

Diogo da Conceição Vieira

**Desenvolvimento de um xarope de alfarroba e utilização deste
numa bebida solúvel**



2021

Diogo da Conceição Vieira

**Desenvolvimento de um xarope de alfarroba e utilização deste
numa bebida solúvel**

**Mestrado em Tecnologia de Alimentos
Trabalho efetuado sob orientação de: Professora Doutora Margarida Vieira**



2021

Desenvolvimento de um xarope de alfarroba e utilização deste numa bebida solúvel

Declaração de autoria de trabalho

Declaro ser a autora deste trabalho, que é original e inédito. Os autores e trabalhos consultados estão devidamente citados no texto e constam da listagem de referências incluída neste trabalho.

Diogo da Conceição Vieira

Copyright Diogo da Conceição Vieira

A Universidade do Algarve tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicitar este trabalho através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, de o divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

À minha família, que desde sempre que estão presentes para me apoiarem e aconselharem. Nada mais consigo dizer que não seja transmitido no amor que tenho pelos meus pais, avós e irmãos.

À minha namorada, que sem o seu apoio, compreensão e conselhos, ainda estaria a desenvolver este trabalho.

Quero deixar aqui os meus agradecimentos para a Universidade do Algarve, a casa que me permitiu conhecer a paixão pela área alimentar e permitiu que realizasse todos os meus estudos no Departamento de Engenharia Alimentar no Instituto Superior de Engenharia.

Um grande obrigado também para a minha orientadora Professora Doutora Margarida Vieira, por me ter convidado para uma bolsa de investigação onde desenvolvi o gosto pela produção alimentar, e que serviu como base para o desenvolvimento desta tese. Um obrigado pela orientação, ajuda nas horas tardias, e por me permitir ter o à-vontade de desenvolver a capacidade de tomar a iniciativa e trabalhar sozinho.

Quero também agradecer muito por toda a ajuda, orientação e companhia nas muitas horas de laboratório, às responsáveis de laboratório, Clárisse Ramalho e Vera Gonçalves, sem elas muito do trabalho ainda estaria por desenvolver.

A todos os docentes, em especial às professoras Célia Quintas e Patrícia Nunes, e aos professores Rui Cruz e Eduardo Esteves, de vós levo muitos conhecimentos.

Aos meus dois grandes amigos, Tiago e Fábio, o vosso companheirismo e amizade é o que me anima nas piores horas.

Aos meus colegas de gabinete, principalmente à minha colega de secretária que partilha todo o seu conhecimento neste mundo que é alfarroba.

Resumo

Este trabalho foi elaborado com o objetivo de produzir um xarope de alfarroba para uma posterior utilização no desenvolvimento e otimização de um pó solúvel à base de alfarroba.

Primeiramente foi desenvolvido um xarope de alfarroba, sendo realizada uma pesquisa bibliográfica sobre todos os processos já existentes de produção de xarope, levando à realização de diversas receitas até se chegar à receita com um resultado desejável. Esta consistiu na imersão do granulado de vagem de alfarroba durante um certo período para extração do açúcar, com posterior separação do granulado e filtração seguida de concentração da solução obtida. Durante o desenvolvimento deste processo, foi testada a influência do grau de maturação da vagem de alfarroba, os diferentes tempos e temperaturas de imersão das alfarrobas em água e o processo de torra das alfarrobas antes da imersão, de modo a minimizar o sabor adstringente do xarope. Foram também testados diferentes processos de concentração dos açúcares. Após a obtenção do xarope com a qualidade desejada, foi realizada a sua caracterização físico-química, nutricional e feito um estudo da validade.

Após a obtenção do xarope foi desenvolvida uma bebida com leite, contendo farinha de alfarroba e xarope de alfarroba de modo a servir de base à solução para posterior desidratação. A bebida preparada foi avaliada por um painel sensorial com o objetivo de determinar a preferência dos provadores. A partir das respostas dos provadores foi criada uma receita base e iniciado o estudo do processo de tratamento das matérias-primas, de mistura das mesmas e de desidratação desta mistura por pulverização.

Com o objetivo de diminuir o sabor a farinha, causador da sensação áspera na boca da bebida de alfarroba obtida a partir da reidratação do pó solúvel, foi realizado um estudo que envolveu um pré-tratamento enzimático com vários tipos de enzimas à farinha de alfarroba. Posteriormente, foi feita a otimização da receita do pó solúvel, utilizando a metodologia de superfície de resposta e um design de mistura com 2 componentes, x_1 (farinha de alfarroba) e x_2 (xarope de alfarroba). A receita ótima obtida continha x de xarope de alfarroba, y de farinha de alfarroba, 20% de maltodextrina e 40% de água. Por fim, foi realizada a caracterização físico-química e nutricional do produto final.

Palavras-chave: Alfarroba, xarope, alimentos funcionais, açúcar, cacau.

Abstract

This work was carried out with the aim of producing a carob syrup for subsequent use in the development and optimisation of a soluble carob-based powder.

First a carob syrup was developed, with bibliographical research being carried out on all the existing processes for producing syrup. A new process was then developed which consisted of immersing the carob pods granules for a certain period to extract the sugar with subsequent separation of the granules and filtration followed by concentration of the solution obtained. During the study of this process, the influence of the degree of ripeness of the carob pod was tested as well as the different times and temperatures of immersion of the carob pods in water and the process of roasting the carob pods before immersion to minimize the astringent taste of the syrup, and different processes of concentration of the sugars. After obtaining the syrup with the desired quality, its physicochemical, nutritional characterization and shelf life was performed.

Then a carob beverage with milk was developed, containing carob flour and carob syrup to serve as a basis for the solution for further dehydration. The prepared beverage was evaluated by a sensory panel to determine the tasters' preference. Based on the answers of the tasters, a base recipe was created and the study of the process of treatment of the raw materials, their mixing and dehydration of this mixture by pulverization began.

With the aim of reducing the floury taste, which causes the rough sensation in the mouth of the carob beverage obtained from the rehydration of the soluble powder, a study was carried out which involved an enzymatic pre-treatment with various types of enzymes to the carob flour. Subsequently, optimization of the soluble powder recipe, was carried out using response surface methodology and a mixture design with 2 components, x1 (carob flour) and x2 (carob syrup). The optimal recipe obtained contained x carob syrup, y carob flour, 20% maltodextrin and 40% water. Finally, the physicochemical and nutritional characterization of the final product was performed.

Keywords: Carob, syrup, functional food, sugar, cocoa

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Alfarroba	2
1.2 Farinha de alfarroba	4
1.3 Benefícios	6
1.4 Objetivo	8
1.5 Estrutura da tese	8
Capítulo 2 – Produção do xarope de alfarroba	10
2.1 Introdução	11
2.2 Materiais e Métodos.....	12
2.2.1 Teste preliminar da produção de xarope de alfarroba.....	12
2.2.2 Estudo e otimização da produção do xarope de alfarroba	14
2.2.3 Produção do xarope de alfarroba	15
2.3 Resultados e Discussão	17
2.4 Conclusão.....	19
Capítulo 3 - Desenvolvimento de um pó solúvel de alfarroba	20
3.1 Introdução	21
3.2 Materiais e Métodos.....	22
3.2.1 Estudo preliminar da bebida e do processo de produção.....	22
3.2.2 Estudo do pré-tratamento da farinha de alfarroba	25
3.2.3 Otimização da formulação do pó solúvel e produção do produto final	29
3.3 Resultados e Discussão	30
3.3.1 Estudo preliminar da bebida e do processo de produção.....	30
3.3.2 Teste da degradação da farinha de alfarroba através de um tratamento enzimático.....	33
3.3.3 Otimização da formulação do pó solúvel e produção do produto final	34

3.4 Conclusão.....	37
Capítulo 4 – Caracterização do xarope de alfarroba e do pó solúvel	38
4.1 Introdução	39
4.1 Materiais e Métodos.....	40
4.1.1 Caracterização do xarope de alfarroba.....	40
4.1.2 Caracterização do pó solúvel	41
4.2 Resultados e Discussão	42
4.2.1 Caracterização do xarope de alfarroba.....	42
4.2.2 Caracterização do pó solúvel	44
Capítulo 5 – Determinação do tempo de prateleira do xarope	46
5.1 Introdução	47
5.2 Materiais e Métodos.....	48
5.2.1 Análise de dados	48
5.3 Resultados e discussão.....	50
5.4 Conclusão.....	55
Capítulo 6 – Conclusões Gerais.....	56
7 Referências bibliográficas.....	57
Anexos	60

Índice de figuras

Figura 1. Comparação da composição nutricional do cacau em pó com a farinha de alfarroba. Gráfico elaborado com base na Tabela Nutricional do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge.....	6
Figura 2. Esquema representativo da estrutura da tese.....	9
Figura 3. Processo industrial de produção do xarope (Ferreira Pessoa, 2013).....	11
Figura 4. Representação dos xaropes produzidos com diferentes estados de maturação, temperaturas e tempos de imersão em água, e presença/ausência de sabor adstringente.	14
Figura 5. Xarope do lote LX2, sem filtração com filtro de prensas.	18
Figura 6. Xarope com filtração com filtro de prensas.	18
Figura 7. Resultados da análise sensorial da bebida de alfarroba com leite.....	30
Figura 8. Pó solúvel da Receita 1.	32
Figura 9. Pó solúvel da Receita 2.	32
Figura 10. Pó solúvel da Receita 3.	32
Figura 11. Pó solúvel da Receita 6.	32
Figura 12. Respostas dos provadores na análise sensorial dos Pós Solúveis com tratamento enzimático.....	34
Figura 13. Preferência dos provadores.	34
Figura 14. Modelo linear do parâmetro sabor.	35
Figura 15. Modelo linear do parâmetro doçura.	35
Figura 16. Modelo linear do parâmetro cor.	35
Figura 17. Modelo linear do parâmetro sabor a farinha.	36
Figura 18. Modelo quadrático do parâmetro sensação na boca.....	36
Figura 19. Desejabilidade dos provadores.	36
Figura 20. Xarope produzido.....	43
Figura 21. Marca A.	43
Figura 22. Variação do parâmetro da cor, L , ao longo do tempo em 4 temperaturas. ...	50
Figura 23. Variação do parâmetro da cor, a , ao longo do tempo em 4 temperaturas....	50
Figura 24. Variação do parâmetro da cor, b , ao longo do tempo em 4 temperaturas....	51
Figura 25. Dependência da temperatura no parâmetro a	52
Figura 26. Dependência da temperatura no parâmetro b	52

Figura 27. Registo fotográfico ao fim de 237 dias de 3 amostras de xaropes armazenamos a 3 temperaturas (esquerda: 35 °C; centro: 40; direita: 45 °C).	54
Figura 28. Variação dos açúcares totais ao longo do tempo em 4 temperaturas.....	54
Figura 29. Variação dos açúcares redutores ao longo do tempo em 4 temperaturas.....	54
Figura 30. Variação dos compostos fenólicos ao longo do tempo em 4 temperaturas.	55
Figura 31. Variação da capacidade antioxidante ao longo do tempo em 4 temperaturas.	55

Índice de tabelas

Tabela I. Composição química da polpa de alfarroba (Rodríguez-Solana <i>et al.</i> , 2021)...	4
Tabela II. Composição nutricional da farinha de alfarroba por 100 g (INSA, 2021).....	4
Tabela III. Teste preliminar da produção de xarope de alfarroba.	13
Tabela IV. Quantidades de matérias-primas utilizadas em cada lote.	16
Tabela V. Resumo de todas as experiências efetuadas e sabor dos xaropes resultantes.	17
Tabela VI. Estudo preliminar da produção do pó solúvel.	24
Tabela VII. Tratamento enzimático.	26
Tabela VIII. Percentagens das matérias-primas obtidas no design de mistura feito através do programa DX6.	29
Tabela IX. Observações efetuadas aos pós solúveis obtidos em cada ensaio do estudo preliminar da bebida e do processo de produção.	31
Tabela X. Massas das amostras de cada receita antes e após secagem, e cálculo do rendimento.	32
Tabela XI. Teor de açúcares em percentagem, das amostras com farinhas tratadas enzimaticamente.	33
Tabela XII. Percentagem das matérias-primas do produto final (%).	37
Tabela XIII. Valores e métodos das análises físico-químicas do xarope de alfarroba. ...	40
Tabela XIV. Métodos de análise para a realização do perfil nutricional do xarope de alfarroba.	41
Tabela XV. Valores e métodos das análises físico-químicas do pó solúvel de alfarroba.	41
Tabela XVI. Métodos de análise para a realização do perfil nutricional do pó solúvel.	42
Tabela XVII. Análise organolépticas dos 3 xaropes.	42
Tabela XVIII. Valores das análises físico-químicas do xarope de alfarroba.	43
Tabela XIX. Perfil nutricional de dois xaropes de alfarroba (g/100 g).	44
Tabela XX. Perfil nutricional do pó solúvel.	44
Tabela XXI. Valores das análises físico-químicas do pó solúvel.	45
Tabela XXII Valores dos modelos e dos erros dos parâmetros a e b da cor.	51
Tabela XXIII. Extrapolação dos parâmetros a_p e b_p para uma temperatura de 25 °C. ...	53
Tabela XXIV. Resultados das análises do estudo do tempo de prateleira do xarope de alfarroba.	60

Tabela XXV. Valores das dependências das temperaturas nos parâmetros a e b da cor.
..... 62

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Alfarroba

A alfarrobeira é conhecida mais vulgarmente pela sociedade como uma árvore típica da região do Mediterrâneo, no entanto, as suas origens provêm da Península Arábica. Inicialmente, a alfarrobeira da espécie *Ceratonia siliqua* em estado selvagem, abrangia apenas as regiões da Turquia, Síria, Israel, Jordânia, Egito, Arábia, Líbano e Tunísia, sendo depois disseminada pelo resto do Mediterrâneo pelos Gregos e Árabes. Séculos mais tarde, sec. XIX, teve a sua introdução nos Estados Unidos em regiões com um clima semelhante ao do Mediterrâneo, tais como a Califórnia (Batlle & Tous, 1997).

A alfarrobeira (*Ceratonia siliqua* L.) pertencente à família das Cesalpiniaceae, subfamília da família Leguminosae. É uma árvore perene cultivada para fins decorativos e industriais (Aziz & Hicham, 2014). Devido à sensibilidade com temperaturas frias, prevalece em regiões temperadas, de baixa altitude (0-500 m e raramente nos 900 m) e secas, podendo aguentar elevados períodos de seca, com apenas 250 a 500 mm³ de chuva por ano (Batlle & Tous, 1997).

O “interesse agrogeológico” (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021) desta espécie tem vindo a aumentar, pois do ponto de vista de produção, esta não apresenta grandes custos, pois adapta-se em regiões com recursos agrícolas escassos, como solos pobres, secos e de elevada salinidade (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

O grande interesse por esta árvore é a utilização do seu fruto, a alfarroba, fruto este que desde sempre teve um elevado interesse para o Homem devido à sua elevada percentagem de açúcares e de possuir compostos benéficos para a saúde (Ben Othmen *et al.*, 2020). Ao longo dos anos, a alfarroba tem sido utilizada como fonte de alimento para animais, principalmente para forragem dos ruminantes, mas em períodos de fome também serviu de alimento para os humanos (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021; Batlle & Tous, 1997).

Este fruto apresenta uma composição e características físicas e nutricionais bastante diversificada, pois a quantidade de fatores que os influenciam são muitos. A variedade/genótipo, o período de colheita, as condições de crescimento e climatéricas, o solo e o estado de maturação do fruto durante a colheita, são os principais fatores que afetam a qualidade da alfarroba (Batlle & Tous, 1997; El Batal *et al.*, 2016). Um estudo realizado em Marrocos demonstrou que as percentagens de polpa de alfarroba e de semente, variavam de país para país. Nesse mesmo estudo também foi comprovado que essas percentagens entre a polpa e as sementes, e entre as quantidades de açúcares,

variavam dentro do próprio país, provando que à mínima alteração na geografia, ocorre alteração das características da alfarroba (Aziz & Hicham, 2014).

Do ponto de vista do peso, os dois principais constituintes da alfarroba são a polpa e as sementes, sendo que no geral a polpa representa 90 % do peso total e as sementes representam os outros 10 % (El Batal *et al.*, 2016). A alfarroba é um fruto com elevada percentagem de açúcares (48-56 %), mas pobre em proteínas (3-4%) e lípidos (0.4-0.8 %) (Saratsi *et al.*, 2020).

Da parte do peso a que fazem parte, as sementes, para além de possuírem proteínas, alguns polifenóis e minerais, apresentam a particularidade de serem ausentes de glúten e ricas em fibras dietéticas (Papaefstathiou *et al.*, 2018). É das sementes que é extraído o produto que fornece a grande importância económica da alfarroba, a goma de alfarroba, conhecida no mercado como o aditivo E410 (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021). Esta goma é um polissacarídeo (galactomanano) que consiste em 16%–20% de D-galactose e 80%–84% de D-manose (Papaefstathiou *et al.*, 2018). Este aditivo é utilizado na indústria alimentar (bebidas, produtos de panificação, noodles, laticínios e encapsulamentos comestíveis) devido à sua capacidade de aumentar a viscosidade em concentrações relativamente baixas ($\leq 0,02\%$), servindo como estabilizante de emulsões e substituto de outras gorduras (Benkovic *et al.*, 2019). Possui também muitas aplicações na cosmética, farmacêutica, emulsões de filme, tintas, polidores, cerâmicas e adesivos (Papaefstathiou *et al.*, 2018).

A polpa é composta maioritariamente por açúcares e fibras dietéticas, Tab. I, possuindo também minerais (K, Ca, Mg, Na, Cu, Fe, Mn, Zn) e polifenóis (Papaefstathiou *et al.*, 2018), sendo que destes uma elevada quantidade são taninos condensados (16-20%), e também alguns flavonoides e ácidos fenólicos (Aziz & Hicham, 2014). Possui outros compostos benéficos para a saúde, tais como os álcoois-cíclicos de açúcar, dos quais o D-pinitol, 3-O-metil-D-chiro-inositol, que se destaca pela sua elevada concentração (5-8 g/100 g peso seco) (Tetik *et al.*, 2011). Esta parte do fruto é considerada um subproduto da indústria da alfarroba. Assim, para que as suas qualidades não sejam desperdiçadas, visto que representam uma importante fonte de nutrientes, cada vez mais existem estudos para o seu aproveitamento (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

Tabela I. Composição química da polpa de alfarroba (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

Açúcares totais (48-56 %)	Sacarose	32-38 %
	Glucose	5-6 %
	Frutose	5-7 %
Proteínas		1-2 %
Polissacarídeos insaturados		18 %
Cinzas		2-3 %
Lípidos		0,2-0,6 %
Pinitol		5-7 %
Taninos condensados		18-20 %

Da polpa da alfarroba podem ser obtidos xaropes e sacarose cristalizada (adoçante), mas a sua maior aplicação está na transformação em farinha de alfarroba (Ben Othmen *et al.*, 2020). Destes dois produtos são elaborados múltiplos alimentos, tais como, bebidas (infusões, *kvass*, bebidas alcoólicas maceradas, licores e bebidas de leite à base de alfarroba, produtos de pastelaria (pão, biscoitos, muffins e bolos), snacks, massas e iogurtes (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021). No entanto, outras possíveis utilizações para a polpa da alfarroba têm vindo a ser investigadas, surgindo aplicações na produção de dextrano e frutose, ácido cítrico e bioetanol (Manso *et al.*, 2010).

1.2 Farinha de alfarroba

A farinha de alfarroba é naturalmente doce, devido à sua elevada taxa de açúcares, e apresenta uma baixa quantidade de proteínas e lípidos, Tab. II. É considerada também um produto com valor nutricional elevado, devido à grande quantidade de fibras dietéticas e compostos fenólicos (Morais & Rodrigues, 2018).

Tabela II. Composição nutricional da farinha de alfarroba por 100 g (INSA, 2021).

Energia	368	kcal
	1560	kJ
Lípidos	0,3	g
Ácidos gordos monoinsaturados	0,1	g
Ácidos gordos polinsaturados	0,1	g
Ácido linoleico	0,1	g
Hidratos de carbono	85,6	g
Açúcares	42	g
Amido	43,6	g
Sal	0,1	g
Fibra	5	g
Proteína	3,2	g
Água	3,2	g
Cinza	2,30	g

Na produção da farinha de alfarroba, as sementes são removidas e as vagens sofrem um processamento térmico, a torrefação, seguida de uma redução de tamanho até se obter a farinha (Boldori *et al.*, 2021).

Como é do conhecimento comum, o tratamento térmico melhora a qualidade do alimento, em termos do sabor e digestibilidade. Estas qualidades devem-se à formação de novos compostos através de reações, como as de Maillard, caramelização e degradação térmica, ou então, devido à libertação de compostos de estruturas complexas. Com o aumento da temperatura de torrefação, certos produtos químicos, como fenólicos, Maillard e intermediários de caramelização (compostos furânicos) e produtos finais (compostos voláteis e pigmentos castanhos chamados melanoidinas), bem como as propriedades funcionais, como a capacidade antioxidante, têm tendência a aumentar. Deste modo, a torrefação representa uma das etapas de fabrico mais importantes e marcantes na produção da farinha, pois é nesta etapa que a farinha vai adquirir as suas melhores qualidades e semelhanças do cacau, mas que em contrapartida pode também adquirir compostos prejudiciais à saúde humana (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

Nos últimos anos, têm ocorrido estudos que apontam para a polpa/farinha de alfarroba como uma possível matéria-prima substituta do cacau, o que alarga exponencialmente o número de utilizações deste fruto (Ben Othmen *et al.*, 2020; Medeiros *et al.*, 2009). Tem sido provado que a polpa possui propriedades nutricionais, funcionais e organolépticas semelhantes às do cacau, possuindo ainda a grande vantagem de ser livre de compostos estimulantes encontrados neste, tais como, a cafeína e a teobromina, que são considerados responsáveis por efeitos fisiológicos adversos e causadores do sabor amargo do cacau (Morais & Rodrigues, 2018; Rigo *et al.*, 2019; Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

Um dos fatores que permite esta comparação entre a alfarroba e o cacau, é a torra a que a polpa de alfarroba é submetida. Das grandes diferenças entre esses dois produtos, Fig. 1, é de se destacar que a alfarroba contém menos compostos bioativos, mas é bem mais rica em fibras dietéticas, e devido à sua elevada quantidade de hidratos de carbono, a adição de açúcar pode ser mais diminuída nos produtos em a alfarroba como matéria-prima (Benkovic *et al.*, 2019).

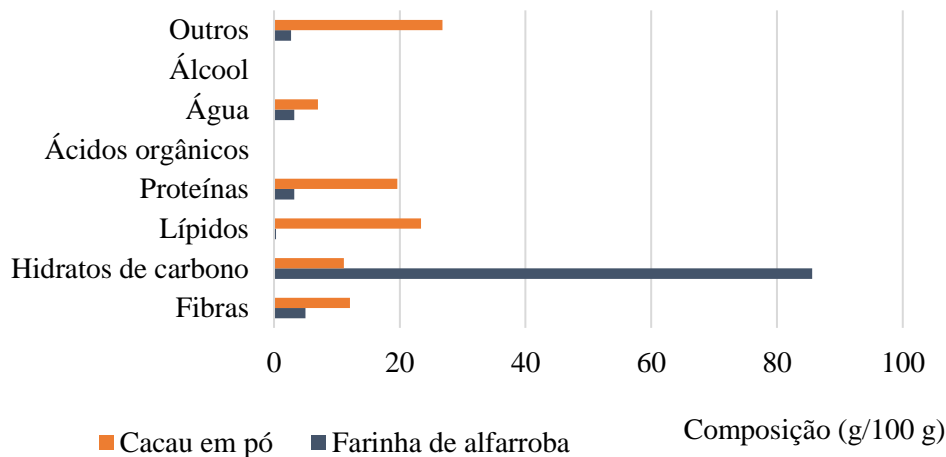


Figura 1. Comparação da composição nutricional do cacau em pó com a farinha de alfarroba. Gráfico elaborado com base na Tabela Nutricional do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge.

Atualmente existe um desequilíbrio entre a procura e a oferta de cacau em pó, pois com cada vez mais consumidores a solicitarem este produto, os produtores vão tendo mais dificuldade a responder a essa procura. Assim, começaram a surgir substitutos do cacau, onde a alfarroba torrada se enquadra cada vez mais (Quelal-Vásquez *et al.*, 2018).

Tendo em conta todas estas vantagens, seria de se esperar que na literatura já se reportassem casos de fraude. Algumas empresas substituíram uma percentagem de cacau por farinha de alfarroba e omitiram essa alteração, levando assim a um aumento do lucro, visto que em 2017 o preço médio do cacau era de 1408 €/ton enquanto o da farinha de alfarroba era apenas de 804 €/ton (Quelal-Vásquez *et al.*, 2018).

1.3 Benefícios

Na tentativa de elevar o consumo de alimentos mais saudáveis, com menor teor de lipídios, livre de constituintes alergénicos e estimulantes, recomenda-se à elaboração de bolos com substituição total ou parcial do cacau em pó por farinha de alfarroba com o objetivo de avaliar a qualidade sensorial e aumentar o valor nutricional deste alimento tão difundido no cardápio da população (Boldori *et al.*, 2021).

Morais e Rodrigues em 2018, descreveram a farinha de alfarroba como um alimento funcional e saudável. Dentro de todos os benefícios, é de se referir que a elevada concentração de açúcares naturais, que a farinha de alfarroba possui, melhora o sabor e a aparência, sem a necessidade de adição de açúcar industrializado (Benkovic *et al.*, 2019).

Outro benefício, é que as grandes quantidades de fibras solúveis ingeridas podem atuar como medida preventiva para doenças cardíacas e reduzir os níveis de colesterol, enquanto os polifenóis possuem capacidade antioxidante e estão envolvidos na proteção contra doenças cardiovasculares e neuronais (Morais & Rodrigues, 2018).

Mas entre todos, o benefício mais procurado é a procura exponencial de alimentos sem glúten, visto que tanto a farinha de alfarroba, como a semente, não possuem este composto problemático para toda a população com problemas celíacos. (Tsatsaragkou *et al.*, 2014).

Para além de ser possível a produção de alimentos sem adição de açúcares, sem glúten e/ou cacau, existe ainda a vantagem de a farinha de alfarroba possuir *caroubin*. Este composto é uma proteína que auxilia a produção da massa do pão (Tsatsaragkou *et al.*, 2014).

Outro grande benefício do consumo de produtos à base de alfarroba, é a ingestão de compostos benéficos para a saúde, não sintetizados no organismo humano, tais como os compostos fenólicos. Atualmente existe uma série de métodos *in vitro* para avaliação da atividade antioxidante de extratos vegetais, tendo em vista a grande variedade de compostos com propriedades antioxidantes, além da complexidade quanto ao seu modo de combater os distintos radicais livres (Soares *et al.*, 2008).

Um destes compostos é o D-pinitol e seus derivados e metabolitos, que estudos indicam serem úteis para redução dos níveis de ácidos gordos livres de plasma e para o tratamento de condições associadas à resistência a insulina, como os *diabetes mellitus* e as suas complicações crônicas. Foi também estudado que pode ser eficaz na prevenção de cataratas e edemas de córnea causados por stress oxidativo num ambiente hiperglicémico. Como não é sintetizado ou transformado por outros compostos em tecidos vivos a sua absorção deve ser fornecida por alimentos ou suplementos alimentares. Este pode ser extraído do fruto juntamente com os açúcares, os compostos fenólicos e os minerais, em forma de xarope (Silanikove *et al.*, 2006; El Batal *et al.*, 2016; Farha *et al.*, 2020; Tetik & Yüksel, 2014).

Dos polifenóis extraídos é de realçar os taninos condensados. Estes compostos presentes em diversos frutos, têm uma função protetora, agindo como inseticidas, herbicidas e fornecendo ao fruto um forte sabor adstringente eliminando assim a vontade do consumo desse mesmo antes da maturação. Devido a estas funções e com o objetivo de combater o grande problema da atualidade que é a resistência dos microrganismos aos

antibióticos, os taninos têm vindo a ser estudados como substitutos dos antibióticos atuais, demonstrando ter grande efeitos antibacterianos e antivirais (Silanikove *et al.*, 2006; El Batal *et al.*, 2016; Farha *et al.*, 2020; Tetik & Yüksel, 2014).

Atualmente os hábitos alimentares da população trazem baixa ingestão de fibras, vitaminas e minerais devido ao baixo consumo de vegetais frescos. Uma maneira possível de aumentar o consumo desses nutrientes é o desenvolvimento de novos produtos ricos nesses nutrientes. Uma alternativa que se apresenta é o emprego de novos ingredientes às formulações dos produtos para enriquecer o valor nutricional de alimentos tradicionais (Rigo *et al.*, 2019).

1.4 Objetivo

De modo a cumprir todos os requisitos da procura de alimentos saudáveis e naturais e de promover os produtos da região, este trabalho foi elaborado com o objetivo de produzir um xarope de alfarroba para uma posterior utilização no desenvolvimento e otimização de uma bebida à base de alfarroba.

1.5 Estrutura da tese

De modo a facilitar o entendimento sobre a estrutura do trabalho, foi elaborado um esquema em árvore, Fig. 2, onde no cimo encontra-se o produto final (Pó Solúvel) que se desdobrou em diversos ramos, que foram as fases de desenvolvimento e otimização deste. Num desses ramos encontram-se a produção de xarope, de onde partem outros ramos que representam todo o processo de desenvolvimento deste. Tanto na produção de xarope como na do pó solúvel, foi elaborada a caracterização de cada um. Por fim, foi também determinado o tempo de prateleira do xarope de alfarroba.



Figura 2. Esquema representativo da estrutura da tese.

Capítulo 2 – Produção do xarope de alfarroba

2.1 Introdução

Como já referido, da polpa da alfarroba podem ser obtidos xaropes e sacarose cristalizada (adoçante), através da concentração da água extraída das vagens de alfarroba ou da farinha (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021).

O processo de extração dos açúcares de alfarroba, Fig. 3, baseia-se na imersão da polpa de alfarroba em água, seguida de uma filtração. Esta polpa é preparada antecipadamente através da limpeza das vagens, seguida da remoção da semente através da redução de tamanho num moinho de facas. Quando a etapa de extração termina, a polpa de alfarroba possui um elevado conteúdo em água e por esta razão, realiza-se uma prensagem com o propósito de remoção da água. Esta água é utilizada na etapa de extração, permitindo assim uma poupança e rentabilização deste processo. A fração resultante da prensagem é adicionada à fração solúvel. Seguidamente, procede-se a uma filtração para eliminar possíveis partículas que ainda existam em suspensão e desta forma é conseguido o extrato aquoso. Para obtenção de um produto com a maior pureza possível em termos de açúcares, procede-se a uma descalcificação em que são removidos cálcio e magnésio de forma a prevenir possíveis problemas que possam surgir em fases posteriores do processamento (Ferreira Pessoa, 2013).

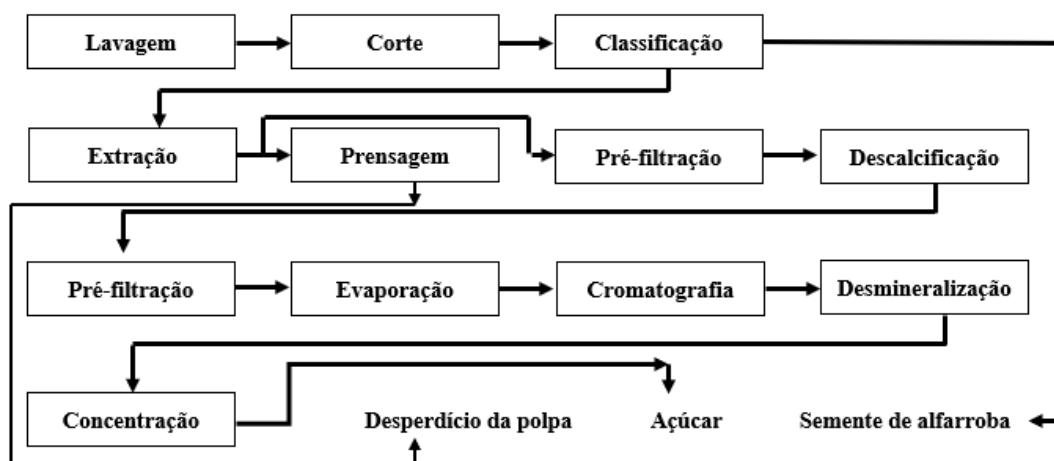


Figura 3. Processo industrial de produção do xarope (Ferreira Pessoa, 2013).

De todas as etapas de produção, a maior variável da produção do xarope está nas diferenças entre alfarrobas utilizadas. Diferenças estas que vão desde a variedade/genótipo, o período de colheita, o estado de maturação do fruto durante a colheita à região geográfica. Destas diferenças variam as quantidades de açúcares, fibras e outros compostos retirados do fruto, sendo assim importante calibrar e otimizar o processo de extração do xarope de acordo com a matéria-prima utilizada (Batlle & Tous, 1997; El Batal *et al.*, 2016).

O xarope de alfarroba pode ter diversas aplicações, tais como (Rodríguez-Solana *et al.*, 2021; Ferreira Pessoa, 2013):

- Cobertura do café torrefacto;
- Corante na indústria alimentar e farmacêutica;
- Cremes de barrar;
- Bebidas (batidos, sumos, licores, aguardentes);
- Caramelos de alfarroba;
- Iogurte de alfarroba;
- Barritas energéticas de alfarroba;
- Substituto açucarado na produção de gomas por via microbiológica.

Este capítulo teve como objetivo descrever a produção de um xarope de alfarroba, realizando um estudo que consistiu num teste para a determinação das etapas da produção a efetuar, uma otimização do processo e produção final do xarope a utilizar como matéria-prima do pó solúvel.

2.2 Materiais e Métodos

2.2.1 Teste preliminar da produção de xarope de alfarroba.

Como a aquisição da alfarroba diferenciada por variedade iria acrescentar um elevado custo, determinou-se que se iria realizar um estudo preliminar para a obtenção de um processo onde qualquer alfarroba pudesse ser utilizada. Após alguma pesquisa feita, foram realizadas 7 receitas, Tab. III, variando em cada uma no tratamento das matérias-primas e/ou processamento térmico. Desde a primeira tentativa de xarope até à sexta tentativa, foram utilizadas sempre vagens de alfarroba com mais de um ano de maturação (2019 - ano de colheita). Em cada receita era avaliado o sabor do xarope e descartada a receita que obtivesse um sabor adstringente.

Tabela III. Teste preliminar da produção de xarope de alfarroba.

Xarope	Matéria-prima	Tratamento da matéria-prima	Processamento térmico	Evaporação dos açúcares
1	1000 g de vagens inteiras	1) Lavagem.	2) Imersão em 3 L de água; 3) Ferver durante 150 min; 4) Filtração; 5) Prensagem das vagens cozidas.	1) Evaporação da água na placa de aquecimento; 2) Monitorização do °Brix; 3) Finalização da evaporação quando °Brix >70.
2		1) Lavagem; 2) Trituração (5-8 cm); 3) Torra (110 °C/1h40 min).		
3		1) Lavagem; 2) Trituração em moinho de facas; 3) Trasfegas de 30 em 30 min durante 8 h.		
4	500 g de farinha de alfarroba	1) Imersão em 3 L de água; 2) Ferver durante 150 min; 3) Filtração com um pano de tecido fino.		
5	Vagens inteiras	1) Lavagem; 2) Trituração em moinho de facas; 3) Remoção das sementes; 4) Pesagem de 1000 g de polpa.	1) Imersão em 3 L de água; 2) Ferver durante 10 min; 3) Filtração com um pano de tecido fino.	
6		1) Lavagem; 2) Trituração em moinho de facas; 3) Remoção das sementes; 4) Pesagem de 1000 g de polpa; 5) Imersão em água durante ±14 h.	1) Imersão em 3 L de água; 2) Ferver em panela de pressão durante 10 min; 3) Filtração com um pano de tecido fino.	
7 (Aziz & Hicham, 2014)		1) Lavagem; 2) Trituração em moinho de facas (0,5-1 cm); 3) Remoção das sementes; 4) Pesagem de 100 g de polpa; 5) Secagem em estufa a 30 °C durante 24 h;	1) Imersão em 300 mL de água durante ±14 h; 2) Filtração com 3 coadores (cada um com menor granulometria que o outro).	

2.2.2 Estudo e otimização da produção do xarope de alfarroba

Com base no processo de produção utilizado no 7º Xarope, única receita onde foi obtido um produto sem sabor adstringente, foram realizados 29 testes (Tab. V), onde foi testada alfarroba com diferentes estados de maturação, testados diferentes tempos e temperaturas de imersão das alfarrobas em água, processo de torra das alfarrobas antes da imersão e também diferentes processos de concentração dos açúcares.

Primeiramente, foram selecionados dois tipos de alfarroba, cada uma com um estado de maturação diferente: 1 mês após colheita (agosto de 2020) e 1 ano após colheita (agosto de 2019). Essas alfarrobas foram preparadas e imersas em água, como no processo descrito no 7º Xarope. Na Fig. 4 foram representados os diferentes testes realizados, relativamente ao estado de maturação, temperatura e tempo de imersão em água. A concentração dos açúcares, foi realizada em placa de aquecimento, até ser atingido um valor maior ou igual a 66 de °Brix.

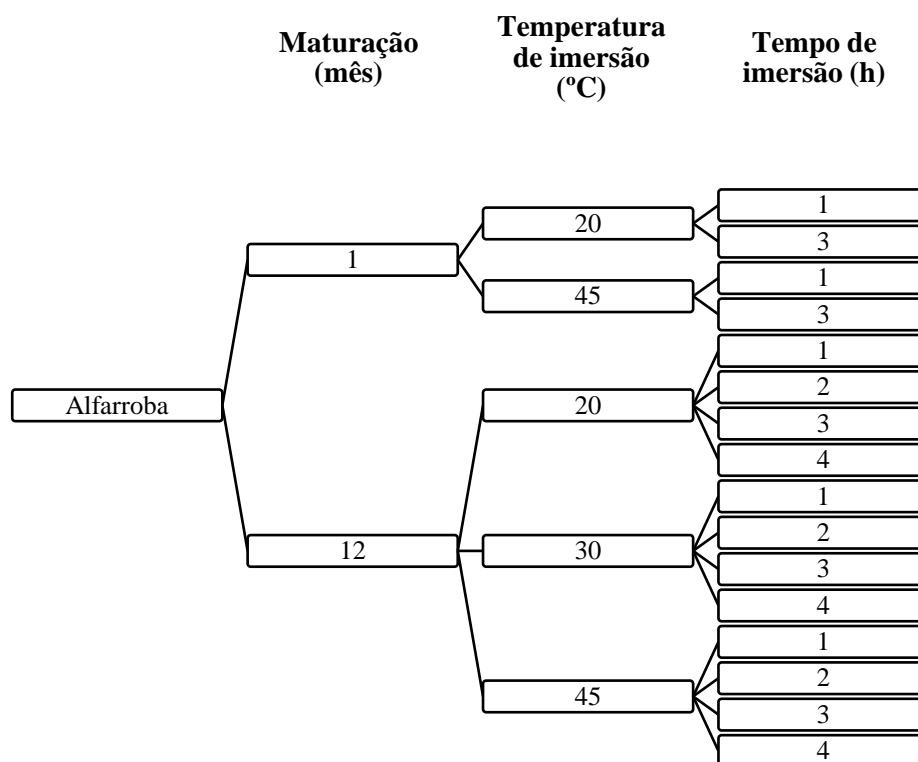


Figura 4. Representação dos xaropes produzidos com diferentes estados de maturação, temperaturas e tempos de imersão em água, e presença/ausência de sabor adstringente.

Com base nos resultados das 16 experiências anteriores, foi feito um teste com alfarrobas com 1 ano de maturação submetidas ao processo de torrefação, sob as mesmas condições descritas na produção do 2º Xarope. Para esta experiência também foram testadas 3 temperaturas (20, 30 e 45 °C) com 2 tempos (1 e 2 h) de imersão. A concentração foi realizada em placa de aquecimento e finalizada quando o °Brix atingisse um valor maior ou igual a 66.

Foi também realizado um teste, com o objetivo da otimização do tempo de produção, que consistiu em realizar o processo de imersão durante a noite, atingindo mais de 14 h de imersão. Esta etapa foi realizada com alfarroba nos dois estados de maturação e a imersão foi feita à temperatura ambiente.

Após atingidos os 6 meses de maturação das alfarrobas colhidas em agosto de 2020, foram realizadas mais 3 experiências, com o objetivo de saber se estas já poderiam ser utilizadas na produção de xarope. Assim, foram pesados 9 kg de polpa de alfarroba, onde 3 kg foram logo imersos em água durante 3 h à temperatura ambiente e processados de seguida, enquanto os outros 6 kg foram colocados na estufa a 45 °C. Destes 6 kg, 3 kg permaneceram durante 7 dias e outros 3 kg durante 14 dias na estufa, e só depois foram processados.

Relativamente aos testes da concentração dos açúcares, foram preparadas duas massas de alfarroba, cada uma com 100 g de polpa de alfarroba. Depois da imersão em água a 20 °C durante 2 h e da etapa de filtração, as amostras foram concentradas com diferentes processos: uma por micro-ondas e outra por congelação.

No processo por micro-ondas foram feitas medições do °Brix de 2 em 2 min, até este atingir um valor maior ou igual a 66. No processo por congelação, a amostra foi colocada numa câmara de congelação a -18 ± 2 °C e de 30 em 30 min era retirado o gelo que se formava à superfície e o °Brix era medido.

2.2.3 Produção do xarope de alfarroba

Finalizada a etapa de otimização, foi realizada a produção de dois lotes (LX1 e LX2) de xarope, produzindo assim 6,8 kg de produto final. A produção do primeiro lote foi realizada em setembro de 2020 e o segundo lote foi produzido em fevereiro de 2021.

Para esta produção, foi adquirida à A Industrial Fareense, Lda. polpa de alfarroba. Esta polpa com 1 ano ou mais de maturação, foi selecionada, e pesados dois lotes, um de 10 kg (LX1) e um de 18 kg (LX2). Cada lote foi imerso em água, respeitando o rácio de massa de polpa por volume de água (1 por 3) (Aziz & Hicham, 2014). A imersão foi efetuada à temperatura ambiente e durante 3-4 h. O líquido resultante desta extração foi filtrado com diferentes coadores, cada um com uma granulometria inferior à do outro. O produto filtrado foi depois evaporado numa panela de processamento encamisada (Armfield Limited), aquecida a vapor. A concentração dos açúcares terminou assim que o °Brix atingiu um valor igual ou maior a 70.

Na Tab. IV foram descritas as massas de matérias-primas utilizadas nos dois lotes.

Tabela IV. Quantidades de matérias-primas utilizadas em cada lote.

Lotes	LX1	LX2
Alfarroba	(kg) 10	18
Água	(L) 30	54
Amostra a concentrar	(L) 20	40
Xarope	(L) 1,7	3,5
	(kg) 2,3	4,5

Os aumentos das quantidades de produção apresentaram um problema nas características do produto final, que afetaram a sua aceitação. Este problema referiu-se à presença elevada de sólidos em suspensão na amostra. As filtrações sucessivas já utilizadas no processo, apesar de necessárias, não se mostraram eficazes, por isso, foi necessário a utilização de um equipamento mais eficaz. Deste modo, foram preparados 3 kg de polpa de alfarroba, submersas em água à temperatura ambiente durante 16 h, e filtrou-se esse líquido resultante da mesma maneira descrita acima. Essa amostra, foi então filtrada num filtro de prensas, com panos finos de tecido, de modo a simular papeis de filtro com granulometria com cerca de 50 µm. Esse filtrado foi então evaporado na panela de processamento.

2.3 Resultados e Discussão

Com base no esquema descrito na Fig. 3 e nos resultados apresentados na Tab. V, foi possível constatar que os xaropes que tiveram como matéria-prima a alfarroba com 1 ano de maturação, obtiveram todos um bom sabor, ou seja, não foi detetado o sabor adstringente. Todos os xaropes produzidos com a alfarroba com 1 e 6 meses de maturação, apresentaram sabor adstringente, no entanto, este sabor foi menos intenso na alfarroba com 6 meses de maturação.

Relativamente ao tempo de secagem da polpa em estufa a 45 °C, este não influenciou o sabor do xarope feito com alfarroba com 1 ano de maturação. Esta etapa apenas afetou a intensidade do sabor adstringente nos xaropes produzidos com alfarrobas com 6 meses de maturação, sendo que, quanto maior o tempo de secagem, menos adstringente ficou o xarope. O sabor adstringente traduz-se por uma sensação de secura na boca quando saboreamos um alimento que contém taninos, compostos fenólicos, que se classificam como taninos hidrolisáveis e taninos condensados (TCs) ou proantocianidinas (PAs) (Silanikove *et al.*, 2006).

Tabela V. Resumo de todas as experiências efetuadas e sabor dos xaropes resultantes.

Maturação	Tratamento das alfarrobas		Temperatura de imersão (°C)	Tempo de imersão (h)	Concentração dos açúcares	Sabor adstringente
1 mês	Estufa	2 h	20 / 30	1 / 3 / 14	Placa de aquecimento	Muito intenso
6 meses		0	Ambiente	3	Placa de aquecimento	Intenso
		7 dias				Pouco intenso
		14 dias				Muito pouco intenso
1 ano		0	20 / 30 / 45	1 / 2 / 3 / 4 / 14	Placa de aquecimento	Ausente
		2 h				
		2 dias				
		Torrefação		20	2	Micro-ondas
		Estufa	3 dias			Congelação

A aplicação do processo da torra da polpa da alfarroba antes da imersão, obteve um xarope com um ligeiro sabor de torra, sem sabor adstringente e com uma cor mais escura que a dos restantes xaropes.

Em laboratório, a concentração dos açúcares em placa de aquecimento mostrou ser um processo demorado, pois cada amostra demorou cerca de 3 h. O teste da evaporação em micro-ondas obteve um xarope com um sabor mais doce que todos os outros xaropes. A utilização deste equipamento aparentou ser bastante eficaz, pois não só se obteve um melhor xarope, mas também o tempo de evaporação da água foi reduzido para 12 vezes menos. No entanto, a quantidade de amostra a concentrar estava dependente da capacidade do equipamento, não sendo possível evaporar amostras com mais de 500 mL com o micro-ondas disponível no laboratório. A concentração por congelamento foi cancelada e retirada da otimização, pois o processo apresentou ser ineficaz sem a utilização de um equipamento adequado. Nesta concentração, quando finalizada uma hora desde o início da congelamento, o °Brix atingiu apenas os 21 e com a remoção de gelo, muita da amostra era também removida.

No estudo para a diminuição dos sólidos presentes no produto final, dos dois lotes produzidos, um sem filtro de prensas, Fig. 5, e o outro com filtro de prensas, Fig. 6, reparou-se que a quantidade de matéria suspensa foi reduzida drasticamente, obtendo assim um produto final mais refinado e com as características de um xarope.



Figura 5. Xarope do lote LX2, sem filtração com filtro de prensas.

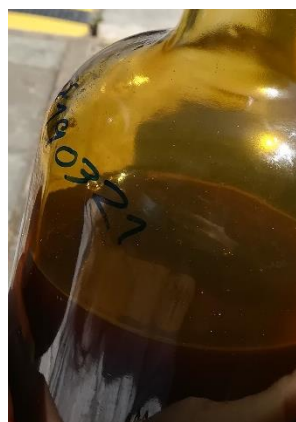


Figura 6. Xarope com filtração com filtro de prensas.

2.4 Conclusão

A utilização da panela de processamento mostrou ser um método bastante eficaz, pois apesar da quantidade elevada do produto a ser processado, o tempo de evaporação foi menor, quando comparado com as 3 h de evaporação em placa de aquecimento para xaropes feitos a partir de 100 g de polpa de alfarroba.

O xarope do lote LX1 foi utilizado para todas as receitas de pó solúvel realizadas no Capítulo 3, foi também realizado o seu perfil nutricional e análises físico-químicas deste (Capítulo 4).

Capítulo 3 - Desenvolvimento de um pó solúvel de alfarroba

3.1 Introdução

Para a demonstração da utilização do xarope de alfarroba num produto, surgiu a necessidade de se criar um produto que mantivesse ao máximo, durante o seu processamento, todas estas propriedades quer do xarope, quer da farinha de alfarroba.

Um desses processos é a secagem por pulverização (spray drying), que consiste na separação de partículas em suspensão do solvente que é vaporizado (Hazlett *et al.*, 2020). Este processo funciona através de um fluxo de ar quente que passa em contracorrente com as gotículas de produto, então geradas por pulverização, vaporizando o solvente (água) do qual resultam partículas sólidas (microcápsulas). Esta secagem permite que o tempo de exposição das partículas ao calor seja muito curto e a temperatura do núcleo destas partículas não ultrapasse os 100 °C, o que reduz a ocorrência de alterações indesejáveis em compostos termosensíveis (Silva *et al.*, 2014).

A microencapsulação por secagem por atomização, confere uma barreira protetora física dos compostos bioativos de alimentos, que protege contra agentes externos que podem alterar e degradar o produto, e permite também que compostos aromáticos, que seriam facilmente volatilizados em condições normais, sejam retidos nas microcápsulas (Silva *et al.*, 2014).

Esta microencapsulação depende do produto usado neste tipo de secagem, levando por vezes à adição de compostos auxiliares deste processo. Um destes compostos é a maltodextrina, uma mistura purificada, concentrada e nutritiva de polímeros de sacarídeos (Tereos, 2017). Uma das desvantagens deste tipo de secagem, é a obtenção de pós com características que tornam o manuseio e reidratação difíceis, sendo necessário nestes casos aumentar o tamanho das partículas através de um processo de aglomeração. Este processo junta várias partículas individuais numa estrutura maior, de um modo que permita as partículas individuais ainda sejam distinguidas (Hazlett *et al.*, 2020; Vissotto *et al.*, 2010).

Assim, este trabalho teve como objetivos o desenvolvimento de um pó hidrossolúvel para leite ou água.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Estudo preliminar da bebida e do processo de produção

Primeiramente, foi realizado um estudo preliminar com o objetivo de desenvolver uma bebida de alfarroba com leite, de modo a servir de base à solução para desidratar. A bebida preparada foi avaliada por um painel sensorial com o objetivo de determinar a preferência dos provadores.

Tendo como base as recomendações de consumo de diferentes bebidas de chocolate em pó (2 colheres em 200 mL), foram preparados 30 mL de uma bebida de alfarroba com leite à temperatura ambiente (33% de farinha de alfarroba; 30% de xarope de alfarroba).

Na análise sensorial foi utilizado um painel de 15 provadores não treinados, onde a bebida foi avaliada quanto à intensidade da cor, aroma, doçura, sabor a alfarroba e sabor residual utilizando a escala de 1 (imperceptível) a 6 (muito intenso). A presença de resíduo no aspeto foi avaliada com a escala de 1 (ausência de resíduo) a 6 (presença de resíduo) e a diluição com a escala de 1 (muito diluído) a 6 (pouco diluído). Todas as respostas foram registadas num formulário *online* no Google Docs.

A partir das respostas dos provadores foi criada uma receita e iniciado o estudo do processo de secagem num secador por pulverização. O estudo consistiu na familiarização do processamento de cada matéria-prima, do processo de mistura e do funcionamento do secador.

Para o estudo e desenvolvimento do pó solúvel foram definidos como ingredientes farinha de alfarroba, xarope de alfarroba e água.

A farinha de alfarroba foi fornecida pela A Industrial Fareense, Lda., a Maltodextrina foi fornecida pela Carob World e o xarope de alfarroba produzido no laboratório no Departamento de Engenharia Alimentar do Instituto Superior de Engenharia da Universidade do Algarve.

Para este estudo foram realizadas diversas receitas (Tab. VI), com o objetivo de estudar o tratamento das matérias-primas, o processo de mistura destas e a secagem por pulverização.

O tratamento das matérias-primas apenas foi realizado na farinha de alfarroba. Em cada receita a farinha foi submetida a um ou mais processamentos: infusão, decantação, filtração e peneiração. Estes processos tiveram como objetivo melhorar a dissolução do produto final em leite. Para os processos de infusão, foi colocada a devida quantidade de farinha em x mL de água (Tab. VI) a ferver. De seguida, a fonte de calor foi desligada e deixou-se a mistura arrefecer durante 30 min e decantou-se. No tratamento com filtração da infusão utilizou-se um *kitazato* com o devido funil de filtração e um pano fino de tecido, utilizado como filtro. Para o processo de peneiração, a farinha de alfarroba foi colocada no peneiro com maior granulometria (0,6 mm) e deixada a vibrar durante 10 min na velocidade 5, e finalizado o tempo todos os peneiros foram pesados e utilizada a farinha com a granulometria inferior 0,063 mm.

Para a secagem foi utilizado um secador por pulverização (Niro Atomizer). A alimentação da amostra foi feita com a utilização de uma bomba peristáltica na velocidade 8, permitindo ter uma alimentação com um caudal volumétrico de 1 L/h. Nesta etapa do processo, foram testadas receitas com concentrações diferentes, para se determinar a concentração máxima que o secador permitia. Foram também testadas diferentes temperaturas do ar de secagem, com o objetivo de determinar se ocorreriam alterações positivas e/ou negativas no produto final.

A reidratação em leite, foi realizada com base nas mesmas recomendações de consumo de diferentes bebidas de chocolate em pó (2 colheres em 200 mL), onde foi retirada uma colher (± 2 g de pó) e misturadas em 200 mL de leite magro à temperatura ambiente (± 25 °C).

Tabela VI. Estudo preliminar da produção do pó solúvel.

Ensaio	Farinha Alfarroba (%)	Xarope Alfarroba (%)	Maltodextrina (%)	Água (%)	Tratamento da farinha de alfarroba	Temperatura da mistura (°C)	Temperatura do ar de entrada (°C)	Temperatura do ar de saída (°C)
1	3	3	-	94	Decantação da infusão, com rejeição do depósito.	Ambiente	140	90-100
2	10	10	9	71	Filtração da infusão e utilização apenas do filtrado.	Ambiente	140	90-100
3	10	9	5	76	Filtração da infusão e utilização apenas do filtrado.	Ambiente	140	90-100
4	10	9	5	76	Sem tratamento.	Ambiente	140	90-100
5	14	13	7	66	Peneiração ($\leq 212 \mu\text{m}$).	85 ± 5	140	90-100
6	20	18	20	42	Peneiração ($\leq 212 \mu\text{m}$).	85 ± 5	160	90-100
7	20	18	20	42	Peneiração ($\leq 212 \mu\text{m}$).	85 ± 5	170	90-100
8	20	18	20	42	Peneiração ($\leq 212 \mu\text{m}$).	85 ± 5	180	90-100
9	20	18	20	42	Sem tratamento.	85 ± 5	160	90-100

3.2.2 Estudo do pré-tratamento da farinha de alfarroba

No decorrer do desenvolvimento das receitas, certos pós solúveis, apresentaram um sabor forte a farinha de alfarroba e uma sensação áspera na boca. Apesar dos diferentes processos realizados à farinha de alfarroba, estas características continuavam presentes. Assim foi realizado um teste de degradação enzimática, com algumas enzimas degradadoras do amido da farinha.

De modo a verificar se o tratamento foi bem realizado, foi feita a determinação dos açúcares totais, dos açúcares redutores e dos açúcares não redutores (sacarose) pela técnica de Luff-Schoorl.

As farinhas tratadas enzimaticamente foram utilizadas para a produção de Pós Solúveis que posteriormente foram analisados sensorialmente por um painel de provadores.

3.2.2.1 Tratamento enzimático

Primeiramente, foi utilizado um tratamento com a enzima α -amilase, onde foi feita uma mistura de 50:50 de uma mistura de farinha de alfarroba e água. A essa mistura foi adicionada 1 mg de α -amilase e deixada a 65 °C durante 4 h, retirando uma amostra de 5 g a cada hora. Essas amostras foram refrigeradas até à determinação dos açúcares totais e redutores.

Foram também adquiridas 4 enzimas: Viscozyme L (1g/kg), Celluclast 1.5 L (0.2g/kg), BAN 480 L (0.5g/kg) e Saczyme Plus 2X (0.5g/kg). A Viscozyme L é um complexo enzimático utilizado na destruição de estruturas vegetais. A Celluclast 1.5 L é uma celulase que ajuda na destruição da matriz celular. A BAN 480 L é uma amilasa que hidrolisa o amido assim que este esteja gelificado. A Saczyme Plus 2X é uma glucoamilasa que hidrolisa o amido e produz glucose, aportando uma doçura final ao produto (Novozymes A/S – Samples dept).

Neste tratamento, foram realizados 4 ensaios, cada um com um diferente conjunto de enzimas, Tab. VII.

Tabela VII. Tratamento enzimático.

Ensaio	Enzimas – step 1	Enzima	Farinha	Água	Temperatura da mistura	Temperatura para adição da enzima	Tempo de incubação a 80 °C	Enzima – step 2	Enzima	Temperatura de incubação no step 2	Tempo de incubação a 65 °C
		(mg)							(g)		
1	1000 ppm Viscozyme L (1g/kg)	100	100	150	50	80	15	500 ppm Saczyme Plus 2X(0.5g/kg)	50	65	60
	200 ppm Celluclast 1.5 L (0.2g/kg)	20									
	500 ppm BAN 480 L (0.5g/kg)	50									
2	500 ppm BAN 480 L (0.5g/kg)	50									
3	1000 ppm Viscozyme L (1g/kg)	100									
4	1000 ppm Viscozyme L (1g/kg)	100									
	500 ppm BAN 480 L (0.5g/kg)	50									

3.2.2.2 Determinação dos açúcares totais e dos açúcares redutores

Esta determinação foi realizada através da Técnica de Luff-Schoorl que teve como objetivo observar a eficácia dos tratamentos, através das alterações das quantidades de açúcares.

A determinação feita às amostras tratadas com α -amilase, foi realizada segundo a norma portuguesa NP-1420 de 1987. A determinação dos açúcares de todos os outros tratamentos foi efetuada através da mesma técnica, mas com um processo de extração e inversão da amostra diferente do processo descrito na NP-1420. Esta alteração de métodos deveu-se a resultados incoerentes obtidos nas amostras, quando utilizada a norma portuguesa, e assim optou-se pela utilização de um método obtido na Grain and Feed Trade Association (Gafta).

3.2.2.2.1 Método de Sugar-Luff-Schoorl (Gafta)

Para a extração da amostra foram pesadas 2,5 g, com uma exatidão de 0,001 g, e misturados durante 1 h em 200 mL de etanol (40%) num balão volumétrico de 250 mL. Ainda em agitação, foram adicionados 5 mL de Carrez I e II, com um intervalo de 1 min entre cada, para a clarificação da amostra. De seguida o volume do balão foi perfeito com etanol (40%) e a solução foi filtrada com papel de filtro. Desse filtrado foram retirados 200 mL e evaporados até cerca de metade do volume, de modo que grande parte do etanol fosse evaporado. O volume restante foi transferido para um balão volumétrico de 200 mL e perfez-se o volume com H₂O.

Para a determinação dos açúcares redutores, foi retirado 10 mL do filtrado e diluídos num balão de 50 mL, de modo que a amostra ficasse diluída e que os 25 mL utilizados na titulação pelo método de Luff-Schoorl tivessem menos de 60 mg de açúcares redutores, permitindo assim ser possível ler o valor.

Na determinação dos açúcares totais foi realizada a inversão, consistindo na toma de 50 mL do filtrado resultante da extração, transferindo-os para um balão volumétrico de 100 mL e adicionando 2/3 gotas de solução alaranja de metilo. Adicionou-se cuidadosamente ácido clorídrico (3 N), até a solução obter uma cor vermelha e de seguida foram adicionados 15 mL de ácido clorídrico (0,1 N). Esta foi imersa em água a ferver durante 30 min e arrefecida rapidamente até atingir os 20 °C, para lhe ser adicionado 15 mL de hidróxido de sódio (0,1 N). Procedeu-se a uma diluição semelhante à efetuada na determinação dos açúcares redutores.

Para cada uma das determinações foram tomados 25 mL de solução com amostra e transferidos para um balão de destilação de 250 mL, sendo também adicionados 25 mL do reagente Luff-Schoorl e 3 esferas de vidro. De seguida, o balão foi colocado numa manta de aquecimento e colocado o sistema de condensador de refluxo, para que a solução fervesse durante 10 min. Finalizado este tempo, arrefeceu-se rapidamente, adicionou-se 10 mL de iodeto de potássio, 25 mL de ácido sulfúrico, sendo adicionado cuidadosamente e mexeu-se até deixar de haver efervescência. Por fim, foram colocadas umas gotas de cozimento de amido (concentração de 1 g/100 mL) e procedeu-se à titulação com tiosulfato de sódio (0,1 N) até à solução obter uma cor branca como o leite.

Procedendo ao mesmo processo de titulação, mas sem a fervura, foi realizado uma solução branco, onde os 25 mL de amostra foram substituídos pela mesma quantidade de H₂O.

3.2.2.2.2 Produção e análise sensorial dos Pós Solúveis tratados com enzimas

As amostras de farinha tratadas (1; 2; 3 e 4) foram utilizadas para a produção de Pó solúvel. Nesta produção cada farinha de alfarroba foi misturada com 100 g de maltodextrina e 90 g de xarope de alfarroba em 350 mL de água (foi adicionado este volume para fazer um total de 500 mL de água pois cada amostra de farinha já continha 150 mL de água). O processo de secagem na otimização foi baseado nos critérios definidos no estudo da Tarefa 1: amostra aquecida a 80 ± 5 °C e com agitação; alimentação do secador com caudal volumétrico de 1 L/h e ar de secagem à temperatura de 160 °C. Foi também produzido um pó solúvel com farinha de alfarroba sem tratamento enzimático.

Finalizada a produção dos 5 pós solúveis, foi realizada a preparação das amostras, hidratadas com leite, para a análise sensorial. Esta hidratação foi baseada nos mesmos critérios descritos na Tarefa 1 (2 colheres em 200 mL), preparando assim, 20 g de pó solúvel em 100 mL de leite magro.

Com as amostras preparadas, foi realizada a análise sensorial que consistiu na apresentação, a um painel de 23 provadores não treinados, as 5 amostras de pós solúveis (Amostras: 1; 2; 3; 4; farinha sem tratamento). Em cada amostra, os provadores tiveram de avaliar a cor, aspeto, aroma, sabor, doçura e sabor residual, de acordo com a escala de 1 (muito mau) a 6 (ótimo). As características do sabor a alfarroba e sabor a farinha foram avaliadas de acordo com a escala de 1 (impercetível) a 6 (muito intenso). A característica

da sensação na boca foi avaliada de acordo com a escala de 1 (áspero) a 6 (muito suave). No fim de todas as provas, os provadores anotaram a amostra que mais os agradou. Todas as respostas foram registadas num formulário *online* no Google Docs.

3.2.3 Otimização da formulação do pó solúvel e produção do produto final

Para a otimização, criou-se um design de mistura, onde foram produzidas 8 receitas de pó solúvel. Estas receitas foram depois analisadas sensorialmente por um painel de provadores, com o objetivo de se determinar qual a preferência destes. Finalizado este passo, foi então realizada a produção do produto final.

Com base nas conclusões obtidas no estudo preliminar da bebida e do processo de produção (3.2.1), realizou-se um design de mistura, feito através do programa Design-Expert 6 (DX6). Neste design definiu-se um limite máximo de 30% e mínimo de 10% para os dois fatores, xarope de alfarroba e de farinha de alfarroba. O design obtido foi representado na Tab. VIII.

Tabela VIII. Percentagens das matérias-primas obtidas no design de mistura feito através do programa DX6.

Amostra	Block	Xarope	Farinha	Maltodextrina	Água
1	Block1	25	15		
2	Block1	30	10		
3	Block1	20	20		
4	Block1	30	10		
5	Block2	20	20	20	40
6	Block2	10	30		
7	Block2	15	25		
8	Block2	10	30		

A mistura das matérias foi realizada em água aquecida a cerca 60 °C e com agitação, sendo mantida nestas condições até a amostra ser toda recolhida pelo secador. A temperatura do ar de secagem foi de 165 ± 5 °C e o ar de saída foi mantido a uma temperatura entre os 85 e 100 °C. As amostras obtidas foram armazenadas em frascos de vidro e mantidas numa estufa a 45 °C até serem utilizadas na análise sensorial.

Na análise sensorial foi utilizado o mesmo formulário, onde foram avaliadas as seguintes características: cor, aspeto, aroma, sabor, doçura e sabor residual, sabor a alfarroba, sabor a farinha e sensação na boca. A preparação das amostras foi realizada segundo os mesmos critérios (20 g de pó solúvel em 100 mL de leite magro à temperatura

ambiente). As respostas dos provadores foram tratadas e feitas as médias de cada característica, a partir do Excel.

As médias para cada uma das características foram inseridas no programa DX6, onde foram analisadas.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Estudo preliminar da bebida e do processo de produção

As respostas dos provadores foram representadas num gráfico radar, Fig. 7, tendo a bebida preparada obtido uma classificação entre o pouco intenso e intenso na cor e aroma. A doçura, o sabor a alfarroba e o sabor residual foram avaliados como características pouco intensas. No aspeto foi detetada pouca presença de resíduo.

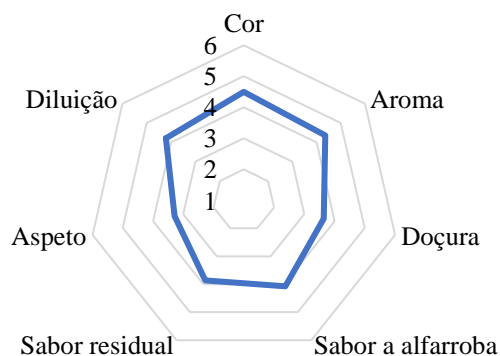


Figura 7. Resultados da análise sensorial da bebida de alfarroba com leite.

Quanto ao estudo preliminar da bebida e do processo de produção, foi elaborada uma tabela, Tab. IX; com as observações efetuadas aos produtos finais obtidos.

Tabela IX. Observações efetuadas aos pós solúveis obtidos em cada ensaio do estudo preliminar da bebida e do processo de produção.

Ensaio	Observações
1	Após a secagem obteve-se um produto final caramelizado e que aderiu às paredes do recipiente de recolha. Quando reidratado com leite, o produto apresentou pouco sabor a alfarroba (Fig. 7).
2	Foi adicionada maltodextrina com o objetivo de prevenir a caramelização. Obtenção de um pó solúvel de cor amarelo-claro (Fig. 8). Sabor e aroma a alfarroba pouco ou totalmente impercetível.
3	Obtenção de um pó solúvel de cor amarelo mostarda (Fig. 9). Sabor e aroma a alfarroba pouco ou totalmente impercetível.
4	Receita produzida para determinar se os processos de infusão e filtração, a que a farinha de alfarroba fora submetida nas receitas anteriores, eram necessários e forneciam um melhor sabor ao produto final.
5	
6	
7	Obtenção de um pó solúvel de cor castanho-escuro, semelhante à cor da farinha de alfarroba. Aroma e sabor característico a alfarroba (Fig. 10).
8	
9	

Os produtos representados nas Fig. 9, 10 e 11 apresentaram características de um pó, não tendo caramelizado como na amostra da Fig. 8. Nas receitas onde foi realizada uma filtração da infusão da farinha de alfarroba, (Receitas 2 e 3), observou-se que estas possuíam uma cor semelhante a amarelo-claro (Fig. 9) e amarelo mostarda (Fig. 10), não fornecendo ao pó solúvel uma cor característica da farinha de alfarroba. A partir da Receita 4 os processos de infusão e de filtração deixaram de ser utilizados, voltando a ser obtido um produto final com uma cor castanha, semelhante à da farinha de alfarroba.



Figura 8. Pó solúvel da Receita 1.



Figura 9. Pó solúvel da Receita 2.



Figura 10. Pó solúvel da Receita 3.



Figura 11. Pó solúvel da Receita 6.

A mistura das matérias-primas foi realizada inicialmente à temperatura ambiente, mas devido ao aumento das percentagens destas, o que resultou num aumento da viscosidade da solução a secar, sendo assim necessário realizar a mistura à temperatura de 85 ± 5 °C. Este aumento da temperatura foi essencial para prevenir entupimento das tubagens da bomba peristáltica.

A diminuição da percentagem de água presente na mistura, demonstrou que mesmo numa amostra com 40% de sólidos, 42% de água e 18% de xarope de alfarroba (Receita 6, 7 e 8), a solução a secar continuava a possuir uma concentração apropriada às capacidades de alimentação do secador.

De modo a determinar a eficiência da secagem das amostras com diferentes concentrações e diferentes temperaturas de secagem, a cor e o sabor foram avaliados e o rendimento do produto final calculado, Tab. X.

Tabela X. Massas das amostras de cada receita antes e após secagem, e cálculo do rendimento.

Receitas	4	5	6	7	8
Temperatura do ar de secagem (°C)	140	140	160	170	180
Água (%)	76	66	42	42	42
Massa do produto a secar (g)	1240	940	790	790	790
Massa do produto seco (g)	91	168	202	197	201
Rendimento (%)	7	18	26	25	25

O aumento da temperatura do ar de secagem no secador, demonstrou que de 160 a 180 °C, não se observaram diferenças significativas na cor, sabor e rendimento do produto final. Devido a problemas técnicos com o equipamento de secagem por pulverização que surgiram, a alteração da temperatura do ar de secagem de 160 °C deixou de ser possível e foi então realizado um teste (Receita 9), com todos os outros critérios de processamento definidos para a otimização do produto, para a avaliação do produto final. Este teste comprovou que utilizando essa temperatura o produto mantinha as características pretendidas.

A grande diferença entre processos, foi a obtenção de um rendimento mais elevado quando a percentagem de água era mais baixa.

3.3.2 Teste da degradação da farinha de alfarroba através de um tratamento enzimático

Na Tab. XI foram expressos os resultados dessas determinações e observou-se que nos tratamentos 3, 4 e com α -amilase houve um aumento da quantidade de açúcares, sendo esse aumento mais elevado na amostra 4.

Tabela XI. Teor de açúcares em percentagem, das amostras com farinhas tratadas enzimaticamente.

Amostras	Totais		Redutores
	Glucose	Sacarose	
Farinha	39,21	37,25	23,15
1	26,62	25,29	20,11
2	21,85	20,76	15,34
3	30,53	29,00	15,77
4	54,40	51,68	40,07
α-amilase	40,94	38,90	11,43

A amostra tratada com a enzima α -amilase não foi utilizada na tarefa seguinte, pois foi descartada. Quanto às respostas dos provadores foram representadas num gráfico radar, Fig. 12, onde foi possível de observar que a amostra de controlo (farinha de alfarroba sem tratamento) obteve uma classificação semelhante às outras amostras.

Em todas as amostras a maioria dos provadores classificaram o sabor a alfarroba como intenso. O sabor a farinha, no geral, obteve uma boa classificação, visto ter sido avaliada pelos provadores como pouco impercetível.

Os resultados da preferência dos provadores, Fig. 12 e 13, mostraram que os provadores escolheram a amostra controlo, ou seja, o pó solúvel produzido com farinha de alfarroba sem tratamento enzimático.

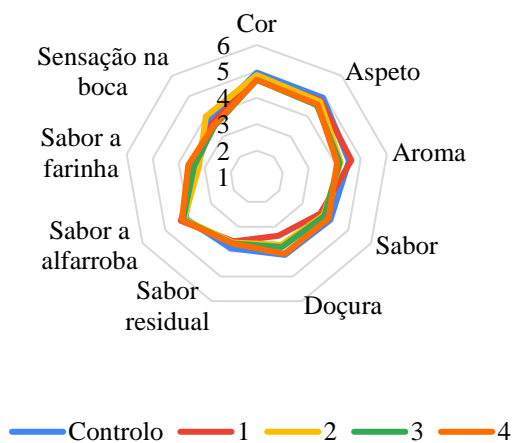


Figura 12. Respostas dos provadores na análise sensorial dos Pós Solúveis com tratamento enzimático.

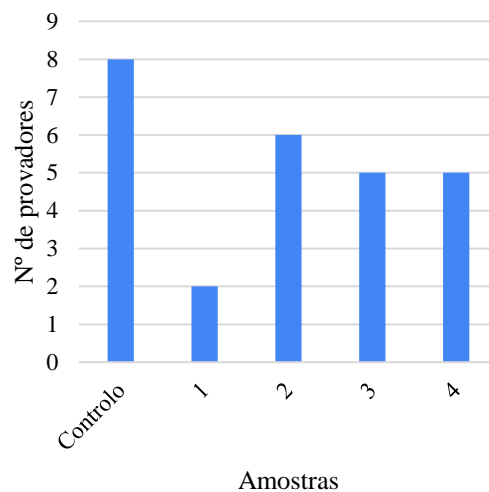


Figura 13. Preferência dos provadores.

3.3.3 Otimização da formulação do pó solúvel e produção do produto final

De acordo com os gráficos obtidos no programa DX6, foi possível determinar os parâmetros em que os dois fatores, xarope de alfarroba e farinha de alfarroba, apresentaram um modelo significativo, ou seja, as características que causaram impacto nas amostras.

As características como o aspeto, aroma e sabor residual obtiveram um modelo não significativo, provando que os dois fatores não atribuíram grandes diferenças às amostras de pó solúvel.

Nas Fig. 14, 15 e 16, foram representados os parâmetros que apresentaram um modelo significativo: sabor, doçura e cor.

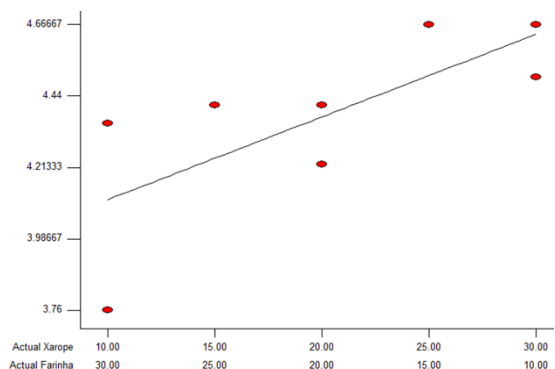


Figura 14. Modelo linear do parâmetro sabor.

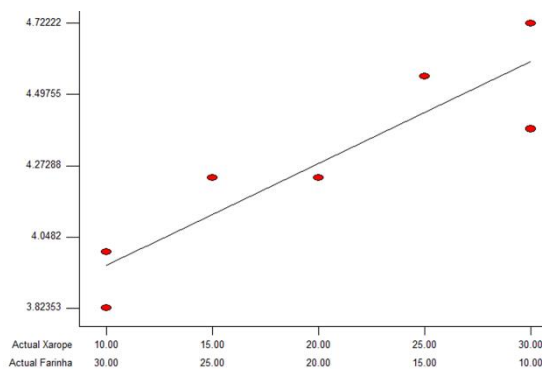


Figura 15. Modelo linear do parâmetro doçura.

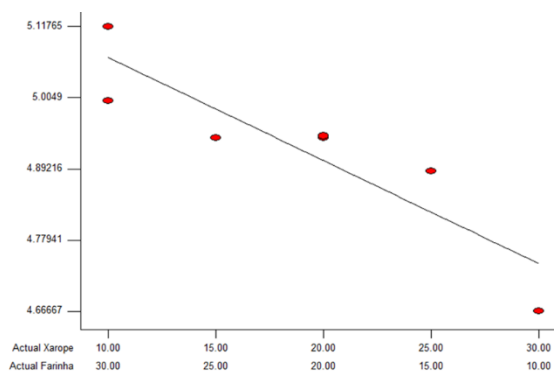


Figura 16. Modelo linear do parâmetro cor.

As características sabor e doçura obtiveram um modelo linear onde a preferência dos provadores era mais elevada em amostras com maior percentagem de xarope de alfarroba e menor percentagem de farinha de alfarroba. Relativamente à característica da cor, o modelo mostrou que quanto maior a percentagem de farinha de alfarroba, maior era a preferência dos provadores.

Nas Fig. 17 e 18, foram representados os modelos obtidos para as características do sabor a farinha e da sensação na boca. O sabor a alfarroba não apresentou um modelo significativo, pois apesar das quantidades de farinha de alfarroba variarem de 10% a 30%, os provadores não foram capazes de distinguir as diferenças. Esta dificuldade deve-se ao fato de este ser um sabor único e forte, e também da falta de experiência por parte dos provadores.

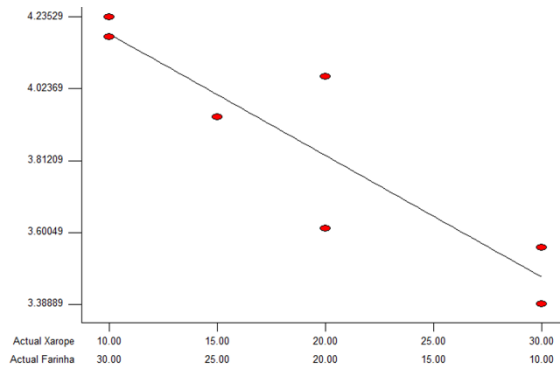


Figura 17. Modelo linear do parâmetro sabor a farinha.

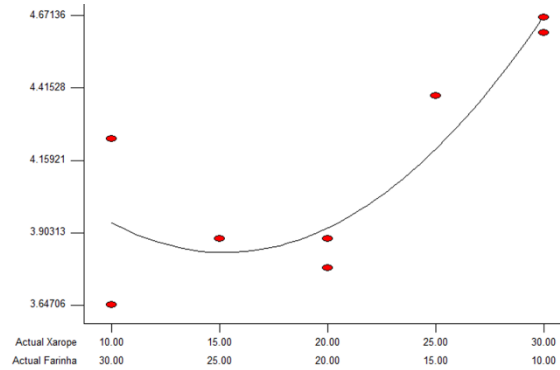


Figura 18. Modelo quadrático do parâmetro sensação na boca.

Sendo a característica do sabor a farinha avaliada de imperceptível (1) a muito intenso (6), o modelo obtido demonstrou que quanto maior a quantidade de farinha de alfarroba, mais intenso era este sabor avaliado. Na característica da sensação na boca, avaliada de áspero (1) a muito suave (6), o modelo mostrou que as amostras que continham cerca de 25 % de farinha de alfarroba e 15 % de xarope de alfarroba, foram as que obtiveram uma classificação mais perto da sensação áspera. A preferência dos provadores foi observada nas amostras que possuíam uma percentagem mais baixa de farinha de alfarroba e uma maior percentagem de xarope.

Através da otimização e dos modelos obtidos, foi possível obter a desejabilidade dos provadores, Fig. 19, de onde foi retirada a receita ótima.

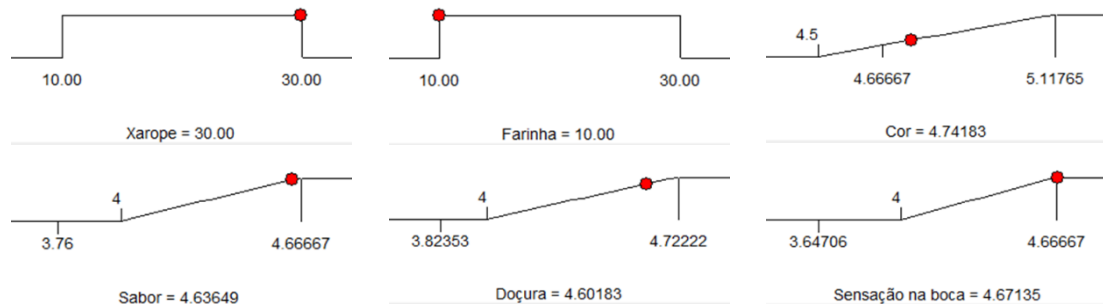


Figura 19. Desejabilidade dos provadores.

Com base na Fig. 19, a desejabilidade dos provadores, obtida no programa DX6, foi de 0,75 para a receita com 30% de xarope de alfarroba e 10% de farinha de alfarroba. Esta amostra foi a que obteve uma aceitação mais elevada, pois foi a que recebeu uma maior classificação num maior número de parâmetros, como no sabor, na doçura e na sensação na boca. O parâmetro da cor nesta amostra, obteve uma classificação mais baixa, pois como a quantidade de farinha de alfarroba foi menor, a cor característica da alfarroba era menos evidente.

Finalizado todo o processo de otimização, chegou-se à receita ótima, com as percentagens das matérias-primas descritas na Tab. XII.

Tabela XII. Percentagem das matérias-primas do produto final (%).

Xarope de alfarroba	30
Farinha de alfarroba	10
Maltodextrina	20
Água	40

Medeiros e Lannes (2009), com o objetivo de analisarem substitutos do cacau, formularam oito receitas diferentes onde reduziram a percentagem de cacau e substituíram por aromas de cacau e chocolate, farinha torrada de alfarroba e cucupuaço em pó. Nessa experiência as amostras com farinha de alfarroba foram as terceiras que obtiveram uma maior aceitabilidade por parte dos provadores, ficando atrás dos aromas de cacau e chocolate. Nesse trabalho também se concluiu que nenhum dos substitutos analisados apresentou composição química semelhante à do cacau, representando uma vantagem em relação aos compostos que apresentam riscos farmacológicos inerentes ao cacau.

3.4 Conclusão

Com base nos resultados, que apesar de não serem ótimos, permitiram observar que a junção destes 3 ingredientes tinha potencial para a criação de uma bebida solúvel à base de alfarroba. As respostas dos provadores permitiram também realizar uma receita base de onde foi criado um plano para o estudo preliminar do processo.

Como a amostra de controlo foi a preferida pelos provadores e foi das que obteve uma melhor classificação, concluiu-se que o tratamento da farinha de alfarroba com enzimas não se mostrou eficaz, sendo assim retirado deste projeto.

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que, a otimização do pó solúvel foi baseada nas percentagens de 20% de farinha de alfarroba e 20% xarope de alfarroba, 20% de maltodextrina e 40% de água. O processo de secagem na otimização foi baseado nos critérios definidos neste estudo: amostra aquecida a 80 ± 5 °C e com agitação; alimentação do secador com caudal volumétrico de 1 L/h e ar de secagem à temperatura de 160 °C.

Foi possível concluir que os provadores preferiram uma bebida com maior percentagem de xarope de alfarroba e uma menor percentagem de farinha de alfarroba.

Capítulo 4 – Caracterização do xarope de alfarroba e do pó solúvel

4.1 Introdução

De acordo com o Regulamento nº 1169 de 2011 da União Europeia, está estipulada a obrigatoriedade da existência visível da composição nutricional em todos os bens alimentares produzidos, sendo das informações mais procuradas e importantes para o consumidor. Assim para que este estudo fosse o mais completo possível, foi produzido um perfil nutricional para os dois produtos criados.

A qualidade de um xarope é determinada através de diversas características que incluem a composição, sabor e propriedades funcionais (Asikin *et al.*, 2018). Uma das principais é a quantidade de açúcares, sendo este o grande constituinte de um xarope. A elevada concentração destes compostos, entre 65 e 67% leva a um aumento do valor nutricional, bem como aumentam o nível de proteção contra leveduras e outros microrganismos. Para além das análises laboratoriais para determinação de açúcares quando o produto está finalizado, a determinação da percentagem destes afeta o tempo de processamento do xarope, sendo assim necessário o controlo ao longo da produção. Um método existente, é a medição do °Brix, que tende sempre o objetivo de atingir níveis na ordem dos 66,5 °Brix (Aziz & Hicham, 2014).

Tanto no caso do xarope como no pó solúvel, a cor representa uma característica importantíssima, visto não só ser das primeiras a ser avaliada pelos consumidores, como também é um importante indicador da qualidade e identificação do produto. Sendo estes dois produtos à base de alfarroba, a cor castanha necessita de ser presente e bem visível.

Para o xarope, a cor representa a característica indicadora de qualidade, pois como referido no capítulo 5, variações desta ao longo do tempo, de produção e de armazenamento, indicam reações degradadoras de compostos (Raisi *et al.*, 2010).

As características importantes do pó solúvel baseiam-se na granulometria e percentagem de água ainda presente no produto. Outra particularidade importante é o tamanho das partículas, pois sendo este um pó solúvel, necessita de ter partículas na ordem dos 80-200 µm, de modo a facilitar a solubilidade e impedir a agregação das partículas (Benković *et al.*, 2018).

Como referido no capítulo 1, os compostos extraídos da polpa de alfarroba beneficiam em muito a saúde do ser humano, e estudos têm vindo a ser realizados para comprovar até que nível esses compostos atuam no organismo. Com a produção do xarope de

alfarroba e do pó solúvel, pretendeu-se captar uma maior percentagem desses compostos benéficos, levando à necessidade de uma avaliação e quantificação destes.

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Caracterização do xarope de alfarroba

Na caracterização do xarope de alfarroba foi feita uma análise organolética, físico-química e elaborado um perfil nutricional.

Na análise sensorial, apenas foi analisada a cor, sabor e odor, por apenas três provadores, os participantes deste trabalho, orientadora Professora Doutora Margarida Vieira, responsável do Laboratório de Processamento Engenheira Clarisse Ramalho, e o aluno autor desta dissertação. As respostas dos três provadores foram registadas numa tabela, Tab. XVII.

Na caracterização físico-química foram analisados os seguintes parâmetros (Tab. XIII): pH, atividade da água (a_w), cor, densidade e viscosidade. O perfil nutricional do xarope foi realizado segundo as análises descritas na Tab. XIV.

Tabela XIII. Valores e métodos das análises físico-químicas do xarope de alfarroba.

Análise	Método	Equipamento
°Brix a 20 °C	Determinação da concentração de açúcar (BRIX) por refratometria.	Refratómetro de ABBE (ATAGO 1T)
pH	Método de AOAC (1984).	Medidor de pH GLP 21 (Crison)
Atividade da água (a_w)	Método de AOAC (1984).	Medidor da atividade da água (Rotronic – Hygrolab C1)
Densidade	Determinação da densidade por gravimetria com picnómetro.	Picnómetro
Viscosidade		Viscosímetro com <i>spindle</i> 18 (SC4-18) (Brookfield, Model DV-II)
Cor	Medição da cor através do modelo de cor CIE LAB.	Colorímetro PCE-CSM 8 (PCE Instruments™)

Tabela XIV. Métodos de análise para a realização do perfil nutricional do xarope de alfarroba.

Análise	Método
Energia	Regulamento (UE) N.º 1169/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho de 25 de outubro de 2011.
Determinação de açúcares totais e açúcares redutores	Método Sugar-Luff-Schoorl (Gafta).
Determinação de azoto/proteína total	Método Kjeldahl (DAN URQ-PE40_03 L).
Determinação de Cinza	Processo por incineração a 525 °C (DAN URQ-PE23_01 L).
Determinação da humidade	Medição com medidor de humidade por infravermelhos (Mettler LP16/PM100).
Determinação da matéria gorda	Método hidrólise ácida com extração (DAN URQ-PE25_03 L).
Determinação dos compostos fenólicos totais	Método Folin-Ciocalteu
Determinação da capacidade antioxidante	Método ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfónico)

Em cada determinação foram realizadas 3 repetições. Na determinação dos açúcares foi feita a diluição das amostras, de acordo com o processo descrito no ponto 3.2.2.2.1., e nas determinações dos compostos fenólicos e capacidade antioxidante, foi realizada uma diluição de 1:5 da amostra de xarope.

4.1.2 Caracterização do pó solúvel

Na caracterização do produto final, pó solúvel de alfarroba, foi feita uma análise físico-química e foi também elaborado um perfil nutricional.

Nesta tarefa foram analisados os parâmetros representados na Tab. XV com as respetivas metodologias: pH, atividade da água (a_w), cor e granulometria.

Tabela XV. Valores e métodos das análises físico-químicas do pó solúvel de alfarroba.

Análise	Método	Equipamento
Atividade da água (a_w)	Método de AOAC (1984).	Medidor da atividade da água (Rotronic – Hygrolab C1).
Granulometria	Método de AACC 66-20 (1995).	Agitador vibratório de peneiros (Retsch).
Cor	Medição da cor através do modelo de cor CIE LAB.	Colorímetro PCE-CSM 8 (PCE Instruments™).

Nesta tarefa foi também determinado um perfil nutricional ao pó solúvel produzido, através das análises descritas na Tab. XVI.

Tabela XVI. Métodos de análise para a realização do perfil nutricional do pó solúvel.

Análise	Método
Energia	Regulamento (UE) N.º 1169/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho de 25 de outubro de 2011.
Determinação de açúcares totais e açúcares redutores	Método Sugar-Luff-Schoorl (Gafta).
Determinação de azoto/proteína total	Método Kjeldahl (DAN URQ-PE40_03 L).
Determinação de Cinza	Processo por incineração a 525 °C (DAN URQ-PE23_01 L).
Determinação da humidade	Medição com medidor de humidade por infravermelhos (Mettler LP16/PM100).
Determinação da matéria gorda	Método hidrólise ácida com extração (DAN URQ-PE25_03 L).
Fibras	Baseado no Método AACC 32-05.01 e no Método AOAC 985.29.

Em cada determinação foram realizadas 3 repetições, e na determinação dos açúcares foi feita a diluição das amostras, de acordo com o processo descrito no ponto 3.2.2.2.1.

4.2 Resultados e Discussão

4.2.1 Caracterização do xarope de alfarroba

De modo a ser possível a comparação dos valores obtidos nestas análises com um produto semelhante, foram adquiridos 2 xaropes de marcas distintas. Um xarope não comercializado pela Delta Cafés (Marca B) e um xarope comercializado pela Ceratonia (Marca A).

Na Tab. XVII foram descritas as características organoléticas dos 3 xaropes, e as representações fotográficas de dois destes encontram-se nas Fig. 20 e 21.

Tabela XVII. Análise organoléticas dos 3 xaropes.

Característica	Xarope produzido	Marca A	Marca B
Cor	Castanho-escuro.	Castanho-escuro.	Castanho-escuro.
Sabor	Doce e com intenso sabor a alfarroba.	Doce e com intenso sabor a alfarroba.	Doce e com intenso sabor a caramelo.
Odor	Típico da alfarroba.	Típico da alfarroba.	Típico da alfarroba e caramelo.



Figura 20. Xarope produzido.



Figura 21. Marca A.

Visto que o xarope da Marca B possuiu um forte sabor e odor a caramelo, foi retirado das amostras para comparação, pois não possuir as características necessárias para este trabalho.

Na Tab. XVIII encontram-se representados os resultados nas características físico-químicas do xarope produzido e do xarope da Marca A, e na Tab. XIX estão os perfis nutricionais dos mesmos.

Tabela XVIII. Valores das análises físico-químicas do xarope de alfarroba.

Análise	Xarope produzido	Marca A
°Brix a 20 °C	70,5 ± 0,3	65-70
pH	5,31 ± 0,01	4,9-5,5
Atividade da água (a _w)	0,770 ± 0,002	0,83-0,85
Densidade (g/cm ³)	1,35	1,20-1,35
Comportamento do produto	Pseudoplástico	-
Cor	$L = 17,33 \pm 0,18$ $a = 1,99 \pm 0,18$ $b = 2,28 \pm 0,63$	-

Tabela XIX. Perfil nutricional de dois xaropes de alfarroba (g/100 g).

Análise	Xarope produzido	Marca A
Energia (kJ)	1184,63	984
(kcal)	281,82	232
Teor de humidade (g)	30,3	-
Matéria gorda / Lípidos (g)	0,1	0,3
Hidratos de Carbono		
Açúcares totais (g)	56,1	55,1
Proteínas (g)	1,1 ± 0,002	2,1
Fibras (g)	26	<1,3
Cinzas (g)	2,74	-
Compostos fenólicos (g/L)	9,82 ± 0,01	
Capacidade a antioxidante (g/L)	57,45 ± 9,04	

Comparado com o xarope comercializado pela Marca A, foi possível determinar que o xarope produzido apresentava bastantes semelhanças em todas as características, havendo apenas diferenças nos valores nutricionais. Nestes valores, foi de se destacar a elevada percentagem de fibras, sendo este valor resultante de um processo de filtração ineficiente.

4.2.2 Caracterização do pó solúvel

Os resultados do perfil nutricional do pó solúvel, Tab. XX, foram comparados com um chocolate em pó da Nesquik® da Nestlé (Marca C) e com os valores da composição de alimentos do Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge (INSA, 2022).

Na Tab. XXI as características físico-químicas do pó solúvel foram comparadas com uma bebida de chocolate em pó utilizado num estudo realizado por Vissotto *et al.* em 2010.

Tabela XX. Perfil nutricional do pó solúvel.

Análise	Pó solúvel	INSA	Marca C
Energia (kJ)	1289,2	1970	1634
(kcal)	307,4	469	386
Teor de humidade (g)	0,1 ± 3x10 ⁻⁴	2,1	-
Matéria gorda / Lípidos (g)	0,6 ± 0,07	20,3	3,6
Hidratos de Carbono			
Açúcares totais (g)	57,9	63,8	75,1
Proteínas (g)	1,14 ± 0,08	4,2	5,1
Cinzas (g)	2,12 ± 0,006	2,3	-

Do perfil nutricional todos os constituintes apresentaram um valor menor quando comparados com as outras bebidas de chocolate em pó, variando na sua maioria na quantidade de açúcares e lípidos. Estas diferenças devem-se principalmente à elevada percentagem de gordura presente no cacau, que possui cerca de 20 vezes mais que a farinha de alfarroba (INSA, 2022), e à adição de outros açúcares, o que não aconteceu com o pó solúvel desenvolvido.

Tabela XXI. Valores das análises físico-químicas do pó solúvel.

Análise	Pó solúvel	Bebida de chocolate em pó (Vissotto <i>et al.</i>, 2010)
Atividade da água (a_w)	$0,243 \pm 0,05$	-
Granulometria (μm)	≤ 212	501.55
Cor	<i>L</i>	$55,61 \pm 0,02$
	<i>a</i>	$5,28 \pm 0,005$
	<i>b</i>	$11,64 \pm 0,005$

Através da cor e da granulometria, diâmetro das partículas do produto, foi possível determinar que o produto de alfarroba mantinha praticamente todas as características físicas de uma bebida de chocolate em pó.

Capítulo 5 – Determinação do tempo de prateleira do xarope

5.1 Introdução

O tempo e o ambiente a que um produto é sujeito até ser consumido pode acabar por ser dos maiores, se não mesmo o maior, condicionante para a qualidade e segurança desse mesmo. Durante este tempo alterações podem ocorrer em todos os níveis, seja visível, milimétrico ou até molecular. De entre todas as alterações, as reações químicas na matriz do produto são as de maior importância em produtos com elevada percentagem de açúcares. Estas reações podem ser oxidação, caramelização, fermentação e reações de Maillard. Destas reações resultam compostos e características que podem afetar a aceitabilidade e durabilidade do produto (Asikin *et al.*, 2018).

Uma destas características é a cor do produto. Esta característica não só é das mais importantes, como também é a mais influenciada durante o armazenamento do produto. A alteração da cor no xarope resulta da ocorrência de reações de escurecimento não enzimáticas, conhecidas como reações de Maillard, entre açúcares redutores e proteínas/aminoácidos. A formação da cor castanha, cor representativa do xarope produzido, é devido a estas reações. No entanto, a evolução da cor para um castanho mais escuro, necessita de ser controlada, de modo a evitar a formação de compostos indesejáveis (Raisi *et al.*, 2010).

Para a qualidade e desejabilidade do produto, a presença e evolução de compostos fenólicos e flavonoides necessita de ser avaliada, pois estes são responsáveis pela inibição da oxidação de lipídios e rancidez (Asikin *et al.*, 2018).

Neste capítulo foram realizados diferentes métodos para a determinação dos compostos fenólicos, da capacidade antioxidante e da quantidade de açúcar, de modo a avaliar as suas percentagens ao longo do tempo de armazenamento do xarope. Adicionando o método de qualificação da evolução da cor, foi possível determinar a evolução dos principais parâmetros de qualidade deste produto, obtendo assim um tempo de validade estimado.

5.2 Materiais e Métodos

Foi produzido um xarope e armazenado em frascos de *Duran* de 100 mL, obtendo um total de 24 amostras e divididas em 4 conjuntos de 6 amostras. Cada conjunto foi armazenado a diferentes temperaturas, 4, 35, 40 e 45 °C, durante 221 dias. Mensalmente foi retirada uma amostra de cada temperatura para a determinação da cor, compostos fenólicos, capacidade antioxidante, açúcares redutores e totais. Foi realizada uma análise a todos estes parâmetros, logo após o xarope ter sido produzido, estipulando assim o dia zero da experiência.

A qualificação da cor foi efetuada através do modelo de cor CIE LAB utilizando um colorímetro PCE-CSM 8 (PCE Instruments™).

A determinação dos açúcares redutores e totais foi realizada segundo o Método Sugar-Luff-Schoorl (Gafta), descrito no ponto 3.2.2.2.1. Nas etapas antes da titulação (extração para os redutores; inversão para os totais) com o reagente Luff-Schoorl, foi efetuada uma diluição de 1:5 das amostras.

Tanto para a determinação dos compostos fenólicos como da capacidade antioxidante, foi efetuada uma diluição de 1:5 da amostra de xarope e para cada determinação foram feitas 3 réplicas. A determinação dos compostos fenólicos foi realizada segundo o método Folin-Ciocalteu e a capacidade antioxidante foi determinada pelo método ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico).

5.2.1 Análise de dados

O tratamento dos dados, anexo 1, foi realizado através do programa de tratamento estatístico Stata®. Com a análise dos resultados observou-se para que modelo se ajustavam melhor, e qual a dependência da constante de velocidade. Após a substituição das equações, foi possível os valores dos modelos matemáticos e os valores dos parâmetros E_a e k_{ref} . Finalmente, tomando um valor limitante para o parâmetro a e b a 35 °C, foi possível fazer uma extrapolação para uma temperatura de 25 °C, equação 1, de modo a determinar o tempo de prateleira.

$$t_T = \frac{\frac{C-C_f}{C_0-C_f}}{-k_{ref} e^{\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]}} \quad (\text{equação 1})$$

Legenda:

- C_0 – valor do parâmetro inicial
- C_f – valor do parâmetro final
- k – constante de velocidade em dia^{-1}
- E_a – energia de ativação de Arrhenius em J/mol
- R – constante de gás universal (8,314 J/mol.K)
- T – temperatura em K
- T_{ref} – temperatura de referência (313,15 k)
- t – tempo em dias

5.3 Resultados e discussão

Em todas as características a cor foi a que apresentou uma maior e mais significativa alteração ao longo dos dias de teste. No entanto, à temperatura de 4 °C, Fig. 22, os valores não sofreram nenhuma diminuição quando comparados com os valores das outras temperaturas, Fig. 23 e 24, onde houve uma diminuição nos parâmetros L , a e b . As alterações mínimas que ocorreram a 4 °C deveram-se a uma estabilização do produto.

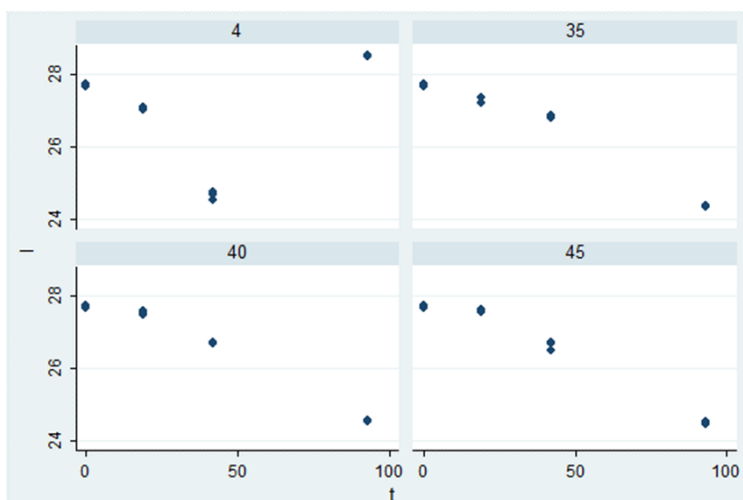


Figura 22. Variação do parâmetro da cor, L , ao longo do tempo em 4 temperaturas.

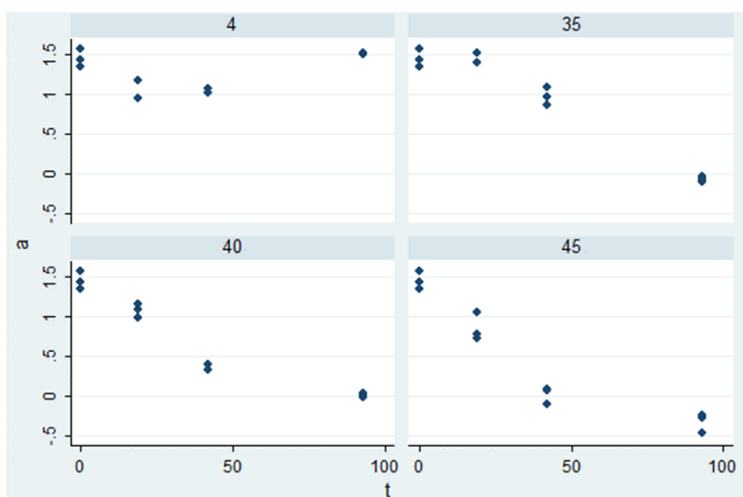


Figura 23. Variação do parâmetro da cor, a , ao longo do tempo em 4 temperaturas.

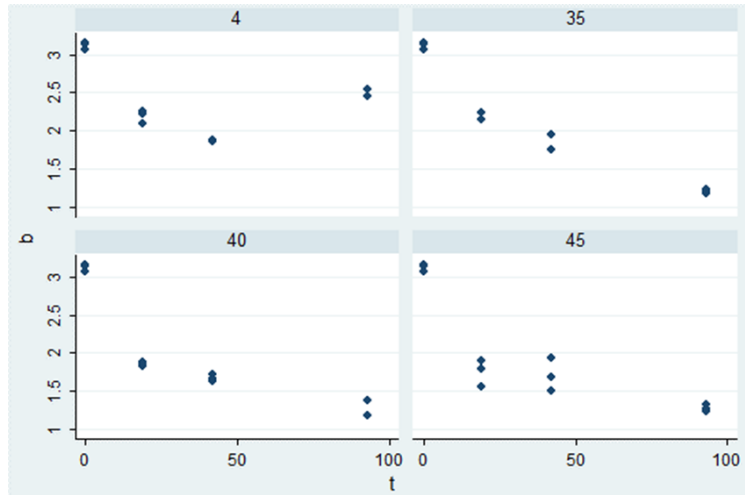


Figura 24. Variação do parâmetro da cor, b , ao longo do tempo em 4 temperaturas.

Com a observação dos dados, foi possível constatar que estes se ajustavam a um modelo de 1ª ordem de conversão fracional (equação 2).

$$\frac{C-C_f}{C_0-C_f} = -k_t \quad (\text{equação 2})$$

Foi também possível observar que a constante de velocidade dependia da temperatura, de acordo com o modelo de Arrhenius (equação 3).

$$f(x) = (C_0 - C_f)e^{\left(-ke^{\left(\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)t\right)}\right)} + C_f \quad (\text{equação 3})$$

Quando obtidos os modelos para estes parâmetros, a temperatura de 4 °C não foi tida em conta, pois como a variação dos resultados não foi significativa, os modelos apresentaram erros. Os modelos para o parâmetro a e b foram representados na Tab. XXII e nas Fig. 25 e 26. No anexo 2 foram representados os valores das duas dependências de temperatura.

Tabela XXII Valores dos modelos e dos erros dos parâmetros a e b da cor.

	a	b
C_0	$1,55 \pm 0,06$	$3,11 \pm 0,05$
k (dias ⁻¹)	$0,16 \pm 0,003$	$0,05 \pm 0,005$
E_a (kJ)	70 ± 12	48 ± 13
C_f	$-0,64 \pm 0,22$	$1,31 \pm 0,06$
R^2	0,9655	0,9952
Adj R^2	0,9612	0,9946

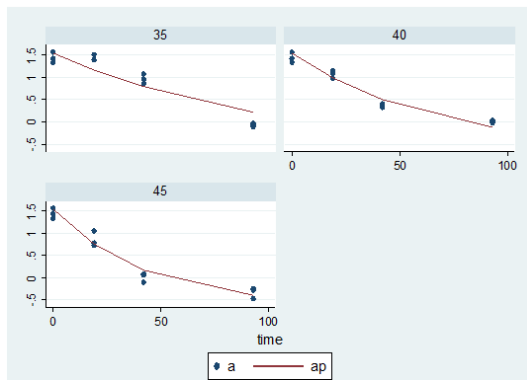


Figura 25. Dependência da temperatura no parâmetro a .

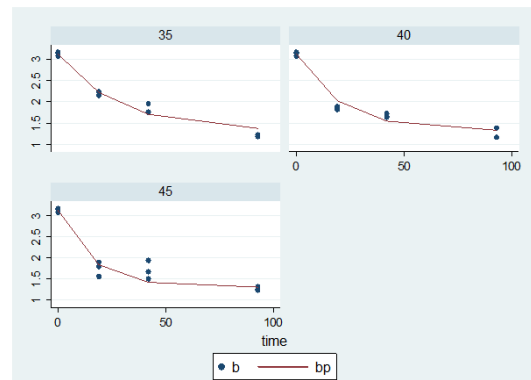


Figura 26. Dependência da temperatura no parâmetro b .

O parâmetro a apresentou uma dependência praticamente linear, enquanto o b possui tendências com comportamento exponencial. Devido a valores incoerentes na modelização, o parâmetro L foi descartado, sendo assim o parâmetro a o que apresentou uma maior significância para a determinação da validade.

A extrapolação para uma temperatura de 25 °C, Tab. XXIII; provou que o produto possui a capacidade de armazenamento de 180 dias, pois é com essa data ainda possui valores semelhantes aos das temperaturas 4 e 35 °C.

Tabela XXIII. Extrapolação dos parâmetros a_p e b_p para uma temperatura de 25 °C.

Tempo (dias)	a_p	b_p
0	1,546	3,108
5	1,502	2,942
15	1,418	2,654
20	1,377	2,530
30	1,297	2,315
40	1,221	2,137
50	1,147	1,991
60	1,077	1,871
70	1,009	1,772
80	0,944	1,691
90	0,882	1,624
100	0,821	1,568
110	0,764	1,523
120	0,708	1,485
130	0,655	1,454
140	0,604	1,429
150	0,555	1,408
160	0,508	1,391
170	0,462	1,376
180	0,419	1,365
190	0,377	1,355
200	0,337	1,347
210	0,298	1,341
220	0,261	1,335
230	0,225	1,331
240	0,191	1,327
250	0,158	1,324
260	0,127	1,322
270	0,096	1,320
280	0,067	1,318
290	0,039	1,316
300	0,012	1,315

De modo a comprovar este valor, foi feita uma comparação, através de um registo fotográfico ao fim de 237 dias, Fig. 27, dos xaropes armazenados a 35, 40 e 45 °C.



Figura 27. Registo fotográfico ao fim de 237 dias de 3 amostras de xaropes armazenamos a 3 temperaturas (esquerda: 35 °C; centro: 40; direita: 45 °C).

A uma temperatura de 35 °C, o xarope manteve grande parte das suas características organoléticas, quando comparado com o xarope produzido no dia, Fig. 20, enquanto nas outras duas temperaturas, ocorreu caramelização e criação de grânulos. Este registo também permitiu observar que tanto visualmente como observando nos resultados, o xarope tende a adquirir uma cor de um tom castanho mais escuro.

Relativamente à característica dos açúcares, Fig. 28 e 29, observou-se poucas alterações durante 50 dias, sendo que ao fim de 90 dias, ocorreu uma diminuição elevada em ambos os açúcares.

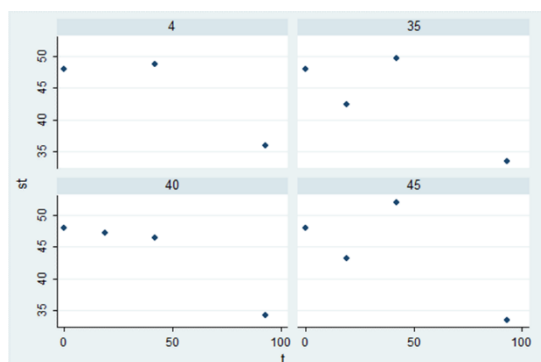


Figura 28. Variação dos açúcares totais ao longo do tempo em 4 temperaturas.

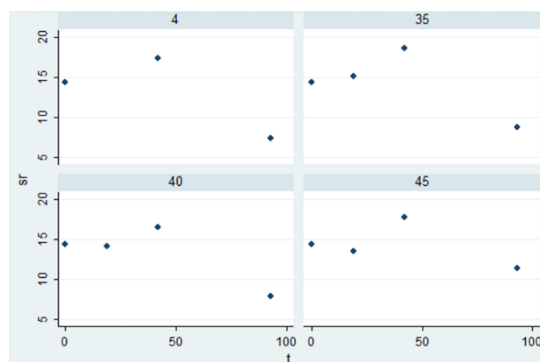


Figura 29. Variação dos açúcares redutores ao longo do tempo em 4 temperaturas.

Ocorreu um aumento dos compostos fenólicos, Fig. 30, nos primeiros dias do teste, em todas as temperaturas, tendo estes depois começado a decrescer ligeiramente, exceto à temperatura de 4 °C.

Quanto à capacidade antioxidante, Fig. 31, os valores não variaram muito durante 50 dias, tendo depois aumentado ao fim de 90 dias.

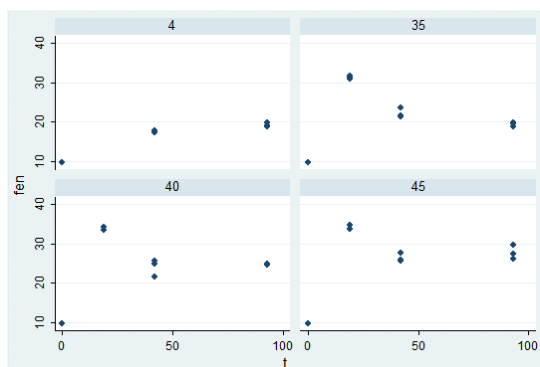


Figura 30. Variação dos compostos fenólicos ao longo do tempo em 4 temperaturas.

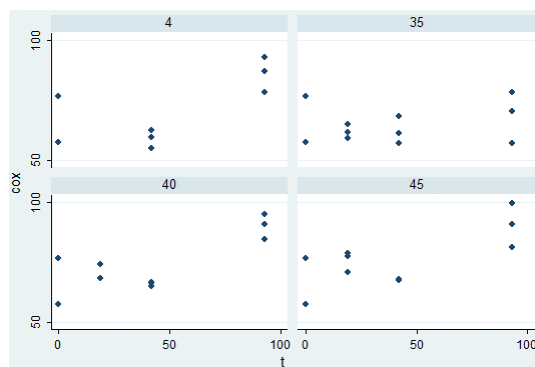


Figura 31. Variação da capacidade antioxidante ao longo do tempo em 4 temperaturas.

O aumento da cor castanha e a diminuição dos açúcares estão relacionados, levando à possibilidade da ocorrência de reações de Maillard. Estas reações resultam do consumo dos açúcares e favorecem o aumento do escurecimento do produto. Estas alterações comprovam que ocorreu uma degradação e diminuição do valor nutricional (Bassey *et al.*, 2013).

5.4 Conclusão

Para finalizar este capítulo, o escurecimento e a diminuição das quantidades de açúcares provaram que o xarope entra em processo de degradação ao fim de mais ou menos 50 dias, mas que o seu tempo de prateleira consegue ser estendido até 180 dias, o que equivale a 6 meses. Para que a validade possa ser aumentada, são necessários cuidados e alternativas de embalamento e armazenamento.

Capítulo 6 – Conclusões Gerais

Neste trabalho foi possível concluir que a produção do xarope é eficaz, apesar de o seu rendimento não se mostrar muito favorável para uma pequena produção. No entanto, foi possível obter um produto com um tempo de prateleira de 6 meses, e a sua utilização para a produção do um pó-solúvel, foi favorável. Ambos os produtos, possuíram valores nutricionais e benefícios que os fazem destacar entre outros alimentos mais comuns, como o chocolate.

Atualmente a nova tendência para a procura de produtos vegan e biológicos, abrem as portas para produtos como o xarope de alfarroba. Não só pelas suas aplicações, mas principalmente pelos seus benefícios, fazem com que este produto proveniente da alfarroba deixe de ser apenas um produto local ou regional, e que possa chegar todos os cantos do planeta.

7 Referências bibliográficas

- Asikin, Y., Wada, K., Imai, Y., Kawamoto, Y., Mizu, M., Mutsuura, M., & Takahashi, M. (2018). Compositions, taste characteristics, volatile profiles, and antioxidant activities of sweet sorghum (*Sorghum bicolor L.*) and sugarcane (*Saccharum officinarum L.*) syrups. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 12(2), 884–891. <https://doi.org/10.1007/s11694-017-9703-2>
- Aziz, H., & Hicham, E. L. B. (2014). Optimization of Production of Carob Pulp Syrup from Different Populations of Moroccan Carob (*Ceratonia siliqua L.*). *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4(3), 855–863.
- Bassey, F. I., Chinnan, M. S., Ebenso, E. E., Edem, C. A., & Iwegbue, C. M. A. (2013). Colour change: An indicator of the extent of maillard browning reaction in food system. *Asian Journal of Chemistry*, 25(16), 9325–9328. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15504>
- Ben Othmen, K., Elfalleh, W., García Beltrán, J. M., Esteban, M. Á., & Haddad, M. (2020). An in vitro study of the effect of carob (*Ceratonia siliqua L.*) leaf extracts on gilthead seabream (*Sparus aurata L.*) leucocyte activities. Antioxidant, cytotoxic and bactericidal properties. *Fish and Shellfish Immunology*, 99, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2020.02.005>
- Benkovic, M., Bosiljkov, T., Semic, A., Ježek, D., & Srećec, S. (2019). Influence of carob flour and carob bean gum on rheological properties of cocoa and carob pastry fillings. *Foods*, 8(2). <https://doi.org/10.3390/FOODS8020066>
- Benković, M., Radić, K., Vitali Čepo, D., Jaškūnas, E., Janutis, L., Morkunaite, M., & Srećec, S. (2018). Production of cocoa and carob-based drink powders by foam mat drying. *Journal of Food Process Engineering*, 41(6), 1–11. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12825>
- Boldori, J. R., Diello, M. V., Pinheiro, T. R., Corrêa, E. da C., & Denardin, C. C. (2021). Análise físico-química e sensorial de bolos utilizando alfarroba (*Ceratonia siliqua L.*) como substituto do cacau. In Científica (Ed.), *Avanços em Ciência e Tecnologia de Alimentos* (1ª Edição, pp. 491–501). <https://doi.org/10.37885/978-65-87196-92-3>

- El Batal, H., Hasib, A., Ouattmane, A., Dehbi, F., Jaouad, A., & Boulli, A. (2016). Sugar composition and yield of syrup production from the pulp of Moroccan carob pods (*Ceratonia siliqua L.*). *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S955–S959. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.012>
- Farha, A. K., Yang, Q. Q., Kim, G., Li, H. Bin, Zhu, F., Liu, H. Y., Gan, R. Y., & Corke, H. (2020). Tannins as an alternative to antibiotics. In *Food Bioscience* (Vol. 38). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100751>
- Ferreira Pessoa, A. (2013). *Instituto superior de ciências da saúde egas moniz mestrado integrado em ciências farmacêuticas valorização biotecnológica da polpa de alfarroba*. <https://comum.rcaap.pt/handle/10400.26/14124>
- Hazlett, R., Schmidmeier, C., & O'Mahony, J. A. (2020). Influence of mechanical integrity during pneumatic conveying on the bulk handling and rehydration properties of agglomerated dairy powders. *Journal of Food Engineering*, 288. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110103>
- Manso, T., Nunes, C., Raposo, S., & Emi, M. (2010). Carob pulp as raw material for production of the biocontrol agent P . agglomerans PBC-1. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 1145–1155. <https://doi.org/10.1007/s10295-010-0762-1>
- Medeiros, M. L., Caetano Da, S., & Lannes, S. (2009). Chemical evaluation of cocoa substitutes and study of formulated chocolate drink powder. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, 29(2), 247–253.
- Quelal-Vásconez, M. A., Pérez-Esteve, É., Arnau-Bonachera, A., Barat, J. M., & Talens, P. (2018). Rapid fraud detection of cocoa powder with carob flour using near infrared spectroscopy. *Food Control*, 92, 183–189. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCONT.2018.05.001>
- Raisi, A., Aroujalian ii, A., Author, C., & Aroujalian, A. (2010). *Effects of Influence Parameters on Color Formation in Glucose Syrups during Storage*. 42(1).
- Rigo, M., Bezerra, R. M. V., Bereza, S. F., & Teixeira, Â. M. (2019). Aceitação sensorial e determinação da composição centesimal de biscoitos adicionados de farinha de alfarroba (*Ceratonia siliqua L.*). *Ambiência*, 15(2). <https://doi.org/10.5935/AMBIENCIA.2019.02.04>

- Rodríguez-Solana, R., Romano, A., & Moreno-Rojas, J. M. (2021). Carob pulp: A nutritional and functional by-product worldwide spread in the formulation of different food products and beverages. a review. *Processes*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/PR9071146>
- Silanikove, N., Landau, S., Or, D., Kababya, D., Bruckental, I., & Nitsan, Z. (2006). Analytical approach and effects of condensed tannins in carob pods (*Ceratonia siliqua*) on feed intake, digestive and metabolic responses of kids. *Livestock Science*, 99(1), 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.livprodsci.2005.05.018>
- Silva, M. V., Junior, B. D., & Visentainer, J. V. (2014). Produção e Caracterização de Maltodextrinas e Sua Aplicação na Microencapsulação de Compostos Alimentícios por Spray Drying. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, 16(1), 111–126.
- Soares, M., Welter, L., Gonzaga, L., Lima, A., Mancini-filho, J., & Fett, R. (2008). Avaliação da atividade antioxidante e identificação dos ácidos fenólicos presentes no bagaço de maçã cv . Gala. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28(3), 727–732. <https://doi.org/ISSN 0101-2061>
- Tetik, N., & Yüksel, E. (2014). Ultrasound-assisted extraction of d-pinitol from carob pods using Response Surface Methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 860–865. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.008>
- Tsatsaragkou, K., Gounaropoulos, G., & Mandala, I. (2014). Development of gluten free bread containing carob flour and resistant starch. *LWT - Food Science and Technology*, 58(1), 124–129. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2014.02.043>
- Vissotto, F. Z., Jorge, L. C., Makita, G. T., Rodrigues, M. I., & Menegalli, F. C. (2010). Influence of the process parameters and sugar granulometry on cocoa beverage powder steam agglomeration. *Journal of Food Engineering*, 97(3), 283–291. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2009.10.013>
- YouTube, Comment préparer la mélasse de caroube, Sirop contre la toux, Vegan Realm Consultado a 4 de agosto de 2020, disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=F-8mPpPuNps&t=253s>.
- YouTube, How to make carob syrup, Casita Verde, Consultado a 4 de agosto de 2020, disponível em https://www.youtube.com/watch?v=-KVcz_iFuZY.

Anexos

Anexo 1

Tabela XXIV. Resultados das análises do estudo do tempo de prateleira do xarope de alfarroba.

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Açúcares (g/100g)		Cor			Compostos fenólicos (g/L)	Capacidade Antioxidante (g/L)
		Totais	Redutores	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		
4	0	48,00	14,30	27,69	1,34	3,07	9,82	57,45
4	0	48,00	14,30	27,74	1,57	3,16	9,82	76,74
4	0	48,00	14,30	27,64	1,43	3,14	9,85	76,51
4	19			27,02	0,95	2,22		
4	19			27,09	1,17	2,26		
4	19			27,03	0,94	2,1		
4	42	48,76	17,35	24,54	1,02	1,86	17,33	59,36
4	42	48,76	17,35	24,68	1,01	1,88	17,82	62,54
4	42	48,76	17,35	24,73	1,06	1,86	17,90	55,00
4	93	35,90	7,30	28,53	1,52	2,45	18,84	87,15
4	93	35,90	7,30	28,48	1,5	2,54	19,07	78,13
4	93	35,90	7,30	28,5	1,49	2,54	19,78	92,93
35	0	48,00	14,30	27,69	1,34	3,07	9,82	57,45
35	0	48,00	14,30	27,74	1,57	3,16	9,82	76,74
35	0	48,00	14,30	27,64	1,43	3,14	9,85	76,51
35	19	42,33	15,14	27,2	1,52	2,15	30,88	61,74
35	19	42,33	15,14	27,22	1,51	2,24	31,14	64,96
35	19	42,33	15,14	27,36	1,4	2,23	31,53	59,06
35	42	49,56	18,55	26,79	0,96	1,76	21,49	61,13
35	42	49,56	18,55	26,78	1,08	1,75	23,53	57,12
35	42	49,56	18,55	26,85	0,86	1,95	21,41	68,32
35	93	33,49	8,71	24,33	-0,08	1,23	18,84	78,36
35	93	33,49	8,71	24,33	-0,11	1,22	19,93	70,27
35	93	33,49	8,71	24,36	-0,03	1,18	19,62	56,86
40	0	48,00	14,30	27,69	1,34	3,07	9,82	57,45
40	0	48,00	14,30	27,74	1,57	3,16	9,82	76,74
40	0	48,00	14,30	27,64	1,43	3,14	9,85	76,51
40	19	47,15	14,13	27,46	1,09	1,82	33,47	68,17
40	19	47,15	14,13	27,55	1,15	1,86	34,31	68,35
40	19	47,15	14,13	27,59	0,98	1,88	34,18	74,07
40	42	46,35	16,54	26,71	0,39	1,63	25,66	64,79
40	42	46,35	16,54	26,66	0,4	1,72	21,74	66,55
40	42	46,35	16,54	26,68	0,33	1,66	24,92	66,20
40	93	34,29	7,91	24,54	-0,01	1,17	24,70	90,85
40	93	34,29	7,91	24,57	0,03	1,38	24,93	95,01

Temperatura (°C)	Tempo (dias)	Açúcares (g/100g)		Cor			Compostos fenólicos (g/L)	Capacidade Antioxidante (g/L)
		Totais	Redutores	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>		
40	93	34,29	7,91	24,58	-0,02	1,17	24,62	84,60
45	0	48,00	14,30	27,69	1,34	3,07	9,82	57,45
45	0	48,00	14,30	27,74	1,57	3,16	9,82	76,74
45	0	48,00	14,30	27,64	1,43	3,14	9,85	76,51
45	19	43,13	13,53	27,58	0,73	1,79	33,73	70,67
45	19	43,13	13,53	27,62	0,78	1,89	34,76	78,71
45	19	43,13	13,53	27,55	1,05	1,56	34,76	77,46
45	42	51,97	17,75	26,5	0,06	1,68	27,70	67,62
45	42	51,97	17,75	26,71	0,08	1,5	25,98	67,97
45	42	51,97	17,75	26,67	-0,1	1,94	25,74	67,50
45	93	33,49	11,32	24,52	-0,47	1,32	29,54	81,14
45	93	33,49	11,32	24,46	-0,24	1,24	26,18	90,62
45	93	33,49	11,32	24,5	-0,28	1,26	27,35	99,63

Anexo 2

Tabela XXV. Valores das dependências das temperaturas nos parâmetros a e b da cor.

Temperatura (K)	Tempo (dias)	Cor			
		a	a_p	b	b_p
277,15	0	1,340	1,546	3,070	3,108
277,15	0	1,570	1,546	3,160	3,108
277,15	0	1,430	1,546	3,140	3,108
277,15	19	0,950	1,526	2,220	2,960
277,15	19	1,170	1,526	2,260	2,960
277,15	19	0,940	1,526	2,100	2,960
277,15	42	1,020	1,503	1,860	2,797
277,15	42	1,010	1,503	1,880	2,797
277,15	42	1,060	1,503	1,860	2,797
277,15	93	1,520	1,452	2,450	2,490
277,15	93	1,500	1,452	2,540	2,490
277,15	93	1,490	1,452	2,540	2,490
308,15	0	1,340	1,546	3,070	3,108
308,15	0	1,570	1,546	3,160	3,108
308,15	0	1,430	1,546	3,140	3,108
308,15	19	1,520	1,166	2,150	2,214
308,15	19	1,510	1,166	2,240	2,214
308,15	19	1,400	1,166	2,230	2,214
308,15	42	0,960	0,793	1,760	1,704
308,15	42	1,080	0,793	1,750	1,704
308,15	42	0,860	0,793	1,950	1,704
308,15	93	-0,080	0,217	1,230	1,372
308,15	93	-0,110	0,217	1,220	1,372
308,15	93	-0,030	0,217	1,180	1,372
313,15	0	1,340	1,546	3,070	3,108
313,15	0	1,570	1,546	3,160	3,108
313,15	0	1,430	1,546	3,140	3,108
313,15	19	1,090	0,987	1,820	2,023
313,15	19	1,150	0,987	1,860	2,023
313,15	19	0,980	0,987	1,880	2,023
313,15	42	0,390	0,497	1,630	1,543
313,15	42	0,400	0,497	1,720	1,543
313,15	42	0,330	0,497	1,660	1,543
313,15	93	-0,010	-0,127	1,170	1,329
313,15	93	0,030	-0,127	1,380	1,329
313,15	93	-0,020	-0,127	1,170	1,329

Temperatura (K)	Tempo (dias)	Cor			
		a	a _p	b	b _p
318,15	0	1,340	1,546	3,070	3,108
318,15	0	1,570	1,546	3,160	3,108
318,15	0	1,430	1,546	3,140	3,108
318,15	19	0,730	0,753	1,790	1,835
318,15	19	0,780	0,753	1,890	1,835
318,15	19	1,050	0,753	1,560	1,835
318,15	42	0,060	0,166	1,680	1,428
318,15	42	0,080	0,166	1,500	1,428
318,15	42	-0,100	0,166	1,940	1,428
318,15	93	-0,470	-0,402	1,320	1,314
318,15	93	-0,240	-0,402	1,240	1,314
318,15	93	-0,280	-0,402	1,260	1,314