Queijo Controle com 100% de leite; médias com letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p < 0,05$).

3.2 Propriedades físicas dos queijos *Petit Suisse*

3.2.1 Medida das propriedades reológicas

A Figura 2 mostra a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, exibindo tixotropia. Mohameed et al. (2004), O'Donnell & Butler (2002) e Sanchez (1996) obtiveram resultados similares para leite fermentado tipo *labneh*, iogurtes batidos e queijos cremosos, onde as propriedades reológicas obtidas foram dependentes do tempo.

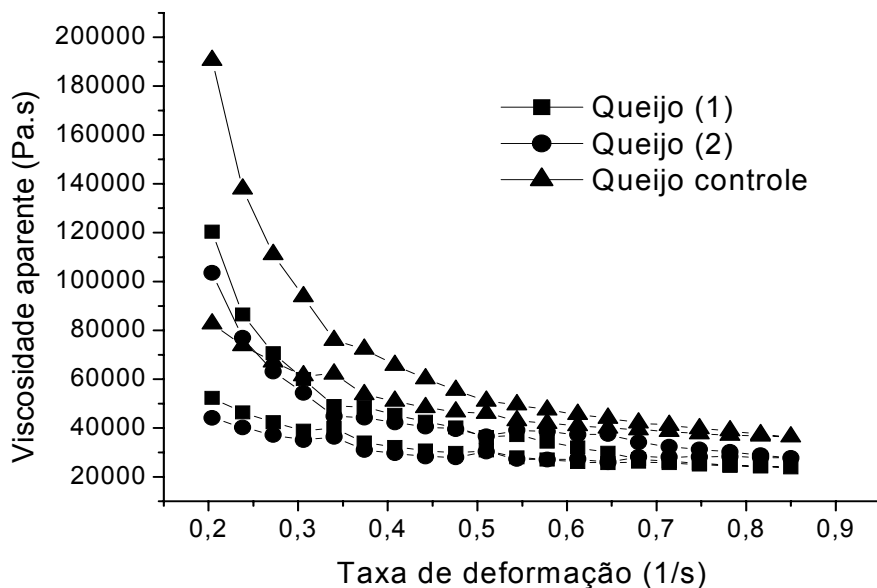


Figura 2 - Relação entre viscosidade x taxa de deformação para os queijos *Petit Suisse* (1), (2) e controle.

O comportamento tixotrópico pode ser avaliado através da histerese (TÁRREGA et al., 2004), quanto maior a área maior o efeito tixotrópico (BRANCO; GASPARETTO, 2003; HALMOS; TIU, 1981). Os valores de histerese (Tabela 3) obtidos a partir da área das curvas de viscosidade pela taxa de deformação, demonstraram que o uso de RS na elaboração dos queijos contribuiu para diminuir a histerese ($p < 0,05$), exigindo maior energia para romper a estrutura no queijo controle, do que nos demais. Segundo Hinrichs (2001) a adição da proteína do soro aumenta o rendimento, mas é responsável pela formação de uma rede menos estável.

Tabela 3 - Valores de histerese e parâmetros reológicos obtidos pelos modelos de Weltman e cinético estrutural dos queijos *Petit Suisse* (1), (2) e controle.

	Queijo(1)*	Queijo (2)*	Queijo Controle*
Histerese (Pa)	7,956 ± 0,673 ^a	9,029 ± 0,753 ^a	13,102 ± 0,656 ^b
Modelo de Weltman			
-B (Pa)	8,22 ± 0,77 ^a	11,63 ± 2,44 ^a	19,75 ± 0,25 ^b
R	0,968 ± 0,030 ^a	0,900 ± 0,080 ^a	0,990 ± 0,009 ^a
Modelo Cinético Estrutural			
k x 10 ⁻³ (s ⁻¹)	2,779 ± 0,013 ^a	3,164 ± 0,006 ^b	3,598 ± 0,003 ^c
η ₀ (Pa.s)	41,40 ± 3,197 ^a	44,27 ± 2,195 ^a	66,00 ± 2,757 ^b
η ₀ /η _∞	1,524 ± 0,03 ^a	1,522 ± 0,025 ^a	1,823 ± 0,038 ^b
R	0,971 ± 0,017 ^a	0,922 ± 0,024 ^a	0,990 ± 0,005 ^a

*Queijo (1) substituição de 30% de leite por RS; Queijo (2) substituição de 20% de leite por RS; Queijo controle 100% de leite; médias letras iguais na mesma linha não diferem significativamente (p<0,05).

Os parâmetros referentes aos modelos de Weltman (Figura 3) e cinético estrutural (Figura 4) estão demonstrados na Tabela 3. Na aplicação do modelo cinético estrutural encontrou-se uma ordem de reação de quebra estrutural de 0,75, a uma taxa de deformação constante ($\dot{\gamma} = 0,85 \text{ s}^{-1}$), indicando que o modelo é adequado para descrever o comportamento tixotrópico das amostras de queijo. A Figura 4 apresenta a aplicabilidade do modelo cinético estrutural para os parâmetros reológicos dos queijos, onde a curva de $[(\eta_0 - \eta_\infty) / (\eta - \eta_\infty)]^{0,25}$ pelo tempo são lineares. Abu-Jdayil (2003) empregando o modelo cinético estrutural para maionese e *Tehineh* relata que obteve linearidade quando aplicados valores de viscosidade na Equação (3) pelo tempo a uma taxa de cisalhamento e temperatura constantes.

$$[(\eta - \eta_\infty) / (\eta_0 - \eta_\infty)]^{0,25} - 1 \quad (3)$$

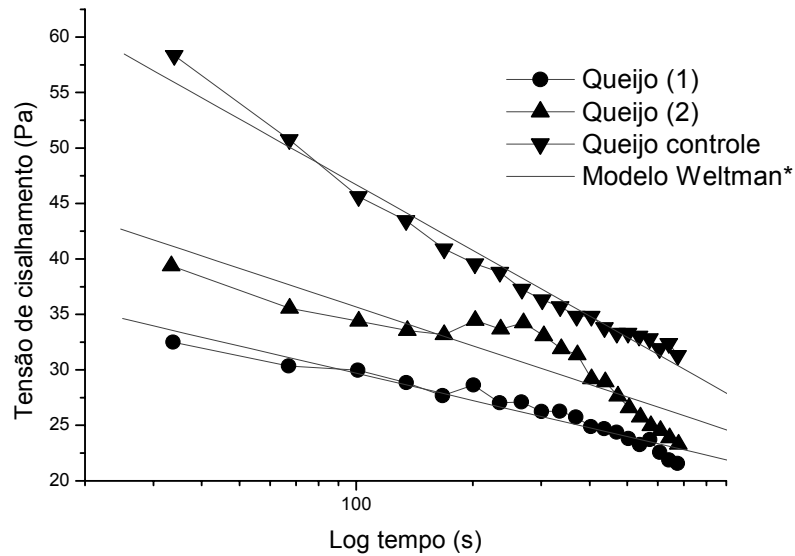


Figura 3 - Relação entre tensão/log do tempo para os queijos *Petit Suisse* a uma taxa de deformação constante de $0,85 \text{ s}^{-1}$. *Linha contínua indica Modelo de Weltman.

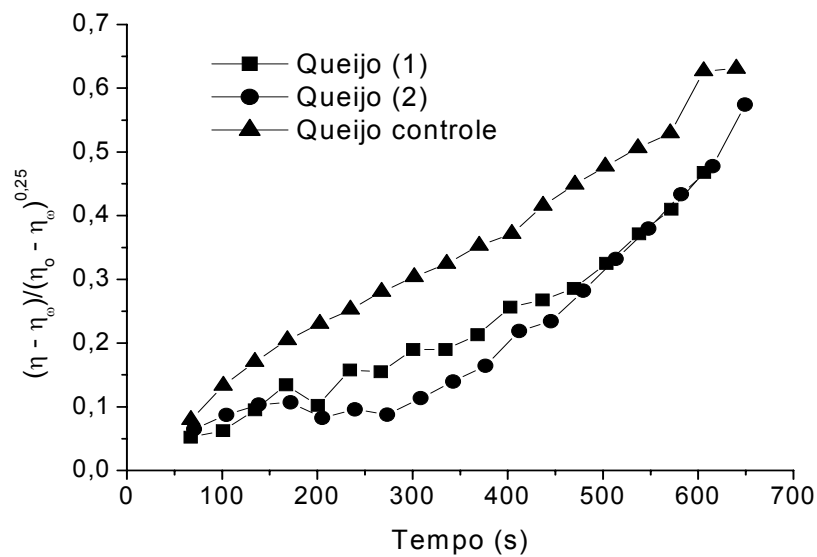


Figura 4 - Modelo cinético estrutural na ordem $n = 0,75$ a taxa de deformação constante de $0,85 \text{ s}^{-1}$.

A Figura 5 mostra a viscosidade aparente das amostras de queijo *Petit Suisse* em função do tempo. A uma taxa constante de cisalhamento, a viscosidade aparente das amostras avaliadas decresceu com o tempo. A amostra controle apresentou maior queda da viscosidade com o tempo confirmando maior efeito tixotrópico.

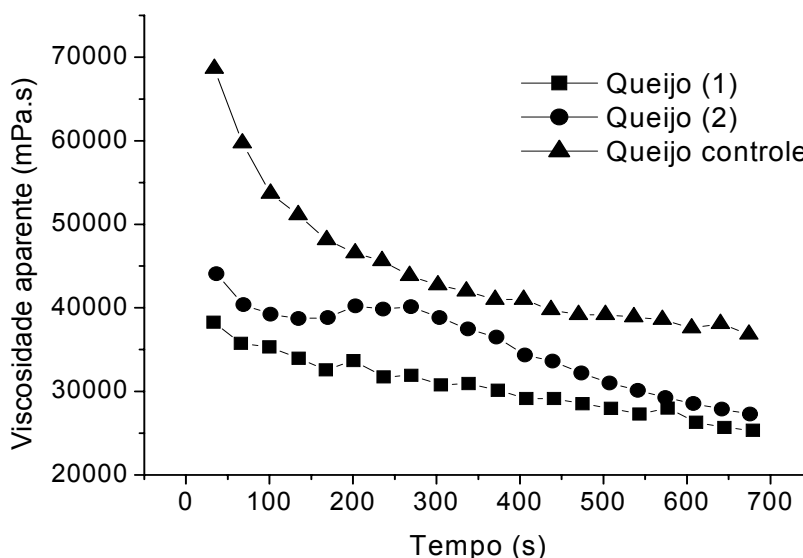


Figura 5 - Relação entre viscosidade aparente x tempo para os queijos *Petit Suisse* (1), (2) e padrão a taxa de deformação constante = $0,85 \text{ s}^{-1}$ a $8 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

O queijo controle apresentou maior valor do parâmetro B ($p < 0,05$) no modelo de Weltman (coeficiente de quebra tixotrópica), que por sua vez está correlacionado com a maior área de histerese (tixotropia). De acordo com Aguilar et al. (1991), os parâmetros do modelo de Weltman dependem da distribuição das partículas sólidas suspensas na fase contínua.

Sob taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) e temperatura constantes, o modelo cinético estrutural considera k como a medida da taxa de quebra da estrutura interna do

material, ou seja, o grau de tixotropia. Por outro lado, nas mesmas condições este modelo sugere que a razão entre a viscosidade inicial e a viscosidade no equilíbrio (η_0/η_∞) pode ser considerada uma medida relativa do conteúdo da estrutura quebrada, ou seja, a medida da extensão de tixotropia (ABU-JDAYIL, 2003). No modelo cinético estrutural, os valores de k e η_0/η_∞ observados (Tabela 3) foram menores ($p < 0,05$) nas amostras de queijos com RS. Estes resultados sugerem que a taxa de cisalhamento e a extensão da quebra estrutural da rede no queijo de *Petit Suisse* sob cisalhamento, decresceu ($p < 0,05$) com o aumento do teor de RS. Em leites fermentados tipo *labneh*, Abu-Jdayil (2003) observou menores valores ($p < 0,05$) de k e η_0/η_∞ com o aumento da concentração de proteína. Ozer et al. (1988), afirmam que pode ser esperada uma estrutura mais forte e muito mais densa do gel em consequência de maiores interações proteína-proteína em elevados teores de proteínas. Os coeficientes de correlação (Tabela 3) demonstraram que os modelos avaliados podem ser adaptados às amostras do queijo. Nos dois modelos as amostras apresentaram propriedades de fluxo dependente do tempo à taxa constante de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e igual a $0,85 \text{ s}^{-1}$.

3.2.2 Análise instrumental de textura

A utilização de RS nos queijos *Petit Suisse* resultou em queijos com menor firmeza e consistência ($p < 0,05$) (Tabela 4). Kulmyrzaev et al. (2005) afirmam que as alterações durante o processo fermentativo, como a proteólise e os valores de pH, resultam na perda da firmeza. Por outro lado, Abu-Jdayil (2003) e Hinrichs (2001) relatam que tanto a firmeza quanto a consistência depende dos teores protéicos, de sólidos totais e do tipo e forma estrutural da proteína. A firmeza e a consistência podem ser influenciadas pelo teor (Tabela 1) e tipo de proteína presente. De acordo com Ahmed et al. (2005) as caseínas formam um gel de estrutura compacta. Amatayakula et al. (2006) e St-Gelais & Haché (2005) observaram o aumento da firmeza em amostras de iogurte com maiores proporções de caseína em relação às proteínas do soro.

Tabela 4 - Resultados médios dos parâmetros da análise instrumental de textura dos queijos *Petit Suisse* a (8 ± 1) °C

Parâmetros	Queijo (1)*	Queijo (2)*	Queijo Controle*
Firmeza (g)	49,01 ± 1,62 ^a	48,87 ± 3,23 ^a	56,28 ± 1,62 ^b
Consistência(g.s)	274,48 ± 6,133 ^a	278,56 ± 0,32 ^a	324,67 ± 2,05 ^b
Força de Adesão (g)	-11,23 ± 0,45 ^a	-7,85 ± 1,11 ^a	-9,24 ± 0,55 ^a
Adesividade(g.s)	-77,20 ± 1,12 ^a	-50,35 ± 7,14 ^b	-50,45 ± 3,31 ^b
Energia recuperável (g.s)	0,206 ± 0,019 ^a	0,222 ± 0,005 ^a	0,231 ± 0,010 ^a

*Queijo (1) substituição de 30% de leite por RS; Queijo (2) substituição de 20% de leite por RS; Queijo Controle 100% de leite; médias com letras iguais na mesma linha não diferem significativamente ($p < 0,05$).

A maior adesividade do queijo (1) ($p < 0,05$) (Tabela 4) pode ser causada devido ao maior teor lipídico ($p < 0,05$). Kulmyrzaev et al. (2005) e Sandoval-Castilla et al. (2004) observaram maiores valores para a adesividade em queijo fresco e iogurte com maior teor lipídico. Estes autores concluíram que a interação entre lipídios e matriz protéica poderia causar a aderência das amostras no sensor do texturômetro. De reconhecidas propriedades funcionais (emulsificantes, gelificantes e espumantes), as proteínas do soro (LINE et al, 2005) podem ser também responsáveis pelo aumento nos valores da adesividade no queijo (1), ou seja, com maior teor de RS. Leeden et al. (2000) relatam que proteínas do soro adicionadas em alimentos contribuem para o aumento da adesividade. Mudanças na estrutura da proteína ocorrem durante a elaboração de derivados, como nos queijos *Petit Suisse* onde foram empregados temperaturas de 67 ± 1 °C e pH de 4,55. Pelegrine e Gasparetto (2005) e Twomey et al. (1997) observaram que em proteínas do soro concentradas e aquecidas acima de 65 °C, as moléculas globulares desdobram-se parcialmente expondo seus grupos hidrofóbicos e sulfídricos, agregando e gerando uma rede tridimensional que engloba a água. Por outro lado, nesta temperatura as caseínas não são significativamente afetadas (MUTILANG; KILARA, 1985). Stading e Hermansson (1991) relatam que a rede formada influencia as características reológicas e estruturais, sendo dependentes também do pH.

O emprego de RS não influenciou ($p>0,05$) sobre os valores da força de adesão e energia recuperável, indicando que a utilização de goma xantana e guar na elaboração dos queijos podem ter contribuído para este resultado. Segundo Konstance (1993) a utilização de polissacarídeos em alimentos contribui para a obtenção de géis mais estáveis, recuperando a energia consumida na compressão. Ye et al. (2004) afirmam que a presença de goma xantana, carragena, guar, arábica, bem como amidos modificados em baixas concentrações em alimentos melhoram a sua cremosidade.

3.2.3 Índice de sinerese

Os queijos *Petit Suisse* elaborados com RS apresentaram maior índice de sinerese ($p<0,05$) (Tabela 5). A sinerese é relacionada com a intensidade da retenção de água na matriz protéica (HEINRICH, 2001) e este comportamento pode ser atribuído ao maior teor de proteína de soro presente nestes queijos (Tabela 2) afetando a capacidade de retenção de água (LUCEY; SINGH, 1998), e comprometendo a qualidade e homogeneidade do produto lácteo (CASTILHO et al., 2005 in press). Na amostra controle onde o teor protéico é maior, foi observado menor índice de sinerese indicando a formação de gel mais estável. O aumento da sinerese em derivados lácteos fermentados com RS foi também observado por Magenis et al. (2005) e Modler e Kalab (1983).

Tabela 5 - Resultados médios dos índices de sinerese dos queijos *Petit Suisse* adicionados de retentado de soro (RS) a $(8 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Queijo	Índice de sinerese (%m/m)
1*	$40,92 \pm 0,86^a$
2*	$39,28 \pm 0,31^a$
Controle*	$34,69 \pm 0,20^b$

*Queijo (1) substituição de 30% de leite por RS; Queijo (2) substituição de 20% de leite por RS; Queijo Controle 100% de leite; médias com letras iguais na mesma coluna não diferem significativamente ($p<0,05$).

4 CONCLUSÃO

O emprego de RS (FRV = 5) na elaboração do *Petit Suisse* não influenciou sobre a composição físico-química, mas conferiu às amostras deste tipo de queijo cremoso um comportamento não-Newtoniano (dependente do tempo), com menor histerese e tixotropia.

Os modelos de Weltman e cinético estrutural (ordem 0,75), a uma taxa de deformação constante, através dos valores de B e η_0/η_∞ respectivamente, confirmaram a dependência do tempo e o caráter tixotrópico. Foram encontrados menores valores de B e η_0/η_∞ com a presença de RS.

A utilização de RS nos queijos *Petit Suisse* também resultou em queijos de menor firmeza, consistência e adesividade ($p < 0,05$). A força de adesão e a energia recuperável nas amostras avaliadas não diferiram ($p > 0,05$). A adição de RS contribuiu para o aumento da sinerese das amostras de queijo ($p < 0,05$).

5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGUILAR, C.; RIZVI, S. S. H.; RAMIRES, J. F.; INDA, A. Rheological behavior of processed mustard. I. Effect of milling treatment. **Journal of Texture Studies**, v. 22, p. 59-84, 1991.

ABU-JDAYIL, B. Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v.57, p. 97-102, 2003.

AHMED, N. H.; SODA, M. EI; HASSAN, A. N.; FRANK, J. Improving the textural properties of an acid-coagulated (Karish) cheese using exopolysaccharide producing cultures. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 38, p. 843-847, 2005.

AICHINGER, P. A.; MICHEL, M.; SERVAIS, C.; DILLMANN, M. L.; ROUVET, M.; D' AMICO, N.; ZINK, R.; KLOSTERMEYER, H.; HORNE, D. S. Fermentation of skim milk concentrate with *Streptococcus thermophilus* and chymosin: structure, viscoelasticity and syneresis of gels. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 31, p. 243-255, 2003.

AMATAYAKULA, T.; SHERKATB, F.; SHAH, N. P. Physical characteristics of set yoghurt made with altered casein to whey protein ratios and EPS-producing starter cultures at 9 and 14% total solids. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 314-324, 2006.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists**, 14 ed. Washington, DC: AOAC, 1998.

ATTAIE, R. Effects of aging on rheological and proteolytic properties of goat milk Jack Cheese produced according to cow milk procedures. **Small Ruminant Research**, v. 57, p. 19-29, 2005.

BRANCO, I. G.; GASPARETTO, C. A. Comportamento reológico de suco de laranja concentrado congelado. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 5, n. 2, p. 173-178, 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura e do abastecimento. Instrução normativa nº 53, de 29 de dezembro de 2000. Dispões sobre o regulamento técnico de Identidade e Qualidade de Queijo *Petit Suisse*. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2000.

CASTILHO, M.; LUCEY, J. A.; WANG, T.; PAYNE, F. A. Effect of temperature and inoculum concentration on gel microstructure permeability and syneresis kinetics. Cottage cheese-type gels. **International Dairy Journal**, 2005 in press.

CASTRO, B. N.; GERLA, P. E. Hollow fiber and spiral cheese whey ultrafiltration: minimizing controlling resistances. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 495-502, 2005.

EI-MASHAD, H. M.; LOON, W. K. P. van; ZEEMAN, G.; BOT, G. P. A.; Rheological properties of dairy cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 531-535, 2005.

ERDEM, Y. K. Effect of ultrafiltration, fat reduction and salting on textural properties of white brined cheese. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 366-372, 2005.

FAUQUANT, J.; VIECO, G.; BRULE, G.; MAUBOIS, J. L. Clarification des lactosérums doux par agrégation thermocalcique de la matière grasse résiduelle. **Le Lait**, v. 65, n. 1, p. 1-20, 1985.

GAMBELLI, L.; MANZI, P.; PANFILI, V.; PIZZOFERRATO, L. Constituents of nutritional relevance in fermented milk products commercialised in Italy. **Food Chemistry**, v. 66, p. 353-358, 1999.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4 ed. Prentice HALL, 2003

GHALY, A. E.; KAMAL, M. A. Submerged yeast fermentation of acid cheese whey for protein production and pollution potential reduction. **Water Reserch**, v. 38, p. 631-644, 2004.

GIRALDO-ZUÑIGA, A. D.; COIMBRA, J. S. R.; GOMES, J. C.; MINIM, L. A.; ROJAS, E. E. G. Propriedades funcionais e nutricionais das proteínas do soro de leite. **Revista do Instituto de Laticínios Candido Toste**, v. 325, n. 57, p. 35-46, 2002.

HALMOS, A. L.; TIU, C. Liquid food stuffs exhibiting yield stress and shear-degradability. **Journal of Texture Studies**, v. 12, p. 39-46, 1981.

HEMAR, Y.; SINGH, H.; HORNE, D. S. Determination of early stages of rennet-induced aggregation of casein micelles by diffusing wave spectroscopy and rheological measurements. **Current Applied Physics**, v.4, p. 362-365, 2004.

HINRICHS, J. Incorporation of whey in cheese. **International Dairy Journal**, v. 11, p.495-503, 2001.

KELLY, P. M.; KENNEDY, B. T. The effect of casein/whey protein ratio and minerals on the rheology of fresh cheese gels using a model system. **International Dairy Journal**. v. 11, p. 525-532, 2001.

KELLY, A. L.; O'DONNELL, H. J. Composition, gel properties and microstructure of quarg as affected by processing parameters and milk quality. **International Dairy Journal**, v. 8, p. 295-301, 1998.

KONSTANCE, R. P. Axial Compression properties of calcium caseinate gels. **Journal Dairy Science**, v. 76, p. 3317-3326, 1993.

KOSIKOWSKI, F. V. Whey utilization and whey products. **Journal Dairy Science**, n.62, p.1149-1160, 1979.

KRÜGER, C. C. H.; CENI, G. C. C.; SGARBIERI, V. C.; CÂNDIDO, L. M. B. Propriedades hidrofílicas de concentrados protéicos de leite bovino. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 36, n. 2, p. 122 - 127, 2002.

KULMYRZAEV, A.; DUFOUR, É.; NOE, Y; HANAFI, M; KAROUI, R. QANNARI, E. M.; MAZEROLLES, G. Investigation at the molecular level of soft cheese quality and ripening by infrared and fluorescence spectroscopies and chemometrics - relationships with rheology properties. **International Dairy Journal**, v.15, p. 669-678, 2005.

LEEDEN, M. C. van der; RUTTEN, A. A. C. M.; FRENS, G. How to develop globular proteins into adhesives. **Journal of Biotechnology**, v. 79, p. 211-221, 2000.

LINDEN, G.; LORIENT, D. **Bioquímica Industrial: Revalorización alimentaria de la producción agrícola**. Editorial Acirbia, Zaragoza, Espanha. p. 221, 1994

LINE, V. L. S.; REMONDETTO, G. E.; SUBIRADE, M. Cold gelation of b-lactoglobulin oil-in-water emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 269-278, 2005.

LOBATO-CALLEROS, C.; AGUIRRE-MANDUJANO, E.; VERNON-CARTER, E. J.; SANCHEZ-GARCIA, J. Viscoelastic properties of white fresh cheese filled with sodium caseinate. **Journal of Texture Studies**, v. 31, p. 379-390, 2000.

LUCEY, J. A.; The relationship between rheological parameters and whey separation in milk gels. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 603-608, 2001.

LUCEY, J. A; SINGH, H. Formation and physical properties of acid milk gels: a review. **Food Research International**, v. 30, n. 7, p. 529-542, 1998.

LUCEY, J. A.; VLIET, T. van; GROLLE, K.;GEURTS, T.; WALTRA, P. Properties of acid casein gels made by acidification with glucono-nactone. 2. Syneresis, permeability and microstructural properties. **International Dairy Journal**, v. 17, p. 389-397, 1997.

MAGENIS, R. B.; PRUDÊNCIO, E. S.; AMBONI, R. D. M. C.; CERQUEIRA, N. G. J. Compositional, physical, and properties of yogurts manufactured from milk and whey concentrated by ultrafiltration. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, p. 1-9, 2005.

MODLER, H. W.; KALAB, M. Microstruture of yogurt stabilized with milk proteins. **Journal of Dairy Science**, v. 66, p. 430-437, 1983.

MORGADO, F. E. F.; BRANDÃO, S. C. C. Diferença tecnológica na fabricação de queijo tipo *quark* obtido pelo método de ultrafiltração direta do leite coagulado em comparação com o processo tradicional. **Revista do Instituto de Laticínio Cândido Tostes**, v. 47, n. 279, p. 104-108, 1992.

MORR, C. V.; HÁ, Y. W.; Whey proteins concentrates and isolates: processing and funcional properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v. 66, p. 422-429, 1993.

MOHAMEED, H.; ABU-JDAYIL, B.; AL-SHAWABKEH, A. Effect of solids concentration on the rheology of labneh (concentrated yogurt) produced from sheep milk. **Journal of Food Engineering**. v. 61, p. 347-352, 2004.

MUTILANGI, W. R. M.; KILARA, A. Functional properties of heat-denatured whey protein. I Solubility. **Milchwissenschaft**, v. 40, n. 6, p. 338-340, 1985.

O'DONNELL, H. J.; BUTLER, F. Time-dependent viscosity of stirred yogurt. Part II: tube flow. **Journal of Food Engeneering**, v. 51, p. 255-261, 2002.

OMAR, Z. B.; RAPHAELIDES, S.; KESTELOOT, R. Texture evaluation of French acid-type fresh cheeses. **Journal of Texture Studies**, v. 26, p. 325-338, 1995.

OZER, B. H.; BELL, A. E.; GRANDISON, A. S. ROBINSON, R. K. Rheological properties of concentrated yoghurt (Labneh). **Journal of Texture Studies**, v. 29, p. 67-79, 1998.

PARASKEVOPOULOU, A.; ATHANASIADIS, I.; BLEKAS, G.; LOUTINAS, A. A.; KANELAKI, M.; KIOSSEOGLU, V. Influence of polysaccharide addition on stability of a cheese whey kefir-milk mixture. **Food Hydrocolloids**, v. 17, p. 615-620, 2003.

PELEGRINE, D. H. G.; GASPARETTO, C. A. Whey proteins solubility as function of temperature and pH. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 38, p. 77-80, 2005.

PONS, M.; FISZMAN, S. M. Instrumental texture profile analysis with particular reference to gelled systems. **Journal of Texture Studies**, v. 27, p. 597-624, 1996.

PINTADO, M. E.; MACEDO, A. C.; MALEATA, F. X. Technology, chemistry and microbiology of whey cheeses. **Food Science Technology**. v.7, n.2, p. 105-116, 2001.

ROSENBERG, M. Current and future applications for membrane processes in dairy industry. **Trends in Food Science and Technology**. v. 6, p. 12-19, 1995.

SANCHEZ, C.; BEAUREGARD, J. L.; CHASSAGNE, M. H.; BIMHENET J. J.; HARDY J. Effects of processing on rheology and structure of double cream cheese. **Food Research International**, v. 28, n. 6, p. 541-552, 1996.

SANDOVAL-CASTILLA, O.; LOBATO-CALLEROS, C.; AGUIRRE-MANDUJANO, E.; VERNON-CARTER, E. J. Microstructure and texture of yogurt as influenced by fat replacers. **International Dairy Journal**, v. 14, p. 151-159, 2004.

ST-GELAIS, D.; HACHÉ, S. Effect of b-casein concentration in cheese milk on rennet coagulation properties, cheese composition and cheese ripening. **Food Research International**, v. 38, p. 523-531, 2005.

STANDING, M.; HERMANSSON, A. M. Large deformation properties of β -lactoglobulin gel structure. **Food Hydrocolloids**, v. 5, p. 339-352, 1991.

TÁRREGA, A.; DURÁN, L.; COSTELL, E. Flow behaviour of semi-solid dairy desserts. Effect of temperature. **International Dairy Journal**, v. 14, p. 345-353, 2004.

TIJSKENS, E.; DE BAERDEMAEKER, J. Mathematical modelling of syneresis of cheese curd. **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 65, p. 165-175, 2004.

TRUONG, V. D.; DAUBER, C. R.; DRAKE, M.A.; BAXTER, S. R. Vane rheometry for textural characterization of cheddar cheese: correlation with other instrumental and sensory measurements. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 35, p. 305-314, 2002.

TWOMEY, M.; KEOGH, M. K.; MEHRA, R.; O'KENNEDY, B. T. Gel characteristics of β -lactoglobulin, whey protein concentrate and whey protein isolate. **Journal of Texture Studies**, v. 28, p. 387-403, 1997.

VAN DENDER, A. G. F.; VALLE, J. L. E.; GARCIA, S.; MORENO, I. Adaptação da tecnologia de termização do queijo *quark*. **Revista do Instituto de Laticínio Cândido Tostes**, v. 40 n. 239, p. 33-53, 1985.

VEIGA, P. G.; VIOTTO, W. H. Fabricação de queijo *Petit Suisse* por ultrafiltração de leite coagulado, efeito do tratamento térmico do leite no desempenho da membrana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 267-272, 2001.

VEIGA, P. G.; CUNHA, R. L.; VIOTTO, W. H.; PETENATE, A. J. Caracterização química, reológica e aceitação sensorial do queijo *Petit Suisse* brasileiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 349-357, 2000.

YE, A.; SINGH, H.; HEMAR, Y. Enhancement of coalescence by xanthan addition in oil-in-water emulsions formed with highly hydrolysed whey proteins. **Food Hydrocolloids**, v. 18, p. 737-746, 2004.

WELTMAN, R. N. Breakdown of thixotropic structure as a function of time. **Journal of Applied Physics**, v. 14, p.343-350, 1943.

CAPÍTULO 3

ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE UVAS CABERNET SAUVIGNON (*Vitis vinifera* L.) E BETALAÍNAS DE BETERRABAS (*Beta vulgaris* L.) EM QUEIJO *PETIT SUISSE* ELABORADO COM E SEM RETENTADO DE SORO DE QUEIJO

ESTABILIDADE DE ANTOCIANINAS DE UVAS CABERNET SAUVIGNON (*Vitis vinifera* L.) E BETALAÍNAS DE BETERRABAS (*Beta vulgaris* L.) EM QUEIJO *PETIT SUISSE* ELABORADO COM E SEM RETENTADO DE SORO DE QUEIJO

RESUMO

Queijos *Petit Suisse* foram elaborados com substituição de 30% de leite por retentado de soro de queijo (Fator de Redução Volumétrico igual a 5,0) (queijo 1) obtido a partir do processo de ultrafiltração, e com 100% de leite (queijo controle). Foram adicionados dois pigmentos naturais, antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) e betalaínas de beterrabas (*Beta vulgaris* L.). As amostras de queijos foram mantidas a $6\pm 1^{\circ}\text{C}$ por 40 dias em embalagens impermeáveis a luz, e avaliadas quanto à estabilidade dos pigmentos através da determinação do tempo de meia vida e da percentagem de retenção de cor. Os valores dos tempos de meia vida obtidos para antocianinas foram iguais a 16.824 horas (~23 meses) no queijo 1 e 17.317 horas (~24 meses) no queijo controle e a percentagem de retenção de cor nos queijos foi de 96,5%. Os valores dos tempos de meia vida para betalaínas foram de 20.088 horas (~28 meses) no queijo 1 e 19.704 horas (~27 meses) no queijo controle e a percentagem de retenção de cor nos queijos foi 97,00%. Os valores indicam potencial de aplicação destes pigmentos em queijo elaborado com e sem retentado de soro.

Palavras-chave: Antocianinas; Betalaínas; Soro de queijo; Queijo *Petit Suisse*.

ABSTRACT

Petit Suisse cheeses were elaborated substituting 30% of milk by whey cheese retentate (Reduction Volumetric Factor 5.0) (cheese 1) obtained from ultrafiltration, and with 100% of milk (control cheese). They were added of natural pigments anthocyanins from grapes Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) or betalains from beet roots (*Beta vulgaris* L.). Samples of cheeses were stored at $6\pm 1^\circ\text{C}$ over 40 days in light impermeable packing, and stability of pigments was evaluated through the determination the half-life time and color retention percentage values. Half-life time values for anthocyanins were 16,824 hours (~23 months) in cheese 1 and 17,317 hours (~24 months) in control cheese and color percentage retention in the cheeses it was 96.5%. Half-life time for betalains were 20,088 hours (~28 months) in cheese 1 and 19,704 hours (~27 months) in control cheese and color retention percentage in the cheeses it was 97.00%. These results indicate application potential of these pigments in cheese elaborated with or without whey retentate.

Keywords : Anthocyanins; Betalains; Whey Cheese; *Petit Suisse* Cheese

1 INTRODUÇÃO

A tendência mundial pelo consumo de produtos naturais é responsável pelo interesse na substituição de corantes artificiais pelos naturais em alimentos. No entanto, a utilização dos pigmentos naturais muitas vezes é restrita devido a instabilidade de suas cores em presença de oxigênio, luz, metais, enzimas, diferentes pH e temperaturas elevadas (TORSKANGERPOLL; ANDERSEN, 2005; WICKLUND et al., 2005; FOSSEN; CABRITA; ANDERSEN, 1998). Além dos carotenóides e clorofilas, uma extensa gama de cores em vegetais como flores, frutas e grãos resultam da presença de constituintes hidrossolúveis como as antocianinas e as betalaínas (STINTZING; TRICHTERBORN; CARLE; 2006). Consideradas subprodutos da indústria de alimentos, as antocianinas da casca da uva e as betalaínas de beterrabas vermelhas são componentes de baixa toxicidade com propriedades antioxidante (STINTZING; CARLE, 2004; ZAKHAROVA; PETROVA; 1998), antiinflamatória, antibacteriana e antiviral (DELGADO-VARGAS, JIMENEZ e LOPEZ, 2000) e estruturalmente diferentes (FRANCIS, 2000).

Antocianinas são substâncias fenólicas capazes de absorver luz visível, sendo responsáveis por uma variedade de cores em vegetais (HEREDIA et al., 1998). Estes pigmentos apresentam diferentes colorações que variam com o pH do meio, geralmente mais intensas em baixos pHs (FRANCIS, 2000), número de hidroxilas e metoxilas ligadas à molécula (MAZZA; BROUILLARD, 1987) e presença de copigmentos (GRIS et al. 2005 in press; FALCÃO et al. 2004). Nos alimentos as antocianinas mais encontradas são a cianidina, delphinidina, pelargonidina e as malvidinas, onde esta última é encontrada em maior proporção nas uvas *Vitis viniferas* L. (MAZZA; MINIATI, 1993).

Betalaínas são pigmentos nitrogenados, estáveis em pH entre 4,0 e 7,0 (FRANCIS, 2000), capazes de absorver luz visível responsáveis pela coloração da

beterraba vermelha (*Beta vulgaris* L.) (STRACK; VOGT; SCHLIEMANN, 2003), onde sua cor é atribuída às ligações duplas em ressonância na estrutura cuja betanidina é a base estrutural. As betalaínas podem ser divididas em dois grupos estruturais as betaxantinas de coloração amarela e as betacianinas de coloração vermelha, que são encontradas em maior proporção compreendendo 80-90% das betalaínas (GANDÍA-HERRERO; GARCÍA-CARMONA; ESCRIBANO, 2006).

O *Petit Suisse* é um queijo fresco obtido por coagulação do leite com coalho e bactérias mesofílicas, adicionados ou não de outras substâncias alimentícias (BRASIL, 2000; KELLY; DONNELL, 1998) e segundo Brasil (2000) deve conter no mínimo 6% de proteínas lácteas. Após a fermentação, a coalhada é centrifugada para a separação do soro e então é adicionada de sacarose, creme, polpa, corante e aromatizante (GAMBELLI et al., 1999). As etapas de obtenção do *Petit Suisse* resultam em um produto de fácil digestão e assimilação de certos elementos como o cálcio (GAMBELLI et al., 1999; VAN DENDER et al., 1985).

Considerado um subproduto da indústria de laticínios e um potente agente de poluição, o soro de queijo representa cerca de 85-90% do volume de leite utilizado na obtenção de queijo, ou seja, em média a cada quilo de queijo são obtidos cerca de nove litros de soro, que retém mais da metade dos nutrientes do leite (PINTADO; MACEDO; MALEATA, 2001). O soro contém água, lactose, sais minerais, vitaminas, carboidratos e apresenta proteínas (α -lactoalbuminas e β -lactoglobulinas) com um perfil de aminoácidos essenciais que atendem as exigências qualitativas e quantitativas estabelecidas pela *Food and Agriculture Organization* (FAO) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS) (MING, 2002). WASEN (1998) ressalta que diferentes tipos de soro (em pó, concentrado protéico, entre outros) importados, são adicionados em alimentos brasileiros, enquanto grande parte do soro produzido no Brasil, ainda é empregado na alimentação de animais, como adubo ou direcionado à estação de tratamento de efluentes. Porém, existem diversos processos industriais como desidratação, fermentação,

desmineralização, a ultrafiltração (UF), entre outros, que podem ser usados no aproveitamento do soro (BRANDÃO, 1994).

A tecnologia de ultrafiltração (UF) é um processo destinado a separar e ou concentrar as partículas sólidas de diferentes tamanhos através de uma membrana microporosa (GEANKOPLIS, 2003). Lipídios, proteínas e alguns sais insolúveis permanecem em suspensão coloidal não permeando a membrana e resultando no retentado ou concentrado (RAO, 2002; ROSENBERG, 1995; PREMARATNE; COUSIN, 1991). O retentado é empregado na elaboração de iogurtes, queijos e outros derivados lácteos, resultando em produtos com alto valor nutricional, funcional e de grande aceitabilidade pelos consumidores (CASTRO; GERLA, 2005; ROSENBERG, 1995). Um dos incentivos na utilização dos processos que empregam membranas é associado ao menor consumo de energia quando comparado aos processos convencionais de concentração como a evaporação ou congelamento. A ausência de aquecimento nesses processos minimiza o risco de perdas de compostos termolábeis (CASTRO; GERLA, 2005).

Considerando-se as características das antocianinas, das betalaínas e do queijo *Petit Suisse* (como pH, temperatura de armazenamento, embalagem impermeável à luz e tempo de vida útil), o objetivo deste trabalho foi avaliar a estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) e betalaínas (*Beta vulgaris* L.) em *Petit Suisse* elaborados com e sem retentado de soro de queijo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Leite pasteurizado, soro obtido da fabricação de queijo Minas Frescal e cultura láctea mesofílica - *Direct Vat Set* (DVS) e extratos liofilizados de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) e betalaínas (*Beta vulgaris* L.) estes últimos

gentilmente doados pela Chr. Hansen[®]. Os reagentes utilizados foram de qualidade p.a.

2.2 Ultrafiltração (UF)

O soro de queijo foi submetido à UF até o Fator de Redução Volumétrica (FRV) de 5,0. O processo de UF foi realizado em uma unidade piloto utilizando membrana orgânica de polissulfona (Romicom[®]), de conformação espiral, com 4,7 m² de área filtrante, ponto de corte médio de retenção de 20.000 Daltons. A temperatura de operação foi de 37 ± 8°C, a pressão de entrada e saída foram de 3 e 1 bar respectivamente, enquanto o fluxo médio do permeado foi de 15 ± 5 L/hm².

2.3 Elaboração dos queijos *Petit Suisse*

As amostras de queijo foram elaboradas utilizando leite desnatado pasteurizado (92±1°C/5 min), CaCl₂ (0,4 mL a 50% / L de leite), cultura láctea e coalho (0,8mL/L de leite) e então fermentado a 29 ± 1 °C até pH 4,3 ± 1. Após a fermentação, as coalhadas foram submetidas aos processos de corte, dessoragem e mexedura. Foram elaborados queijos com substituição de 30% de leite por Retentado de soro de queijo (RS) pasteurizado (67±1 °C / 30 min) (queijo 1) e queijos com 100% de leite (queijo controle).

2.4 Adição dos pigmentos naturais em queijos *Petit Suisse*

A concentração do extrato bruto liofilizado de antocianinas de cascas de uvas Cabernet Sauvignon adicionadas aos queijos *Petit Suisse* 1 e controle foi de 0,5 mg/g de queijo. Para o extrato de betalaínas de beterraba (*Beta vulgaris* L.) a concentração utilizada foi de 0,6 mg/g de queijo. Estas concentrações foram determinadas a partir de amostras comerciais de queijos *Petit Suisse* sabor uva (antocianinas) e morango (betalaínas).

2.5 Avaliação da estabilidade dos pigmentos em queijos *Petit Suisse*

A avaliação da estabilidade das antocianinas e betalaínas em queijos *Petit Suisse* (1 e controle) foi realizada de acordo com o método modificado de Martinez e Guedes (1998). Para as amostras adicionadas do extrato bruto de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon foram retiradas alíquotas de 2g de queijo e diluídas em 8 mL da solução etanol/1,5N HCl (85:15). Para as amostras adicionadas do extrato bruto de betalaínas de beterrabas (*Beta vulgaris* L.), as alíquotas retiradas foram 6 g de queijos e diluídas em 4 mL de água destilada. Para a extração de ambos pigmentos, as amostras foram submetidas à centrifugação por 70 minutos, empregando velocidade rotacional de 5700g e temperatura de $11\pm 1^\circ\text{C}$ (Janetzki K24). O sobrenadante foi filtrado em membrana $0,6\ \mu\text{m}$ (Millipore, Bedford, MA) e então realizadas as leituras espectrofotométricas nos comprimentos de onda de máxima absorção para as antocianinas (540 nm), e para as betalaínas (536 nm) em intervalos de tempos regulares de 96 horas, utilizando-se um espectrofotômetro de absorção UV-visível (Hitachi U2010).

Para a avaliação da estabilidade dos pigmentos em queijos *Petit Suisse* foram calculados o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (Equações 1 e 2) segundo Kirca e Cemeroglu (2003) e a percentagem de retenção de cor (% R) (Equação 3) segundo Katsaboxakis, Papanicolau e Melanitou (1998).

$$\ln (A_t/A_0) = -k.t \quad (1)$$

$$t_{1/2} = (-\ln 0,5) k^{-1} \quad (2)$$

$$\%R = A_t/A_0 \cdot 100 \quad (3)$$

Onde t = tempo (horas), A_t = absorbância no tempo t , A_0 = absorbância no tempo zero.

As amostras de queijo foram mantidas a 6 ± 1 °C em embalagens escuras durante o período de 40 dias o qual corresponde a vida de prateleira média deste produto.

2.6 Análise estatística

O experimento foi realizado em triplicata com duas repetições para as amostras de queijos *Petit Suisse* 1 e 2 adicionados de antocianina ou betalaína.

Média, desvio padrão e Análise de Variância dos valores de tempo de meia vida foram calculados com auxílio do *software* STATÍSTICA® versão 6.0 (2001), com 5% de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção dos extratos de antocianina e a Figura 2 apresenta os espectros de absorção dos extratos de betalaínas, evidenciando o pico referente as betacianinas, das amostras de queijos *Petit Suisse* no início e ao final do experimento, onde se observou que não houve diferenças na absorbância dos pigmentos analisados ($p > 0,05$).

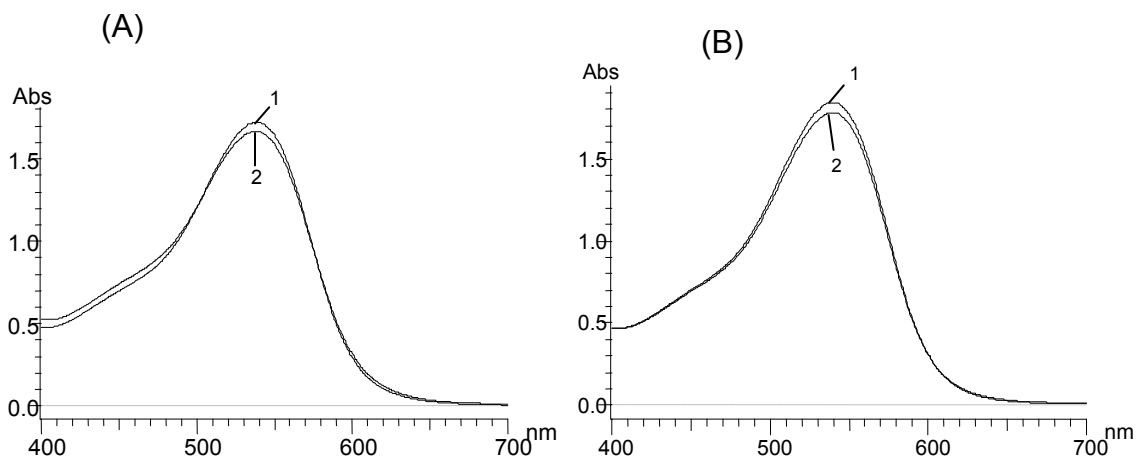


Figura 1. Espectro de absorção de extrato de antocianinas em amostras de queijos *Petit Suisse* 1 (A) e controle (B) no tempo zero (1) e após 40 dias de armazenamento (2).

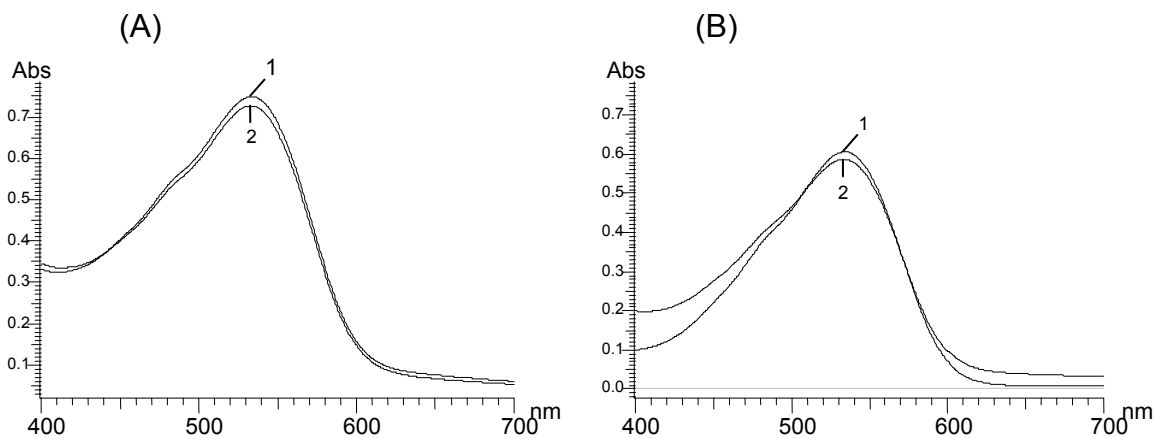


Figura 2. Espectro de absorção de extrato debetalaínas evidenciando o pico de absorção das betacianinas em amostras de queijos *Petit Suisse* 1 (A) e controle (B) no tempo zero (1) e após 40 dias de armazenamento (2).

O extrato bruto de antocianinas de cascas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) incorporado às amostras de queijos *Petit Suisse* 1 e controle apresentaram valores de $t_{1/2}$ 16.824 horas (~23 meses) e $t_{1/2}$ 17.317 horas (~ 24 meses) respectivamente (Figura 4) e % R de 96,5 em ambos os queijos (Figura 4). Para o extrato bruto de betalaínas o tempo de meia vida foi de 20.088 horas (~28 meses) e 19.704 (~ 27 meses), nas amostras de *Petit Suisse* 1 e controle, respectivamente (Figura 4) e % R de 97,0 nos queijos (Figura 3) .

Os resultados demonstraram que não houve diferença ($p > 0,05$) entre o tempo de meia vida do extrato bruto de antocianinas avaliadas nas amostras de queijos 1 e controle (Figura 4). O mesmo foi observado para as amostras de queijo com extrato de betalaínas, verificando-se que a adição de retentado de soro de queijo não influenciou ($p > 0,05$) na estabilidade dos pigmentos.

Na Figura 4, observou-se que as betalaínas apresentaram maiores valores de tempo de meia vida quando comparadas às antocianinas ($p < 0,05$). Tal fato pode ter ocorrido devido aos valores de pH dos queijos *Petit Suisse*, $4,35 \pm 0,12$ para o queijo 1 e $4,30 \pm 0,10$ para o queijo controle, estando próximos ao pH ótimo das betalaínas (4,5 a 5,0) (STINTZING, TRICHTERBORN; CARLE, 2006), enquanto o pH ótimo das antocianinas encontra-se na faixa de 2 a 3 (HEREDIA, 1998). Os resultados encontrados no presente estudo estão de acordo com Falcão et al. (2003) que observaram que antocianinas de cascas de uvas Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) e betalaínas de beterrabas vermelhas (*Asgrow wonder* L.) em iogurte, apresentaram boa estabilidade de cor durante aproximadamente 46 dias de armazenamento a temperatura de 6 ± 1 °C em presença de luz.

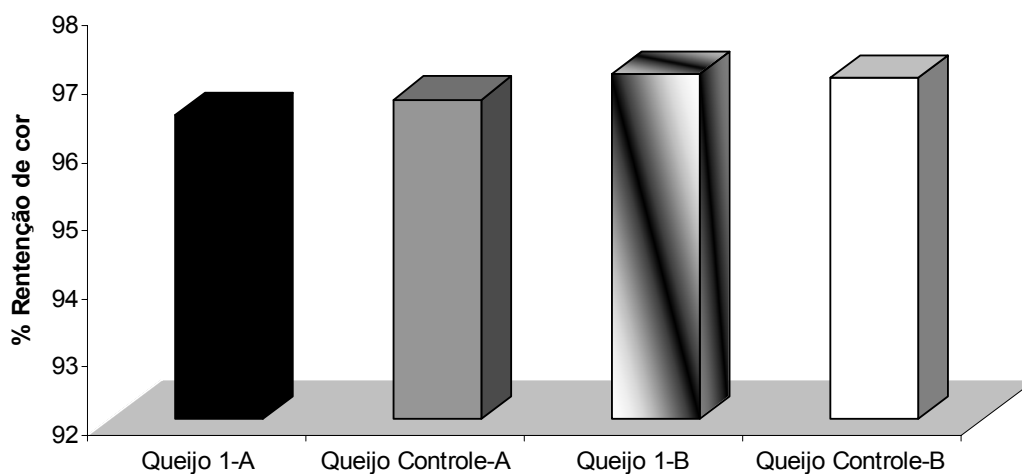


Figura 3 - % Retenção de cor de antocianinas (A) e betalaínas (B) em queijos *Petit Suisse* 1 e 2.

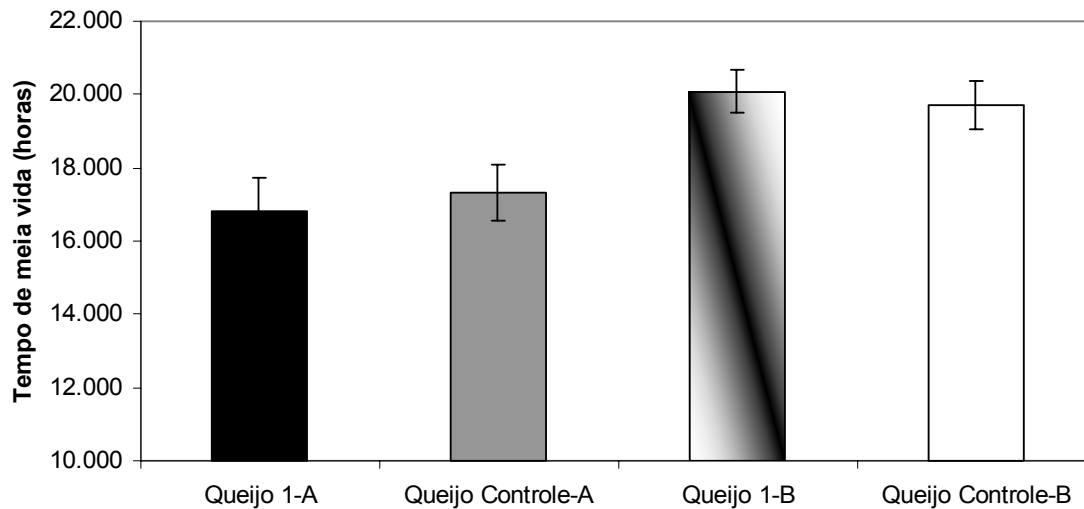


Figura 4 - Tempo de meia vida (horas) de antocianinas (A) e betalaínas (B) em queijos *Petit Suisse* 1 e 2.

Embora para as betalaínas tenha sido observado valores de $t_{1/2}$ superiores aos encontrados para as antocianinas (Figura 4), os valores são satisfatórios para aplicação destes pigmentos em queijo *Petit Suisse*. Os valores elevados dos $t_{1/2}$ e de % R obtidos podem ser justificados devido ao pH ligeiramente ácido e às condições de armazenamento do queijo, ou seja, baixa temperatura e embalagem escura.

Estudos envolvendo aplicação destes pigmentos são desenvolvidos objetivando avaliar a estabilidade em diferentes valores de pH e temperatura. Torskangerpoll e Andersen (2005) constataram por colorimetria que amostras de cianidinas em solução tampão a 10°C e pH 4,1, mantiveram-se avermelhadas por 20 dias e após 2 meses de armazenamento a coloração foi levemente alterada para alaranjado. Entretanto, no mesmo experimento, neste pH, os autores relataram que cianidinas aciladas mantiveram sua coloração inicial por 98 dias. Fossen, Cabrita e Andersen (1998) verificaram que antocianinas de uva em soluções de pH 4 e 5, mantidas à temperatura de 10 °C e em local escuro por 60 dias, apresentaram elevada estabilidade quando comparadas às soluções com pH de 2 - 9 em temperatura de 23 °C. Giusti e Wrolstad (2003) relatam que antocianinas de repolho vermelho e rabanete apresentaram elevada intensidade de cor roxa em amostras de iogurtes e cremes maturados com pH 4,2 a 4,5.

Cai, Sun e Corke (1998) ao avaliar diferentes valores de pH e condições de armazenamento, verificaram estabilidade satisfatória de betacianinas de *Amaranthus* a temperaturas ≤ 14 °C, no escuro, na ausência de oxigênio e em valores de pH 5,6. Resultados similares foram obtidos por Stintzing, Trichterborn e Carle (2006), que identificaram pH ótimo de 4,5 a 5,0 para as betalaínas, 3,5 para as antocianinas e degradação das mesmas quando avaliados mutuamente em pH 7. Cai et al. (2001) relatam que a retenção de cor de betaxantinas de *Celosia argentea* em solução aquosa aumentou significativamente de 12 % para 76,2 % quando armazenadas a 22 e 4 °C respectivamente após 20 semanas confirmando a forte influência da temperatura na estabilidade do pigmento.

A utilização destes dois pigmentos naturais nestes queijos, com ou sem RS, é uma alternativa para a substituição dos corantes artificiais industrialmente empregados. Estes resultados são de grande relevância considerando também que segundo Veiga (2000) queijos *Petit Suisse* no Brasil são geralmente destinados à alimentação infantil, e em especial nestes consumidores é observado alta ocorrência de alergia alimentar principalmente devido ao uso de corantes artificiais.

4 CONCLUSÃO

Os valores de tempo de meia vida e percentagem de retenção de cor das antocianinas e betalaínas que foram obtidos em queijos *Petit Suisse* com ou sem RS, mostraram que estes pigmentos são estáveis neste produto durante a vida de prateleira dos mesmos, indicando viabilidade de utilização.

5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BRASIL. Ministério da Agricultura e do abastecimento. Instrução normativa nº 53, de 29 de dezembro de 2000. Dispões sobre o regulamento técnico de Identidade e Qualidade de Queijo *Petit Suisse*. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF.

BRANDÃO, S. C. Soro: um desafio para as fábricas de queijos. **Leite Derivados**, p. 13-18, n. 15, 1994.

CAI, Y. Z.; SUN, M.; SCHLIEMANN, W.; CORKE, H.. Chemical stability and colorant properties of betaxanthin pigments from *Celosia argentea*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 4429-4435, 2001.

_____.; _____.; CORKE, H. Colorant properties and stability of *Amaranthus* betacyanin pigments. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 4491-4495, 1998.

CASTRO, B. N.; GERLA, P. E. Hollow fiber and spiral cheese whey ultrafiltration: minimizing controlling resistances. **Journal of Food Engineering**, v. 69, p. 495-502, 2005.

DELGADO-VARGAS, F.; JIMENEZ, A. R.; PAREDES-LÓPEZ, O. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains - characteristics, biosíntesis, processing, and stability. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 3, n. 40, p. 173-289, 2000.

FALCÃO, L. D.; GAUCHE, C.; BARROS, D. M.; PRUDÊNCIO, E. S.; GRIS, E. F.; SANTA'NNA, E. S.; OGLIARI, P. J.; LUIZ, M. T. B. Stability of anthocyanins from grape (*Vitis vinifera* L.) skins with tannic acid a model system. **Italian Journal Food Science**, v. 16, n. 3, p. 323-332, 2004.

_____; _____; _____; DRUNKLER, D. A.; LUIZ, M. T. B. Estabilidade de antocianinas de uvas Cabernet Sauvignon e betalaínas de beterraba Asgrow Wonder adicionadas de ácido tânico em iogurte. **Instituto de Laticínio Cândido Tostes**, v. 38, n. 332, p. 18-24, 2003.

FRANCIS, F. J. Anthocyanins and betalains: composition and applications. **Cereal Foods World**, v. 45, p. 208-213, 2000.

FOSSEN, T.; CABRITA, L. e ADERSEN, O. M. Colour and stability of pure athocyanins influenced by pH including the alkaline region. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 435-440, 1998.

GAMBELLI, L.; MANZI, P.; PANFILI, V.; PIZZOFERRATO, L. Constituents of nutritional relevance in fermented milk products commercialised in Italy. **Food Chemistry** v. 66, p. 353-358, 1999.

GANDÍA-HERRERO, F.; GARCÍA-CARMONA, F.; ESCRIBANO J. Fluorescent pigments: New perspectives in betalain research and applications. **Food Research International**, v. 38, p. 879-884, 2006.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Separation Process Principles. 4th ed Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003. 1026p.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, p. 217-225, 2003

GRIS, E. F.; FERREIRA, E. A.; FALCÃO.; BORDIGNON-LUIZ, M. T. Caffeic acid copigmentation of anthocyanins from Cabernet Sauvignon grape extracts in model systems. **Food chemistry**, 2005, in press.

HEREDIA, F. J.; et al. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I. pH effect. **Food Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 491-498, 1998.

KATSABOXAKIS, K.; PAPANICOLAOU, D.; MELANITOU, M. Stability of pigmented orange anthocyanins in model and real food systems. **Italy Journal Food Science**, v. 10, n. 1, p. 17-25, 1998.

KELLY, A. L.; DONELLI, H. J. Composition, gel properties and microstructure of quark as affected by processing parameters and milk quality. **International Dairy Journal**, v. 8, p. 295-301, 1998.

KIRCA, A., CEMEROGLU B. Degradation kinetics of anthocyanins in blood orange juice and concentrate. **Food Chemistry**, v. 81, n. 583, p. 583-587, 2003.

MARTINEZ, J.; GUEDES, M. C. Betalainas: desnitrificação e estudo da estabilidade em alimentos processados. In: CONGRESSO BRASILEIRO de CIÊNCIA e TECNOLOGIA de ALIMENTOS, v. 2, 1998, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro (RJ): UFRJ, p. 1101-1104, 1998.

MAZZA, G.; BROUILLARD, R. Recent developments in the stabilization of anthocyanins in food products. **Food Chemistry**, v. 25, n. p. 207-225, 1987.

_____.; MINIATI, E. **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. Boca Raton: CRC Press. 1993, 362p.

MING, P. Ingredientes inovadores funcionais. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 57, n. 327, p. 71-82, 2002.

PINTADO, M. E.; MACEDO, A. C.; MALEATA, F. X. Technology, chemistry and microbiology of whey cheeses. **Food Science Technology**. v.7, n.2, p. 105-116, 2001.

PREMARATNE, R. J.; COUSIN, M. A. Changes in the chemical during ultrafiltration of skim milk. **Journal of Dairy Science**, v. 74, n. 3, p. 788-795 1991.

RAO, H. G. R. Mechanisms of flux decline during ultrafiltration of dairy products and influence of pH on flux rates of whey and buttermilk. **Desalination**. v. 144, p. 319-324, 2002.

ROSENBERG, M. Current and future applications for membrane processes in dairy industry. **Trends in Food Science and Technology**. v. 6, p. 12-19, 1995.

STINTZING F. C.; TRICHTERBORN, J.; CARLE R. Characterisation of anthocyanin-betalain mixtures for food colouring by chromatic and HPLC-DAD-MS analyses. **Food Chemistry**, v. 94, p. 296-309, 2006.

STINTZING F. C.; CARLE R. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. **Food Science & Technology** v. 15, p. 19-38, 2004.

STRACK, D.; VOGT, T.; SCHLIEMANN, W. Recent advances in betalain research. **Phytochemistry**, v.62, p.247-269, 2003.

TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, O. M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry**, v. 89, p. 427-440, 2005.

VAN DENDER, A. G. F.; VALLE, J. L. E.; GARCIA, S.; MORENO, I. Adaptação da tecnologia de termização do queijo *quark*. **Revista do Instituto de Laticínio Cândido Tostes**, v. 40, n. 239, p. 33-53, 1985.

VEIGA, P. G.; CUNHA, R. L; VIOTTO, W. H.; PETENATE, A. J. Caracterização química, reológica e aceitação sensorial do queijo *Petit Suisse* brasileiro. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 20, n. 3, p. 349-357, 2000.

WASEN, I. Requeijão e possibilidade de automação da produção. **Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 54, n. 309, p. 254-258, 1998.

WICKLUND, T.; ROSENFELD, H. J.; MARTINSEN, B. K.; SUNDFOR, M. W.; LEA, P.; BRUUN, T.; BLOMHOFF, R.; HAFFNER, K. Antioxidant capacity and color of strawberry jam as influenced by cultivar and storage conditions. **LWT Food Science and Technology**, v. 38, p. 387-391, 2005.

ZAKHAROVA, N. S; PETROVA, T. A. Relationship between the structure and antioxidant activity of various betalains. **Prikl Biochim Mikrobiol**, v. 34, p. 199-202, 1998.

CONCLUSÕES

O emprego do RS não influenciou na composição físico-química, propriedades físicas do queijo e na estabilidade dos pigmentos. O uso do resíduo industrial, soro de queijo, de alto valor nutricional e de pigmentos naturais agrega valor ao queijo *Petit Suisse*.