UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área Tecnologia de Alimentos

Modificações estruturais e reológicas em chocolate amargo devido à alteração do tipo de gordura utilizada

Wilson Buenos Ayres

Dissertação para a obtenção do Título de Mestre

Orientador (a): Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo

2019

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica
Área de Tecnologia Alimentos

Modificações estruturais e reológicas em chocolate amargo devido à alteração do tipo de gordura utilizada

Wilson Buenos Ayres

Versão Original

Dissertação para a obtenção do Título de Mestre

Orientador (a): Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Ayres, Wilson Buenos
A985m Modificações estruturais e reológicas em chocolate amargo devido à alteração do tipo de gordura utilizada / Wilson Buenos Ayres -- São Paulo, 2019.
105p.

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

1. Gorduras : Tecnologia de alimentos 2. Óleos : Tecnologia de alimentos 3. Chocolate : Tecnologia de alimentos I. T. II. Lannes, Suzana Caetano da Silva, orientador.

664.5 CDD

Wilson Buenos Ayres

Modificações estruturais e reológicas em chocolate amargo devido à alteração do tipo de gordura utilizada

Comissão Julgadora da Dissertação para obtenção do
Título de Mestre

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientadora/presidente

_____
1°. Examinador

_____
2°. Examinador

_____
3°. examinador

São Paulo, ____ de_____

Dedico esse trabalho a Polyana Lima Buenos Ayres que foi minha maior apoiadora ao longo desse período de Mestrado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a professora Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes por me acolher em seu laboratório de pesquisa e ter me auxiliado ao longo destes anos para a conclusão deste trabalho.

Aos funcionários da faculdade de ciências farmacêuticas (Nilton, Alexandre e Rose), por sempre auxiliarem de forma correta os procedimentos e passos a serem seguidos durante o mestrado.

Aos meus colegas de laboratório (Renato Pina, Silvia Ainara, Natasha Dantas e Ingryd Campos) que me ensinaram e ajudaram a todo o momento dentro e fora dos experimentos.

A minha esposa e amiga Polyana Lima Buenos Ayres que me ajudou imensamente durante todo o período de mestrado.

Ao departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica, da Universidade de São Paulo.

A CAPES que por meio da bolsa de mestrado.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a concretização deste trabalho.

RESUMO

AYRES, W. B. **Modificações estruturais e reológicas em chocolate amargo devido à alteração do tipo de gordura utilizada.** 2019. 105f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

O chocolate é conhecido mundialmente, proveniente do fruto do cacaueiro (*Theobroma cacao*) normalmente consumido em forma de barra, mas também podendo ser usado de inúmeras formas como coberturas, recheios dentre outras. Um importante componente na produção do chocolate é a gordura utilizada, uma vez que esta é responsável pela textura, brilho e características organolépticas do produto. O objetivo deste trabalho foi utilizar a manteiga de cupuaçu (proveniente do fruto da *Theobroma grandiflorum*) na elaboração de chocolate amargo. Para tanto a manteiga de cacau foi substituída de forma parcial e total. Foram desenvolvidas duas formulações de chocolate padrão com liquor de cacau (P1) e com cacau em pó (P2), e quatro formulações com substituição parcial da manteiga de cacau por manteiga de cupuaçu a partir de P2(F1 e F2) e de P1 (F3 e F4). As amostras elaboradas e os ingredientes (líquor de cacau, cacau em pó, manteiga de cacau e manteiga de cupuaçu) foram avaliadas por análise térmica (DSC-*Differential Scanning Calorimetry*), reologia, tamanho de partícula, composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis, índice de temperagem e índice de resfriamento, bem como testes de acompanhamento de 112 dias como cor, atividade de água e textura. A manteiga de cupuaçu apresentou maior quantidade de ácido oleico quando comparada com a manteiga de cacau, aproximadamente 11,5%, e também características reológicas diferentes dos padrões: tensões iniciais variaram de 3,4 ± 0,3 a 7,9 ± 2,0 Pa para as amostras e 2,9 ± 1,4 a 6,2 ± 0,7 Pa para os padrões; viscosidade de 1,6 ± 0,1 a 2,9 ± 0,4 Pa*s para as amostras e 1,9 ± 0,8 a 2,9 ± 0,9 Pa*s para os padrões; tamanho de partícula das amostras de 21 ± 2 a 22 ± 2 µm, padrões de 20 ± 2 a 34 ± 4 µm. Durante os 112 dias de estudo de prateleira: Aw variou de 0,405 ± 0,03 a 0,424 ± 0,02 nas amostras e 0,399 ± 0,03 no padrão; textura variou de 16,3 ± 1,2 a 31,6 ± 2,0 N para as amostras e 25,9 ± 3,0 a 28,6 ± 7,2 N para os padrões; WI variou de 24,1 ± 0,6 a 25,4 ± 0,3 para as amostras e 23,0 ± 0,4 a 23,9 ± 0,8 para os padrões; ΔE variou de 0,4 a

2,2 para as amostras e de 0,5 a 1,2 para os padrões. Concluiu-se que: A variação do líquor de cacau para cacau em pó acarretou aumentando do tempo total de processo em aproximadamente 15 min. Os chocolates com maior teor de manteiga de cupuaçu apresentaram aumento em triacilglicerol C54, com redução de POP e POS. A faixa de fusão dos chocolates com maiores porcentagens de manteiga de cupuaçu (F3 e F4) foi maior do que para chocolates formulados apenas com manteiga de cacau (P1 e P2). A manteiga de cupuaçu tem relação direta com a queda da tensão inicial e da viscosidade (sem diferença significativa, $p<0,05$) nos chocolates produzidos. O baixo ponto de fusão do ácido oleico contido na manteiga de cupuaçu alterou a temperatura final e o valor do índice de temperagem nas amostras com maior teor de manteiga de cupuaçu (F3 e F4).

Palavras chave: óleos e gorduras, cacau, cupuaçu, análise térmica, reologia, cristalização.

ABSTRACT

AYRES, W. B. **Structural and rheological changes in bitter chocolate due to the change in the type of fat used.** 2019. 105f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

The chocolate is known worldwide, coming from the fruit of the cacao (Theobroma cacao) normally consumed in the form of a bar, but also can be used in countless ways like coverings, fillings among others. An important component in the production of chocolate is the fat used, since it is responsible for the texture, brightness and organoleptic characteristics of the product. The objective of this work was to use cupuassu butter (from the fruit of *Theobroma grandiflorum*) in elaboration of bitter chocolate. For this purpose, the cocoa butter was partially and totally replaced. Two formulations of standard chocolate with cocoa liquor (P1) and with cocoa powder (P2) were developed, and four formulations with partial replacement of cocoa butter by cupuassu butter from P2 (F1 and F2) and P1 (F3 and F4). The elaborated samples and the ingredients (cocoa liquor, cocoa powder, cocoa butter and cupuassu butter) were evaluated by DSC, rheology, particle size, fatty acid composition and triacylglycerol, temperature index and cooling index, as well as follow-up tests of 112 days such as color, water activity and texture. The cupuassu butter presented a higher amount of oleic acid when compared to cocoa butter, approximately 11.5%, and also different rheological characteristics of the standards: initial tensions ranged from 3.4 ± 0.3 to 7.9 ± 2, 0 Pa for the samples and 2.9 ± 1.4 to 6.2 ± 0.7 Pa for the standards; viscosity of 1.6 ± 0.1 to 2.9 ± 0.4 Pa*s for the samples and 1.9 ± 0.8 to 2.9 ± 0.9 Pa*s for the standards; sample particle size from 21 ± 2 to 22 ± 2 µm, patterns from 20 ± 2 to 34 ± 4 µm. During the 112 days of shelf study: Aw ranged from 0.405 ± 0.03 to 0.424 ± 0.02 in the samples and 0.399 ± 0.03 in the standard; texture ranged from 16.3 ± 1.2 to 31.6 ± 2.0 N for the samples and 25.9 ± 3.0 to 28.6 ± 7.2 N for the standards; WI ranged from 24.1 ± 0.6 to 25.4 ± 0.3 for the samples and 23.0 ± 0.4 to 23.9 ± 0.8 for the standards; ΔE ranged from 0.4 to 2.2 for the samples and from 0.5 to 1.2 for the standards. It was concluded that: The variation of cocoa liquor to cocoa powder increased the total process time by approximately 15 min. The

chocolates with higher content of cupuassu butter presented increase in triacylglycerol C54, with reduction of POP and POS. The melting range of chocolates with higher percentages of cupuassu butter (F3 and F4) was higher than for chocolates formulated with cocoa butter alone (P1 and P2). Cupuassu butter is directly related to the drop in initial tension and viscosity (without significant difference, $p < 0.05$) in the chocolates produced. The low melting point of the oleic acid contained in the cupuassu butter altered the final temperature and the temperature index value in the samples with the highest cupuassu butter content (F3 and F4).

Key words: oils and fats, cocoa, cupuassu, thermal analysis, rheology, crystallization.

Lista de Figuras

Figura 1: Ilustração da Tensão x Taxa de Cisalhamento de um plástico ideal e um plástico de Bingham. 29

Figura 2: Etapas de produção do chocolate com líquor de cacau. 39

Figura 3: Etapas de produção de chocolate com cacau em pó natural. 40

Figura 4: Curva de resfriamento da manteiga de cacau. 51

Figura 5: Curva de resfriamento da manteiga de cupuaçu. 52

Figura 6: Curva da análise térmica da manteiga de cacau 54

Figura 7: Curva da Análise térmica da manteiga de Cupuaçu 55

Figura 8: Curva de temperagem Chocolate Padrão elaborado com líquor de cacau (P1). 67

Figura 9: Curva de temperagem Chocolate Padrão elaborado com pó de cacau (P2). 68

Figura 10: Curva de Temperagem do chocolate com 11,94% de manteiga de Cupuaçu (F1). 68

Figura 11: Curva de Temperagem do chocolate com 23,88% de manteiga de Cupuaçu (F2). 69

Figura 12: Curva de Temperagem do chocolate com 50,00% de manteiga de Cupuaçu (F3). 69

Figura 13: Curva de Temperagem do chocolate com 91,18% de manteiga de Cupuaçu (F4). 70

Figura 14: Curva de análise térmica do chocolate Padrão (P2) 73

Figura 15: Análise térmica do chocolate Padrão pó de Cacau (P1) 73

Figura 16: Análise térmica do chocolate com 11,18% de manteiga de Cupuaçu (F1). 74

Figura 17: Análise térmica do chocolate com 23,88% de manteiga de Cupuaçu (F2)..... 74

Figura 18: Análise térmica do chocolate com 50,00% de manteiga de Cupuaçu (F3)..... 75

Figura 19: Análise térmica do chocolate com 91,18% de manteiga de Cupuaçu (F4)..... 75

Figura 20: Chocolate com 11,94% de Manteiga de Cupuaçu (F1) com 140 dias de produção. 86

Figura 21: Chocolate com 23,88% de Manteiga de Cupuaçu (F2) com 140 dias de produção. 87

Figura 22: Chocolate com 50,00% de Manteiga de Cupuaçu (F3) com 140 dias de produção. 87

Figura 23: Chocolate com 91,18% de Manteiga de Cupuaçu (F4) com 140 dias de produção. 88

Figura 24: Chocolate Padrão pó de cacau (P2) com 140 dias de produção. .. 88

Lista de Tabelas

Tabela 1: Definição de tipos de chocolate conforme as agências regulatórias do Brasil (ANVISA), América Latina (CODEX - exceto Brasil) e Europa (União Europeia). (BRASIL, 2005; CODEX, 1981; UNIÃO EUROPEIA, 2000). 26

Tabela 2: Formulações desenvolvidas com manteiga de cacau e manteiga de cupuaçu..... 41

Tabela 3: Composição em ácidos graxos da fase gordurosa do líquor de cacau e do cacau em pó..... 47

Tabela 4: Composição em ácidos graxos das manteigas de cacau e de cupuaçu..... 48

Tabela 5: Valores obtidos da curva de resfriamento da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu. 52

Tabela 6: Ponto de fusão das manteigas de cacau e de cupuaçu..... 53

Tabela 7: Valores de Umidade, de resíduo mineral e de pH para líquor de cacau e cacau em pó 55

Tabela 8: Umidade nos chocolates formulados..... 57

Tabela 9: Resíduos minerais fixos (cinzas) nos chocolates formulados. 58

Tabela 10: Teor lipídico nos chocolates formulados..... 59

Tabela 11: Composição em ácidos graxos da fase lipídica dos chocolates formulados..... 60

Tabela 12: Composição em triacilgliceróis da fase lipídica dos chocolates formulados..... 62

Tabela 13: pH dos chocolates formulados (média ± desvio padrão) 63

Tabela 14: Tamanho de Partícula dos chocolates formulados 64

A Tabela 15 mostra os valores reológicos obtidos dos chocolates formulados. 65

Tabela 15: Valores reológicos das amostras..... 65

Tabela 16: Índice de temperagem das amostras de chocolate..... 70

Tabela 17: Dados do ponto de fusão das amostras de chocolate em °C. 72

Tabela 18: Acompanhamento do Aw em cada amostra de chocolate durante a vida de prateleira..... 77

Tabela 19: Valores da força de ruptura durante o estudo de prateleira..... 79

Tabela 20: Dados da análise de cor L* (Luminosidade) durante a vida de prateleira. 81

Tabela 21: Dados da análise de cor a* (verde-vermelho) durante a vida de prateleira. 82

Tabela 22: Dados da análise de cor b* (azul-amarelo) durante a vida de prateleira. 83

Tabela 23: Dados da análise do Índice de Brancura (Whiteness Index-WI) durante a vida de prateleira..... 84

Tabela 24: Dados da análise da diferença de coloração (ΔE) durante a vida de prateleira. 85

Tabela 25: Cálculo de valores para a fabricação de 100 kg de chocolate..... 89

Lista de Equações

Equação 1: Índice de Brancura (Whiteness Index – WI) 43

Equação 2: Diferença de coloração (ΔE).....43

Sumário

1 - INTRODUÇÃO 18

1.1 Cacau 18

1.2 Cupuaçu 19

1.3 Demanda de Gorduras 19

1.4 Chocolate 20

1.5 Fabricação do Chocolate 22

1.5.1 Processamento do cacau 22

1.5.2 Processamento do chocolate 24

1.6 Legislação 25

1.6.1 ANVISA 25

1.6.2 CODEX ALIMENTARUS 25

1.6.3 Comunidade Europeia 26

1.7 Propriedades físicas e físico-químicas do chocolate 27

1.7.1 Atividade de água 27

1.7.2 Textura 28

1.7.3 Viscosidade 28

1.8 Gorduras 30

1.8.1 Cristalização de gorduras 32

1.8.2 Gorduras Alternativas de Cacau (CBA) 33

1.8.3 Fat bloom 34

2- OBJETIVOS 37

3 - MATERIAL E MÉTODOS 37

3.1 Materiais 37

3.2 MÉTODOS 41

3.2.1 Composição Nutricional 42

3.2.2 Determinação da atividade de água 43

3.2.3 Análise de cor 43

3.2.4 Determinação de triacilgliceróis 43

3.2.5 Análise térmica das gorduras 43

3.3 Análises físicas e estruturais dos chocolates 44

3.3.1 Textura 44

3.3.2 Reologia 44

3.3.3 Determinação do tamanho de partículas 45

3.3.4 Determinação da curva de temperagem do chocolate e da curva de resfriamento da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu 45

3.3.5 Análise térmica 45

3.3.6 Análise estatística 46

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO 47

4.1 Extração e determinação do teor de lipídeos totais no líquor de cacau natural e no cacau em pó 47

4.1.1 Composição em ácidos graxos na fase gordurosa (manteiga de cacau) do líquor e do cacau em pó 47

4.2 Composição em ácidos graxos da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu 48

4.3 Curva de Resfriamento das Gorduras 51

4.3.1 Análise térmica da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu .. 53

4.4 Umidade, resíduo mineral e pH do líquor de cacau e do cacau em pó ... 55

4.5 CHOCOLATES FORMULADOS 56

4.5.1 Umidade 56

4.5.2 Resíduo mineral fixo 57

4.5.3 Determinação do teor lipídico 59

4.5.4 Composição em ácidos graxos 59

4.5.5 Composição em triacilgliceróis calculada 61

4.5.6 Análise de pH 62

4.5.7 Análise de tamanho de Partícula 63

4.5.8 Reologia 65

4.5.9 Curva de Temperagem 67

4.5.10 Análise térmica do chocolate 72

4.5.11 Estudo de prateleira dos chocolates conduzido com análises de textura, atividade de água e cor 76

4.5.12 Determinação da Atividade de água (Aw) 77

4.5.13 Textura 78

4.5.14 Determinação de Cor 80

4.5.15 Análise de custo 89

5- CONCLUSÃO 90

6- REFERÊNCIAS 91

1 - INTRODUÇÃO

1.1 Cacau

O cacau é um fruto proveniente da planta *Theobroma cacao*, cultivado pelos Astecas e Maias para servir-lhes como fonte de alimentação ou para simples ornamento dos jardins de suas cidades. Na cultura Asteca o cacau era visto como algo sagrado sendo cultivado apenas pelos sacerdotes e passando por cerimônias religiosas solenes no momento de seu cultivo. Seu cunho religioso e sagrado foi tão grande que pode ter influenciado o botânico sueco Carolus Linnaeus (1707-1778), que trocou a classificação de *Cacao fructus* para a presente classificação *Theobroma cacao* que, do grego, *Theobroma*, significa “manjar dos Deuses” (CAMERON, 2006;).

Com uma altura média de doze a quinze metros, grande quantidade de ramificações e pertencente a família das Esterculiáceas, que se desenvolvem em solos quentes e úmidos, isentos de secas prolongadas, o Cacaueiro é a árvore que provê o fruto conhecido como cacau. Esse fruto possui sementes brancas envoltas por uma polpa que pode ter uma coloração variada de branca a rósea, além disso, suas sementes que possuem mais de 2 cm de comprimento estão dispostas em forma de fileira dentro do fruto (BECKETT, 2008).

No passado, o Brasil chegou a ser o maior exportador de cacau, porém, atualmente se encontra atrás da Costa do Marfim, Indonésia, Gana, Nigéria e República de Camarões (SEBRAE, 2016). Ainda estando entre os 10 maiores produtores de cacau, o Brasil possui 90% de sua produção voltada à exportação (OMERLADETE, 2016). Os maiores importadores de cacau são Estados Unidos, Holanda, França, Inglaterra e Alemanha.

Dentro da produção brasileira de cacau os principais produtores são respectivamente a Bahia, Pará, Rondônia, Espirito Santo, Amazonas, Mato Grosso e Minas Gerais onde os principais subprodutos extraídos desse cacau

são o cacau seco, mel de cacau, vinagre, polpa, néctar, semente fresca, geleia, destilado, suco congelado e geleiado (SEBRAE, 2016).

1.2 Cupuaçu

A árvore do *Theobroma grandiflorum*, mais conhecida como cupuaçuzeiro é nativa da região amazônica, que possui em média de 4 a 8 m de altura, podendo chegar a até 18 m (SILVA, 2007). Seu fruto mede em torno de 12 a 25 cm de comprimento por 10 a 12 cm de diâmetro, apresentando em média 35 sementes (MARCOS , 2001).

As variedades comerciais do fruto são agrupadas conforme seu formato, entre elas o cupuaçu redondo (extremidade arredondada), Cupuaçu-Mamorana (extremidades alongadas) e Cupuaçu-Mamace (formato semelhante ao redondo) (MARCOS et al., 2001).

Sua plantação pode ser feita com distância de 5 m x 5 m, dando um total de 400 plantas por hectare ou de 8 m x 8 m totalizando 156 plantas por hectare, e sua safra ocorre uma vez ao ano no período entre outubro a junho (SOUZA, 2011).

Cada fruto de cupuaçu possui em média 1,0 kg, sendo que o Cupuaçu-Mamace pode chegar a pesar até 4,0 kg, enquanto o cacau pesa em média 0,5 kg (MARCOS et al., 2001;).

1.3 Demanda de Gorduras

Uma das matérias primas essenciais para a confecção do chocolate é a manteiga de cacau, que além de impor brilho, macies e textura também permite o derretimento do produto na temperatura corporal. Além de todas essas características a manteiga de cacau é uma gordura resistente ao *fat bloom* que normalmente se desenvolve no armazenamento do chocolate (JAHURUL, 2013).

E como mencionado por Adam Smith, autor da obra *A riqueza das Nações*, um dos fatores que define o preço de mercado de um produto é a lei da oferta e procura. Desse modo com a alta procura da manteiga de cacau para a produção de alimentos e cosméticos, um fornecimento limitado dependente de plantações feitas em regiões especificas do globo terrestre somado ao baixo rendimento na produção de manteiga, resulta em um alto preço, que é refletido no valor final do chocolate. (JAHURUL, 2013)

A fim de baratear os custos com a produção de chocolate e reduzir o preço final do produto para que se possa atender uma maior faixa de pessoas, as indústrias vêm procurando gorduras alternativas para substituir a manteiga de cacau de forma integral ou parcial (JAHURUL, 2013). Porém, para poder substituir a manteiga de cacau e continuar com a mesma qualidade, a gordura substituta deve possuir uma composição similar, rica em ácidos graxos saturados e monoinsaturados, para que assim possa reproduzir as mesmas características organolépticas do chocolate produzido com manteiga de cacau.

Vêm sendo elaborados inúmeros trabalhos sobre o substituto perfeito para a manteiga de cacau, porém nenhum deles reproduz em 100% as mesmas características desta gordura (AKHTER, 2016; BISWAS, 2017; JAHURUL, 2013; LILLAH, 2017; LOMONACO, 2017).

1.4 Chocolate

O chocolate é composto basicamente por açúcar, manteiga de cacau e líquor de cacau (massa de cacau) (BECKETT, 2008). Porém, essa composição pode variar uma vez que frutas e condimentos podem ser adicionados ao chocolate base.

Os espanhóis foram os responsáveis por levar a semente de cacau à Europa e por 100 anos tiveram monopólio na comercialização do fruto. Durante esse período a deliciosa bebida conhecida como chocolate quente foi se aperfeiçoando nos monastérios espanhóis e essa acabou por ficar conhecida na Europa Ocidental. Só então, os países da Europa Ocidental que possuíam

colônias em áreas tropicais, começaram a plantar o fruto no intuito de reproduzir a famosa bebida. Com a revolução industrial e a invenção de diversas máquinas foi possível elaborar uma produção em massa de chocolate, que permitiu o barateamento do produto. Dessa forma, o que antes era privilégio somente para os ricos, passou a ser também acessível à população mais humilde (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; HUETZ, 1996).

Porém, o famoso chocolate em barra que é altamente consumido na atualidade só foi criado em 1847 pela firma inglesa *Fry and Sons*, onde a mistura de líquor de cacau moído com manteiga de cacau e açúcar permitiu um composto firme e sólido (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; CHANDAN, 2007).

O conhecimento da alta capacidade calórica do chocolate, seu fácil manuseio e transporte, somado ao estopim da primeira guerra mundial em 1914, restringiram as exportações de chocolate e o alimento começou a ser direcionado aos soldados como ração de emergência, porém com o aprimoramento do chocolate para torna-lo irresistível, os soldados não conseguiam se segurar e acabavam por consumir a “ração de emergência” no menor sinal de fome antes de qualquer real emergência (HUETZ, 1996).

Com o elevado custo de derivados do cacau, foi necessário criar um processo de fabricação que reduzisse o preço para que o produto ficasse mais acessível à maior parcela da população. Dessa forma, foi inserida na composição do chocolate a gordura vegetal, sendo o chocolate empregado como cobertura em diferentes tipos de alimentos, como bolo, confeitos, *wafers*, cobertura em alguns tipos de oleaginosas, entre outros (SAID, 2016).

Os maiores consumidores de tamanha iguaria são principalmente os europeus, representados inicialmente pela Suíça, onde o consumo per capita chega a 10,55 kg/hab/ano, seguido pela Alemanha (9,57 kg/hab/ano), Reino Unido (9,45 kg/hab/ano), Noruega (9,24 kg/hab/ano) e Dinamarca (7,85 kg/hab/ano). O Brasil é apenas o 15º maior consumidor de chocolate no

mundo, com um consumo médio de 2,5 kg/hab/ano. Porém, ainda no Brasil, esse consumo diverge muito por região, pois no nordeste a média de consumo é de apenas 1,27 kg/hab/ano, enquanto na região da grande São Paulo esse consumo é de 5,75 kg/hab/ano. Os maiores consumidores de chocolate no país são os moradores da região sudeste, com 44% de tudo o que é consumido no país. Caso a separação seja feita por classes sociais e não regiões, a classe C (população com menor recurso financeiro) é a campeã, com 55% de tudo o que é consumido dentro do país (ABICAB, 2016).

1.5 Fabricação do Chocolate

A produção de chocolates segue inúmeros passos, que vão desde a plantação e cultivo do cacaueiro até a moldagem do produto final que é comprado pelo consumidor. Todos esses passos possuem grande influência no produto final.

1.5.1 Processamento do cacau

Colheita do cacau: A colheita deve ser feita a partir dos frutos maduros, esses produzem um som característico quando se bate neles com as mãos. O som emitido pelo fruto ocorre, pois após o amadurecimento a polpa sofre contração deixando as sementes praticamente livres dentro do fruto, presas somente pelo cordão central que as une . No fruto verde, as plantas têm peso menor e menos açúcar, comprometendo assim a fermentação (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008).

Fermentação: Após colhidas, as sementes são separadas da polpa expostas e deixadas ao sol durante alguns dias, aproximadamente 7 dias (dependendo do tamanho de semente utilizada, tamanho do lote, temperatura e aeração). Nesse período a aeração (viragem) das sementes promoverá a atividade bacteriana e manterá uma fermentação uniforme. A fermentação junto com a secagem é um processo que tem a maior influência na qualidade das sementes para fabricação do chocolate. Ao longo do processo de

fermentação ocorre a secagem da semente, reduzindo assim a sua umidade total para menos de 8% para prevenir o crescimento de fungos. Contudo a secagem e fermentação potencializam os sabores e aroma do cacau (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; CHANDAN, 2007).

Torrefação: Nessa etapa ocorre o aquecimento das sementes a uma temperatura de 120°C por um tempo de 15 min a 2 h. Assim a amêndoa do cacau perde água e traços de ácido acético por evaporação, deixando uma umidade total de apenas 1,5-3%. Nessa etapa o calor libera o “flavor” e aroma característico do chocolate (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; OETTERER, 2017**;** CHANDAN, 2007).

Trituração: As sementes irão para uma maquina que promoverá a sua quebra em grandes pedaços. Após a quebra das sementes torradas, ocorre a separação do tegumento da casca, que pode ser por um sistema de tamises com ventilação que as separa por densidade (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; OETTERER, 2017; CHANDAN, 2007).

Moagem: A semente descascada é moída, de forma que o aquecimento junto à fricção provoque a ruptura da parede celular e libera a manteiga de cacau, resultando em uma massa pastosa que possui em torno de 50% de manteiga de cacau, o produto dessa etapa é chamado de líquor de cacau que solidifica após resfriamento (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; CHANDAN, 2007).

Prensagem: Nessa etapa o produto denominado de líquor de cacau será prensado e permitirá a extração da manteiga de cacau e obtenção do cacau em pó (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; OETTERER, 2017;).

1.5.2 Processamento do chocolate

Mistura: Misturadores recebem açúcar, o líquor, leite em pó (se constar da formulação), nas proporções definidas pela formulação a ser produzida (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; OETTERER, 2017).

Refino: O chocolate passa por equipamento de refino, que pode ser por cilindros ou por bolas, que tem como objetivo diminuir o tamanho de partículas da mistura. Essa redução de tamanho de partícula afeta tanto na viscosidade quanto na textura do chocolate, uma vez que uma partícula com tamanho acima de 30 µm causará uma sensação arenosa na boca (LIMA, 2007; BOLENZ, 2014). Parte da manteiga de cacau da formulação é adicionada nesta etapa. Uma massa de chocolate com partículas muito pequenas pode causar maior fluidez da massa e posteriormente prejudicar as outras etapas de produção, como por exemplo a moldagem do chocolate (MARTINS, 2007).

Conchagem: Devido ao aquecimento, ocorre a liberação dos compostos voláteis indesejáveis produzidos na etapa da fermentação, consequentemente pelo aquecimento também ocorre a redução da umidade dos ingredientes. Além disso, a conchagem é um passo importante para homogeneizar os ingredientes e desenvolver o sabor desejável do chocolate, levando esta de 8 a 96 horas dependendo do produto e equipamento que se possui (MARTINS, 2007; OETTERER, 2017).

Temperagem: A temperagem é um resfriamento controlado feito no chocolate para a induzir a formação dos cristais de gordura de modo que eles sejam o mais estáveis possíveis e apresentem as características necessárias no produto final (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008).

Moldagem: A massa do chocolate é colocada em fôrmas para que adquira o formato desejado. Com as formas preenchidas de chocolate, estas são submetidas a vibrações para eliminar as bolhas no interior da massa. Depois passam por túnel de resfriamento e posterior embalagem (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008).

1.6 Legislação

Diferentes legislações sobre chocolate são seguidas nos diferentes países. Os Estados Unidos e países Latinos e do Caribe seguem o CODEX. Os países europeus seguem a legislação da Comunidade Europeia, o Brasil segue a legislação da ANVISA (BRASIL, 2005; CODEX, 1981; UNIÃO EUROPEIA, 2000).

1.6.1 ANVISA

Chocolate: De acordo com a Legislação brasileira (RDC n° 264 de 2005) um chocolate deve conter no mínimo 25% de sólidos totais de cacau sendo que o produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistências variados. Chocolate Branco: mistura de manteiga de cacau e outros ingredientes, contendo no mínimo 20% de sólidos totais de manteiga de cacau, podendo apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados (Tabela 1) (BRASIL, 2005).

1.6.2 CODEX ALIMENTARUS

Chocolate: deve conter em matéria seca base não menos que 35% de sólidos de cacau, com não menos que 18% de manteiga de cacau e não menos que 14% de sólidos de cacau desengordurado.Chocolate Branco: deve conter não menos que 20% de manteiga de cacau e não menos que 14% de sólidos de leite (incluindo uma faixa de 2,5% a 3,5% de gordura de leite). Chocolate ao Leite: Deve conter não menos que 25% de sólidos de cacau (incluindo um mínimo de 2,5% de sólidos de cacau desengordurado) e uma quantidade mínima de sólidos de leite entre 12% e 14%(incluindo no mínimo de 2,5% a 3,5% de gordura do leite) (Tabela 1) (CODEX, 1981).

1.6.3 Comunidade Europeia

Chocolate: Deve conter no mínimo 43% de matéria seca de cacau, dos quais pelo menos 26% sejam manteiga de cacau. Chocolate ao leite: deve conter no mínimo 30% de matéria seca de cacau e pelo menos 18% de matéria seca de leite proveniente da evaporação total ou parcial do leite integral, desnatado ou semi-desnatado dos quais no mínimo contenha 4,5% de gordura de leite. Chocolate Branco: Deve conter no mínimo 20% de manteiga de cacau e pelo menos 14% de matéria seca proveniente do leite integral, desnatado ou semi-desnatado (que contenha no mínimo 3,5% de gordura de leite) (Tabela 1) (UNIÃO EUROPEIA, 2000).

Tabela 1: Definição de tipos de chocolate conforme as agências regulatórias do Brasil (ANVISA), América Latina (CODEX - exceto Brasil) e Europa (União Europeia). (BRASIL, 2005; CODEX, 1981; UNIÃO EUROPEIA, 2000).

	BRASIL	CODEX	UE
Chocolate	≥ 25% de sólidos de cacau	≥ 35% de líquor ≥ 18% manteiga de cacau ≥ 14% sólidos de cacau desengordurados	≥ 43% de líquor (≥ 26% de gordura) Max. 5% outras gorduras
Branco	≥ 20% de manteiga de cacau	≥ 20% de manteiga de cacau 14% de leite seco (≥ 3.5% de gordura no leite)	≥ 20% de manteiga de cacau ≥ 14% de leite seco (≥ 3.5% de gordura no leite)
Ao Leite	Sem definição	≥ 25% de Líquor > 12% e < 14% de Sólidos de leite. (incluindo no mínimo 2.5% a 3.5% de gordura de leite)	≥ 30% de Líquor. ≥ 18% de Leite seco (4.5% de gordura do leite)

1.7 Propriedades físicas e físico-químicas do chocolate

1.7.1 Atividade de água

Em 1953 William James Scott mostrou que os microrganismos possuem uma atividade de água limite para crescer. Atualmente é de acordo comum que a atividade de água é o parâmetro que possui maior relação com as propriedades químicas, microbiológicas e físicas dos alimentos. As mudanças especificas na cor, aroma, sabor, textura, estabilidade e aceitabilidade de alimentos naturais ou industrializados estão relativamente associadas à atividade de água. Chegando ao mesmo grau de importância da temperatura, a atividade de água é considerada um dos parâmetros mais importantes para a preservação dos alimentos. A atividade de água (Aw- *Water Activity*) pode ser mensurada através da pressão de vapor de água no alimento dividida pela pressão de vapor da água pura, em uma mesma temperatura (CÁNOVAS, 2007).

Desde a descoberta do conceito da atividade de água, este tem sido usado amplamente para a preservação de alimentos, melhorando processos de fabricação e possibilitando a elaboração de novos produtos (GARCIA, 2004).

No chocolate, a baixa atividade de água (0,300 a 0,600) e o alto teor de gordura, dificultam a multiplicação heteropatogênica. Dessa forma, a redução da atividade de água aumenta o estresse osmótico na célula do microrganismo que sempre tenta manter levemente menor sua osmolaridade. Isso causa um influxo de água para dentro da célula, mantendo a superfície integra. Caso ocorra uma interrupção desse processo por algum soluto, as células sofrem dano e morrem (REOLON, 2012).

1.7.2 Textura

A textura é uma propriedade sensitiva complexa, pois envolve inúmeros fatores do alimento e sentidos do corpo humano. Para auxiliar o estudo de textura foram inventados instrumentos para mensurar e mimetizar a sensação humana ao degustar inúmeros tipos de alimentos. (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008)

O texturômetro é um equipamento que consegue medir pequenas diferenças que seriam indetectáveis para um painel treinado, mensurando características como dureza e estalo do chocolate (som característico da quebra). Essas são características cruciais de aceitabilidade do consumidor, uma vez que as experiências sensitivas influenciam em grande escala no momento de escolha do produto. (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; NAKAMOTO, 2018)

1.7.3 Viscosidade

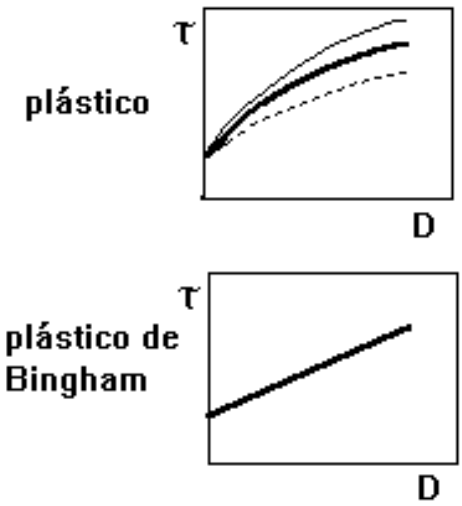
A viscosidade é a propriedade que indica a maior ou menor dificuldade do fluido escoar, podendo apresentar uma variação dependendo da temperatura em que o líquido se encontra. Ou seja, a viscosidade dos fluídos é originada pela fricção entre as moléculas e os choques entre elas. Em um alimento a viscosidade depende principalmente de sua temperatura e composição (BRUNETTI, 2008; LANNES, 1997).

No chocolate escuro o componente mais importante é a massa de cacau, que possui uma grande influência nas características reológicas do alimento. Os parâmetros de estudo da massa que mais influenciam na viscosidade do chocolate são a umidade, a distribuição do tamanho de partícula e o conteúdo de gordura (ESCRIVÁ, 1998).

Na indústria de chocolates, a viscosidade juntamente com a tensão inicial, descrevem a qualidade do produto. Também definem qual será o tamanho das tubulações e das bombas utilizadas para o transporte do chocolate nas fábricas (ESCRIVÁ, 1998).

O chocolate é um líquido não-newtoniano que se comporta como líquido plástico não ideal, também podendo ser chamado de Plástico de Bingham, possuindo um "*yield stress*" (força mínima necessária para se iniciar o fluxo) e a partir de então o fluido passa a se comportar linearmente com a variação da taxa de cisalhamento (velocidade do fluxo) e tensão de cisalhamento (força que provoca o fluxo do líquido). Diferente de um plástico ideal, o plástico de Bingham tem comportamento linear (Newtoniano) após o "*yield stress*" ser atingido, enquanto o plástico ideal tem comportamento curvilíneo (Figura 1) (AFOWAKA, 2010).

Figura 1: Ilustração da Tensão x Taxa de Cisalhamento de um plástico ideal e um plástico de Bingham.



T = Tensão de cisalhamento e D =Taxa de Cisalhamento. Imagem retirada de RICARDO (2018).

Em 1973 foi adotado pela IOCCC (*International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery*) como padrão o modelo de Casson para calcular os valores reológicos do chocolate. Essa equação permite encontrar tanto o *yield stress* quanto a viscosidade plástica. (AFOWAKA, 2010)

A fabricação de chocolate é algo que há muito tempo envolve muitos estudos e tecnologias para que se possa chegar a resultados reológicos, texturais e de fusão desejados. Sabe-se que processos operacionais como conchagem e refino influenciam na qualidade do chocolate. Estudos previamente realizados mostram que o tamanho de partícula, quantidade de gordura e uso de lecitina influenciam diretamente nos valores reológicos e na qualidade do chocolate. (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; DO et al., 2011)

1.8 Gorduras

O grupo dos lipídeos é um dos principais grupos de moléculas encontradas no corpo humano, estes são responsáveis por inúmeras funções no organismo humano, como composição da bicamada lipídica, reserva energética e hormônios. Os óleos e gorduras são compostos biológicos que compõem este grupo (NELSON et al., 2009)

Os óleos e gorduras usados na composição de alimentos são os ácidos graxos, compostos por ácidos carboxílicos e uma longa cadeia de hidrocarbonetos. Os principais ácidos graxos encontrados em produtos animais e vegetais são ácidos palmítico, oleico, linoleico e esteárico, formados por 16 a 18 átomos de carbono. Suas estruturas podem ou não conter insaturações. Os dois principais ácidos graxos poli-insaturados são o ômega 3 e ômega 6, pois são os ácidos graxos essenciais não produzidos pelo corpo humano. A junção de 3 ácidos graxos com um glicerol forma um triglicerídeo, essa é a principal estrutura gordurosa existente em animais e plantas. Estes atuam como reserva energética em animais, conhecida como gordura, onde sua forma de

compactação anidra fornece até seis vezes mais energia metabólica do que o glicogênio (NELSON, 2009)

O ponto de fusão de um lipídeo depende de algumas características de seu ácido graxo, como insaturações, conformação de cadeia (*Cis* e *Trans*) e tamanho da cadeia carbônica. A composição de seus triacilgliceróis esta diretamente relacionada com as propriedades físicas dos óleos e gorduras, caracterizando assim a estrutura, sabor, estabilidade e aparência (O'BRIEN, 2008; SCRIMGEOUR, 2005).

Quando se trata de chocolate as gorduras são uma das partes essenciais em sua composição, porém o seu uso feito de forma não adequada pode causar perda de qualidade do produto Um exemplo muito comum de ingrediente de baixa qualidade é a gordura hidrogenada, que foi comumente utilizada para aumentar a resistência do chocolate ao aquecimento, porém seu emprego tem sido cada vez menor uma vez que além de reduzir a qualidade do alimento, ela possui elevados níveis de gordura *trans* (FRANKE, 2015; ROTHKOPF, 2015).

A manteiga de cacau é empregada no mercado alimentício para a fabricação de chocolate. Sua característica emoliente, lubrificante e de consistência também pode direcioná-la à fabricação de produtos labiais, cremes, hidratantes e sabonetes (EMFAL, 2016).

Para alimentos com alto teor lipídico como manteiga, margarina, sorvete e chocolate a gordura presente neles é de extrema importância, pois é responsável por conferir muitos dos atributos sensoriais (sensação na boca, textura, espalhabilidade e quebra) que são dependentes da resistência mecânica de ligação do cristal de gordura (MARANGONI, 2004).

A relação entre os ingredientes presentes na dispersão de cacau e na fase continua, influenciam as propriedades da matriz final da microestrutura, afetando fortemente a reologia e a característica estrutural em termos de produção de *stress*, viscosidade aparente, dureza e consistência. Por essa

razão a microestrutura do chocolate pode ser considerada fundamental para a qualidade do chocolate (GLICERINA, 2016).

1.8.1 Cristalização de gorduras

A cristalização de gorduras é um fator que possui grande grau importância na textura de alimentos, seu entendimento é vital para controlar as propriedades finais do produto. Os fatores micro estruturais como tamanho do cristal, morfologia, comportamento polimórfico e grau de agregação são altamente influenciados pelo processo de cristalização (GREGERSEN, 2015).

Para se formar um cristal é necessário que primeiro haja a formação de um núcleo, após este apresentar uma dimensão favorável ele se tornará um cristal. As ligações internas que se formam entre os cristais de gordura influenciam a estrutura final do produto e esta altamente relacionada com as propriedades reológicas e plásticas. (FOUBERT, 2007).

Na estruturação dos cristais em lipídeos existem três formas polimórficas predominantes que são a α, β' e β. Dentre estas conformações a que apresenta melhor estabilidade é a β com maior temperatura de fusão graças ao resultado de uma diferença de densidade no empacotamento da molécula. A transformação polimórfica é um processo irreversível dependente de tempo e temperatura, que ocorre da conformação menos estável para a mais estável (MARTINI, 2006).

Os cristais β são mais facilmente formados em gorduras com baixa variabilidade de ácidos graxos, enquanto em gorduras com grande variedade de ácidos graxos tendem a formar cristais β'. Porém, é possível induzir a formação de cristais β com fatores como formulação, índice de resfriamento, calor de cristalização e nível de agitação (SATO, 2001).

A manteiga de cacau é uma gordura polimórfica que possui diferentes características, ponto de fusão e estabilidade. Ela apresenta 6 tipos de cristais

sendo que a forma β^V é a forma desejada a se obter na temperagem. Ao obter o cristal correto na temperagem é possível chegar as propriedades desejadas do chocolate como ponto de ruptura, brilho, textura, resistência ao *fat bloom*, contração no molde e barreira menos permeável aumentando o tempo de prateleira. (CHANDAN, 2007; ROTHKOPF, 2015).

1.8.2 Gorduras Alternativas de Cacau (CBA)

Devido a grande quantidade de características favoráveis da manteiga de cacau, esta é requisitada para a elaboração de produtos farmacêuticos, cosméticos e alimentícios, tornando-a assim a matéria prima de maior valor agregado no chocolate. Por este motivo pesquisadores tentam encontrar uma gordura compatível com a manteiga de cacau que possa ser substituída tanto parcialmente quanto totalmente no chocolate (AKHTER, 2016; BISWAS, 2017; JAHURUL, 2013; LILLAH, 2017; LIPP, 1998; LOMONACO, 2017; RIBEIRO, 2015).

- As gorduras alternativas de cacau (CBA) são divididas em grupos conforme suas propriedades de substituição (parcial ou total) (LIPP, 1998):CBE (*Cocoa Butter Equivalente*): São gorduras não láuricas (sem ácido láurico) com propriedades químicas e físicas semelhantes a da manteiga de cacau e comatível com qualquer quantidade de manteiga de cacau.

    - CBEX (*Cocoa Butter Extender*): São um subgrupo de CBE que não se mistura em qualquer proporção com a manteiga de cacau.

    - CBI (*Cocoa Butter Improvers*): Similares ao CBE porém possuem alta quantidade de triacilgliceróis sólidos, usado para aumentar a macies da manteiga de cacau.

- CBR (Cocoa Butter Replacer): Gordura não láurica com composição de ácidos graxos semelhantes a manteiga de cacau, porém com diferente estrutura de triacilgliceróis.

- CBS (Cocoa Butter Substitute): Gordura láurica, quimicamente diferente da manteiga de cacau, sendo para substituição total da manteiga de cacau.

1.8.3 Fat bloom

O *fat bloom* é um fator comum ocorrido quando se trabalha com produtos como chocolate. Esse fenômeno pode ser considerado um “defeito físico” de aparência do chocolate, sendo caracterizado pela aparência que pode ir de acinzentado à grandes pontos brancos sobre a superfície externa, mudando a cor e reduzindo o brilho do produto. O chocolate com os efeitos do *fat bloom* tem sua aparência prejudicada, bem como sofre impacto no sabor e textura, que são importantes determinantes para a aceitabilidade do consumidor (QUEVEDO, 2013; TISONCIK, 2013).

O *fat bloom* é considerado como a migração da fase líquida da gordura de dentro da matriz do chocolate para sua gradual e não controlada recristalização na superfície do chocolate (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; COHEN, 2004).

O fenômeno que ocasiona o *fat bloom* não é totalmente compreendido, porém pesquisadores sugerem que são muitos fatores que podem contribuir para a formação dele, como temperagem não correta, mistura de gorduras incompatíveis, método de resfriamento interrompido, temperaturas flutuantes, condições de armazenamento e abrasão (GHOSH, 2002; LONCHAMPT, 2006; QUEVEDO, 2013; TISONCIK, 2013), sendo:

- Temperaturas flutuantes: A variação de temperatura pode influenciar a integridade estrutural do chocolate e deformá-lo completamente. Esse fator pode ocorrer em caminhões de transporte que chegam a temperaturas de armazenamento superiores ao ponto de fusão do chocolate;
- Formas (moldes) sujas: Os chocolates residuais que ficam nas formas podem iniciar o processo de *fat bloom* no chocolate, esses podem atuar como o núcleo para a formação do cristal;
- Temperagem (durante aplicação): Uma temperagem mal feita pode promover uma cristalização inadequada do chocolate e induzir a formação de *fat bloom* e camadas de chocolate, tornando assim a massa não homogênea;
- Resfriamento (pós aplicação): Ocorre após a passagem do chocolate no túnel de resfriamento ou em prateleiras de varejo. Esse é um fator inteiramente ligado ao problema de resfriamento. Chocolates com má temperagem possuem maior chance de desenvolver esse tipo de problema;
- Formulação (Antes da aplicação): Quando todos os fatores externos estão descartados para a formação de *fat bloom*, pode haver problema de incompatibilidade da formulação. Pode acontecer quando se mistura gorduras incompatíveis. Conforme estudo feito por *Ali et al, 2000* a mistura de gorduras láuricas com não-láuricas pode se tornar incompatível, gerando assim uma mistura eutética que ao invés de formar uma gordura com um ponto de fusão mais resistente, acaba formando uma gordura com um menor ponto de fusão, facilitando assim o aparecimento do *fat bloom*.
- Produtos recheados: a gordura presente nos recheios do chocolate podem interagir com a casca de chocolate que envolve o produto e migrar através dela, ocasionando o *fat boom*. Quanto maior o contato da gordura com a camada externa de chocolate maior será a migração de gordura, um exemplo disso é a comparação entre uma barra de

chocolate recheada e uma trufa, a área de contato do recheio com a superfície da barra é muito maior que a da trufa, sendo assim a barra mais susceptível ao *fat bloom*.

- Quantidade de partículas sólidas não gordurosas: A quantidade de sólidos não provenientes da gordura presentes no chocolate pode dificultar a migração da gordura através do produto.

JUSTIFICATIVA

Sistemas lipídicos como gordura do leite, emulsificantes, e possivelmente manteiga de cupuaçu podem atuar como controlador do *fat bloom* em chocolates. Contudo estudos complementares devem ser continuados para melhor entendimento dos mecanismos de atuação da manteiga de cupuaçu, por exemplo. A oferta de manteiga de cupuaçu no mercado continuar a ser atraente para as indústrias de alimentos e farmacêuticas.

2- OBJETIVOS

Avaliar estrutural e reologicamente a substituição total e/ou parcial da manteiga de cacau por outro sistema lipídico, a manteiga de cupuaçu, em formulação de chocolate amargo.

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

- Manteiga de cupuaçu (IBC – Indústria Brasileira de Cacau, Brasil)
- Manteiga de cacau (Cargill, Brasil)
- Líquor de cacau (IBC – Indústria Brasileira de Cacau, Brasil)
- Cacau em pó (IBC – Indústria Brasileira de Cacau, Brasil)
- Lecitina de soja (Tovani, Brasil)
- PGPR – poliglicerol polirissinoleato (Tovani, Brasil)
- Aroma vanilina em pó (Mix, Brasil)

Produção de chocolates

Da mesma forma que a indústria, o Laboratório de Tecnologia de Alimentos III, localizado na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, faz a compra e uso de matérias primas de fornecedores confiáveis para a fabricação do chocolate. Possui uma linha de fabricação muito mais enxuta, necessitando de menos espaço, tempo e dinheiro para a fabricação do chocolate, uma vez que os chocolates são formulados no misturador universal com moinho de bolas WA-FA20 (Mazzetti, Itália).

O equipamento universal permite condensar três passos da fabricação do chocolate em um único passo, dessa forma ao invés de misturar os ingredientes em um equipamento, fazer o refino em um segundo equipamento e a conchagem em um terceiro, o equipamento universal permite a junção das três funções em um único equipamento.

Para a produção, os ingredientes da formulação básica foram sequencialmente adicionados ao equipamento, com temperatura de trabalho de 45°C. Para temperagem dos chocolates foi utilizada temperagem manual em pedra de mármore. E logo após a pré-cristalização o chocolate foi enformado e resfriado a 5°C ± 3 por 20 minutos, para em seguida ser desenformado e embalado.

Figura 2: Etapas de produção do chocolate com líquor de cacau.

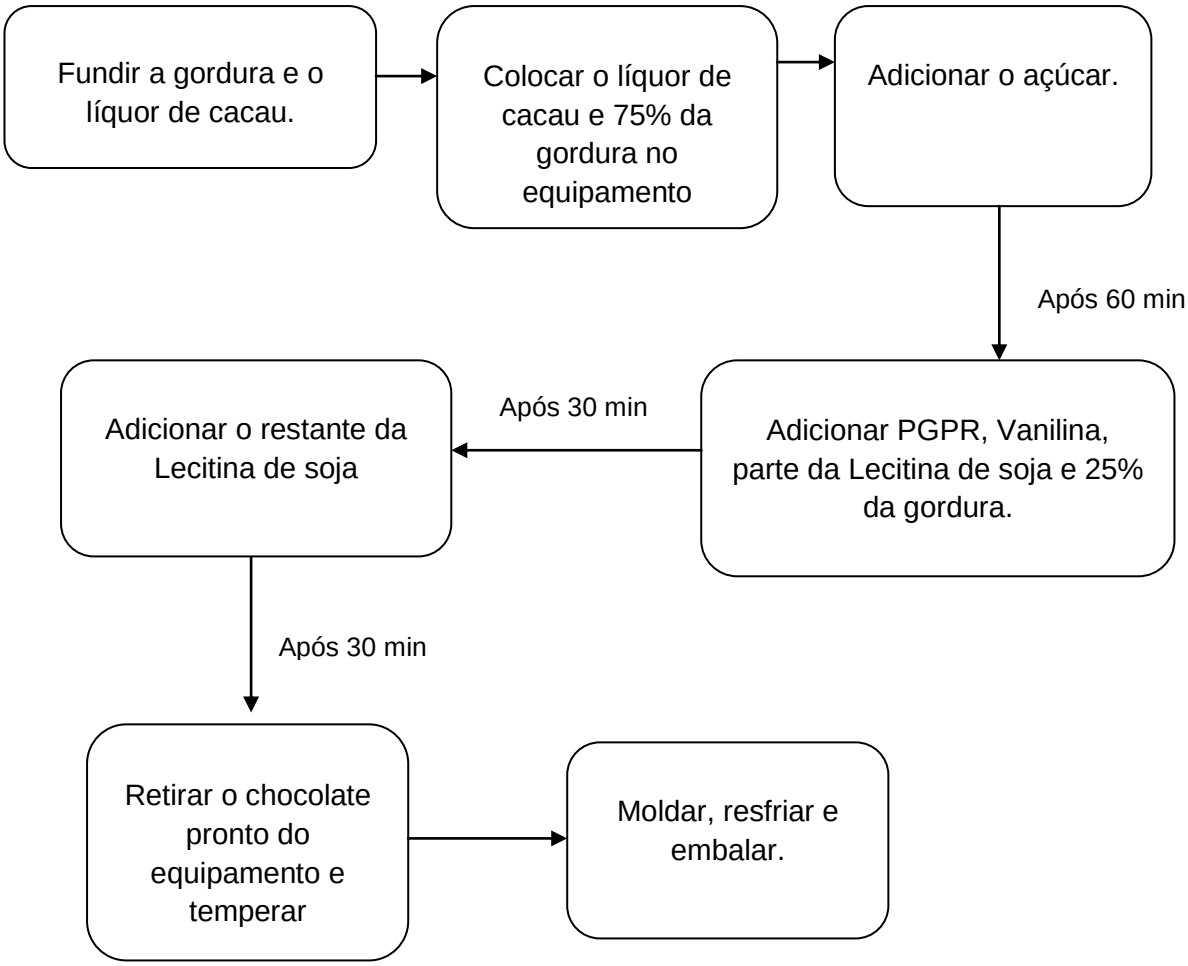
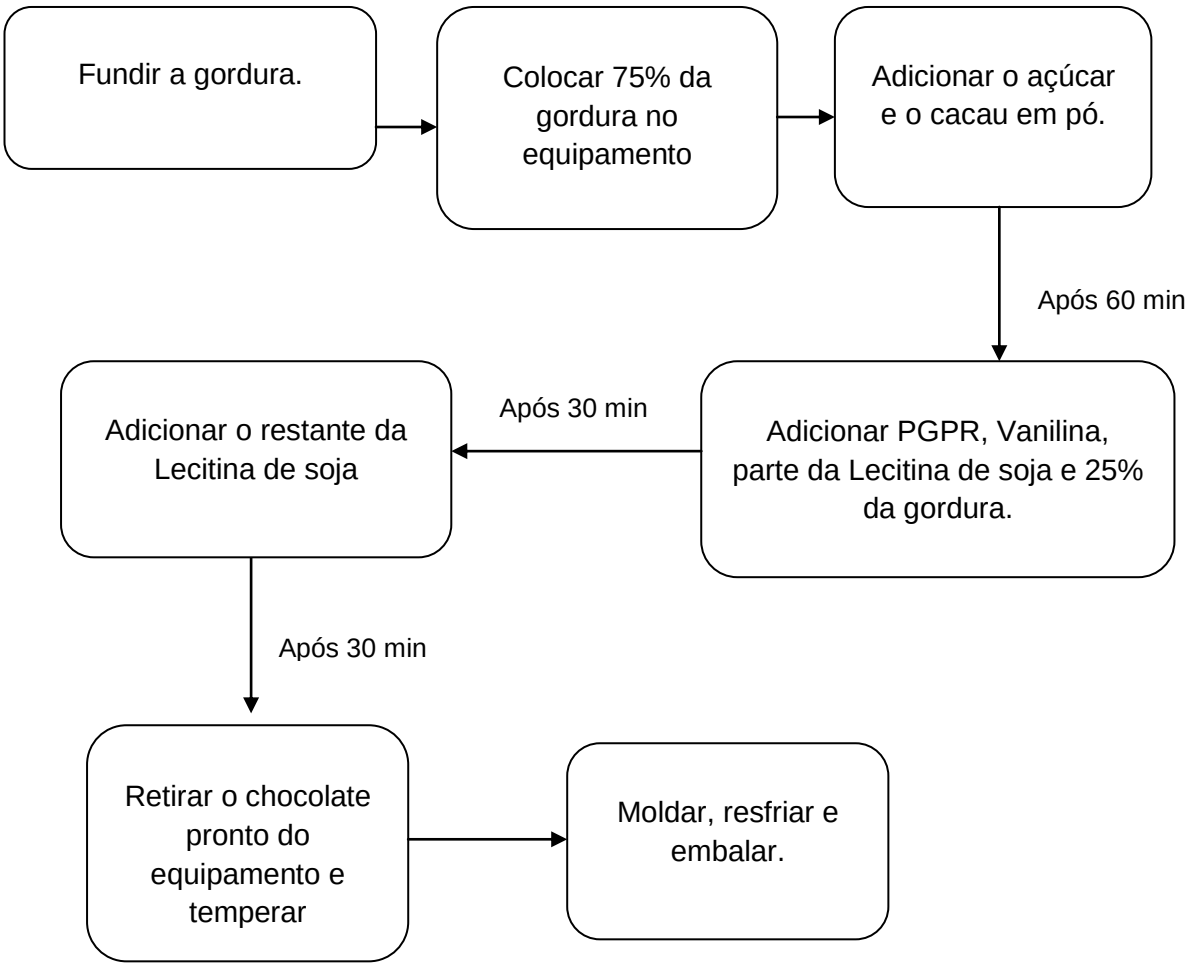


Figura 3: Etapas de produção de chocolate com cacau em pó natural.



Na Tabela 2 encontram-se as formulações desenvolvidas para esta Dissertação.

Tabela 2: Formulações desenvolvidas com manteiga de cacau e manteiga de cupuaçu.

Ingredientes	Porcentagem (%)					
	P1	P2	F1	F2	F3	F4
Cacau em pó natural	26,27	-	-	-	26,27	26,27
Líquor de cacau natural	-	49	49	49	-	-
Manteiga de cacau	31,03	8,3	4,15	-	13,65	-
Manteiga de cupuaçu	-	-	4,15	8,3	17,38	31,03
Açúcar	42	42	42	42	42	42
Lecitina de soja	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
PGPR	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Vanilina	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Nota: P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

A quantidade de manteigas de cupuaçu e de cacau usadas para as amostras foram calculadas de forma que o produto final apresentasse um teor lipídico próximo a 35%. Compondo assim um chocolate amargo padrão com 57,3% de cacau.

Foram utilizados dois padrões como comparativos, o P1 (formulado com cacau em pó desengordurado) que é o padrão das amostras F3 e F4 e o P2 (formulado com líquor de cacau não desengordurado) que é o padrão das amostras F1 e F2.

3.2 MÉTODOS

Todas as análises químicas e físico-químicas tanto do chocolate quanto das gorduras foram realizadas em triplicata.

3.2.1 Composição Nutricional

As análises físico-químicas para determinação da composição nutricional (cinzas e umidade) do chocolate amargo foram efetuadas utilizando-se as metodologias da ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (2005).

A extração dos lipídeos totais do chocolate amargo foi realizada pelo método 36 C/04, descrito por SCHETTY et al. (1969) adaptado por Lannes (1997) onde primeiro é feita a hidrólise ácida do material para separar os lipídeos das proteínas e dos açúcares e depois é feita a extração por Soxlet. Para isso amostras de 10 g de chocolate moído foram previamente tratadas com 75 mL de HCl concentrado (37%) e 200 mL de água destilada, deixadas em fervura durante 20 min, filtradas com 3 L de água fervente (em filtro de 24 cm de diâmetro) e secas em estufa no próprio papel de filtro por 12 h a 75°C. A extração foi efetuada com éter de petróleo por aproximadamente 4 h em extrator de Soxlet. O solvente (éter) foi evaporado após resfriamento e o produto foi mantido em estufa a 100°C por 1 h, tempo suficiente para atingir peso constante. A pesagem foi realizada após resfriamento em dessecador sob vácuo.

Os ácidos graxos foram metoxilados, ou seja, transformados em ésteres metílicos, segundo a metodologia de Hartman & Lago (1973*),* com KOH 0,5N e solução reagente em metanol. As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama e “Varian’s Galaxie Chromatography Software”. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, EUA), com 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,2 µm de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção *split*, razão de 50:1; temperatura da coluna: 140°C por 5 min, programada até 240°C numa razão de 4°C/min; gás de arraste: hélio, em pressão isobárica de 37 psi; velocidade linear de 20 cm/s; gás *make-up*: hélio a 29 mL/min; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 250°C. A composição qualitativa foi

determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa, de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62 (AOCS, 1997).

3.2.2 Determinação da atividade de água

Foi conduzida em equipamento Novasina modelo LabMaster (Novasina, Suíça) a 25°C.

3.2.3 Análise de cor

Foi determinado o espectro de cor em equipamento Colorquest XE, geometria 0/45°, e os dados analisados pelo software Universal Software V4.10 (Hunter Lab, EUA). O cálculo de índice de brancura (WI) foi feito utilizando a equação (1) e o cálculo de diferença de cor (ΔE) foi realizado utilizando a equação (2).

$$WI = 100-[(100-L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{0,5} \quad (1)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L1 - L2)^2 + (a1 - a2)^2 + (b1 - b2)^2} \quad (2)$$

3.2.4 Determinação de triacilgliceróis

A determinação de triacilgliceróis foi feito estatisticamente pelo software plataforma LAMES triacilgliceróis (Universidade Federal de Goiás, Brasil).

3.2.5 Análise térmica das gorduras

As análises térmicas, para obtenção do ponto de fusão e das gorduras foram conduzidas em equipamento DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura (*Scientific Instruments*, EUA). Após calibração do equipamento a uma taxa de

varredura de 5°C/min usando uma panela de alumínio como referência, as amostras de aproximadamente 5 mg foram carregadas em panelas de 40 µL, seladas com tampa, e aquecidas a uma taxa de 20°C/min de 25 a 80°C, mantidas em 80°C por 10 minutos, resfriada de 80 a -40°C a uma taxa de 10°C/min, mantido a -40°C por 30min e posteriormente aquecida de -40 a 80°C em uma taxa de 20°C/min, tudo em atmosfera de nitrogênio (N_2). A temperatura de início, o pico de temperatura e a temperatura final foram calculados automaticamente pelo software *Thermal Analysis Software* for Windows.

3.3 Análises físicas e estruturais dos chocolates

3.3.1 Textura

Os ensaios de fratura em barras de chocolate foram conduzidos com *probe* HDP/3PB, equipamento analisador de textura TA-XT2 (*Stable Micro Systems*, Reino Unido), com as amostras condicionadas a 25 ˚C. Parâmetros: velocidades pré-teste, teste e pós-teste: 2,0 mm/s; distância 10 mm; célula de carga 25 kg; *Trigger Force*: 0,05 N; força em compressão –*return to start.* Os dados foram coletados através do programa "*Texture Expert Exceed*" – versão 2.64 (*Stable Micro Systems*, Reino Unido). Todas as análises foram realizadas com barrinhas de chocolate temperado de tamanho 10,0 cm x 1,2 cm x 0,9 cm (LANNES, 2008).

3.3.2 Reologia

Os ensaios foram realizados em um Reômetro Haake-MARS (*ThermoScientific*, Alemanha), com banho termostatizado à temperatura de 40 ºC, com software *RheoWin Job Manager*. Análise baseada na metodologia da IOCCC (2000), com os dados tratados pela equação de Casson. Foi usado o sensor cone placa (C35/1 Ti polido), com gap de 0,024 mm, ensaio rotacional

com taxa controlada (CR), em três passos: (1) 0,00 1/s a 65,00 1/s, t = 180 s; (2) 65,00 1/s, t = 60 s; (3) 65,00 1/s a 0,00 1/s, t = 180 s. A quantidade de amostra colocada sobre a placa fixa do equipamento, suficiente para cobrir uma área de aproximadamente 2 cm^2. A quantidade de amostra foi suficiente para preencher o espaço ente as placas (IOCCC, 2000; LANNES, 2008).

3.3.3 Determinação do tamanho de partículas

Com Micrômetro digital Série 293, DigimaticMitutoyo (EUA). Determinação feita com auxílio de parafina, com cinco repetições para verificação da repetibilidade.

3.3.4 Determinação da curva de temperagem do chocolate e da curva de resfriamento da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu

Os ensaios de curva de resfriamento das gorduras e índice de temperagem do chocolate foram conduzidos em equipamento Multitherm TC (Buhler, Suíça).

3.3.5 Análise térmica

As análises térmicas, para obtenção do ponto de fusão e da entalpia de derretimento do chocolate amargo foram conduzidas em equipamento DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura (*Scientific Instruments*, EUA). Após calibração do equipamento a uma taxa de varredura de 5°C/min usando uma panela de alumínio como referência, as amostras de aproximadamente 5 mg foram carregadas em panelas de 40 µL, seladas com tampa, e aquecidas a uma taxa de 20°C/min de 15 a 250°C em atmosfera de nitrogênio (N_2). A temperatura de início, o pico de temperatura e a temperatura final foram calculados automaticamente pelo software *Thermal Analysis Software* for Windows.

3.3.6 Análise estatística

As análises foram realizadas em triplicata, com cálculo das médias e desvio padrão. Os resultados foram analisados pelos testes ANOVA e posteriormente de Tukey, em $p \leq 0.5$, com o software Minitab 17 (Minitab inc., EUA).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extração e determinação do teor de lipídeos totais no líquor de cacau natural e no cacau em pó

É possível afirmar que a quantidade de lipídeos totais encontradas no líquor de cacau é de 53,9% ± 0,7 não sendo um produto desengordurado. Esse valor pode variar dependendo do tipo de extração e qual a finalidade do produto final. O cacau em pó comercial pode variar de 20% de gordura até 0%, sendo este último aplicado em produtos *low fat*. Para o cacau em pó utilizado nesse trabalho encontrou-se 14,5% ± 0,4 de gordura (AFOAKWA, 2010; BECKET, 2008; LANNES, 2017).

4.1.1 Composição em ácidos graxos na fase gordurosa (manteiga de cacau) do líquor e do cacau em pó

Tabela 3: Composição em ácidos graxos da fase gordurosa do líquor de cacau e do cacau em pó

Ácido Graxo	Líquor de cacau	Cacau em pó
Palmitico C16:0	26,7 ± 0,3b	28,8 ± 0,6a
Palmitoleico C16:1	0,2 ± 0,0a	0,3 ± 0,0a
Esteárico C18:0	36,7 ± 0,7b	38,9 ± 0,7a
Oleico C18:1n9c	32,7 ± 0,3a	28,9 ± 0,2b
Linoleico C18:2n6c	2,5 ± 0,2a	1,4 ± 0,3b
Alfa-linolenico C18:3n3	0,1 ± 0,0a	0,0 ± 0,0a
Araquidico C20:0	1,1 ± 0,0a	0,0 ± 0,0b
Behênico C22:0	0	0,3 ± 0,1a
Araquidônico C20:4n6	0	1,2 ± 0,2a

Nota: Valores com diferentes letras na mesma linha são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=3$)

A composição em ácidos graxos da fase gordurosa do líquor de cacau e do cacau em pó mostrou-se próxima aos valores apresentados por Beckett (2008) e Belchior et al. (2013), contudo apresentaram diferença significativa ($p<0,05$) entre seus ácidos graxos.

4.2 Composição em ácidos graxos da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu

Na Tabela 4 estão expressos os resultados da composição em ácidos graxos para cada gordura utilizada neste trabalho.

Observando os dados obtidos é possível identificar uma diferença de aproximadamente 11% na quantidade de ácido oleico na manteiga de cupuaçu quando comparada à manteiga de cacau, além disso, o teor de ácido palmítico na manteiga de cupuaçu é de 8,20 ± 0,02 enquanto na manteiga de cacau é de 26,05 ± 0,06. Essa diferença na quantidade de ácido oleico e ácido palmítico influencia na curva de sólidos das gorduras, assim como já mostrado por Lannes et al. (2013), uma vez que o ácido oleico possui um ponto de fusão inferior ao do ácido palmítico.

Os dados apresentados para a manteiga de cacau na Tabela 1 são semelhantes aos citados por Beckett (2008) e Belchior et al. (2013), o mesmo ocorre com as quantidades de ácidos graxos da manteiga de cupuaçu quando comparados com o trabalho de Belchior et al. (2013).

Tabela 4: Composição em ácidos graxos das manteigas de cacau e de cupuaçu.

Ácido Graxo	Manteiga de Cacau (%)	Manteiga de Cupuaçu (%)
Ácido Mirístico C14:0	0,07 ± 0,00a	0,04 ± 0,00b
Ácido Palmítico C16:0	26,05 ± 0,06a	8,20 ± 0,02b
Ácido Palmitoleico C16:1	0,22 ± 0,00a	0,26 ± 0,01b
Ácido Esteárico C18:0	35,32 ± 0,05a	37,74 ± 0,03b
Ácido Oleico C18:1n9c	35,01 ± 0,00a	46,59 ± 0,03b
Ácido alfa-Linolênico C18:3n3c	0,18 ± 0,00a	0,07 ± 0,03b
Ácido Linoleico C18:2n6c	3,11 ± 0,01a	4,75 ± 0,00b
Ácido Araquídico C20:0	0,05 ± 0,00a	0,32 ± 0,00b
Ácido Behênico C22:0	-	2,03 ± 0,00a

Nota: ($p<0,05$, n=3) (média ± desvio padrão)

O ácido oleico apesar de sua importância não pode ser considerado um ácido graxo essencial, pois o organismo possui enzimas capazes de converter

o ácido esteárico em ácido oleico, ao contrário do ácido linoleico e alfa-linolênico. Por outro lado, o alto grau de ácido oleico presente na manteiga de cupuaçu pode enquadra-lo como um alimento funcional, uma vez que, o alimento com propriedades funcionais possui nutrientes capazes de auxiliar no crescimento, desenvolvimento, manutenção e outras funções do organismo. Ou seja, esse alimento pode conter ingredientes que podem auxiliar na manutenção de triglicerói s, proteção contra radicais livres, auxilio no funcionamento do intestino, redução da absorção de colesterol, equilíbrio da flora intestinal, entre outros benefícios (PRAVST, 2014; BRASIL, 2018)

Como apresentado já por outros estudos o ácido oleico gera inúmeros benefícios à saúde como redução dos níveis de colesterol, redução do risco de aterosclerose, redução de resposta imunológica contra enxertos, redução de pressão arterial, diminuição do uso de medicamentos diários contra hipertensão e efeitos anti-inflamatórios em doenças autoimunes (SALES-CAMPOS, 2013; DROSOS, 1995; BESLER, 1995; SANDERSON,1995; VIEIRA et al.).

De acordo com Reaven et al. (1994) notou-se que em comparação às gorduras saturadas, o ácido oleico promove redução plasmática de LDL-C e acaba não provocando a oxidação das LDL. Além disso, em relação aos estudos de Jones et al. (1994) é possível notar que a síntese de colesterol por pessoas que ingerem gorduras mono insaturadas é menor quando comparada àquelas que ingerem gordura poli-insaturada (MARIA, 2009).

As doenças cardiovasculares juntamente com a diabetes têm se tornado um grande problema para a sociedade ocidental nos últimos anos, sendo os principais fatores externos conhecidos que proporcionam o aumento da ocorrência dessas doenças a alimentação e o estilo de vida. Estudos comparativos na Europa mostraram que os países do sul da Europa apresentam menores problemas cardíacos em comparação com os países que se localizam ao norte e acabaram correlacionando essa diferença com a alimentação, uma vez que no sul da Europa eles possuem uma dieta com

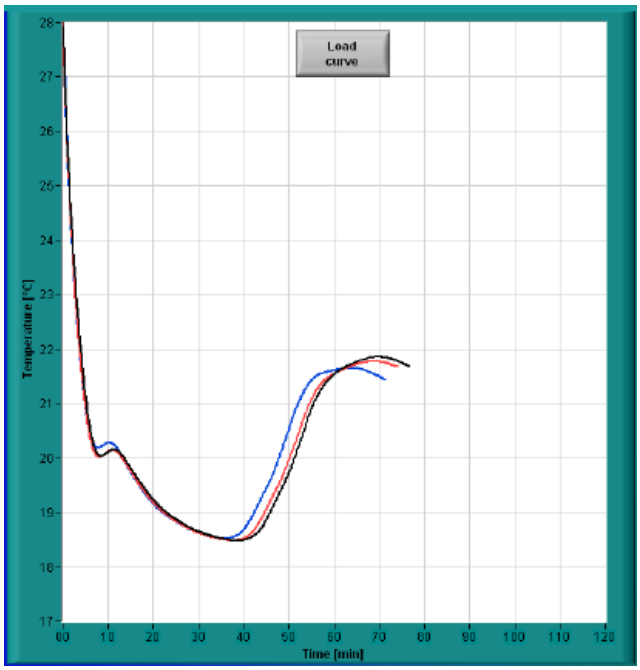
maior aderência aos alimentos do mediterrâneo (ex. alto consumo de vegetais, legumes, frutas, cereais e baixo consumo de carne vermelha) (PRAVST, 2014; BENETOU et al., 2008; DE LONGERIL et al., 1999; KEYS, 1980; PEREIRA et al., 2019; SCARMEAS, et al., 2006; SOFI, et al., 2008; TRICHOPOULOS et al., 2003).

Adicionalmente pode-se afirmar que a gordura saturada (ex: ácido palmítico) esta diretamente relacionada com problemas como aterosclerose, ganho de peso, resistência à insulina, inflamações e aumento da quantidade de radicais livres. Ou seja, pessoas que consomem alimentos com maior proporção de ácidos graxos insaturados (ex: ácido oleico) apresentarão menores chances de desenvolver essas doenças. Com isso pode-se concluir que a manteiga de cupuaçu contendo aproximadamente 12% a mais de gorduras insaturadas apresenta um perfil de ácidos graxos mais saudável quando comparada a manteiga de cacau.

4.3 Curva de Resfriamento das Gorduras

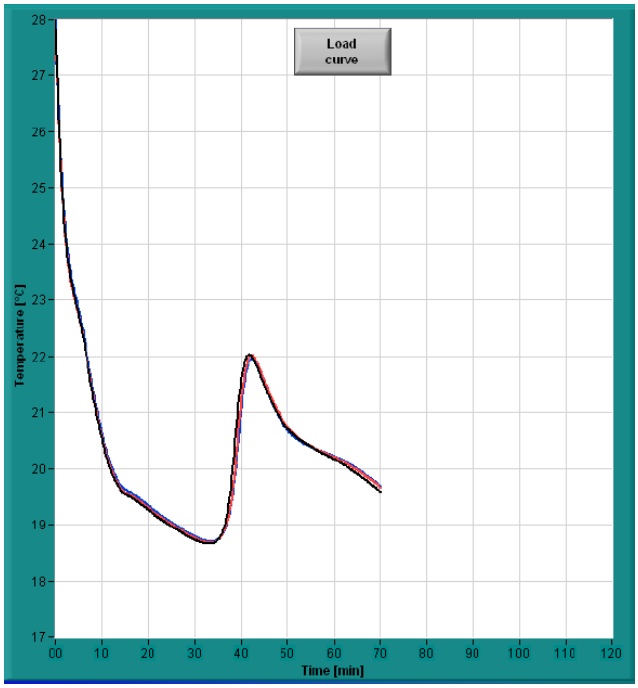
Comparando as curvas de resfriamento da manteiga de cacau (Figura 4) e manteiga de cupuaçu (Figura 5) é possível obter os dados da Tabela 4.

Figura 4: Curva de resfriamento da manteiga de cacau.



N=3

Figura 5: Curva de resfriamento da manteiga de cupuaçu.



N=3

Tabela 5: Valores obtidos da curva de resfriamento da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu.

Informações	Manteiga de Cacau	Manteiga de Cupuaçu
Inicio da Nucleação (ºC)	20,1 ± 0,0	23,0 ± 0,0
Inicio da Nucleação (min)	9,1 ± 0,4	4,3 ± 0,0
Tempo final de nucleação (min)	≅38 ± 1,0	≅34 ± 0,6
Inicio da Redução de temperatura após formação do cristal (min)	≅68 ± 1,7	≅42 ± 0,6
BCI (*Buhler Crystalization Index*)	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,0

Nota: (n=3)

Levando em consideração os dados acima é possível ver que os valores BCI (*Buhler Crystalization Index*), que é uma medida do fabricante do equipamento para indicar a qualidade da gordura, foram de 4,5 para as

manteigas de cupuaçu e manteiga de cacau. O valor acima de 3,0 é considerado satisfatório quanto à sua cristalização, para utilização na fabricação de chocolate (MULTITHERM, 2011).

O tempo de resfriamento, para o qual a queda final de temperatura da manteiga de cupuaçu se iniciou mais rapidamente (42 min) quando comparada à manteiga de cacau (68 min), se mostrou semelhante aos dados obtidos por Lannes et al. (2003), que foram de 63 min para manteiga de cacau e 35 min para a manteiga de cupuaçu. Com isso é possível gerar uma futura economia de tempo no túnel de resfriamento quando se produz o chocolate com manteiga de cupuaçu, uma vez que esse precisará de menos tempo para atingir a temperatura ideal de formação do cristal (LANNES et al., 2003).

Os dados obtidos mostrados na curva de resfriamento mostram que a manteiga de cupuaçu tem todas suas etapas acontecendo antes da manteiga de cacau, ganhando assim tempo de produção e reduzindo tempo no uso de maquinários e consequentemente de energia.

4.3.1 Análise térmica da manteiga de cacau e da manteiga de cupuaçu

Tabela 6: Ponto de fusão das manteigas de cacau e de cupuaçu

Amostra	Temperatura inicio da fusão (Tonset) (°C)	Temperatura fim da fusão(Tend) (°C)	Temperatura de Fusão (°C)
Manteiga de Cacau	26,0 ± 0,3a	43,4 ± 0,5a	35,2 ± 0,4b
Manteiga de Cupuaçu	25,4 ± 0,1b	42,7 ± 0,1b	36,1 ± 0,1a

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=3$)

Os dados apresentados sobre o ponto de fusão das manteigas de cacau e de cupuaçu apresentam diferença significativa entre as temperaturas, contudo a pequena diferença permite observar que suas características de fusão são muito próximas. Resultados próximos foram obtidos por Silva (2009)

sendo que os pontos de fusão da manteiga de cupuaçu e de cacau foram respectivamente, 36,0 e 36,4°C, mostrando assim que estas são gorduras muito semelhantes quanto ao seu ponto de fusão.

Figura 6: Curva da análise térmica da manteiga de cacau

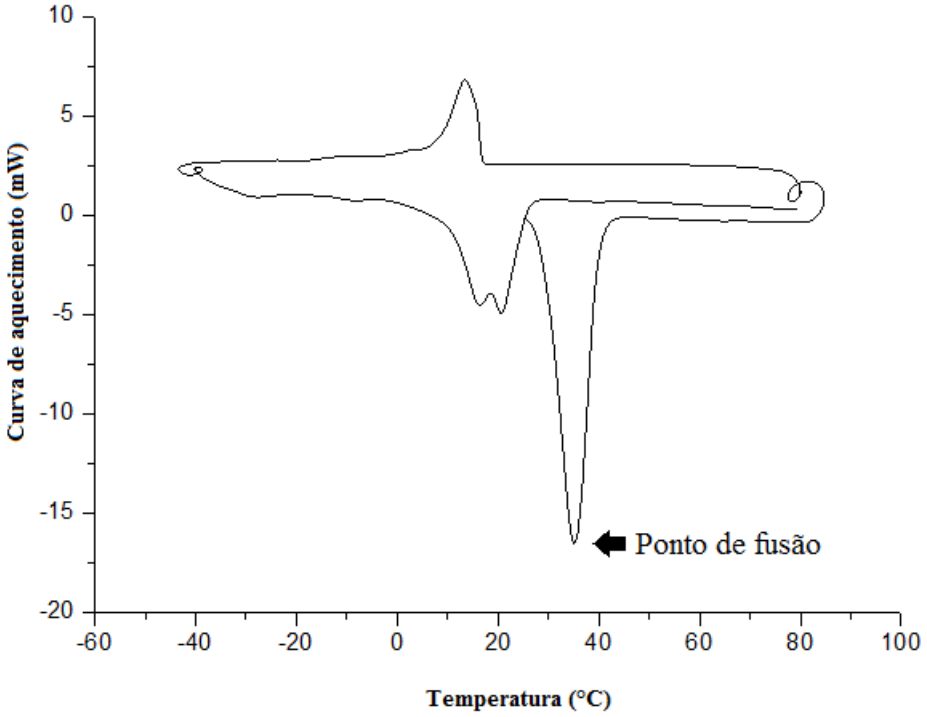
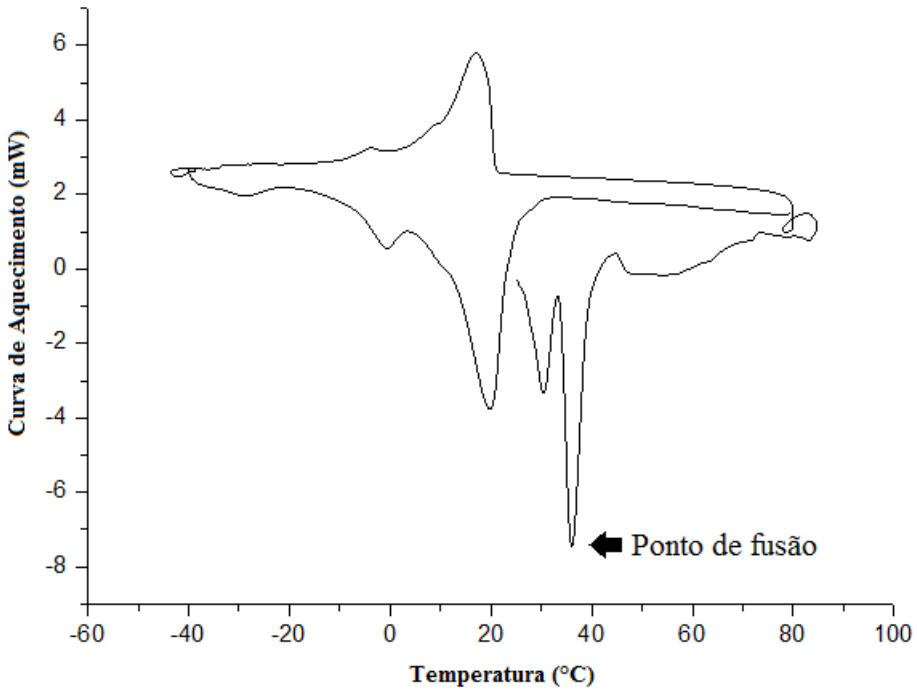


Figura 7: Curva da Análise térmica da manteiga de Cupuaçu



4.4 Umidade, resíduo mineral e pH do líquor de cacau e do cacau em pó

Tabela 7: Valores de Umidade, de resíduo mineral e de pH para líquor de cacau e cacau em pó

Amostra	Umidade (%)	Resíduo mineral (%)	Valor de pH
Cacau em pó	4,13 ± 0,24a	5,35 ± 0,00a	5,37 ± 0,01a
Líquor Natural	1,85 ± 0,17b	3,20 ± 0,02b	5,65 ± 0,02b

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=3$)

O valor de umidade encontrado no cacau em pó corresponde às especificações do CODEX ALIMENTARIUS, que seria menor que 7% e para o líquor natural se encontra abaixo do valor de 2,0% que é a especificação máxima do fabricante (CODEX, 1981; IBC, 2017).

Os valores de pH estão próximos aos apresentados pelo ICCO (2012) (5,7%). O valor de resíduo mineral não possui uma especificação, ele depende do tipo de fabricação e por quais processos passou o cacau para a formação do líquor de cacau e do cacau em pó.

4.5 CHOCOLATES FORMULADOS

4.5.1 Umidade

A umidade é um fator de alta relevância quando se pensa no chocolate fundido, pequenas variações desta podem influenciar diretamente nos valores de viscosidade do chocolate e assim dificultar o seu manuseio durante sua produção. Conforme descrito por Gazola (2016) e Lannes (1997) o chocolate deve conter no máximo 3,0% de umidade. Porém, para não afetar a viscosidade de forma negativa o ideal descrito por Beckett (2008) seriam valores entre 0,5 e 1,5%. Adicionalmente, Lannes (1997) menciona que valores abaixo de 0,8% além de serem difíceis de serem obtidos geram pouca significância no valor final da viscosidade.

O aumento de viscosidade causado pela umidade no chocolate fundido pode ser corrigido adicionando-se gordura extra, onde a cada 0,3% de umidade deve ser adicionado 1% a mais de gordura, porém como a gordura, manteiga de cacau é o componente mais caro do chocolate, é vantajoso para o fabricante reduzir a umidade ao invés de adicionar gordura extra para corrigir uma umidade mais elevada (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008).

Na Tabela 8 encontram-se os valores de umidades para os chocolates formulados.

Tabela 8: Umidade nos chocolates formulados

Amostra	Umidade (%)
F1	1,0 ± 0,1cd
F2	1,1 ± 0,0bc
F3	1,2 ± 0,1b
F4	0,9 ± 0,0d
P1	1,1 ± 0,0c
P2	1,5 ± 0,0a

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Os valores de umidade encontrados (Tabela 8) estão de acordo com os valores aceitáveis para chocolates, apresentando diferença significativa ($p<0,05$) entre algumas amostras. As variações apresentadas em umidade podem ter sido ocasionadas pelo ambiente, dias de armazenamento e umidade relativa do ar durante a sua fabricação, uma vez que cada amostra foi produzida em dias diferentes.

Sabendo-se que a umidade afeta diretamente a reologia do chocolate, onde quanto maior a umidade maior a viscosidade. É possível concluir que a pequena diferença de umidade das amostras não alterou a viscosidade, contudo encontrou-se diferença significativa na umidade de algumas amostras, conforme Tabela 8.

4.5.2 Resíduo mineral fixo

A Tabela 9 apresenta os teores de resíduos minerais fixos para os chocolates formulados.

Tabela 9: Resíduos minerais fixos (cinzas) nos chocolates formulados.

Amostra	Cinzas (%)
F1	1,7 ± 0,0a
F2	1,7 ± 0,0a
F3	1,7 ± 0,0a
F4	1,7 ± 0,0a
P1	1,7 ± 0,1a
P2	1,7 ± 0,1a

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Os valores obtidos para cinzas totais não apresentaram diferença significativa ($p<0,05$), permitindo-se concluir que a alteração das proporções de manteiga de cacau e cupuaçu, assim como a utilização de líquor e cacau em pó não afetou o resíduo mineral fixo das amostras.

4.5.3 Determinação do teor lipídico

A Tabela 10 apresenta os valores de lipídeos nos chocolates formulados.

Tabela 10: Teor lipídico nos chocolates formulados

Amostra	Teor lipídico (%)
F1	35,0 ± 0,1bcd
F2	35,5 ± 0,4bc
F3	34,7 ± 0,1cd
F4	34,3 ± 0,4d
P1	35,8 ± 1,0a
P2	35,8 ± 0,4ab

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

A quantidade de gordura necessária no chocolate não é especificada na legislação brasileira RDC 264 (BRASIL, 2005). Conforme acerto das formulações, procurou-se trabalhar com aproximadamente 35% na fase lipídica, conforme valores encontrados na Tabela 10.

4.5.4 Composição em ácidos graxos

A Tabela 11 representa a composição em ácidos graxos da fase lipídica dos chocolates formulados.

Tabela 11: Composição em ácidos graxos da fase lipídica dos chocolates formulados.

Ácidos Graxos	F1	F2	F3	F4	P1	P2
Palmítico C16:0	25,4 ± 0,2c	22,3 ± 0,2d	15,1 ± 0,8e	9,9 ± 0,1f	26,1 ± 0,2b	27,3 ± 0,1a
Palmitoleico C16:1	0,2 ± 0,0b	0,2 ± 0,0de	0,2 ± 0,0cd	0,2 ± 0,0e	0,2 ± 0,0a	0,2 ± 0,0c
Esteárico C18:0	36,7 ± 0,1ab	36,6 ± 0,1b	35,6 ± 0,0d	35,2 ± 0,0e	36,3 ± 0,2b	36,9 ± 0,1a
Oleico C18:1n9c	34,9 ± 0,1e	36,2 ± 0,1c	40,2 ± 0,3b	42,3 ± 0,0a	35,6 ± 0,1d	32,5 ± 0,2f
Linoleico C18:2n6c	2,1 ± 0,1d	3,7 ± 0,1c	7,1 ± 0,5b	10,1 ± 0,1a	1,1± 0,0e	1,8 ± 0,1d
Alfa-linolênico C18:3n3	0,2 ± 0,0ab	0,1 ± 0,0c	0,1 ± 0,0bc	0,1 ± 0,0c	0,2 ± 0,0a	0,1 ± 0,0d
Araquídico C20:0	0,1 ± 0,0e	0,1 ± 0,0d	0,2 ± 0,0c	0,3 ± 0,0b	0,1 ± 0,0f	1,1 ± 0,0a
Behênico C22:10	0,4 ± 0,0d	0,6 ± 0,0c	1,1 ± 0,0b	1,6 ± 0,0a	0,2 ± 0,0e	0,0 ± 0,0f
Araquidônico C20:4n6	0,1 ± 0,0c	0,1 ± 0,0c	0,1 ± 0,0b	0,2 ± 0,0a	0,1 ± 0,0c	0,0 ± 0,0d

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

A composição em ácidos graxos encontrada na fase lipídica do chocolate padrão foi semelhante a outros trabalhos como Spangenberg e Dionisi (2001), Jahurul et al. (2013), Belchior et al. (2013) e Ghazani et al. (2018). Nas formulações com manteiga de cupuaçu é possível observar, de acordo com o aumento da adição, uma variação direta com o ácido oleico e inversa com o ácido palmítico.

Os ácidos palmítico, oleico e esteárico são os três principais ácidos graxos do chocolate, eles são responsáveis por formar os principais triacilgliceróis (POS, POP e SOS) que permitem a fusão da manteiga de cacau por volta dos 36 °C. A gordura ideal para substituir a manteiga de cacau deve possuir uma quantidade destes 3 ácidos graxos próxima da manteiga de cacau (JAHURUL et al., 2014)

4.5.5 Composição em triacilgliceróis calculada

A Tabela 12 mostra a composição em triacilgliceróis da fase lipídica dos chocolates formulados, calculada conforme a quantidade de carbonos. Os valores encontrados para os triacilgliceróis C50, C52 e C54, no chocolate feito somente com manteiga de cacau, são valores muito próximos dos apresentados por Lannes (2011), com total de 96,2%, podendo-se destacar os principais triacilgliceróis que conferem o perfil de cristalização da manteiga de cacau sendo POP, POS e SOS. Já na manteiga de cupuaçu, conforme amostra F4, com aproximadamente 91% de manteiga de cupuaçu em sua composição, os valores de C50 e C52 são menores, o que reflete em menor quantidade de POP e POS, respectivamente; ao mesmo tempo em que C54 obteve aumento, podendo apresentar padrões de cristalização semelhantes ao da manteiga de cacau (LANNES, 2011; QUAST, 2011).

Tabela 12: Composição em triacilgliceróis da fase lipídica dos chocolates formulados

	Quantidade de Carbonos dos triacilgliceróis (%)					
Amostra	**C 48**	**C 50**	**C 52**	**C 54**	**C 56**	**C 58**
F1	1,7	14,5	42,0	40,6	0,7	0,5
F2	1,1	11,7	39,7	45,4	1,0	1,1
F3	0,4	5,8	31,9	58,1	1,5	2,3
F4	0,1	2,7	23,4	68,1	2,0	3,7
P1	1,8	15,2	42,4	39,7	0,6	0,3
P2	2,1	16,2	42,3	37,7	1,7	0,0

Obs: Para calcular esses valores foram usadas as médias de ácidos graxos da fase lipídica de cada chocolate. P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

4.5.6 Análise de pH

Na Tabela 13 encontra-se o valor de pH de cada formulação. A diferença significativa de pH das amostras fabricadas com líquor de cacau (5,37 ± 0,01) e do pó de cacau (5,65 ± 0,02) tiveram variação próxima de 0,3. O pH mais próximo da neutralidade pode levar a um chocolate com menos amargor, proporcionando um sabor mais suave e com uma cor mais forte, além disso pode gerar benefícios em linha de produção dependendo de sua aplicabilidade, uma vez que se torna mais facilmente disperso em líquidos (AFOWAKA, 2010; BONVEHÍ e COLL, 2002; MOSER, 2015).

A alcalinização foi um processo desenvolvido por Van Houten e foi nomeado de *Dutch*. O processo em si tem a função de elevar o pH do cacau, semente ou líquor de 5,2~5,6 para aproximadamente 6,8~7,5. Essa é feita com

uma solução de carbonato de potássio ou sódio, e tem como principal função acentuar a cor e sabor do chocolate (AFOWAKA, 2010).

Tabela 13: pH dos chocolates formulados (média ± desvio padrão)

Amostra	pH	
P1	5,41	± 0,03a
F1	5,84	± 0,02a
F2	5,71	± 0,02b
F3	5,41	± 0,02c
F4	5,36	± 0,05c
P2	5,85	± 0,03c

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 –Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

4.5.7 Análise de tamanho de Partícula

Analisando os valores da Tabela 14 é possível notar que não houve diferença significativa ($p<0,05$) com relação ao tamanho de partículas dos chocolates. O valor aceitável de tamanho de partículas para um chocolate é citado como até 35 µm**,** impedindo a sensação arenosa das partículas na boca (AFOWAKA, 2007).

Tabela 14: Tamanho de Partícula dos chocolates formulados

Amostra	Tamanho de partícula (µm)
F1	21 ± 1b
F2	22 ± 2b
F3	21 ± 2b
F4	21 ± 1b
P1	20 ± 2b
P2	34 ± 4a

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

O tamanho de partícula no chocolate é um importante fator que influencia o comportamento de fluxo e a qualidade sensorial do chocolate, como sabor e textura. A sua redução de tamanho ocasionada pelo refinador de rolos ou moinho de bolas serve para deixá-la em um tamanho que as partículas não sejam percebidas sensorialmente. Além disso, partículas menores que 30µm são consideradas de tamanhos adequados sensorialmente, causando melhor sensação na degustação do chocolate, ocorrendo pois a boca possui receptores em diferentes locais. Como o tamanho de partícula afeta a viscosidade do chocolate, ela acaba por influenciar o tempo em que o chocolate irá demorar a chegar nos receptores Enquanto as partículas grandes são importantes para a sensação na boca, as pequenas têm grande influência nas propriedades fluidas do chocolate (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008; ROHM et al., 2018; SAPUTRO et al., 2019;TAN, 2016)

O tamanho de partículas é um dos fatores que influencia na reologia do produto final, sendo que quanto menor o tamanho da partícula presente no chocolate, maior será a tensão inicial necessária (*yield stress*), ou seja, está diretamente relacionado à superfície de contato das partículas, partículas

pequenas possuem uma superfície de contato maior que partículas grandes (BECKETT, 2008; BOLENZ, 2014).

O chocolate normalmente é produzido usando-se um refinador de rolos com 3 a 5 rolos, onde o segundo rolo tem uma velocidade maior que o primeiro e assim em diante esse aumento de velocidade provoca um tropismo do chocolate para o rolo com maior velocidade, fazendo assim com que o chocolate atinja todos os rolos. O espaço entre esses rolos é pequeno e provoca a redução do tamanho de partícula (BECKETT, 2008; BOLENZ, 2014).

Na Tabela 14 pode-se observar que não houve diferença significativa ($p<0,05$) nas amostras e no padrão P1, sugerindo uniformidade no tamanho das partículas das amostras (20~22 µm). O padrão P2 (34 ± 4 µm) apresentou maior valor. Sabe-se que maior tamanho de partícula reduz a viscosidade, pois diminui a superfície de contato entre as partículas. Porém, mesmo com partículas maiores. Comparando-se o padrão P2 com as formulações geradas (F1 e F2) não se encontrou diferença significativa ($p<0,05$) entre as respectivas viscosidades.

4.5.8 Reologia

A Tabela 15 mostra os valores reológicos obtidos dos chocolates formulados.

Tabela 15: Valores reológicos das amostras

Amostra	τ_0 (Pa)	η_p (Pa*s)	r	Tixotropia (Pa/s)
F1	7,9 ± 2,0a	2,9 ± 0,4a	0,99 ± 0,0a	1729abc
F2	4,4 ± 1,5bc	2,4 ± 0,5ab	0,98 ± 0,0b	2600a
F3	7,1 ± 2,1a	2,1 ± 0,5ab	0,98 ± 0,0ab	1128bc
F4	3,4 ± 0,3c	1,6 ± 0,1b	0,98 ± 0,0a	803c
P1	2,9 ± 1,4c	1,9 ± 0,8ab	0,98 ± 0,0ab	1062bc
P2	6,2 ± 0,7ab	2,9 ± 0,9a	0,98 ± 0,0ab	2233ab

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$).

τ_0 = Tensão Inicial (*yield stress*) de Casson

η_p = Viscosidade de Casson

r = Valor de confiança

P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu

Conforme Tabela 15, a adição de manteiga de cupuaçu ao chocolate ocasiona o aumento da tensão inicial de 6,2 ± 0,7 Pa do padrão P2 para 7,9 ± 2,0 Pa na amostra F1; houve redução de até 4,4 ± 1,5 Pa na amostra F2; o mesmo foi observado com o padrão P1 que variou de 2,9 ± 1,4 Pa a 7,1 ± 2,1 Pa na amostra F3; houve redução para 3,4 ± 0,3 Pa na amostra F4. Na viscosidade, os valores variaram de 2,9 Pa*s, para o chocolate padrão P2, a 1,6 Pa*s para a formulação F4. É possível afirmar que a manteiga de cupuaçu tem relação direta com a queda da tensão inicial e da viscosidade (variação aproximada de 15%, sem diferença significativa ($p<0,05$)) dos chocolates produzidos.

O fenômeno da tixotropia ocorre quando a viscosidade aparente ou a tensão de cisalhamento diminui com o tempo em uma taxa constante. Quando ocorre uma redução da viscosidade aparente e depois uma recuperação dessa viscosidade aparente cria-se um ciclo de histerese, isso nada mais é do que a área criada por essa perda e recuperação de viscosidade. Os fatores que influenciam a tixotropia podem ser o tamanho de partícula, a quantidade de gordura e o conteúdo de lecitina (AFOWAKA, 2010). Conforme Tabela 15, as amostras apresentaram valores de tixotropia entre 800 e 2600 Pa/s Os menores valores obtidos foram dos chocolates com maiores concentrações de manteiga de cupuaçu. Com exceção da F2 as amostras não apresentaram diferença significativa ($p<0,05$)

4.5.9 Curva de Temperagem

A temperagem é um passo importante para a fabricação do chocolate, uma vez que induzirá a cristalização da gordura na forma desejada, beta cinco (β^V), para deixar o chocolate com estrutura estável e resistente a formação de *fat bloom*.

A curva de temperagem foi realizada para indicar se o chocolate foi temperado corretamente, estabelecendo o valor entre 3,0-5,0 TI na escala do equipamento. Os chocolates temperados foram usados para as análises com chocolate sólido (textura, cor e Aw).

Nas figuras 8-13 são apresentadas as curvas de temperagem dos chocolates formulados.

Figura 8: Curva de temperagem Chocolate Padrão elaborado com líquor de cacau (P1).

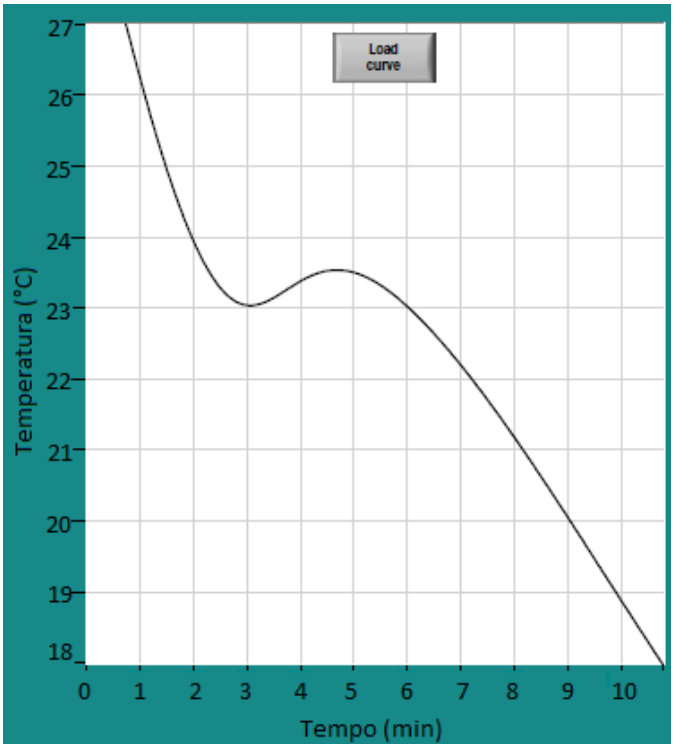


Figura 9: Curva de temperagem Chocolate Padrão elaborado com pó de cacau (P2).

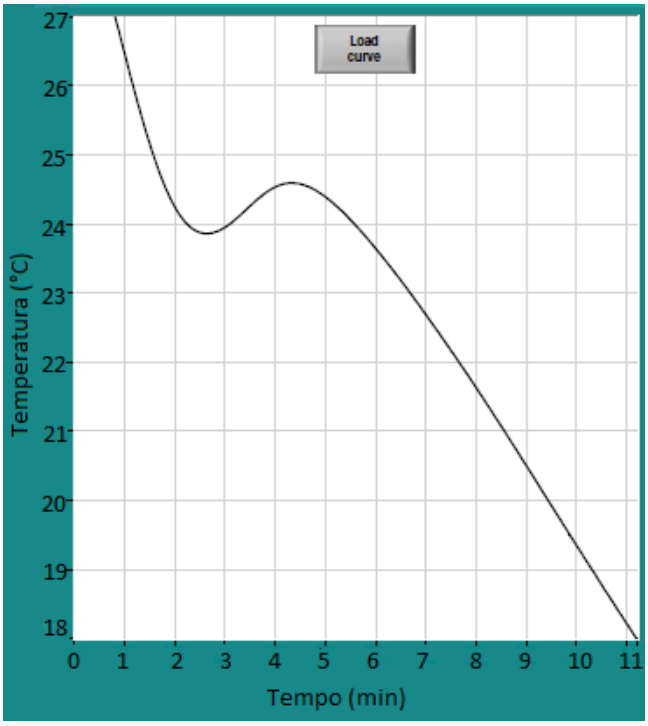


Figura 10: Curva de Temperagem do chocolate com 11,94% de manteiga de Cupuaçu (F1).

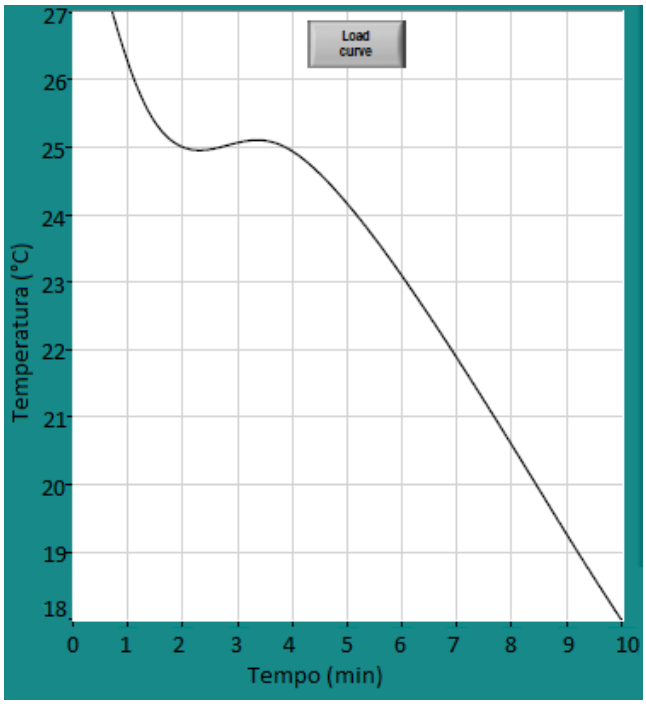


Figura 11: Curva de Temperagem do chocolate com 23,88% de manteiga de Cupuaçu (F2).

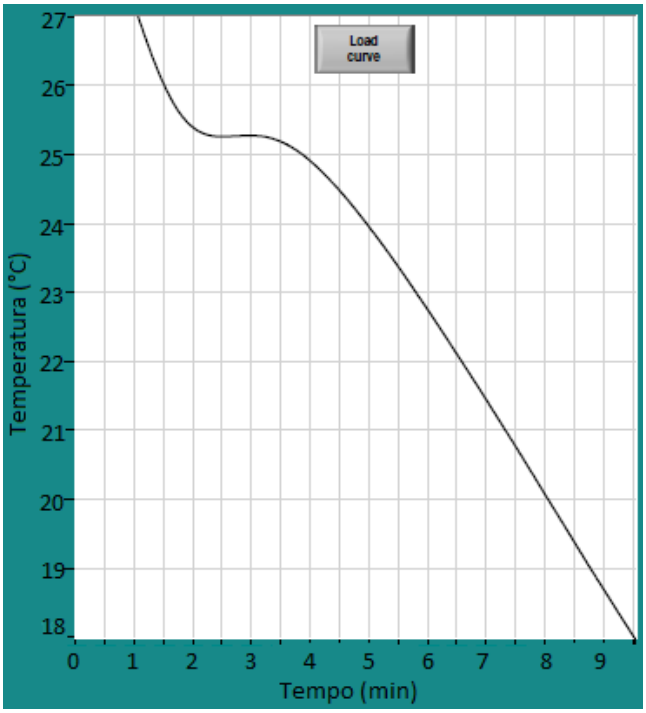


Figura 12: Curva de Temperagem do chocolate com 50,00% de manteiga de Cupuaçu (F3).

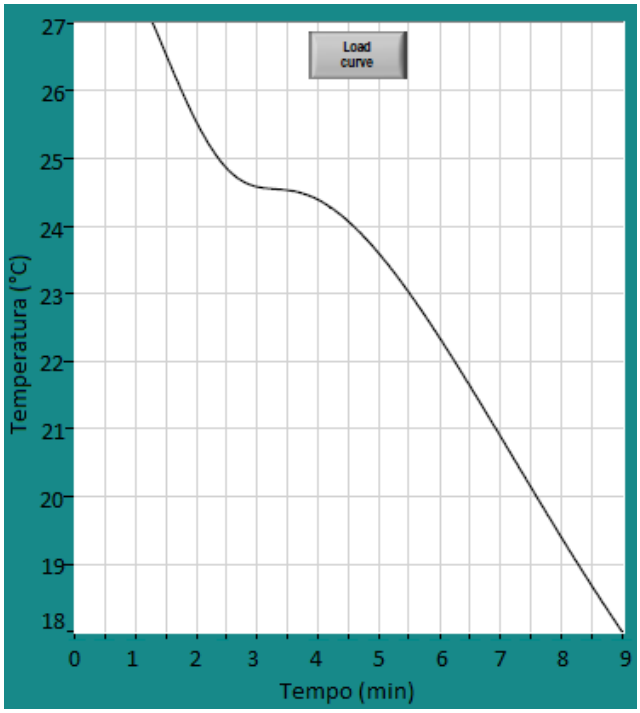


Figura 13: Curva de Temperagem do chocolate com 91,18% de manteiga de Cupuaçu (F4).

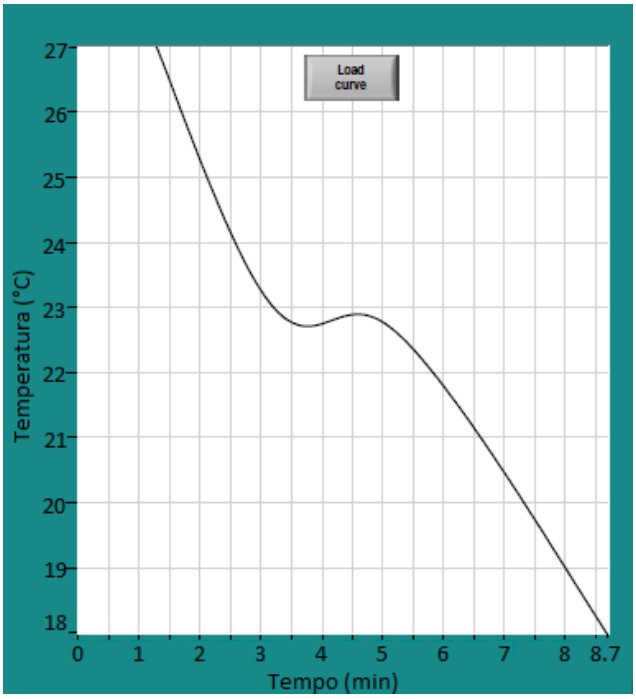


Tabela 16: Índice de temperagem das amostras de chocolate.

Amostra	Índice de Temperagem
F1	4,2
F2	4,8
F3	9,0
F4	9,0
P1	3,3
P2	3,0

P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Conforme mostrado na Tabela 16, os valores de índice de temperagem do chocolate P1 e P2 ficaram dentro do valor esperado de 3,0 a 5,0, conforme especificado pelo fabricante do equipamento. As formulações F1 e F2, com menores quantidades de manteiga de cupuaçu ficaram dentro das

recomendações do fabricante, 4,2 e 4,8 respectivamente. As amostras F3 e F4 chegaram a valores superiores (9,0). Essa diferença ocorre, pois o ponto de fusão do ácido oleico (componente em maior quantidade na manteiga de cupuaçu), entre 13-14°C, necessita de tempo maior e menor temperatura para seu resfriamento e solidificação. Por este motivo o índice de temperagem das formulações F3 e F4, com maior quantidade de manteiga de cupuaçu, atingiram valores fora da referência do fabricante. Porém, ao analisar a curva de temperagem (Figuras 12 e 13) é possível observar-se o padrão esperado para uma curva de temperagem de chocolate corretamente temperado, com um platô intermediário horizontal (LANNES, 2004; SILVA, 2009).

Apesar da diferença de valores dos índices de temperagem nenhuma das amostras apresentou mudanças de aparência, durante o estudo de prateleira, como a presença de *fat bloom*.

4.5.10 Análise térmica do chocolate

Tabela 17: Dados do ponto de fusão das amostras de chocolate em °C.

Amostra	**Temperatura Inicio de fusão (Tonset) (°C)**	**Temperatura fim da fusão(Tend) (°C)**	**Temperatura de Fusão (°C)**	**Caramelização (°C)**	**Carbonização(°C)**
F1	17,6 ± 0,1c	37,4 ± 0,6c	31,3 ± 0,8bc	179,4 ± 2,8a	223,8 ± 0,8a
F2	17,4 ± 0,2c	37,9 ± 0,5c	30,9 ± 0,5bc	177,5 ± 1,0ab	223,4 ± 0,4a
F3	24,7 ± 1,1a	42,6 ± 2,1b	31,6 ± 4,1b	177,1 ± 2,2ab	221,0 ± 2,1b
F4	26,1 ± 0,8a	45,5 ± 0,6a	34,9 ± 0,2a	175,1 ± 1,7b	217,4 ± 0,6c
P1	17,1 ± 0,5c	37,5 ± 0,2c	31,3 ± 0,8b	178,5 ± 2,6ab	223,7 ± 1,0a
P2	19,2 ± 1,3b	38,9 ± 0,7c	28,2 ± 0,4c	179,5 ± 2,8a	222,7 ± 1,0ab

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0.05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu

Figura 14: Curva de análise térmica do chocolate Padrão (P2)

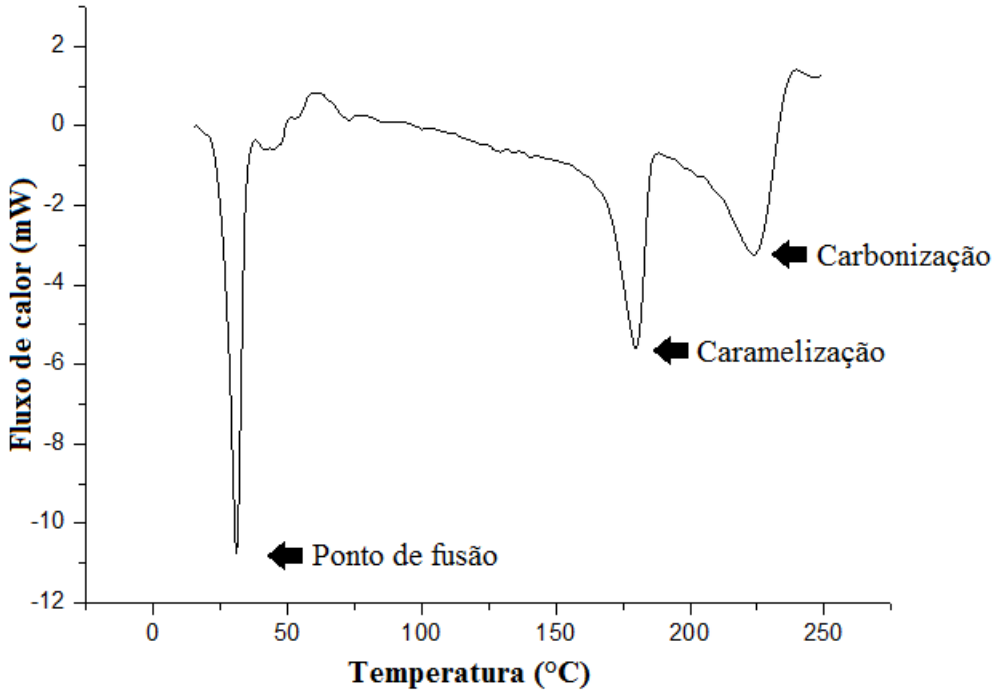


Figura 15: Análise térmica do chocolate Padrão pó de Cacau (P1)

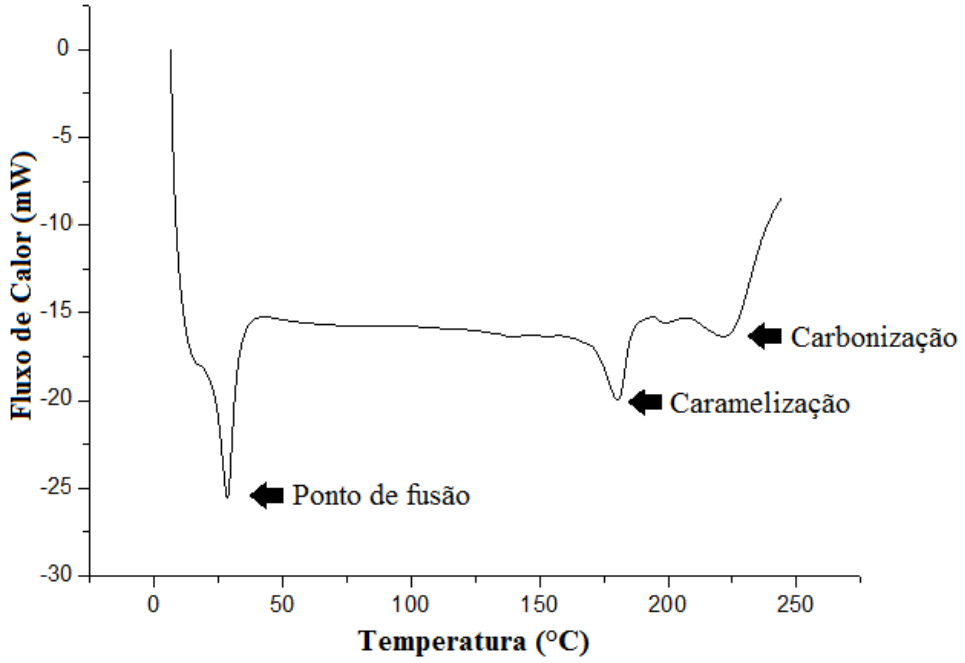


Figura 16: Análise térmica do chocolate com 11,18% de manteiga de Cupuaçu (F1).

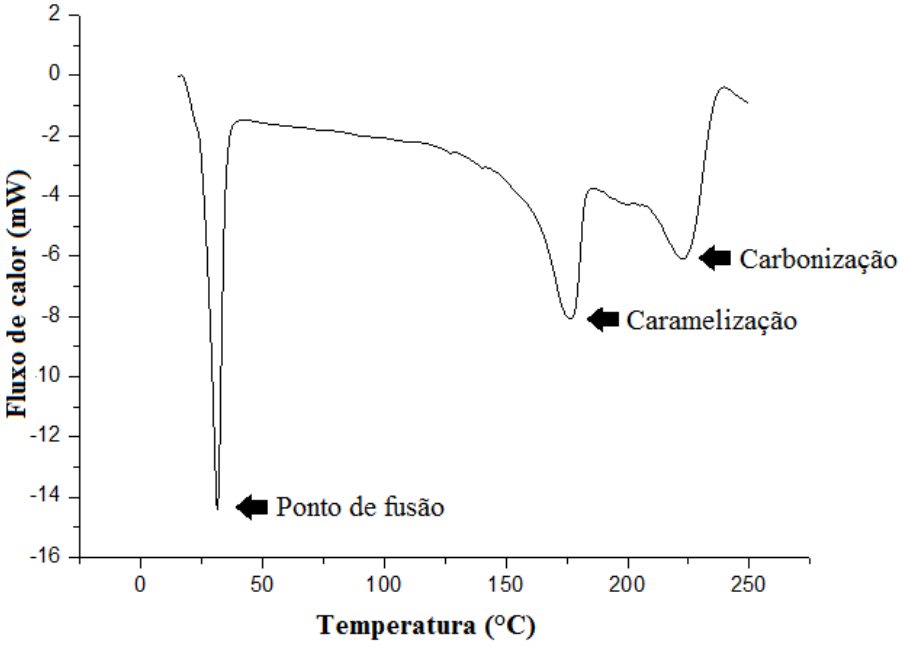


Figura 17: Análise térmica do chocolate com 23,88% de manteiga de Cupuaçu (F2).

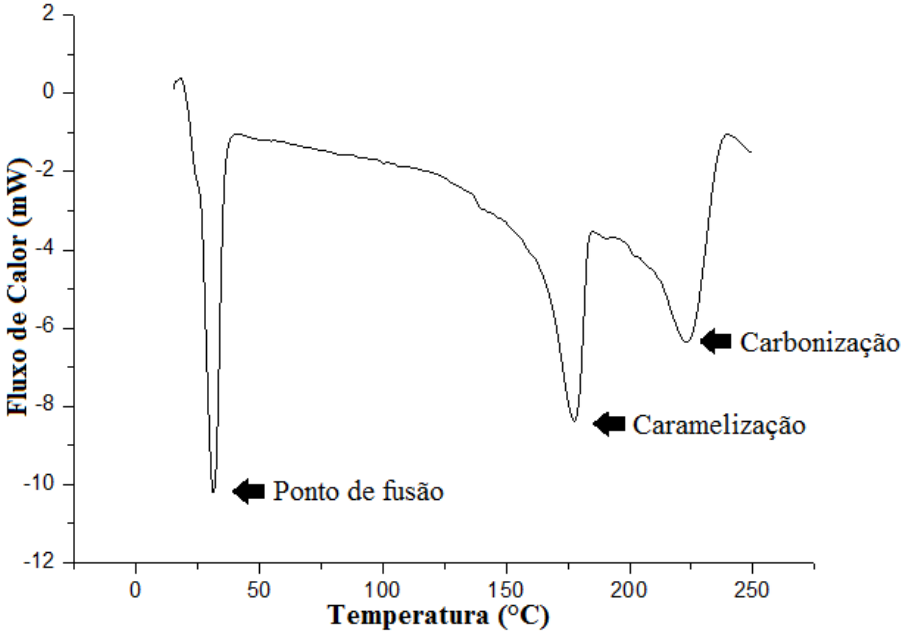


Figura 18: Análise térmica do chocolate com 50,00% de manteiga de Cupuaçu (F3).

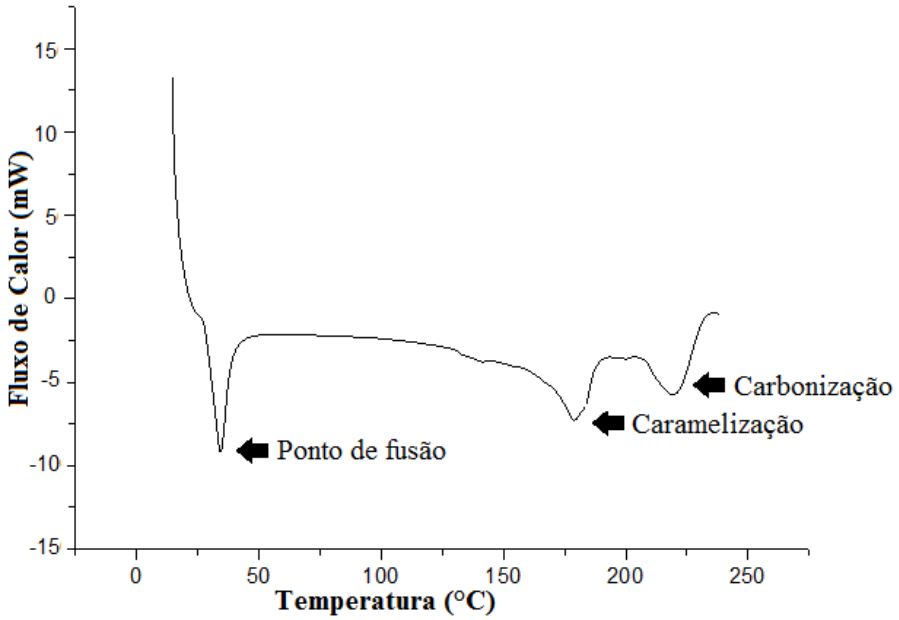
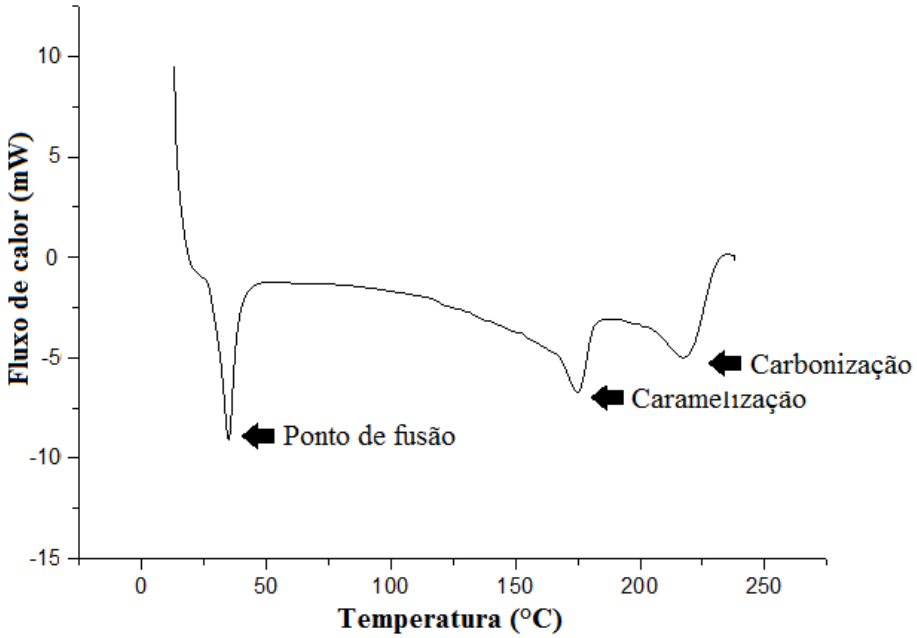


Figura 19: Análise térmica do chocolate com 91,18% de manteiga de Cupuaçu (F4).



Os dados apresentados na Tabela 16 mostram que houve uma interação entre a manteiga de cupuaçu e manteiga de cacau. Essa interação não alterou o pico do ponto de fusão, porém aumentou seus valores inicial e final. Outros trabalhos como Lannes (2003) e Luccas (2011) já mostraram que existe uma interação entre as duas gorduras, aumentando o ponto de fusão com a adição de manteiga de cacau à manteiga de cupuaçu, aumentando a força necessária para a ruptura do chocolate.

4.5.11 Estudo de prateleira dos chocolates conduzido com análises de textura, atividade de água e cor

Os chocolates foram armazenados em temperatura constante de 20 °C por 112 dias. A temperatura é um dos grandes fatores determinantes sobre a dureza que, de acordo com Beckett (2008), pequenas mudanças na temperatura podem ter efeitos muito maiores que pequenas mudanças na formulação. Luccas (2014) mostra que um chocolate que sofre variações constantes de temperatura de armazenamento apresenta maiores variações em seu ponto de ruptura já que, conforme apresentado por Lannes (1997), as variações mais importantes causadas no chocolate após sua cristalização ocorrem nas primeiras 6 semanas, ou seja, ainda não estão com a fase cristalina estabilizada.

4.5.12 Determinação da Atividade de água (Aw)

Na Tabela 18 é possível ver que os chocolates estão com valores aceitáveis, apresentando diferença significativa ao longo dos dias de armazenamento, contudo com pequena variação nos valores.

Tabela 18: Acompanhamento do Aw em cada amostra de chocolate durante a vida de prateleira.

	Atividade de água (Aw)						
AW	**Dia 0**	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	0,390 ± 0,01a	0,420 ± 0,02ab	0,377 ± 0,01b	0,376 ± 0,06b	0,435 ± 0,02ab	0,426 ± 0,02bc	0,405 ± 0,02b
F2	0,367 ± 0,02ab	0,390 ± 0,01bc	0,416 ± 0,01a	0,413 ± 0,02ab	0,420 ± 0,02b	0,398 ± 0,010c	0,424 ± 0,02b
F3	0,400 ± 0,01ab	0,439 ± 0,02a	0,406 ± 0,02a	0,433 ± 0,01ab	0,419 ± 0,01b	0,435 ± 0,02b	0,405 ± 0,03b
F4	0,358 ± 0,03ab	0,442 ± 0,02a	0,425 ± 0,01a	0,430 ± 0,03ab	0,443 ± 0,01ab	0,412 ± 0,01bc	0,416 ± 0,01b
P1	0,415 ± 0,05ab	0,397 ± 0,01bc	0,409 ± 0,01a	0,433 ± 0,04a	0,459 ± 0,02a	-*	-*
P2	0,389 ± 0,04ab	0,384 ± 0,03c	0,357 ± 0,02b	0,381 ± 0,01b	0,379 ± 0,02c	0,413 ± 0,02bc	0,399 ± 0,03b

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). *Valores não conclusivos. P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

A atividade de água é um dos fatores primordiais quando se pensa em tempo de prateleira e conservação do chocolate, pois é a quantidade de água disponível que poderá ser usada para o crescimento de bactérias e leveduras. Um aumento de atividade de água com valores acima de 0,6 torna o chocolate susceptível ao crescimento de micro-organismos. Porém, um valor de atividade de água abaixo de 0,6 não isenta a bactéria de se manter viva, ou seja, ela

somente estará com suas funções biológicas inativas temporariamente até atingir um valor mínimo desejado em que ela possa continuar suas funções (CANOVÁS, 2007; LANNES, 1997; PINTO, 2018; REOLON, 2011; WILLS, 1998).

4.5.13 Textura

A textura é considerada a mais complexa das características físicas. A sensação de derretimento na boca é uma sensação única causada pelo chocolate, isso é possível devido à fase gordurosa que deve possuir ponto de fusão próximo à temperatura corporal quando temperada corretamente. O chocolate deve ser firme para produzir um “snap” (barulho de quebra), quando mordido em temperatura ambiente, caracterizando assim sua dureza. (AFOWAKA, 2010; BECKETT, 2008)

Foi reproduzido o “snap” do chocolate, com determinação da força de ruptura. A força de ruptura do chocolate diminui com a adição da manteiga de cupuaçu, pois esta apresenta curva de sólidos mais suave que a manteiga de cacau. Como mencionado por Lannes et al., (2003), quando se mistura uma pequena quantidade de manteiga de cupuaçu à manteiga de cacau, essas geram uma interação que aumenta a força necessária para o ponto de ruptura, porém continuando com o aumento da quantidade de manteiga de cupuaçu o ponto de ruptura volta a cair, necessitando de uma força menor para ruptura do chocolate (LANNES et al.,2003).

Essa análise não apresenta um limite máximo nem mínimo considerados corretos, porém um chocolate com baixo ponto de ruptura se torna frágil e quebradiço, enquanto um chocolate com um alta força de ruptura pode não ser adequado sensorialmente devido à sua dureza. Uma faixa de valores aceitável observada durante os 112 dias de avaliação dos chocolates formulados foi de 15 a 30 N.

Tabela 19: Valores da força de ruptura durante o estudo de prateleira.

	Dureza (N)						
Amostra	**Dia 0**	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	31,4 ± 3,4a	31,9 ± 2,7a	26,6 ± 1,4a	27,2 ± 1,6a	28,8 ± 4,2a	30,5 ± 2,5a	31,6 ± 2,0a
F2	19,7 ± 1,0c	21,6 ± 3,5b	19,7 ± 1,0b	18,5 ± 0,8d	21,7 ± 1,4ab	23,3 ± 2,9b	24,2 ± 1,6bc
F3	17,2 ± 0,8c	20,5 ± 5,9b	20,0 ± 2,5b	18,7 ± 2,6cd	19,1 ± 2,5bc	18,7 ± 2,6b	20,5 ± 2,3cd
F4	17,7 ± 1,5c	12,2 ± 0,7c	14,5 ± 1,0c	16,0 ± 1,6d	14,5 ± 1,01c	19,0 ± 0,6b	16,3 ± 1,2d
P1	24,6 ± 4,2b	21,5 ± 2,9b	23,7± 4,0ab	22,2 ± 3,4bc	27,6 ± 6,7a	30,8 ± 6,2a	28,6 ± 7,2ab
P2	31,1 ± 2,0a	31,5 ± 3,5a	27,0 ± 2,5a	25,0 ± 1,4ab	28,3 ± 3,2a	33,3 ± 2,5a	25,9 ± 3,0abc

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

4.5.14 Determinação de Cor

As Tabelas de 19 a 22 apresentam os valores obtidos para L*(Luminosidade), a* (verde-vermelho), b* (azul-amarelo), índice de brancura (*Whiteness Index* - WI) e diferença de cor (ΔE). O WI auxilia na determinação de ocorrência de *fatbloom* no chocolate e o ΔE indica se houve mudança de cor, quanto maior o número apresentado maior a diferença entre as cores (LOHMAN e HARTEL, 1994).

Tabela 20: Dados da análise de cor L* (Luminosidade) durante a vida de prateleira.

L* (Luminosidade)							
Amostra	**Dia 0**	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	24,7 ± 1,2b	25,7 ± 0,5ab	24,5 ± 0,5b	24,4 ± 1,0c	25,2 ± 0,8bc	25,3 ± 0,5bc	24,7 ± 0,6bc
F2	24,9 ± 0,6ab	24,5 ± 0,6c	25,2 ± 1,2ab	24,0 ± 1,4c	25,6 ± 0,8abc	24,9 ± 0,8c	25,2 ± 0,4b
F3	26,3 ± 0,7a	25,4 ± 0,3b	26,6 ± 0,6a	25,8 ± 0,6ab	27,0 ± 0,8a	26,2 ± 0,8ab	26,3 ± 0,3a
F4	25,6 ± 0,6ab	26,5 ± 0,5a	25,3 ± 0,5ab	26,6 ± 0,3a	26,4 ± 0,6ab	26,6 ± 0,7a	26,4 ± 0,3a
P1	24,6 ± 0,7b	25,3 ± 0,5b	24,6 ± 0,6b	25,1 ± 0,5bc	24,9 ± 1,3c	24,8 ± 0,5c	23,8 ± 0,4c
P2	25,2 ± 1,1ab	25,2 ± 0,4bc	24,4 ± 1,1b	24,9 ± 0,4bc	24,5 ± 0,4c	24,1 ± 1,3c	24,7 ± 1,0bc

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate feito com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Tabela 21: Dados da análise de cor a* (verde-vermelho) durante a vida de prateleira.

	a* (verde-vermelho)						
Amostra	**Dia 0**	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	4,5 ± 0,3b	4,7 ± 0,2b	4,5 ± 0,4c	4,5 ± 0,4b	4,2 ± 0,2b	3,9 ± 0,2bc	3,8 ± 0,3c
F2	4,8 ± 0,3b	4,7 ± 0,3b	5,1 ± 0,4b	5,6 ± 0,5a	4,0 ± 0,2b	4,1 ± 0,4b	4,2 ± 0,3bc
F3	5,8 ± 0,2a	5,9 ± 0,4a	5,4 ± 0,1ab	5,4 ± 0,2a	5,4 ± 0,4a	5,3 ± 0,2a	5,2 ± 0,3a
F4	6,1 ± 0,5a	5,6 ± 0,4a	5,8 ± 0,1a	4,5 ± 0,4b	5,2 ± 0,1a	5,2 ± 0,3a	5,2 ± 0,2a
P1	3,8 ± 0,2c	3,8 ± 0,2c	4,2 ± 0,4c	3,7 ± 0,4c	4,1 ± 0,2b	3,6 ± 0,2c	4,2 ± 0,7bc
P2	4,6 ± 0,2b	4,3 ± 0,2b	4,3 ± 0,1c	4,4 ± 0,2b	4,4 ± 0,3b	4,3 ± 0,3b	4,6 ± 0,2ab

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Tabela 22: Dados da análise de cor b* (azul-amarelo) durante a vida de prateleira.

	b* (azul-amarelho)						
Amostra	**Dia 0**	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	10,6 ± 0,2b	10,5 ± 0,3bc	10,2 ± 0,5bc	9,8 ± 0,5bc	10,0 ± 0,4b	9,9 ± 0,3bc	9,2 ± 0,4d
F2	10,6 ± 0,4b	10,5 ± 0,2bc	10,6 ± 0,8bc	11,4 ± 1,3a	9,7 ± 0,3b	9,8 ± 0,2bc	10,2 ± 0,7abc
F3	11,3 ± 0,3a	11,2 ± 0,4ab	10,8 ± 0,2ab	11,4 ± 0,5a	11,5 ± 0,3a	10,8 ± 0,1a	10,8 ± 0,3ab
F4	11,7 ± 0,6a	11,6 ± 0,6a	11,6 ± 0,3a	10,5 ± 0,4ab	10,9 ± 0,2a	11,1 ± 0,6a	11,2 ± 0,2a
P1	9,7 ± 0,2c	10,0 ± 0,6c	9,8 ± 0,7c	9,4 ± 0,3c	9,9 ± 0,8b	9,4 ± 0,4c	9,8 ± 0,6cd
P2	10,3 ± 0,3b	9,9 ± 0,5c	10,1 ± 0,3bc	9,7 ± 0,3bc	9,4 ± 0,4b	10,1 ± 0,4b	9,8 ± 0,6bcd

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Tabela 23: Dados da análise do Índice de Brancura (Whiteness Index-WI) durante a vida de prateleira.

Índice de Brancura (Whiteness Index-WI)							
WI	**Dia 0**	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	23,9 ± 1,2a	25,0 ± 0,2ab	23,9 ± 0,3b	23,8 ± 1,0bc	24,1 ± 0,3cd	24,5 ± 0,2ab	24,1 ± 0,6b
F2	24,0 ± 0,6a	24,0 ± 0,7c	24,5 ± 1,0ab	23,0 ± 1,2c	25,4 ± 0,3ab	24,1 ± 0,8abc	24,3 ± 0,4b
F3	25,3 ± 0,7a	24,3 ± 0,3bc	25,8 ± 0,6a	24,5 ± 0,5b	26,0 ± 0,8a	25,3 ± 0,8a	25,3 ± 0,3a
F4	24,4 ± 0,7a	25,4 ± 0,5a	24,4 ± 0,7b	25,7 ± 0,2a	25,3 ± 0,6abc	25,1 ± 0,4ab	25,4 ± 0,3a
P1	23,9 ± 0,7a	24,5 ± 0,5bc	24,4 ± 0,6b	24,4 ± 0,3b	24,1 ± 1,2d	24,0 ± 0,5bc	23,0 ± 0,4c
P2	24,4 ± 1,1a	24,4 ± 0,3bc	23,6 ± 1,0b	24,0 ± 0,5bc	24,2 ± 0,3bcd	23,2 ± 1,2c	23,9 ± 0,8bc

Nota: Valores com diferentes letras na mesma coluna são significantemente diferentes ($p<0,05$, $n=6$). P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Tabela 24: Dados da análise da diferença de coloração (ΔE) durante a vida de prateleira.

Diferença de coloração (ΔE)						
WI	**Dia 14**	**Dia 28**	**Dia 42**	**Dia 56**	**Dia 84**	**Dia 112**
F1	1,0	0,5	0,8	0,8	1,1	1,6
F2	0,4	0,4	1,4	1,4	0,8	0,8
F3	1,0	0,4	2,2	1,4	0,3	1,4
F4	1,0	0,7	0,6	0,9	1,1	0,8
P1	0,5	0,9	0,7	1,2	0,8	0,8
P2	0,8	0,4	0,6	0,5	0,7	1,0

Nota: Cálculo realizado com as médias de L*, a* e b*. P1 -Chocolate elaborado com cacau em pó; P2 -Chocolate elaborado com líquor de cacau; F1 -Chocolate com 11,94% de manteiga de cupuaçu; F2 -Chocolate com 23,88% de manteiga de cupuaçu; F3 -Chocolate com 50,00% de manteiga de cupuaçu; F4 -Chocolate com 91,18% de manteiga de cupuaçu.

Conforme as Tabelas 21 a 23 os valores de L*, a* e b* em todas as amostras não apresentaram grandes variações ao longo dos dias, porém em alguns pontos com diferença significativa ($p<0,05$) entre as amostras, ao longo dos 112 dias. Os chocolates apresentaram alterações na aparência.

Para o Índice de Brancura (WI), apesar da diferença significativa ($p< 0,05$) entre algumas amostra, não se observou diferenças visualmente. Os valores apresentam diferença significativa ($p<0,05$) entre as amostras com diferentes quantidades de manteiga de cupuaçu considerando o mesmo tempo de prateleira. Os valores de WI apresentados, em torno de 25,0, se mostram semelhantes ao trabalho de Lonchampt et al, (2006), sendo que suas amostras no início das determinações apresentaram os mesmos valores antes do aparecimento do *fatbloom,* sendo que este pode ter sido influenciado pela umidade relativa do ambiente, onde menor umidade reduziria a velocidade de seu surgimento (LOHMAN e HARTEL, 1994; LONCHAMPT, 2006).

Nas Figuras de 19 a 23 é possível observar a aparência dos chocolates produzidos com manteiga de cupuaçu após os 112 dias de armazenamento. Em todos eles é possível notar que não houve o aparecimento de manchas esbranquiçadas (*fatbloom*).

Figura 20: Chocolate com 11,94% de Manteiga de Cupuaçu (F1) com 140 dias de produção.

Figura 21: Chocolate com 23,88% de Manteiga de Cupuaçu (F2) com 140 dias de produção.

Figura 22: Chocolate com 50,00% de Manteiga de Cupuaçu (F3) com 140 dias de produção.

Figura 23: Chocolate com 91,18% de Manteiga de Cupuaçu (F4) com 140 dias de produção.

Figura 24: Chocolate Padrão pó de cacau (P2) com 140 dias de produção.

4.5.15 Análise de custo

Conforme Tabela 25, observam-se os custos das gorduras e do cacau utilizados para a formulação dos chocolates.

Tabela 25: Cálculo de valores para a fabricação de 100 kg de chocolate.

Ingredientes	**Peso em para formular 100 kg de chocolate (kg)**					
	P1	P2	F1	F2	F3	F4
Manteiga de cacau	31,03	8,3	4,15	0	13,65	0
Manteiga de cupuaçu	0	0	4,15	8,3	17,38	31,03
Cacau em pó natural	26,27	0	0	0	26,27	26,27
Líquor de cacau natural	0	49	49	49	0	0
Preço manteiga de cacau (Dólar)	310,3	83	41,5	0	136,5	0
Preço manteiga de cupuaçu (Dólar)	0	0	24,73	49,47	103,58	184,94
Preço cacau em pó natural (Dólar)	99,30	0	0	0	99,30	99,30
Preço Líquor de cacau Natural (Dólar)	0	304,29	304,29	304,29	0	0
Total (Dólar)	409,60	387,29	370,52	353,76	339,38	284,24

Conforme a Tabela 25 é possível notar que o valor estimado do líquor de cacau e manteiga de cacau em 100 kg de chocolate é de US$ 409.60, enquanto para produzir a mesma quantidade de chocolate com manteiga de cupuaçu e cacau em pó estima-se um valor de US$ 284.24. Permite-se assim concluir que F4 gerou uma economia de aproximadamente 30% em relação ao P1.

5- CONCLUSÃO

Foi possível produzir chocolates com excelentes características físicas e químicas a partir de mistura de manteiga de cupuaçu e de manteiga de cacau. Ao longo do estudo de prateleira de 112 dias não houve alteração nas características de textura, cor e atividade de água.

A variação do líquor de cacau para cacau em pó nas formulações acarretou algumas diferenças no processo produtivo, aumentando o tempo total de processo em aproximadamente 15 min.

As amostras com manteiga de cupuaçu apresentaram aproximadamente 11% a mais de ácido oleico em sua composição.

Os chocolates com maior teor de manteiga de cupuaçu apresentaram aumento proporcional na quantidade de triacilglicerol C54, mostrando redução de POP e POS.

A faixa de fusão dos chocolates com maiores porcentagens de manteiga de cupuaçu (F3 e F4) foi maior do que para chocolates formulados apenas com manteiga de cacau (P1 e P2).

A tensão inicial (τ_0) e a viscosidade (η_p) apresentaram redução conforme aumento da substituição da manteiga de cacau na formulação. É possível afirmar que a manteiga de cupuaçu tem relação direta com a queda da tensão inicial e da viscosidade (sem diferença significativa, $p<0,05$) nos chocolates produzidos.

O baixo ponto de fusão do ácido oleico contido na manteiga de cupuaçu alterou a temperatura final e o valor do índice de temperagem nas amostras com maior teor de manteiga de cupuaçu (F3 e F4), porém mantendo suas características em conformidade com os padrões.

6- REFERÊNCIAS

ABICAB**. O potencial de mercado para o chocolate**.2014 Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_setoriais/Cacau/30RO/App_Potencial_30RO_Cacau.pdf>. Acesso em: 05 maio. 2016.

AFOAKWA. E. O. **Chocolate Science and Technology**. Chichester: Wiley-Blackwell. Oxford, 2010.

AFOWAKA. E. O. et al. Comparison of rheological models for determining dark chocolate viscosity. **International Journal of Food Sciense and Technology.** Glasgow. v. 44. p. 162–167, 2009.

AFOWAKA. E. O. et al. Factors Influencing Rheological and Textural Qualities in Chocolate – A review. **International Journal of Food Sciense and Technology.** Glasgow. v. 1, p. 290–298, 2007.

AKHTER. S. et al. Mangifera sylvatica (Wild Mango): A new cocoa butter alternative. **Nature: Scientific Reports.** Agosto 2016. Article number: 32050, 2016.

ALI. A. et al. Fat Migration of Lauric Hard-Butter and Non-Lauric Fat Used as Based Filling Centre in Dark Chocolate at Different Storage Temperatures. **Agricultural Sciences.** UPM Research Report. Malasya. Section-2. p. 104-106, 1997-2000.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis of AOAC International.** 18th ed.; AOAC International: Gaithersburg. MD. USA. 2005.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis of AOAC International.** 16th ed.; AOAC International: Gaithersburg. MD. USA. 1997.

BRASIL. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC 264. de 22 de setembro de 2005**.** Aprova o **"Regulamento técnico para chocolate e Produtos de Cacau".** órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em : < http://www.aeap.org.br/doc/resolucao_rdc_264_de_22_de_setembro_2005.pdf > Acesso em: 16 de maio de 2018.

BRASIL. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Alimentos Funcionais**. Disponível em : < http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_state=maximized&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&_101_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_assetEntryId=2866855&_101_type=content&_101_groupId=219201&_101_urlTitle=alimentos-funcionais&inheritRedirect=true > Acesso em: 18 de outubro de 2018.

BATTISTON, C. S. Z., et al. Caracterização Físico-Química e Atividade Antioxidante de Chocolate Branco com Extrato de Erva-Mate. **Revista Virtual de Química**. v. 8, n.6, Nov-Dez, 2016.

BECKETT. S. T. **The Science of Chocolate.** The Royal Society of Chemistry. Ed. 2. Cambridge. UK. p. 240, 2008.

BELCHIOR. T.O. et al. Chemical composition of cupuassu (Theobroma grandiflorum) and cocoa (Theobroma cacao) líquors and their effects on streptozotocin-induce. **Food Research International.** v.51, p. 929–935, Maio. 2013.

BENETOU, V. et al. Greek EPIC cohort. Conformity to traditional Mediterranean diet and cancer incidence: **The Greek EPIC cohort. Brit. J. Cancer***, v.99,* n.1, p. 191-195, 2008.

BESLER, H.T.; GRIMBLE, R.F. **Comparison of the modulatory influence of maize and olive oils and butter on metabolic responses to endotoxin in rats.** Clin Sci (Lond), v.88, p. 59-66, 1995.

BISWAS, N. et al. Physical, rheological and sensorial properties, and bloom formation of dark chocolate made with cocoa butter substitute (CBS). **LWT – Food Science and Technology,** Malasia, v.83, p. 420 – 428, 2017.

BOLENZ. S.; HOLM. M.; LANGKRÄR. C. Improving particle size distribution and flow properties of milk chocolate produced by ball mill and blending. **European Food Research and Technology**. Heidelberg. v. 238. n. 5, p. 139-147, 2014

BONVEHÍ, J. S.; COLL, F. V. Factors Affecting the Formation of Alkylpyrazines during Roasting Treatment in Natural and Alkalinized Cocoa Powder. **Journal of Agriculture and Food Chemistry.** v. 50, p. 3743 – 3750, 2002.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos fluídos.** 2°Ed .São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

CAMERON L. M. **Chocolate in Mesoamerica**. A cultural history of cacao. University Press of Florida, 2006.

CÁNOVAS. G. V. B. et al.. **Water activity in foods**. *Fundamentals and aplications*. 1º Ed. Estados Unidos. Iowa: Blackwell Publishing. 2007.

CEPLAC. **Cacau**. História e Evolução. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/radar_cacau.htm>. Acesso em: 05 maio.2016

CHANDAN. R. C. et al; **Handbook of Food Products Manufacturing**. 1 ed. Wiley-Interscience. p. 675-693, 2007.

CODEX ALIMENTARIUS (WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Standard for cocoa powders (cocoas) and dry mixtures of cocoa and sugars. Codex Stan 105 – 1981**. International Food Standards, 1981.

CODEX ALIMENTARIUS (WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Standard for Chocolate and Chocolate products. Codex Stan 87 – 1981**. International Food Standards, 1981.

COHEN. K. et al. Obtenção e Caracterização Física. Química e Físico-Química de Líquor de Cupuaçu e de Cacau. Campinas. SP: **Brazilian Journal of Food Technology.** v.7, n.1, p.57-67, jan./jun., 2004.

COHEN.K. et al. Revisão: Temperagem ou Pré-Cristalização o Chocolate. Campinas. SP: **Brazilian Journal of Food Technology**. v.7, n.1, p.23-30, jan./jun., 2004a.

COMUNIDADE EUROPEIA (Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia. **Directiva 2000/36/CE de 23 de junho de 2000. Produtos de Cacau e de Chocolate Destinados à Alimentação Humana.** Disponível em:< https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=celex:32000L0036 > Acesso em: 16/05/2018.

CUNHA. C.S. et al. **Influência da textura e do sabor na aceitação de cremes de aveia por indivíduos de diferentes faixas etárias.** Araraquara. São Paulo. v.20, n.4, p. 573-580. out/dez., 2009.

DANTAS. N. L. et al. **Mesocarpo do pequi (*Caryocar villosum* Alb. Pers.): incorporação em formulação de chocolate amargo com vista a agregação de valor nutricional.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas. 2017.

DE LONGERIL, M. et al. Mediterranean diet, traditional risk factors, and the rate of cardiovascular complications after myocardial infarction: **Final report of the Lyon Diet Heart Study.** Circulation, v.99, p.779-785, 1999.

DO. T. A.L. et al. Structural characteristics of cocoa particles and their effect on the viscosity of reduced fat chocolate. **LWT- Food Science and Technology.** v. 44, p. 1207-1211, 2011.

DROSOS, A.A.; Moutsopoulos, H.M. **Rheumatoid arthritis in Greece: clinical, serological and genetic considerations.** Clin Exp Rheumatol., v.13, p.7-12, 1995.

EMFAL. Especialidade Clínicas. **Ficha de Informação técnica.** *Manteiga de Cacau*. 2015. Disponível em : <http://www.emfal.com.br/alcool/_ArquivoProdutos/60678.PDF> . Data de acesso: 05/maio/2016.

ESCRIVÁ. M. G. V. et al. Comparação das propriedades Reológicas da Massa de Cacau Torrada convencionalmente e por Microondas. **Food Science and Technology.** Campinas. São Paulo. v.18, n.2, maio/jul., 1998.

FDA (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION). **Part 163 Cacao Products**. Disponível em: < https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?CFRPart=163 >. Acesso em: 16/05/2018.

FOURBET, I. Physical properties: Structural and physical characteristics. In: Gunstone FD, Harwood JL, Dijkstra AJ (eds) **The lipid handbook**, 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

FRANKE. K. et al. Fat crystal network structures have a strong influence on properties of fat-based barrier layers. **European Journal of Lipid Science and Technology.** v. 117, p.1792–1800, 2015.

GARCIA. D. M. **Análise de atividade de água em alimentos armazenados no interior de granjas de integração avícola.** 2004. Dissertação (Mestrado

em Veterinária) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2004.

GARCIA. M. R. et al. **Estudo do teor de lipídeos em chocolates.** Revista: Estudos. Goiânia. v. 38, n. 3, p. 519-532, jul./set., 2011.

GAZHANI, S. M. et al. Algal Butter, a Novel Cocoa Butter Equivalent: Chemical Composition, Physical Properties, and Functionality in Chocolate. Journal of the American Oil Chemists' Society v.95, p.1239–1251, 2018

GAZOLA, C. A. **Caracterização de chocolate amargo e meio amargo de diferentes marcas comerciais.** 2014. Dissertação (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

GHOSH, V. et al. Fat, Moisture, and Ethanol Migration through Chocolates and Confectionary Coatings. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. Ed. 46, v. 6, p. 583 – 626., 2002.

GLICERINA. V. et al. Microstructural and rheological characteristics of dark. milk and white chocolate: A comparative study. **Journal of Food Engineering** v. 169, p.165-171, 2016.

GLICERINA. V.; et al. Rheological. textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. **Journal of Food Engineering**. v. 119, p. 173-179, 2013.

GOULART. F. C. **Lípideos.** Universidade Estadual Paulista. Marilia.SP. Disponível em: <http://www.marilia.unesp.br/Home/Instituicao/Docentes/FlaviaGoulart/lipidios.pdf > Data de acesso: 05 maio. 2016.

GREGERSEN. S. B. et al. Inhomogeneous consistency of crystallized fat. **European Journal of Lipid Science and Technology.** v.117, p.1782–1791, 2015.

HARTMAN. L.. LAGO. R.C.A. Rapid preparationof fatty acid methyl esters from lipids. **Lab.Pract**. London. v.22, p. 475-476, 1973.

HUETZ, A. L. In: FLANDRIN, J. L.; MONTANARI, M. (Coords) **História da Alimentação**. São Paulo: Editora Estação Liberdade. p.613-616, 1996.

IBC – INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CACAU**. Certificado de análises** – Líquor de Cacau. 2017

ICCO – INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. Disponível em: < https://www.icco.org/faq/61-physical-and-chemical-information-on-cocoa/106-physical-and-chemical-information-on-cocoa-beans-butter-mass-and-powder.html > Acesso em: 01de Nov. de 2018

JAHURUL. M.H.A.; et al. Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties. alternative sources. extraction methods. composition. and characteristics. **Journal of Food Engineering**. v.117, p. 467-476, 2013.

JAHURUL, M.H.A.; et al. Cocoa butter replacers from blends of mango seed fat extracted by supercritical Carbon Dioxide and Palm Stearin. **Food Research International**. v. 65, p. 401-406, 2014.

JONES. P.J.H. et al. Effect of dietary fat selection on plasma cholesterol synthesis in older. moderately hypercholesterolemic humans. **Arteriosclerosis Thromb**. v.14, n.4, p.542-548, abr., 1994.

KARNJANOLARN. R.; McCARTHY. K. L. Rheology of different formlations of milk chocolate and the effect on coating thickness. **Journal of Texture Studies**. New York. v. 36, p. 668-680, 2006.

KEYS, A. B. ***Seven countries: A multivariate analysis of death and coronary heart disease*.** Cambridge, Mass.: Harvard University Press. 1980.

LANNES. S. C. S.; GIOIELLI. L. A. . **Cooling curve of fats and coatings.** Alimentaria (Madrid). Zaragoza. v. 300, p. 83-86, 1999.

LANNES. S. C. S.; **Estudo das Propriedades Físico-Químicas e de Textura de Chocolates**. 1997. Tese (Doutorado em Farmácia) – Faculdade de ciências farmacêuticas. Universidade de São Paulo. São Paulo. 1997.

LANNES. S. C. S.; Medeiros. Magda Leite; Amaral. Renata Lira . Formulação de "chocolate" de cupuaçu e reologia do produto líquido. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas (Impresso).** São Paulo. v. 38, n.4, p. 483-469, 2002.

LANNES. S. C. S.. **Cupuassu - A new confectionery fat from Amazonia.** inform-AOCS. Champaign. v. 14, n.1, p. 40-41, 2003.

LANNES. S. C. S.; MEDEIROS. M. L. ; GIOIELLI. L. A. . Physical properties between cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites (Sevilla).** Espanha. v. 54, n.2, 2003.

LANNES. S. C. S.; MEDEIROS. M. L. ; GIOIELLI. L. A. . Rheological properties of cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites (Sevilla).** Espanha. v. 55, n.2, p. 115-121, 2004.

LANNES. S. C. S.; MEDEIROS. M. L. ; GIOIELLI. L. A. . Physical interactions between cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites (Sevilla).** Espanha. v. 54, n.3, p. 253-258, 2003.

LANNES. S. C. S.; Medeiros. M. L. **Rheological Properties of Chocolate Drink from Cupuassu.** International Journal of Food Engineering. v. 4, p. 11, 2008.

LANNES. S. C. S. Chocolate and Cocoa Products as a Source of health and Wellness. **Global Food Security and Wellness**. Ed. Springer. New York. USA. p. 175-194, 2018.

LILLAH, M.Sc. et al. Improving heat stability along with quality of compound dark chocolate by adding optimized cocoa butter substitute (hydrogenated palm kernel stearin) emulsion. LWT - Food Science and Technology. Faisalabad, v. 80. p. 531-536, 2017.LOHMAN. M.; HARTEL. R. Effect of milk fat fractions on fat bloom in dark chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Chicago. v. 71, n. 3, p. 267-276, 1994.

LOMONACO, T. T. S. et al. Temperature, time and fat composition effect on fat bloom formation in dark chocolate. **Food Structure**. Campinas, v. 14, p. 68-75, 2017.

LONCHAMPT, P. et al. Surface bloom on improperly tempered chocolate. **European Journal of Lipid Science and Technology.** United States, Madison. v.108,p. 159–168, 2006.

LUCCAS. V. et al. Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite. **Brazilian Journal of Food Technology.** Campinas. SP. v. 17. n. 2, p. 130-138, abr./jun. 2014.

LUCCAS. V. et al. Physical properties of pre-crystallized mixtures of cocoa butter and cupuassu fat. **Grasas y Aceites (Sevilla). Espanha**. v. 62, n. 1, p. 62-67, jan./mar. 2011.

MARIA. V. G. E. et al. **Comparação das propriedades reológicas da massa de cacau torrada convencionalmente por micro-ondas**. Campinas. SP. Ciência e tecnologia de alimentos. v. 18, n.2, maio/jul., 1998.

MARCOS. T. S. G. et al. **Aspectos de produção de cupuaçu**. Embrapa – Ministério da agricultura Pecuária e Abastecimento. Dez. 2001. < Disponível em: https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/498481/1/doc67.pdf > Acesso em: 20 Fev. 2017.

MARANGONI. Alejandro. G. **Fat Crystal Network**. 1. ed. New York: Marcel Dekker. 872 p. 2004.

MARIA. A. P. L. Importância da gordura alimentar na prevenção e no controle de distúrbios metabólicos e da doença cardiovascular. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia.** v.53, n.5, p.595-607, 2009.

MARTINI S, et al **Modifying lipids for use in food.** Cambridge: Woodhead Publishing, 2006.

MARTINS. Renata. **Processamento de Chocolate**. 2007. 33 p. REDETEC Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. RJ. 2007. Disponível em:<http://respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MjM0>.Acesso em: 22 maio 2017.

MEDEIROS. M. L. ; LANNES. S. C. S**.** Avaliação química de substitutos de cacau e estudo sensorial de achocolatados formulados**. Ciência e Tecnologia de Alimentos (Impresso).** v.29, p.247-253, 2009.

MEDEIROS. M. L. ; AYROSA. A. M. I. B. ; PITOMBO. R. N. M. ; LANNES. S. C. S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering.** v. 73, p. 402-406, 2006.

MOSER. A. Alkalizing Cocoa And Chocolate. *Matching the proper alkalized cocoa or líquor to the proper application is the key to a successful product.* **The Manufacturing Confectioner.** v. 95, n.6, p. 31-38, June, 2015.

MULTITHERM™, **Operating Manual**. Bühler AG, Uzwil (2011).

NAKAMOTO, H. et al. Food texture evaluation using logistic regression model and magnetic food texture sensor. **Journal of Food Engineering.** v. 222, p. 20-28, Abr., 2018.

NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger.** Porto Lagre: Artmed. Ed.5°. 2009

O'BRIAN, R. D. Fats and Oils. **Formulating and Processing for Applications.** 3° Ed. Nova York: CRC Press, 2008

OETTERER, M. Cacau, chocolate. In: SOUSA, J.S.I.de; PEIXOTO, A.M.; TOLEDO, F.F.de et al. (Coords) **Enciclopédia Agrícola Brasileira.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. p.33-40, 1998.

PEREIRA, E. et al. Physical properties of Amazonian fats and oils and their blends. **Food Chemistry**. v. 278, p. 208-215, 2019.

PINTO, U. M. et al. **Deterioração Microbiana dos Alimentos.** Universidade de São Paulo. Disponível em: < https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3505632/mod_resource/content/1/texto%20base%20para%20atividade%20do%20dia%2012-06.pdf >. Acesso em: 26 out. 2018

PRAVST, I. **Oleic Acid.** *Production, Uses and Potential Health Effects*. 1º Ed. Lynette Whelar. Nova Science Publish. Chapter 3. p. 35 – 55, 2014.

QUAST, L.B. et al. Physical properties of pre-crystallized mixtures of cocoa butter and cupuassu fat. **Grasas y aceites.** v.62, n.1, p. 62-67, Jan – Mar. 2011.

QUEVEDO, R. et al. Comparison of Whiteness Index vs. Fractal Fourier in the Determination of Bloom Chocolate Using Image. **Analysis.Food Bioprocess Technologic.** Osorno, Chile v. 6, p. 1878-1884, 2013.

RAHMAN. M. S. **Handbook of Food Preservation**. 1º Ed. Basel: editor CRC Press. p. 349-367, 1999.

REAVEN. P.D..at al. Effect of linoleate-enriched and oleate-enriched diets in combination with α-tocopherol on the susceptibility of LDL and LDL subfractions to oxidative modification in humans. **Arteriosclerosis and Thrombosis.** v. 14, n.4, p.557-566, abr., 1994.

REOLON. Érica M. SANTOS. A. R. B.. et al.; **Ocorrência de Salmonella em Derivados Processados de Cacau e Chocolate**.

REOLON. Érica M. SANTOS. A. R. B.. et al.; **O Pesquisa de enterobactérias em chocolates.** Revista Instituto Adolfo Lutz. 2012; 71(1):40-3. Campinas – São Paulo. 2012.

RIBEIRO, A. P. B. et al. Crystallization modifiers in lipid systems. **Journal of Food Science and Technology. Campinas**. v. 52, n. 7, p. 3925-3946, 2015.

RIBEIRO, N. B. **Modelos Termodinamicos para a Predição da Atividade de Água (aw) nos Alimentos.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (Mestrado) – Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Porto Alegre, julho de 2015.

RICARDO. P. **Reologia e Modificadores Reológicos.** Disponível em: < http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc56/ricardopedro.asp >. Acesso em: 09/10/2018

RICHTER. M.; LANNES. S.C.S. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. Brasil. v. 43. n. 3. p. 357-369. jul.2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-93322007000300005>. Acesso em:22 maio 2017.

ROHM. H. et al. The impact of grinding intensity on particle properties and rheology of dark chocolate. **Food Science and Technology**. v. 92, p 564-568, 2018.

ROTHKOPF. I. et al**.** Changes in chocolate crystallization are influenced by type and amount of introduced filling lipids. **European Journal of Lipid Science and Technology.** v.117, p.1714–1721, 2015.

SAID. O. T. The influence of particle size on some physichochemical. rheological and melting properties and volatile compound profile of compound chocolate and cocolin samples. **Springer – Verlag Berlin Heidelberg**. v. 242, p. 1253-1266, 2016.

SALES-CAMPOS, H. et al. **An overview of the modulatory effects of oleic acid in health and disease**. Mini-Rev. Med. Chem., Ed. 13 v.2, p.201-210, 2013.

SANDERSON, P.et al. **Effects of dietary lipid manipulation upon graft vs host and host vs graft responses in the rat.** Cell Immunol. v.164, p.240-247, 1995.

SAPUTRO, A. D. et al. Rheological behaviour and microstructural properties of dark chocolate produced by combination of a ball mill and a liquefier device as small scale chocolate production system**. LWT – Food Science and Technology**. v. 100, p. 10-19, 2019.

SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids: a review. **Chemical Engineering Science.** v.56, p. 2255–2265, 2001.

SCARMEAS, N., et al. **Mediterranean diet and risk for Alzheimer's disease**. Ann. Neurol. v.59*,* n.6, p.912-921, 2006.

SCHETTY. O. **Chocolate and cocoa products**. In: PRATT. C.D. et al.. eds. Twenty years of confectionery and chocolate progress. Westport AVI. p. 283-296 [Conferences of the Pennsylvania Manufacturing Confectioners. Proceedings 1947-1966].1970.

SCRIMGEOUR, C. Chemistry of fatty acids. In: Shahidi F (ed) **Bailey's industrial oil and fat products**. Nova York: Wiley Interscience, v.6, p. 1-43, 2015.

SILVA, Rubens Ribeiro da et al . Desenvolvimento inicial de plântulas de Theobroma grandiflorum (Willd. ex Spreng.) Schum. sob influência de sombreamento. **Acta Amaz**., Manaus , v. 37, n. 3, p. 365-370, 2007.

SILVA, J. C. et al. Polymorphic Phases of Natural Fat from Cupuassu (Theobroma grandiflorum) Beans: A WAXS/SAXS/DSC Study. **Crystal Growth & Design.** v. 9, n. 12, p. 5155-5163, 2009.

SEBRAE. **Boletim: mercado de cacau e chocolate no Brasil**. Agronegócio**.** Brasil. maio 2014 < http://www.sebraemercados.com.br/wp-content/uploads/2015/10/2014_07_31_BO_Maio_Agronegocio_Cacau_pdf.pdf > A Data de acesso: 05 maio. 2016.

SOFI, F., et al. **Adherence to Mediterranean diet and health status: Meta-analysis**. *Brit. Med. J., 337*(7671), 2008.

SOUZA. A. G. C. et al. **Boas Práticas na Colheita e Pós-Colheita do Cupuaçu**. Embrapa – Ministério da agricultura Pecuária e Abastecimento. Dez. 2011. Disponível em: < ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/54876/1/Circ-Tec-36.pdf > Acesso em: 20 Fev. 2017

SPANGENBERG, J.E., Dionisi, F. Characterization of cocoa butter and cocoa butter equivalents by bulk and molecular carbon isotope analyses: implications for vegetable fat quantification in chocolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v.49, p.4271–4277, 2001.

TADEU. A. C. et al. **A composição química do chocolate**.1997. Disponível em : <http://www.cacaushow.com.br/artigos/composicao-quimica-do-chocolate>. Data de acesso: 05 maio. 2016.

TAN. J.; BALASUBRAMANIAN. B. M. Particle size measurements and scanning electron microscopy (SEM) of cocoa particles refined/conched by conical and cylindrical roller stone melangers. **Journal of Food Engineering**.. p. 1 – 8, 2017.

TEXTURÔMETRO. **Texturômetro.** Disponível em: <http://www.texturometro.com.br/ > . Acesso em: 05 maio. 2016.

TISONCIK. M. **Chocolate Fat Bloom.** *Fat bloom is inevitable. but once you understand the fundamentals you can prevent it from occurring prior to the end of shelf life.* Estados Unidos. Wisconsin. The Manufacturing Confectioner. Abr/ 2013

TRICHOPOULOU, A., et al. **Adherence to a Mediterranean diet and survival in a Greek population.** *New Engl. J. Med., v.348,* n.26, p.2599-2608, 2003.

VIEIRA C. B. et al. Technological properties of amazonian oils and fats and their applications in the food industry. **Food Chemistry.** v. 221, p. 1466-1473, 2017.

VISSOTTO. F. Z.; LUCCAS. V.; BRAGAGNOLO. N.; TUROTTI. J. M.; GRINALDI. R.; FIGUEIREDO. M. S. Caracterização físico-química e reológica de chocolates comerciais tipo cobertura elaborados comgorduras alternativas. **Brazilian Journal Food Technology**. Campinas. v. 2, n. 12, p. 139-148, 1999.

WILLS, D.(1998). **Water Activity and its Importance in Making Candy.** The Manufacturing Confectioner. p.71-74, Ago., 1998.

ZAIA. D. A. M. et al. **Determinação de Proteínas Totais Via Espectrofometria: Vantagens e Desvantagens dos Métodos Existentes.** Química nova. v. 21, n.6, p.787-793, 1998.