UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo

Silvia Ainara Cardoso Agibert

Tese para obtenção do Título de DOUTOR

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo
2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo

Silvia Ainara Cardoso Agibert

Versão Corrigida

Tese para obtenção do Título de DOUTOR

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo
2018

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 eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a 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

A267a Agibert, Silvia Ainara
Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo / Silvia Ainara Agibert. - São Paulo, 2018.
105 p.

Tese (doutorado) - Faculdade de Ciências
Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.
Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica.
Orientador: Lannes, Suzana

1. chocolates. 2. óleos nutricionais. 3. óleo de amendoim alto oleico. 4. encapsulamento. 5. reologia. I. T. II. Lannes, Suzana, orientador.

SILVIA AINARA CARDOSO AGIBERT

Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção do Título de DOUTOR

Prof^a. Dr^a. Suzana Caetano da Silva Lannes
orientadora/presidente

1º examinador

2º examinador

3º examinador

4º examinador

São Paulo, _____ de _____ de 2018.

*Dedico este trabalho a Deus, aos seres de luz
que aumentam minha fé e me acompanham em
minhas conquistas diárias, e a minha família
pelo apoio e amor incondicionais.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

À Prof^a. Dr^a. Suzana Caetano da Silva Lannes, pela confiança, oportunidade e orientação.

Aos colegas de laboratório e aos funcionários do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pela parceria.

Ao Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) pela disponibilização da matéria-prima amendoim alto oleico IAC-505 (safra 2013) e ao Laboratório de Operações de Separação - LAOS do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, na pessoa da Dr^a. Orquídea Vasconcelos dos Santos, pela extração, caracterização e disponibilização do óleo de amendoim alto oleico IAC-505.

Ao Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, na pessoa da técnica Rosângela Pavan e do Prof. Dr. Jorge Mancini Filho, pelas análises de caracterização do óleo de amendoim alto oleico IAC-505.

À Nexira Brasil Comercial Ltda. pela disponibilização de amostra de goma arábica purificada e instantaneizada InstantgumTM BA.

À Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda. pela disponibilização de amostra de maltodextrina MOR-Rex[®] 1920.

Aos colegas do CEFET/RJ pelo incentivo e apoio.

À minha família pela compreensão e apoio.

A Deus por colocar boas oportunidades em meu caminho e me dar sabedoria para caminhar.

*"As grandes idéias surgem da observação
dos pequenos detalhes."*

Augusto Cury

RESUMO

AGIBERT, S. A. C. **Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo**. 2018. 102p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Diante do aumento da incidência de doenças cardiovasculares no mundo, oferecer alimentos mais saudáveis ao mercado consumidor tem se tornado uma grande tendência na indústria de alimentos. Ao chocolate amargo 57%, alimento saudável e indulgente, objetivou-se adicionar microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico, cujo valor nutricional está associado à presença do ácido oleico, um ácido graxo monoinsaturado considerado fundamental por suas propriedades benéficas na redução da oxidação do LDL-colesterol. O trabalho foi dividido em duas etapas: produção e caracterização de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico; formulação, produção e caracterização de chocolate amargo adicionado de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado (5%, 7,5% e 10%) avaliando-se sua estabilidade ao longo de 112 dias de vida de prateleira, com vistas a um produto com qualidade nutricional e tecnológica. A emulsão preparada para a produção das microcápsulas em *spray dryer* de escala laboratorial apresentou estabilidade cinética a 18°C, pH de $4,82 \pm 0,07$, teor de sólidos solúveis totais de $14,7 \pm 0,1$ °Brix, $0,983 \pm 0,010$ de atividade de água, comportamento pseudoplástico ajustado ao modelo de Bingham e elevada tixotropia, mostrando-se adequada ao processo pretendido. O processo de microencapsulação apresentou 65% de rendimento em escala laboratorial. Tal qual obtido por outros autores, as microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico apresentaram: $3,32\% \pm 0,03\%$ de umidade, $0,244 \pm 0,012$ de atividade de água, $0,50 \pm 0,02$ g·mL⁻¹ de densidade acomodada, e morfologia de superfície amorfa e típica das microcápsulas produzidas por atomização com goma arábica como agente encapsulante, o que indica a formação de um filme contínuo que garante menor permeabilidade a gases e maior proteção e retenção do recheio, indicando processo altamente bem sucedido. O chocolate amargo adicionado de 5% de microcápsulas foi considerado o mais adequado dentre as formulações avaliadas, pois apresentou menor teor de umidade ($1,37\% \pm 0,2\%$) e maior teor de lipídios ($33,95\% \pm 1,48\%$) e ácido graxo oleico ($33,861\% \pm 0,014\%$), nesta fração lipídica, do que as amostras dos demais tratamentos, além de apresentar propriedades reológicas e calorimétricas compatíveis à formulação controle, com comportamento pseudoplástico melhor ajustado ao modelo de Casson ($R^2 > 0,98$) e estabilidade durante a vida de prateleira. As relevantes informações tecnológicas obtidas comprovaram a viabilidade tecnológica para a produção e comercialização de um produto alimentício de importância nutricional.

Palavras-chaves: chocolates; óleos nutricionais; óleo de amendoim alto oleico; encapsulamento; reologia; análises em microcápsulas.

ABSTRACT

AGIBERT, S. A. C. **Addition of high oleic peanut oil encapsulated in dark chocolate.** 2018. 102p. Tese (PhD of Science) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

The increasing of cardiovascular diseases in the world is promoting the interest for science development in healthier foods to the consumer market, which has become a major trend in the food industry. The aim of this study was to add microcapsules of high oleic peanut oil in dark chocolate 57%, a healthy and indulgent food. The nutritional value of the high oleic peanut oil is associated with the presence of oleic acid, a monounsaturated fatty acid considered fundamental for its beneficial properties in reducing oxidation of LDL-cholesterol. The work was divided into two stages: production and characterization of microcapsules of high oleic peanut oil; formulation, production and characterization of dark chocolate with microcapsules of high oleic peanut oil added (5%, 7.5% and 10%) evaluating its stability during 112 days of shelf life, with a view to a product with nutritional and technological quality. The emulsion prepared to produce microcapsules in laboratory scale spray dryer showed kinetic stability at 18°C, pH of 4.82 ± 0.07 , total soluble solids content of 14.7 ± 0.1 °Brix, 0.983 ± 0.010 of water activity, pseudoplastic behavior adjusted to the model of Bingham and high thixotropy, being suitable for the intended process. The microencapsulation process showed 65% yield in laboratory scale. As obtained by other authors, the high oleic peanut oil microcapsules were: $3.32\% \pm 0.03\%$ moisture, 0.244 ± 0.012 water activity, $0.50 \pm 0.02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ bulk density, and morphology of the amorphous and typical surface of the microcapsules produced by spray drying with gum arabic as the encapsulating agent, which indicates the formation of a continuous film that provides less permeability to gases and improved protection and retention of the filling, indicating highly successful process. The dark chocolate with 5% of microcapsules added was considered the most suitable among the evaluated formulations, since it presented lower moisture content ($1.37\% \pm 0.2\%$) and higher lipid content ($33.95\% \pm 1.48\%$) and oleic acid ($33.861\% \pm 0.014\%$), in this lipid fraction, than the other treatments, besides having rheological and calorimetric properties compatible to the control formulation, with pseudoplastic behavior better adjusted to the Casson model ($R^2 > 0.98$) and stability over the shelf life. The relevant technological information obtained proved the technological feasibility for the production and commercialization of a food product of nutritional importance.

Keywords: chocolates; nutritional oils; high oleic peanut oil; encapsulation; rheology; microcapsules analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de resfriamento de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	60
Figura 2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	61
Figura 3. Fotografias da estabilidade cinética da emulsão de óleo de amendoim alto oleico no momento do preparo e após 24 horas de repouso a 18°C	62
Figura 4. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aceleração de 5,00 kV sob aumento de 9500x da microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico produzida em spray dryer laboratorial	65
Figura 5. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aceleração de 5,00 kV sob aumento de 15000x da microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico produzida em spray dryer laboratorial	66
Figura 6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de resfriamento de microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	67
Figura 7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	67
Figura 8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	68
Figura 9. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de chocolate amargo controle, sem adição de microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	76
Figura 10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de chocolate amargo com adição de 5% de microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	77
Figura 11. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de chocolate amargo com adição de 7,5% de microcápsula de óleo de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.) alto oleico IAC-505	77
Figura 12. Fotografias de chocolate amargo após 112 dias de armazenamento a 20°C: (a) formulação controle; (b) chocolate com 5% de microcápsulas; (c) chocolate com 7,5% de microcápsulas; (d) chocolate com 10% de microcápsulas	83

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1. Classificação polimórfica da manteiga de cacau (Timms, 1984 <i>apud</i> LANNES, 1997)	19
Quadro 2. Composição de Óleos Vegetais (BRASIL, 2006)	31
Quadro 3. Formulação padrão de chocolate amargo	55
 Tabela 1. Composição Centesimal dos Chocolates Amargos	69
Tabela 2. Perfil de Ácidos Graxos dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas)	71
Tabela 3. Perfil Colorimétrico dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas)	73
Tabela 4. Parâmetros Reológicos dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas)	75
Tabela 5. Propriedades Calorimétricas dos Chocolates Amargos (controle e com 5% de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico adicionadas)	78
Tabela 6. Textura (tensão de ruptura) (N) dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)	79
Tabela 7. Valor de L* dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)	80
Tabela 8. Valor de a* dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)	80
Tabela 9. Valor de b* dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)	81
Tabela 10. Índice de Brancura (WI) dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)	81
Tabela 11. Atividade de água dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)	82

LISTA DE ABREVIATURAS

ABDI	Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial
ABICAB	Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOCS	American Oil Chemists' Society
BCI	Bühler Crystallization Index
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
DE	Dextrose Equivalente
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectrômetro de raios X por dispersão de energia
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FCF	Faculdade de Ciências Farmacêuticas
IAC	Instituto Agrônomo de Campinas
IAL	Instituto Adolfo Lutz
IOCCC	International Office for Cocoa, Chocolate and Confectionary
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
LAOS	Laboratório de Operações de Separação
LTC	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MDIC	Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PGPR	Poliglicerol Polirricinoleato
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
SDD	Silicon Drift Detector
TPA	Texture Profile Analysis
UE	União Européia
USP	Universidade de São Paulo
VDP	Vida de Prateleira
WI	Índice de Brancura

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
a^*	Coordenada cromática do vermelho para o verde
b^*	Coordenada cromática do azul para o amarelo
L^*	Luminosidade
n	Índice de viscosidade
R^2	Coeficiente de determinação
β	Beta
β'	Beta prima
η	Viscosidade plástica
η_{CA}	Viscosidade plástica de Casson
τ	Tensão de cisalhamento
τ_{CA}	Limite de escoamento de Casson
τ_0	Tensão inicial de cisalhamento

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
1.1 CHOCOLATE.....	15
1.1.1 Mercado	15
1.1.2 Composição.....	17
1.1.3 Tecnologia de Fabricação.....	19
1.1.4 Legislação	21
1.1.5 Parâmetros de Avaliação de Qualidade	22
1.2 ÓLEOS VEGETAIS	30
1.2.1 Propriedades Nutricionais dos Óleos Vegetais.....	32
1.2.2 Óleo de Amendoim Alto Oleico.....	34
1.3 MICROENCAPSULAÇÃO.....	39
1.3.1 Microencapsulação por Atomização em Spray Dryer	40
1.3.2 Microencapsulação de Óleos Vegetais.....	41
1.3.3 Avaliação do Processo de Microencapsulação	43
2 OBJETIVOS	47
2.1 OBJETIVO GERAL	47
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	47
3 JUSTIFICATIVA	49
4 MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1 MATERIAL	50
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM	50
4.3 MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE AMENDOIM	51
4.3.1 Caracterização da Emulsão Utilizada para Produção da Microcápsula	52
4.3.2 Caracterização da Microcápsula.....	53
4.4 FORMULAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO ADICIONADO DE ÓLEO DE AMENDOIM ALTO OLEICO MICROENCAPSULADO	54
4.4.1 Caracterização Analítica do Liquor de Cacau Natural	55
4.4.2 Caracterização Analítica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado	56
4.4.3 Caracterização Reológica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado	58
4.4.4 Propriedades Calorimétricas do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado	59
4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM	60
5.2 MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE AMENDOIM	61
5.2.1 Caracterização da Emulsão Utilizada para Produção da Microcápsula.....	61
5.2.2 Atomização da Emulsão para Produção da Microcápsula.....	63
5.2.3 Caracterização da Microcápsula.....	63
5.3 FORMULAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO ADICIONADO DE ÓLEO DE AMENDOIM ALTO OLEICO MICROENCAPSULADO	68
5.3.1 Caracterização Analítica do Liquor de Cacau Natural	68

5.3.2	Caracterização Analítica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado	69
5.3.3	Caracterização Reológica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado	74
5.3.4	Propriedades Calorimétricas do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado	76
5.3.5	Avaliação da Estabilidade do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado ao Longo da Vida de Prateleira	78
6	CONCLUSÃO	84
7	REFERÊNCIA	85
	ANEXO 1: Laudos de Caracterização do Óleo de Amendoim Alto Oleico IAC-505.....	96
	ANEXO 2: Ficha Técnica da Goma Arábica.....	99
	ANEXO 3: Ficha Técnica da Maltodextrina.....	100
	ANEXO 4: Certificado de Análise da Maltodextrina.....	101
	ANEXO 5: Certificado de Análise do Liquor de Cacau Natural.....	102
	ANEXO 6: Ficha do Aluno	103

1 INTRODUÇÃO

O atual crescimento da demanda por produtos alimentícios mais saudáveis, e a apresentação de estudos demonstrando que significativa parcela da população apresenta elevados níveis de colesterol, enquanto o mercado de forma geral não disponibiliza opções de produtos saudáveis de agradável consumo regular, sugerem a exploração de alternativas viáveis para o uso de óleos nutricionais no desenvolvimento de produtos alimentícios saudáveis e com propriedades nutricionais de interesse da população.

Desta maneira, objetiva-se avaliar a viabilidade tecnológica da adição de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico ao chocolate amargo 57%, alimento saudável e indulgente que apresenta grande aceitação pela população em geral.

1.1 CHOCOLATE

O chocolate, alimento genericamente composto de manteiga de cacau, liquor de cacau, açúcar e leite que fornece em torno de 450 a 500 cal em cada 100 g de produto, foi amplamente utilizado durante a segunda guerra mundial na recuperação de soldados atingidos e também na complementação alimentar de atletas e astronautas, e atualmente é um dos alimentos mais consumidos e apreciados no mundo inteiro por pessoas das mais variadas faixas etárias e classes sociais (MARCHIORI, 2014).

Dentre os diversos fatores que diferenciam o chocolate dos demais alimentos, influenciando suas características sensoriais e seu perfil nutricional e funcional, destacam-se: alta carga energética, proveniente das calorias da manteiga de cacau e do açúcar, que em conjunto com o triptofano (precursor do neurotransmissor serotonina) e com a anandamida, são substâncias que podem estar associadas à sensação de prazer; presença de aminas biogênicas (ex: teobromina, feniletilamina, cafeína e tiramina), alcalóides de sabor muito amargo, que estimulam os centros de recompensa e a atividade cerebral, mantendo os indivíduos mais despertos, e liberam neurotransmissores, como dopamina, serotonina e endorfina, responsáveis pela sensação de bem estar; e presença de flavonóides (epicatequina, catequina, e procianidinas), que são os compostos antioxidantes presentes na polpa do cacau com efeito na saúde vascular do ser humano (TEIXEIRA, 2008; MARCHIORI, 2014).

1.1.1 Mercado

O Brasil é o terceiro produtor mundial do mercado de chocolates e confeitos e o quinto maior mercado consumidor de chocolates do mundo com consumo per capita de 2,5 quilogramas em média por ano (NETTO, 2018; KRUCKENFELLNER, 2017). Segundo Ubiracy

Fonseca, vice-presidente do setor de Chocolates da Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), as indústrias estavam otimistas para o ano de 2014 e focaram seus investimentos em inovação em todas as etapas de produção, aprimorando e diversificando sabores, texturas, embalagens, formatos e distribuição (SETOR, 2013). No entanto, segundo ele, a recente crise econômica brasileira desencadeou crescentes quedas na produção de chocolates no Brasil (2,11% em 2013, 3,49% em 2014, e 9,97% no primeiro trimestre de 2015, em comparação com os mesmos períodos dos anos anteriores), com produção de 122,9 mil toneladas de chocolate no primeiro trimestre de 2015 (SETOR, 2015).

No mercado nacional, um decreto presidencial publicado em edição extra do Diário Oficial da União do dia 29 de janeiro de 2016 alterou a legislação do Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI) para chocolates, de modo que os chocolates que estavam sujeitos a uma tributação de R\$ 0,09 (chocolate branco) e R\$ 0,12 (demais chocolates) por quilograma, a partir de primeiro de maio de 2016, estão sendo tributados da mesma forma que a generalidade dos produtos sujeitos ao imposto: alíquota percentual (alíquotas *ad valorem*) sobre o preço de venda praticado pelo contribuinte, e estão sujeitos a uma alíquota de 5% (MARTELLO, 2016). Logo, um ovo de páscoa de 100 g, que seria comercializado por R\$ 8,00 e tributado com R\$ 0,01 de IPI, ao passar a ser tributado com R\$ 0,42 de IPI, é atualmente comercializado por R\$ 8,42, o que poderia reduzir ainda mais o volume de vendas do produto no mercado nacional.

Entretanto, em meio a este cenário de crise econômica, a indústria do chocolate foi capaz de amadurecer e se organizar em uma economia mais estável, que mostrou um avanço de produção de 13%, no acumulado de janeiro a setembro de 2016, ante o mesmo período do ano anterior, para 393,4 mil toneladas, e um crescimento de 8% no primeiro trimestre de 2017, o que tem garantido investimentos em inovação para o ano de 2018 (KRUCKENFELLNER, 2017; SANTOS, 2018).

Com a mesma qualidade dos chocolates importados, a dificuldade de se exportar o chocolate brasileiro está nas despesas com frete em contêineres frigorificados e nas tributações alfandegárias de 100% para os países europeus e de 48% para os americanos, o que encarece o produto e não permite que os preços sejam competitivos diante dos produtos da indústria norte-americana (OETTERER, 2006). Entretanto, segundo Luiz Augusto de Souza Ferreira, presidente da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), esta situação tem sido enfrentada por meio de uma agenda de ações de um Grupo de Trabalho criado em 2017, pelo então Ministro da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC), Marcos Pereira, com o

objetivo de melhorar a competitividade da indústria e incentivar a geração de emprego e de renda (ABDI, 2017).

Além disso, o estudo *Transparency Market Research* mostra que a preocupação com a saúde e a consciência sobre a importância de uma boa alimentação tem impulsionado o consumo mundial de chocolate amargo, com teores mais altos de flavonóides naturalmente encontrados no cacau (REPORT, 2015). Chocolates *premium*, *gourmet* e contendo outros compostos bioativos, intencionalmente adicionados, também apresentam apelo saudável e por isso seguem a tendência dos alimentos funcionais, além de apresentarem alta qualidade sensorial, cujo sabor particular é cada vez mais apreciado (EFRAIM, 2009).

1.1.2 Composição

Chocolates são sistemas multifásicos complexos de fase particulada (cristais de açúcar, partículas de cacau, alguns componentes do leite) e fase gordurosa contínua (manteiga de cacau, gordura de leite e emulsificantes), que representa 30% (p/p) do produto (AFOAKWA et al., 2008d; ROUSSEAU & SMITH, 2008).

O chocolate amargo não possui componentes do leite e apresenta 65-75% p/v de partículas sólidas em suspensão (açúcar e cristais sólidos de cacau) dispersas numa matriz contínua de manteiga de cacau (BECKETT, 2000).

A composição do chocolate varia em função das quantidades e tipos de gorduras vegetais permitidas pela legislação de cada país, que se preocupa com as porcentagens de sólidos de cacau e do leite adicionado, e devido à preferência dos consumidores (RICHTER & LANNES, 2007). Como a proporção dos ingredientes determina, além da formação e estabilidade da estrutura do produto final, seus valores de carboidratos, gorduras e proteínas, e com isso seu valor energético, cada formulação apresentará uma composição centesimal diferente.

Os lipídeos, além de sua importância nutritiva e fisiológica, são indispensáveis ao manuseio e processamento de alimentos, pois promovem a agradável sensação de cremes na boca e tem a capacidade de solubilizar muitos constituintes aromáticos e de sabor de alimentos, promovendo a textura desejada, aroma e sabor específicos e satisfatória retenção de aroma (LANNES, 1997).

O principal componente da manteiga de cacau são os triacilgliceróis (aproximadamente 98%), cuja composição de ácidos graxos é de grande importância devido a seus aspectos nutricionais e funcionais, sendo a principal responsável pelas características e propriedades físico-químicas da manteiga de cacau (SAMPAIO, 2011; REGITANO-D'ARCE, 2006). Em geral, como o comprimento da cadeia hidrocarbonada e a presença de dupla ligação exercem

influência decisiva no ponto de fusão dos ácidos graxos, os triglicerídeos com cadeias de ácidos graxos com mais insaturações são líquidos em temperatura ambiente e tem menor ponto de fusão, enquanto que aqueles com ácidos graxos saturados, em especial de cadeias longas, são sólidos em temperatura ambiente e tem pontos de fusão mais altos (COZZOLINO & COMINETTI, 2013).

Os principais ácidos graxos encontrados na composição da manteiga de cacau são: o ácido palmítico (C16:0) (24% a 30%), com ponto de fusão de 62,9°C; o ácido esteárico (C18:0) (30% a 36%), com ponto de fusão de 69,6°C; e o ácido oleico (C18:1) (33 a 39%), com ponto de fusão de 13,4°C (REGITANO-D'ARCE, 2006).

Aproximadamente 75% dos triacilgliceróis da manteiga de cacau são dissaturados, com o ácido oleico esterificado na posição central da molécula de glicerol, e os ácidos saturados encontrados nas posições 1 e 3 (LANNES, 1997; REGITANO-D'ARCE, 2006; SAMPAIO, 2011). Esta particularidade faz com que a manteiga de cacau apresente: três triacilgliceróis simétricos principais (POP (1,3-Dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-palmito-2-óleo-3-estearo triacilglicerol) e SOS (1,3-Diestearo-2-óleo triacilglicerol)) que somados podem representar de 65% a 80% da composição em triglicerídeos da gordura, ou cerca de 90% do total de triacilgliceróis monoinsaturados; apenas traços de triacilgliceróis assimétricos (PPO, PSO e SSO); e aproximadamente 20% de triacilgliceróis líquidos à temperatura ambiente (LANNES, 1997; REGITANO-D'ARCE, 2006).

Devido a esta homogeneidade, composição e conformação dos triacilgliceróis, a manteiga de cacau apresenta comportamento polimórfico complexo, ou seja, tem a capacidade de solidificar em diferentes formas cristalinas, dependendo do processamento ao qual é submetida, o que lhe confere propriedades físicas de fusão e cristalização únicas e bem definidas, similares às de uma substância pura (SAMPALIO, 2011).

Até seis formas polimórficas já foram observadas na manteiga de cacau, sendo usualmente classificadas de I até VI, como apresentado no Quadro 1 (Timms, 1984 *apud* LANNES, 1997). A forma I (correspondente a forma alfa) é a mais instável, com o mais baixo ponto de fusão, e a forma V (correspondente a forma beta) é a mais estável formada durante o processo de pré-cristalização (temperagem) do chocolate, sendo a mais desejável devido a suas características de qualidade e a sua propriedade de empacotamento, que promove a contração da matriz de gordura e com isso o decréscimo de volume, facilitando a desmoldagem. Como as formas polimórficas menos estáveis tendem a se transformar em formas mais estáveis, com pontos de fusão mais altos, a forma VI aparece durante a estocagem do produto, causando mudanças em sua aparência física e propriedades de textura. No

entanto, a velocidade com que estas transformações polimórficas ocorrem depende da estabilidade das formas cristalinas e das temperaturas a que são submetidas (AFOAKWA et al., 2009a; SAMPAIO, 2011).

Quadro 1. Classificação polimórfica da manteiga de cacau (Timms, 1984 *apud* LANNES, 1997)

Forma	Ponto de Fusão (°C)	Nomenclatura sistemática
I	17,3	β'_3 (sub-alfa)
II	23,3	α -2
III	25,5	β'_2 -2
IV	27,5	β'_1 -2
V	33,8	β_2 -3
VI	36,2	β_1 -3

O liquor de cacau, constituinte responsável pelo aumento de teor de sólidos de cacau no chocolate, contribui com a obtenção das características reológicas, de textura e sensoriais (sabor e cor) desejáveis ao chocolate.

A sacarose, um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose e uma molécula de frutose, é o açúcar utilizado para conferir sabor doce e como agente de corpo na composição do chocolate e outros produtos de confeitaria.

Os emulsificantes, ao cobrir as partículas sólidas com um filme muito fino, reduzem a fricção entre estas partículas, e por isso são utilizados industrialmente com o objetivo de reduzir a viscosidade do chocolate (LANNES, 1997). A lecitina exerce efeito maior sobre a viscosidade plástica e o poliglicerol poliricinoleato (PGPR) exerce maior influência na redução do limite de escoamento (CUNHA et al., 2010). O uso dos emulsificantes também contribui para a obtenção de características sensoriais desejáveis ao produto, como aroma, plasticidade, suavidade e antiaderência (RICHTER & LANNES, 2007).

A vanilina é o aromatizante utilizado para intensificar o aroma e o sabor do chocolate.

1.1.3 Tecnologia de Fabricação

As características genéticas do cacau, as operações de processamento que se iniciam na propriedade agrícola (colheita, fermentação e secagem), e as operações de processamento do chocolate (moagem do cacau, conchagem e temperagem), influenciam diretamente na qualidade final do chocolate (LEITE, 2012).

Os sistemas convencionais de produção de chocolate estão baseados na mistura de ingredientes, refino (moagem em refinadores de rolo), conchagem, têmpera, moldagem,

resfriamento, desmoldagem, embalagem em filme com barreira a vapor de água, luz e oxigênio e armazenamento a 23°C (ALAMPRESE et al., 2007).

A etapa de mistura é iniciada com os ingredientes secos, e após a primeira homogeneização os ingredientes líquidos são adicionados, sendo o emulsificante o último ingrediente adicionado nesta etapa (ALAMPRESE et al., 2007).

A tecnologia de refino adotada depende do tipo de produto (chocolate ao leite, amargo ou composto) em processo, das características com as quais se deseja obter o produto (distribuição do tamanho das partículas, forma da partícula e minimização de contaminação) e dos ingredientes (açúcar granulado ou em pó) utilizados (ALAMPRESE et al., 2007). Segundo Alamprese e colaboradores (2007), partículas de tamanho inferior a 6 µm garantem melhores propriedades reológicas à massa de chocolate, enquanto que partículas de tamanho inferior a 23 µm são consideradas aceitáveis, e acima deste tamanho podem produzir uma sensação de arenosidade desagradável na boca.

O refino do chocolate é na maioria das vezes realizado através de um refinador de cinco rolos. Quatro rolos de moagem são alinhados verticalmente, enquanto o rolo de alimentação está colocado em um ângulo para a menor pilha de rolo. A taxa de alimentação determina o rendimento e a espessura final do chocolate e é ajustada alterando a abertura entre os rolos de alimentação a uma temperatura constante, alterando a velocidade do rolo, ou alterando a velocidade do cilindro a uma distância constante (ALAMPRESE et al., 2007), o que não só afeta a redução do tamanho das partículas, mas também quebra aglomerados e distribui as partículas revestidas com lipídios através da fase contínua (AFOAKWA et al., 2009b).

A etapa de conchagem tem como um de seus objetivos melhorar as propriedades de fluxo das novas superfícies criadas no processo de moagem que ainda não estão recobertas por gordura. A temperatura e o tempo desta etapa devem ser elevados o suficiente para favorecer a remoção de umidade e sabores anômalos indesejáveis enquanto desenvolve os agradáveis. Ao mesmo tempo, a temperatura deve ser mantida abaixo de temperaturas que podem levar a danos no produto, e o tempo de conchagem deve ser o menor possível, para evitar ou reduzir o risco de contaminação e promover a viabilidade econômica. Por esta razão, o valor da temperatura é praticamente fixo, isto é, existe um limite superior (queima) e um limite inferior (eliminação de umidade e sabores anômalos), que levam à escolha de apenas uma única temperatura, como por exemplo, 60°C (ALAMPRESE et al., 2007).

O misturador universal tipo moinho de bolas pode ser utilizado em substituição aos equipamentos de mistura, refino e conchagem, pois este equipamento confere maior

rendimento de processo e maior estabilidade ao produto final, além de apresentar menor tempo de processamento do que a linha de produção do sistema convencional.

O processo de têmpera, que é seguido pelas etapas de moldagem, vibração para retirada de bolhas de ar da massa de chocolate, resfriamento, desmoldagem, desumidificação e embalagem, é uma técnica de cristalização controlada, necessária para induzir a forma sólida mais estável da manteiga de cacau no produto acabado (LANNES, 1997; ALAMPRESE et al., 2007).

Na etapa de temperagem do chocolate, a temperatura é a força propulsora da cristalização, por isso a velocidade de agitação deve proporcionar boa transferência de calor e massa, enquanto que o tempo de cristalização deve ser o suficiente para que ocorra a formação e o amadurecimento dos cristais estáveis da manteiga de cacau. Logo, os parâmetros: velocidade de agitação, tempo e temperatura, devem ser determinados em função da formulação do produto (LEITE, 2012).

Ao produzir chocolate meio amargo com a intenção de avaliar a influência da formulação no processo de pré-cristalização do chocolate, Cunha e colaboradores (2010) realizaram a temperagem em sala climatizada com temperatura ambiente próxima de 19°C. Nesse processo, a massa de chocolate: permaneceu por 10 minutos na temperatura de 40°C, para que todos os cristais fossem fundidos; foi resfriada sob agitação à taxa de 2°C·min⁻¹ até atingir a temperatura de cristalização de 28°C; permaneceu por 8 minutos nessa temperatura; e sofreu reaquecimento até a temperatura de 31°C e foi mantida nesta temperatura por 3 minutos, para derreter os cristais instáveis e preservar os cristais estáveis tipo V, que devem ser desenvolvidos durante a etapa de resfriamento (18°C) (LEITE, 2012).

Ao formar uma massa quebradiça, brilhante, estável e homogênea, conferindo ao chocolate propriedades de fusão adequadas e retardando a migração de gordura para a superfície do produto, as perfeitas condições de temperagem e resfriamento influenciam de forma positiva as características de qualidade do produto final, como contração que facilita a desmoldagem, dureza e quebra à temperatura de 20 a 25°C (*snap*), brilho, completa e rápida fusão na boca, acompanhado por uma sensação de frio, rápida liberação de aroma e sabor, e sem apresentar residual ceroso e nem sensação de arenosidade durante a degustação (QUAST, 2008; SAMPAIO, 2011; LUCCAS et al., 2014).

1.1.4 Legislação

A atual legislação europeia (Dir. 2000/36/CE) designa chocolate como o produto obtido a partir de produtos de cacau e de açúcares, que contém, pelo menos, 35% de sólidos totais de

cacau seco, dos quais pelo menos 18% são sólidos de manteiga de cacau e pelo menos 14% são sólidos de cacau seco não gorduroso (UE, 2000).

A Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) aprova o Regulamento Técnico para Chocolate e Produtos de Cacau e define chocolate como o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25% (g/100 g) de sólidos totais de cacau (BRASIL, 2005).

Até 2003, quando a Resolução - CNNPA nº 12, de 24 de julho de 1978, da ANVISA, que aprovou Normas Técnicas Especiais, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA (Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro foi alterada pela Resolução RDC nº 227, de 28 de agosto de 2003, as características físico-químicas do chocolate amargo em barra deveriam seguir o seguinte padrão: Umidade, máximo 3,0% p/p (IAL, 2008); Glicídios não redutores, em sacarose, máximo 68,0% p/p; Lipídios, mínimo 20,0% p/p (IAL, 2008); Resíduo mineral fixo, máximo 2,5% p/p (IAL, 2008) (BRASIL, 1978). Apesar de revogada, esta legislação ainda é utilizada atualmente para discutir resultados de trabalhos científicos e também pela indústria, pois é baseada no *CODEX Alimentarius*, o qual segue os padrões descritos e é utilizado nos países da América Latina e nos Estados Unidos da América.

1.1.5 Parâmetros de Avaliação de Qualidade

As qualidades desejáveis em chocolate incluem um brilho reluzente na superfície, *snap* quando o chocolate é quebrado, e uma textura suave quando o chocolate derrete na boca (STORTZ & MARANGONI, 2011). A textura e a aparência são atributos-chave na escolha do consumidor e aceitação dos produtos alimentícios, mesmo que o sabor seja frequentemente julgado importante na identificação do produto. Por isso, os fatores que influenciam a compreensão da textura e da aparência do produto tem sido cada vez mais valorizados na definição de qualidade e na previsão de mudanças na qualidade de chocolates (AFOAKWA et al., 2008d).

O estudo de propriedades físicas é fundamental para avaliar o comportamento do produto durante a produção, armazenamento e acondicionamento até o momento do consumo (AFOAKWA et al., 2009b), pois ao controlar as propriedades físicas do chocolate (reologia, comportamento calorimétrico e parâmetros de textura) é possível garantir a viabilidade da produção industrial de produtos estáveis e de qualidade. E ao apresentar boa correlação com

os testes sensoriais, a medição instrumental das características de textura também pode ser usada em estudos de rotina e avaliação de qualidade (LANNES, 1997).

A microestrutura (tamanho máximo das partículas) é uma variável fundamental importante para o ajuste de textura do chocolate amargo e está relacionada às etapas de refino e conchagem (distribuição de partículas), à composição (teor de manteiga de cacau e teor de lecitina) e às forças físicas de interação entre as partículas, que influenciam as propriedades mecânicas, os fenômenos de transporte e as propriedades físicas e reológicas dos alimentos, determinando a consistência e a viscosidade dos chocolates, bem como a qualidade em termos de atributos mecânicos e sensoriais (AFOAKWA et al., 2008d; AFOAKWA et al., 2009b).

O índice de temperagem (ou grau de cristalização) está relacionado à etapa de produção em que ocorre a formação de cristais estáveis, a temperagem. A mensuração deste índice é realizada em equipamento específico denominado temperímetro e permite verificar a adequação da etapa de temperagem, pois o resultado desta análise, que simula a etapa de resfriamento, indica se a formação de cristais estáveis tipo V ocorreu adequadamente, de modo a indicar a qualidade do chocolate em termos de atributos mecânicos e sensoriais.

Dado que os chocolates devem atender às expectativas do consumidor, atributos de aparência quantificados em laboratório por modelos HunterLab e CIELAB, por exemplo, fornecem descrições a cerca de atributos de cor que podem ter significativas implicações comerciais, já que a informação visual que caracteriza objetos, incluindo brilho, cor, forma, rugosidade, textura da superfície, e translucidez, é resumida em atributos de aparência, e surgem de interações complexas de luz incidente, características ópticas e percepção humana (AFOAKWA et al., 2008d).

No modelo CIELAB, o menor valor do parâmetro L^* indica amostra mais escura, pois refere-se a menor reflectância da luz, enquanto que valores positivos para os parâmetros de cromaticidade (a^* e b^*) indicam amostras de coloração marrom característica de produtos elaborados com chocolate e seus derivados, em que a cromaticidade a^* refere-se a região do vermelho e a cromaticidade b^* refere-se a região do amarelo. A cor identificada nos chocolates tem forte influencia da cor do cacau (LEITE, 2012).

O *Sugar Bloom*, migração de açúcar para a superfície do chocolate, ocorre quando a umidade não é removida durante a conchagem, pois a água presente no produto, além de aumentar a viscosidade prejudicando todas as etapas de produção, causa a solubilização do açúcar que por difusão alcança a superfície do chocolate, desestruturando a dispersão dos sólidos na fase lipídica e formando uma camada esbranquiçada na superfície do produto.

Segundo Lannes (1997), a temperatura e a umidade da sala de empacotamento devem estar entre 15-18°C e entre 40-50%, respectivamente, pois o *sugar bloom* também acontece devido a alta umidade relativa na sala de empacotamento ou estocagem, que pode promover a ocorrência de condensação quando o produto refrigerado entra na sala de empacotamento, e devido a mãos úmidas na mesa de empacotamento (para produtos cobertos).

O *Fat Bloom* é um defeito oriundo da migração de gordura, que afeta tanto as propriedades mecânicas (textura) e físicas (entalpia de derretimento) quanto de aparência (cor e brilho) do chocolate (AFOAKWA et al., 2008c; AFOAKWA et al., 2009a), pois resulta em um revestimento acinzentado ou esbranquiçado na superfície do produto, a qual é constituída por pequenos cristais em camadas e suas imperfeições formam poros ou micro depressões (menores do que 15 µm de diâmetro). Esta migração de gordura ocorre devido a três causas principais: problemas na etapa de têmpera, quando deve ocorrer a formação e compactação de cristais estáveis; fusão e re-cristalização dos triglicerídeos da manteiga de cacau de forma descontrolada, causada por flutuações de temperatura; e uso de recheio com triacilgliceróis líquidos (como a trioleína e a tricaprilina), o que causa o crescimento de cristais (ROUSSEAU & SMITH, 2008).

Três forças coexistem em vários graus no fluxo das dispersões (AFOAKWA et al., 2009a): força Browniana, força coloidal e força hidrodinâmica, e dependem do tamanho das partículas e do produto. O movimento Browniano e as forças inter-partículas se equilibram para dispersões subnanométricas (1 nm - 10 µm), enquanto que a força hidrodinâmica, sobre a gordura líquida dos cristais instáveis do chocolate, domina as partículas entre 10 e 100 µm, onde o movimento Browniano e as forças inter-partículas são desprezíveis.

A força hidrodinâmica, exercida sobre a gordura líquida contida nos cristais instáveis de chocolate subtemperado, força o movimento da gordura instável por ação capilar através de passagens inter-partículas (capilares de diferentes comprimentos, com até 100 µm na profundidade, que se originam na superfície e penetram no corpo do chocolate) e poros conectados à superfície do produto. Então, durante a estocagem, a porção de gordura instável re-cristaliza em um forma polimórfica mais estável dando início ao aparecimento físico do *fat bloom* no produto, e o crescimento de cristais é promovido pelo amadurecimento de Ostwald (re-cristalização e re-distribuição de cristais maiores crescendo ao redor de cristais menores) (ROUSSEAU & SMITH, 2008; AFOAKWA et al., 2009a).

Ao estudar o desenvolvimento de *fat bloom* e sua associação a mudanças na microestrutura, na textura, na aparência e nas propriedades de derretimento (determinadas por DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial) durante a estocagem de chocolate amargo

subtemperado, Afoakwa e colaboradores (2009a) observaram que mudanças na textura (aumento da dureza) e na entalpia de derretimento (demandando maior entalpia para derretimento, já que a entalpia de derretimento logo após a temperagem mostrou-se menor do que a observada após a recristalização), assim como na aparência do produto (percepção de 95% das mudanças no esbranquiçamento da superfície do chocolate, com a redução do brilho), ocorreram após 96 horas de estocagem, dando ao produto aparência esbranquiçada. No entanto, a migração da gordura iniciou-se nas primeiras 24 horas após o processamento, e as transformações polimórficas da manteiga de cacau para formas mais estáveis (durante o desenvolvimento do *fat bloom*) foram observadas no período entre 24 e 72 horas de estocagem, sendo as mudanças na aparência superficial do chocolate mais evidentes no produto com maior tamanho de partícula (50 μm), demonstrando que produtos com menor tamanho de partícula (18 μm) apresentaram menor velocidade de desenvolvimento de *fat bloom*, o que sugere que capilares de poros mais largos, ou seja, de produtos com maior tamanho de partícula, facilitam a migração da gordura instável, o que comprovaria que o fenômeno *fat bloom* pode estar relacionado principalmente às forças hidrodinâmicas por ação capilar.

Os principais fatores que alteram a reologia do chocolate acabado são temperatura, umidade e tempo de armazenamento, de modo que as alterações mais importantes nas características de textura podem ser observadas nas primeiras seis semanas, estabilizando em seguida (LANNES, 1997).

A presença de numerosas bolhas de ar que variam em diâmetro de poucos micrômetros até mais de 0,25 milímetros, pode ser atribuída à incorporação de ar durante as operações de refino e conchagem, em que as partículas dispersas (açúcar e sólidos de cacau) são finamente moídas e revestidas com manteiga de cacau, e posteriormente envoltas pela fase lipídica cristalizada. Bolhas de ar maiores são normalmente consideradas um defeito sensorial (ROUSSEAU & SMITH, 2008).

Segundo Lannes (1997), a umidade esperada para chocolate tipo cobertura produzido com manteiga de cacau está na faixa entre 1,0-1,5%, enquanto que a atividade de água deve estar na faixa de 0,50 a 0,60, pois com resultados de atividade de água numa faixa menor ou igual a 0,519, poucas reações de deterioração podem ocorrer, indicando a estabilidade química e física do chocolate, caso sejam armazenados em condições adequadas de umidade e temperatura.

1.1.5.1 Reologia

As propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade aparente) são importantes no delineamento de processos de fluxo/transporte/bombeamento, controle de

qualidade, estocagem e processamento, e na previsão da textura dos alimentos. Embora outros fatores possam contribuir para a dureza do produto final, estas propriedades reológicas podem prever cerca de 75% da variabilidade na textura final dos chocolates temperados, e afetam as percepções sensoriais e, finalmente, a aceitação do produto pelo consumidor (AFOAKWA et al., 2008b).

A caracterização reológica de materiais como suspensões coloidais, emulsões, espumas, ou sistemas poliméricos é complicada pelo fato de serem viscoelásticos, ou seja, suas propriedades mecânicas estão no intervalo entre um sólido elástico e um líquido viscoso (STEFFE, 1996).

A manteiga de cacau fundida é um fluido Newtoniano, porém quando sólidos de cacau estão presentes, o chocolate é considerado um fluido não-newtoniano, pseudoplástico (LANNES, 1997; VOLTZ & BECKETT, 1997), ou seja, à temperatura constante e independente do tempo, a viscosidade é função da taxa de deformação, e a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de deformação (FLAUZINO, 2007). Este comportamento é observado porque o fluido em repouso apresenta um estado desordenado, e quando submetido a uma tensão de cisalhamento suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada, assim quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação e menor será a viscosidade aparente (SAMPAIO, 2011).

A viscosidade aparente (plástica) descreve as características de fluxo após o início da aplicação da força, ou seja, durante o escoamento do chocolate, determinando as características de bombeamento, preenchimento ou recobrimento de superfícies, além de características sensoriais da massa de chocolate; enquanto que a tensão de cisalhamento inicial (*yield stress* ou *yield value*) corresponde à mínima quantidade de força necessária para produzir este escoamento e é uma propriedade material que denota a transição entre comportamentos pseudo-sólidos e pseudo-líquidos – correlacionado a uma mínima tensão de cisalhamento na primeira evidência de fluxo – ou transição de deformações elásticas para viscosas (RAO & STEFFE, 1992; LANNES et al., 2002).

Ao observar que chocolates com alta viscosidade apresentam palatabilidade pastosa e maior tempo para derretimento, Afoakwa e colaboradores (2008a) sugeriram que este comportamento está relacionado com a composição do chocolate e fatores como: distribuição do tamanho de partícula, teor de umidade, tempo de conchagem e temperatura, que afetam as propriedades reológicas do chocolate e impactam diretamente na textura final e no perfil de derretimento do produto (AFOAKWA et al., 2008a).

Ao estudar o efeito da adição de 1% a mais de gordura na formulação original de chocolates, Beckett (2000) observou que para formulações originais com menos de 23% de gordura o efeito da adição de gordura na viscosidade plástica foi importante, enquanto que para formulações originais com mais de 32% de gordura a diferença obtida na viscosidade do chocolate não foi significativa; explicou que este efeito observado ocorre devido ao fato da gordura estar parcialmente ligada à superfície das partículas, e a gordura extra só aumentar a movimentação livre das partículas quando estas fluem no sistema; e concluiu que a gordura livre tem um grande efeito sobre a lubrificação do fluxo quando este ocorre, diminuindo a viscosidade plástica, enquanto que a tensão inicial é mais pronunciada quando as forças de ligação entre as partículas sólidas são maiores, apresentando menor efeito em amostras com gordura adicionada.

O modelo de Bingham foi o primeiro a ser usado para descrever o comportamento de fluxo de chocolates e, mais tarde, em 1973 o IOCCC (International Office for Cocoa, Chocolate and Confectionary) recomendou o uso do modelo de Casson como método padrão para determinar as propriedades reológicas do chocolate (LANNES, 1997; SAMPAIO, 2011). Assim, em 2007, ao estudar o comportamento de fluxo de amostras de chocolate derretido, Alamprese e colaboradores utilizaram o método oficial IOCCC 46 (2000) para calcular o valor do limite de escoamento (Pa; τ_{CA}) e a viscosidade plástica (Pa·s; η_{CA}) aplicando o modelo matemático de Casson: $\tau^{1/2} = \tau_{CA}^{1/2} + \eta_{CA}^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$, em que a tensão de cisalhamento (τ) foi determinada nas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) que variam de 4,63 a 58,2 s⁻¹, mantendo as amostras a 40°C, após uma fase de pré-condicionamento a 55°C.

Existem faixas de aceitabilidade para os parâmetros reológicos de chocolate, que dependem da utilização final para a qual o produto é destinado: viscosidade de Casson (η_{CA}) de 1 a 2 Pa·s; limite de escoamento de Casson (τ_{CA}) de 5 a 200 Pa (ALAMPRESE et al., 2007; SAMPAIO, 2011).

Ao encontrar 3,15% de umidade no liquor de cacau convencional, Leite (2012) destacou que um aumento de 1,0% para 2,9% da umidade na massa de cacau (liquor de cacau) pode levar a um aumento de 200% na viscosidade do chocolate, sendo então a umidade do liquor de cacau um interferente nos atributos sensoriais de derretimento e textura, visto que estes estão relacionados com os parâmetros reológicos do chocolate.

Ao cobrir as partículas sólidas com um filme muito fino, a lecitina, conhecida como atenuante das subpenalidades nas propriedades reológicas, é um emulsificante que reduz a fricção entre estas partículas (LANNES, 1997), promovendo a obtenção de valores de viscosidade de Casson (η_{CA}) em um intervalo muito restrito de valores, e de valores de limite de

escoamento da Casson (τ_{CA}) inferiores a 10 Pa (ALAMPRESE et al., 2007). Por isso é usada industrialmente numa dosagem de 0,2-0,4% com o objetivo de reduzir a viscosidade do chocolate, pois uma dosagem maior provocaria o desenvolvimento de sabor amargo e aumento da viscosidade (LANNES, 1997). No entanto, o ótimo de adição de lecitina não é igual para todas as formulações de chocolate, pois uma massa com maior teor de gordura necessita, para conseguir propriedades reológicas ideais, menor quantidade de lecitina do que uma massa com menor conteúdo lipídico (LANNES, 1997).

Como muitas empresas produtoras de chocolates estão utilizando a combinação lecitina/PGPR, porque a lecitina exerce efeito maior sobre a viscosidade plástica e o PGPR maior influência na redução do limite de escoamento, Cunha e colaboradores (2010) estudaram a influência da adição de PGPR nas propriedades reológicas do chocolate e além de concluir que o PGPR não influenciou o comportamento das curvas de viscosidade e que a combinação do PGPR com a lecitina proporcionou redução no limite de escoamento quando comparada às amostras contendo apenas lecitina, sugeriram o uso de 0,3% de lecitina com 0,2% de PGPR na fabricação do chocolate do tipo meio amargo.

1.1.5.2 *Textura*

A textura é uma combinação da estrutura física do material e suas propriedades mecânicas e de superfície (LEITE, 2012). Szczesniak (1963a) descreveu os seguintes parâmetros básicos para avaliação da textura dos alimentos: dureza (força necessária para produzir uma deformação na amostra); coesividade (extensão a que um material pode ser deformado antes da ruptura); elasticidade (velocidade na qual um material deformado volta à condição não deformada, depois de removida a força); adesividade (energia necessária para superar as forças atrativas entre a superfície do alimento e a de outros materiais com os quais o alimento está em contato); e gomosidade (energia requerida para desintegrar um alimento até estar pronto para a deglutição).

Os efeitos das condições de processamento, da composição e da distribuição do tamanho de partícula sobre as propriedades de textura de chocolates também podem ser avaliadas como dureza (força máxima obtida durante a penetração de uma sonda) (KEIJIBETS et al., 2010; AFOAKWA et al., 2008d) ou como fraturabilidade (força exercida perpendicularmente por uma sonda, necessária para quebrar uma barra de chocolate apoiada em duas células de apoio) (SAMPAIO, 2011).

A fraturabilidade, definida por Szczesniak (1963b) como a força pela qual o material fratura, em que materiais fraturáveis apresentam baixa coesividade e baixa para alta dureza, é o parâmetro de textura medido como a força horizontal com que um alimento se afasta do ponto

onde a força vertical é aplicada (LEITE, 2012) e também foi mensurada por Clercq e colaboradores (2012) utilizando um teste de dobragem de três pontos, de modo que a fraturabilidade é tida como a carga máxima (N) necessária para fraturar um barra de chocolate. No entanto, como o coeficiente de variação deste teste varia em torno de 10%, os autores consideraram difícil detectar diferença significativa entre as amostras, mesmo repetindo os ensaios 10 vezes para cada amostra (CLERCQ et al., 2012).

Análises de textura, além de serem utilizadas para mensurar atributos de qualidade, também são utilizadas para avaliar a adequação de tecnologias de processamento, como o enchimento de moldes, ao medir a força de resistência à compressão em co-extrusor padronizado (AFOAKWA et al., 2008d), e a influência das condições de processamento (temperatura, tempo de contato e umidade relativa do ambiente nas etapas de moldagem e resfriamento) sobre as propriedades de desmoldagem (etapa de retirada da forma), utilizando-se o parâmetro adesividade, em que a força de adesão experimental é calculada como a razão entre a força de adesão e a área da superfície de contacto entre a sonda de policarbonato e o chocolate, onde a força de adesão é o pico da força de separação medido pelo ensaio de textura ao puxar a sonda (KEIJBETS et al., 2010).

Nos ensaios conduzidos por Lannes (1997) a força de compressão foi determinada em chocolates tipo cobertura para 20, 25 e 30°C nas condições de 5 mm de distância, 1,0 mm·s⁻¹ de velocidade e 5 s de tempo, e para 35°C nas condições de 10 mm de distância, 2,0 mm·s⁻¹ de velocidade e 5 s de tempo, todas as medições foram feitas em triplicata. Neste mesmo trabalho o índice de dureza foi calculado pela razão entre força de compressão (dureza média em gramas) e profundidade de penetração (fixada no aparelho de textura em cm) e a autora observou correlação linear ($r^2 = 0,92$) entre o índice de dureza e a temperatura.

Embora erros associados a testes de dureza sejam grandes, também é importante considerar a tendência de dureza de chocolates relacionada: ao tamanho das partículas; à eficiência da etapa de conchagem; à composição e ao tipo de gordura, ou seja, ao perfil de sólidos da gordura pura, pois sendo a manteiga de cacau uma gordura macia, contém menos cristais do que uma gordura dura, e por isso apresenta baixo conteúdo de gordura sólida (LOHMAN & HARTEL, 1994; EFRAIM, 2009); e à etapa de pré-cristalização ou temperagem (VOLTZ & BECKETT, 1997).

1.1.5.3 *Calorimetria Diferencial Exploratória*

A etapa de temperagem do chocolate visa promover a formação de cristais de gordura na forma polimórfica mais estável (forma V), de modo a garantir a estabilidade e a resistência térmica do produto final. Para que equipamentos industriais funcionem consistentemente, a

calorimetria diferencial de varredura (DSC), técnica derivada da análise térmica diferencial, mede as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições físicas e químicas dos materiais em função da temperatura e do tempo, e tem sido empregada na avaliação das propriedades calorimétricas do chocolate temperado. Esta tecnologia baseia-se na determinação dos cristais estáveis presentes na fase lipídica do produto. Além disso, a calorimetria diferencial de varredura também é útil para prever o comportamento de tempera de diferentes amostras de manteiga de cacau ao traçar a entalpia de derretimento versus contribuição percentual das formas polimórficas (REDDY et al., 1996; MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A manteiga de cacau, principal constituinte da fase lipídica do chocolate, apresenta comportamento térmico com derretimento a 33,8°C, desde que cristais estáveis (forma V) tenham sido formados durante a etapa de cristalização (STORTZ & MARANGONI, 2011).

1.2 ÓLEOS VEGETAIS

Óleos vegetais comestíveis são produtos alimentícios constituídos principalmente por triglicerídeos de ácidos graxos, obtidos unicamente de matéria prima vegetal, refinado mediante o emprego de processos tecnológicos adequados, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídios, tais como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes nos óleos vegetais (BRASIL, 2006).

Estes nutrientes essenciais na dieta humana, que desempenham um papel vital no suprimento de ácidos graxos essenciais e energia, também contribuem nas características específicas dos produtos alimentícios, afetando sua estrutura, estabilidade, qualidade nutricional e características sensoriais (RODRIGUES et al., 2011).

No Brasil, os óleos de soja, canola, milho e girassol são os óleos vegetais comestíveis com maior volume de produção e comercialização (FUENTES, 2011). A qualidade do óleo e sua estabilidade são muito importantes para os consumidores (ÖZCAN & SEVEN, 2003) e dependem de todas as etapas envolvidas em sua produção, incluindo cultivo, extração, refino, transporte, distribuição e comercialização (FUENTES, 2011). Apesar do tempo de indução do óleo não estar diretamente relacionado ao seu tempo de armazenamento, esta é uma etapa considerada importante no aumento de compostos primários e secundários da oxidação (CAMARGO, 2012), e por isso também deve ser controlada.

Assim, a estabilidade oxidativa de óleos pode ser obtida pelo método Rancimat[®] (EN14112 e AOCS-Cd 12b-92), que mede o período de indução (PI), estabelecido como o tempo necessário para formação de uma concentração de radicais reativos detectáveis pelo equipamento (MELO, 2010). Esta técnica de ensaio acelerado é a mais usada em óleos

comestíveis para avaliar a resistência e o grau de oxidação dos lipídeos. O equipamento Rancimat® analisa a variação na condutividade da água deionizada cujos voláteis (etapa de terminação da autooxidação) são coletados. Por definição, o Rancimat® assemelha-se mais com a resistência à rancificação (etapa do processo oxidativo onde são formadas substâncias - geralmente aldeídos e cetonas voláteis - responsáveis por alterar propriedades organolépticas de óleos e gorduras) (ALBUQUERQUE, 2010).

A Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), define o padrão de identidade e qualidade para óleos vegetais, cuja composição de ácidos graxos oleico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3) deve seguir o apresentado no Quadro 2. No entanto, esta legislação não estabelece um padrão de identidade e qualidade a respeito da composição nutricional de óleo de amendoim e de óleo de amendoim alto oleico.

Quadro 2. Composição de Óleos Vegetais (BRASIL, 2006).

Ácido Graxo (%)	Óleo de Algodão	Óleo de Canola	Óleo de Girassol	Óleo de Girassol Médio Oleico	Óleo de Girassol Alto Oleico	Óleo de Milho	Óleo de Soja
C18:1	14,7 a 21,7%	51,0 a 70,0%	14,0 a 39,4%	43,1 a 71,8%	75 a 90,7%	20,0 a 42,2%	17 a 30%
C18:2	46,7 a 58,2%	15,0 a 30,0%	48,3 a 74,0%	18,7 a 45,3%	2,1 a 17%	34,0 - 65,6%	48,0 a 59,0%
C18:3	0,4%	5,0 a 14%	0,3%	0,5%	0,3	2,0%	8%

Os ácidos graxos diferem uns dos outros pelo número de carbonos, presença ou ausência de insaturações e pelo número e posição das duplas ligações. As taxas de oxidação de ácidos graxos C18 são de aproximadamente 1:10:100:150 para os ácidos graxos C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3, respectivamente, com a conjugação de ligações duplas em ácidos graxos polinsaturados aumentando ainda mais as taxas de oxidação (WILKIN et al., 2014).

Apesar de todos os óleos serem propensos a oxidação ao longo do tempo, o que pode produzir odores nocivos e sabores desagradáveis em produtos alimentares armazenados, o ranço oxidativo é mais prevalente entre os óleos que contêm altos níveis de ácidos graxos polinsaturados, devido às ligações duplas de carbono que são quebradas para produzir ácidos, aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos (BARKLEY et al., 2010).

O ácido graxo linoléico (L) é polinsaturado e portanto menos estável do que o ácido graxo oleico (O), que é um dos lipídeos monoinsaturados mais comuns em plantas (O'KEEFE et al., 1993; BARKLEY et al., 2010). Assim, óleos com altos teores de ácido oleico em relação ao ácido linoléico, e menor teor de gordura saturada, são menos suscetíveis a rancificação, não

oxidando facilmente, o que evita o processo de hidrogenação parcial e, conseqüentemente, não geram gordura trans (BISHI et al., 2015) e apresentam maior vida de prateleira e reduzidas alterações na densidade e na viscosidade do óleo. Logo, a proporção O/L (proporção entre ácidos graxos oleico e linoléico) é um índice de qualidade importante para óleos comestíveis (O'KEEFE et al., 1993; VIDIGAL et al., 2010; GODOY et al., 2005; CAMARGO, 2012; GODOY, 2013; BARKLEY et al., 2010).

Existem evidências de que a distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol por interesterificação também pode afetar a estabilidade em alguns óleos vegetais. A razão para isso não é clara, mas poderia ser devido a interações entre a composição dos ácidos graxos (proporção O/L) e possíveis fatores protetores, ou ainda devido ao efeito do posicionamento dos ácidos graxos na cadeia de triacilglicerol, sugerindo que a estabilidade oxidativa de óleos vegetais está relacionada à posição dos ácidos graxos e ao seu nível de insaturação (O'KEEFE et al., 1993).

Desta maneira, para determinar a estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é importante conhecer sua composição de ácidos graxos e triacilgliceróis (O'KEEFE et al., 1993), de modo que os óleos de alto teor oleico, baixo teor de ácido linoléico e alto teor de triglicerídeos OOO (trioleína), OSO (1-oleoil-2-estearoil-3-oleoil-sn-glicerol) e OBO (1-oleoil-2-behenoil-3-oleoil-sn-glicerol) apresentaram maior estabilidade oxidativa (DONG et al., 2015). Portanto, a substituição de ácido linoléico por ácido oleico observada em óleos de elevado teor oleico explicaria o fato destes serem óleos vegetais mais estáveis à oxidação (O'KEEFE et al., 1993).

1.2.1 Propriedades Nutricionais dos Óleos Vegetais

Os óleos vegetais conhecidos comercialmente como óleos nutricionais são óleos que apresentam em sua composição perfil lipídico com fração relevante de ácidos graxos polinsaturados (ácido graxo linolênico e ácido graxo linoléico) e monoinsaturados (ácido graxo oleico), além de antioxidantes naturais (tocoferóis, carotenóides, compostos fenólicos e fitoesteóis) como componentes minoritários que, ao proteger o óleo da deterioração oxidativa, retardando a rancificação, auxiliam no aumento de sua estabilidade.

Os ácidos graxos são necessários para manter sob condições normais as funções fisiológicas do organismo ligadas à integridade das membranas celulares e aos processos metabólicos. Os ácidos graxos polinsaturados linoléico e linolênico são considerados essenciais por serem sintetizados somente nos organismos vegetais, devendo, portanto, ser incluídos na dieta alimentar (MARTIN et al., 2006; DOLINSKY, 2009). Apesar do ácido oleico não ser um ácido graxo essencial, é considerado o mais importante dentre os ácidos graxos

monoinsaturados (DOLINSKY, 2009), por isso também é recomendada sua inclusão na dieta alimentar, sendo que uma dieta de elevado teor em ácido oleico pode ser facilmente alcançada através do consumo de óleo de amendoim (DONG et al., 2015).

Os ácidos graxos monoinsaturados melhoram o metabolismo energético ao contribuir para maior termogênese induzida pela dieta, aumentando a oxidação da gordura corporal, contribuindo para a maior sensação de plenitude e compensação incompleta para o consumo de energia, o que torna o óleo de amendoim útil para a intervenção dietética que objetive reduzir o peso corporal e com isso o desenvolvimento de doenças metabólicas para as quais a obesidade representa um dos principais fatores de risco (HIGGS, 2002; ALVES et al., 2014).

Os lipídeos bioativos alimentares, tais como ácidos graxos polinsaturados da série n-3, ácido linoléico conjugado, triacilglicerol de cadeia média e diacilglicerol, também reduzem o acúmulo de tecido adiposo abdominal e de lipídios no fígado e no soro, além de melhorar os níveis pressóricos e glicêmicos por meio da regulação transcricional de genes envolvidos no metabolismo lipídico e de glicose (COZZOLINO & COMINETTI, 2013). No entanto, o consumo de ácidos graxos polinsaturados deve corresponder a no máximo 7-10% do consumo diário de energia, de modo a evitar a redução dos níveis de HDL-colesterol, que estão relacionados com um risco reduzido das doenças cardiovasculares (RODRIGUES et al., 2011).

Ao considerar os efeitos nutricionais dos óleos comestíveis, além do perfil de ácidos graxos, é importante observar que a estrutura dos triacilgliceróis e a composição das espécies afetam a digestão e absorção dos triacilgliceróis (DONG et al., 2015). O posicionamento dos ácidos graxos no triacilglicerol da dieta determina como os ácidos graxos serão absorvidos, pois durante a digestão, a lipase pancreática, principal enzima da digestão de triacilgliceróis, hidrolisa as ligações éster nas posições sn-1 e sn-3 da molécula do glicerol, tornando os ácidos graxos localizados nestas posições menos biodisponíveis, já que ficam livres no lúmen intestinal e podem formar sais de cálcio insolúveis e serem secretados nas fezes, enquanto que o ácido graxo localizado na posição sn-2 pode ser incorporado ao tecido adiposo humano (COZZOLINO & COMINETTI, 2013).

Tendo em vista a estabilidade oxidativa apresentada pelos óleos com altos teores de ácido oleico e suas propriedades benéficas à saúde do consumidor, Kassa e colaboradores (2009) destacaram que a manipulação genética que visa o desenvolvimento de variedades de culturas oleaginosas com altas concentrações de ácido oleico e baixas concentrações de ácido linoléico tem sido desenvolvida em diversas culturas oleaginosas economicamente importantes, como: amendoim, *Arachis hypogea* L.; girassol, *Helianthus annuus* L.; milho, *Zea mays* L.; soja,

Glycine max L. Merr.; canola, *Brassica napus* L.; mostarda Ethio- Pian, *Brassica carinata* A. Braun; e outros.

Mas além da estabilidade oxidativa e da qualidade nutricional, as propriedades prebióticas do ácido oleico também se destacaram nos resultados das análises do perfil de ácidos graxos de amendoim apresentados por Salaheen e colaboradores (2014), que sugeriram que o alto teor de ácido graxo oleico presente no amendoim pode ter sido responsável por estimular o crescimento do probiótico *Lactobacillus casei*, que por competição teria inibido a colonização do *Campylobacter jejuni* em células epiteliais do intestino humano (INT407), apesar da exclusão do *C. jejuni* ter se mostrado dependente do número inicial de bactérias probióticas. Estes resultados levaram os autores a criar a hipótese de que o consumo regular de amendoim pode impactar positivamente na composição da microbiota do intestino humano e reduzir os incômodos de infecções gastrointestinais causadas por bactérias entéricas patogênicas.

1.2.2 Óleo de Amendoim Alto Oleico

O amendoim (*Arachis hypogaea* L.), quarta oleaginosa mais produzida no mundo em 2012, atrás da soja, colza e algodão (WILKIN et al., 2014), é uma oleaginosa dos continentes tropicais e subtropicais e particularmente adaptada para partes secas áridas e semi-áridas das regiões tropicais e temperadas (KASSA et al., 2009; RODRIGUES et al., 2011; BISHI et al., 2015).

De acordo com os dados divulgados pelo *Americam Peanut Council* e pelo *United States Department of Agriculture* (USDA), China, Índia e Estados Unidos são os principais países produtores de amendoim, e há mais de 25 anos são responsáveis por cerca de 70% da safra mundial. Embora China e Índia produzam juntas quase 60% do amendoim do mundo, estes países consomem a maior parte da sua produção no mercado interno e são responsáveis por apenas 4% das exportações (CHAMBERLIN et al., 2014), o que garante aos EUA a posição de líder mundial em exportações de amendoim.

A maior parte da produção mundial de amendoim é utilizada para consumo humano, como ingrediente cru para alimentos processados, manteiga de amendoim, doces, salgadinhos, e para a produção de óleo e farinha (RODRIGUES et al., 2011), pois é considerado um alimento altamente nutritivo e com crescente importância como alimento funcional (BISHI et al., 2015).

Além de ser uma oleaginosa rica em antioxidantes (tocoferóis, fitoesteróis e compostos fenólicos) que contribuem para suas propriedades de interesse industrial e para a saúde do consumidor, os principais constituintes químicos do amendoim são: o óleo (42 a 56%), a proteína (22 a 33%) e as fibras dietéticas (9 a 12%). A composição e concentração destes

constituintes sofrem larga influência do genótipo do indivíduo, da maturidade das sementes e das interações ambientais (condições climáticas e de cultivo, como umidade do solo e temperatura ambiente, e danos causados por insetos) (SALAHEEN et al., 2014; NORDEN et al., 1987; BARKLEY et al., 2010; ÖZCAN & SEVEN, 2003; DERBYSHIRE, 2014). No entanto, a magnitude da influência genética sobre o teor de óleo e ácidos graxos, em torno de 34 a 77%, sugere que essas características são passíveis de melhoramento através da manipulação genética, enquanto que o teor de tocoferóis é mais influenciado pelas condições ambientais (ISLEIB et al., 2008).

O óleo de amendoim é amarelo claro, tem um odor característico e o sabor dos amendoins (ÖZCAN & SEVEN, 2003), e apresenta teor de alfa-tocoferol de 6,1 mg/100 g, teor de beta e gama tocoferol de 8,1 mg/100 g, atividade de vitamina E e equivalente de alfa-tocoferol de 8,1 mg/100 g, e teores não detectáveis de beta caroteno e luteína (KORNSTEINER et al., 2006), sendo sua qualidade extremamente dependente da composição do perfil de ácidos graxos e da capacidade antioxidante, conferida pelos compostos fenólicos e tocoferóis (ÖZCAN & SEVEN, 2003; BARKLEY et al., 2010). Estes constituintes são responsáveis pela preservação das propriedades sensoriais e antioxidantes do óleo de amendoim, pois atuam na redução da peroxidação lipídica durante a estocagem e distribuição, evitando o desenvolvimento de sabores desagradáveis produzidos pelas reações oxidativas (KASSA et al., 2009; ALVES et al., 2014; BISHI et al., 2015). Assim, os maiores teores de ácido oleico (mais estável) e tocoferóis presentes no óleo de amendoim alto oleico garantem a este prazo de validade até 14 vezes maior, em comparação ao óleo de amendoim normal oleico (KASSA et al., 2009; WILKIN et al., 2014).

Embora até 12 ácidos graxos tenham sido encontrados em cultivares de amendoim, apenas três ácidos graxos: palmítico (C16:0), oleico (C18:1), e linoléico (C18:2), constituem a maioria (>90%) dos ácidos graxos encontrados em óleo de amendoim (BARKLEY et al., 2010), sendo que somados os ácidos graxos oleico e linoléico são responsáveis por cerca de 80% dos ácidos graxos totais detectados em amostras de óleo de amendoim (CHAMBERLIN et al., 2014; DONG et al., 2015). Em geral, o óleo de amendoim contém ácidos graxos trans e colesterol em níveis desprezíveis, e os ácidos graxos saturados somam menos de 20% dos ácidos graxos encontrados (BISHI et al., 2015). Os ácidos graxos monoinsaturados totalizam 36 a 80% dos lipídeos, dos quais o ácido graxo oleico (35-72%) é o predominante em vários cultivares de amendoim, seguido pelos ácidos graxos polinsaturados (2-43%): linoléico (20-45%), que é o segundo mais abundante, e linolênico (Ln), encontrado em pequena quantidade (RODRIGUES

et al., 2011; HIGGS, 2002; BISHI et al., 2015; NORDEN et al., 1987; KASSA et al., 2009; SHIN et al., 2010).

Além do efeito benéfico para a saúde em humanos, ao reforçar a composição de ácidos graxos, o teor de ácido oleico é uma importante característica de qualidade das sementes, pois proporciona maior vida de prateleira e melhora o sabor (BARKLEY et al., 2010).

A proporção O/L permite classificar os cultivares de amendoim como normal, médio ou alto oleico, havendo uma associação inversa entre os teores de ácidos graxos oleico e linoléico (ÖZCAN & SEVEN, 2003; BARKLEY et al., 2010; SHIN et al., 2010). A proporção O/L para o amendoim normal oleico varia de 1,0 a 1,5; médio oleico varia de 1,5 a 9,0 e acima de 9,0 o amendoim é classificado como alto oleico. Os óleos de genótipos alto oleico apresentam menor densidade, maior viscosidade e maior estabilidade oxidativa, o que garante maior qualidade nutricional e vida útil ao produto (VIDIGAL et al., 2010; GODOY et al., 2005; CAMARGO, 2012).

O óleo de amendoim alto oleico apresenta menor densidade, maior viscosidade e mais benefícios à saúde do que o óleo de amendoim convencional, pois além de apresentar maior conteúdo de tocoferol, os ácidos graxos linoléico (polinsaturado) e palmítico (saturado) estão naturalmente substituídos pelo ácido graxo oleico (monoinsaturado) (DAVIS et al., 2008; CHAMBERLIN et al., 2014). No entanto, segundo o *American Peanut Council*, a qualidade nutricional dos ácidos graxos presentes no óleo de amendoim normal oleico foram suficientes para a União Européia aprovar, em 2011, uma alegação de saúde para alimentos obtidos a partir de óleo de amendoim, referindo-se à saúde do coração, devido às características e presença do ácido graxo oleico (GUIMARÃES et al., 2013). Enquanto que a Comissão Européia aprovou, em 2013, a alegação de saúde "substituição de gorduras saturadas na dieta com gorduras insaturadas contribui para a manutenção de colesterol normais" para ser utilizada tanto para amendoins normal oleico quanto alto oleico (DERBYSHIRE, 2014), embora deva-se considerar que esta alegação só pode ser utilizada para alimentos com alto teor de ácidos graxos insaturados, conforme especificado no regulamento atualizado 1924/2006 da Comissão Européia, que afirma que um alimento rico em gordura insaturada só pode ter alegação funcional quando "pelo menos 70% dos ácidos graxos do produto resultam de gorduras insaturadas sob a condição de que a gordura insaturada forneça mais de 20% da energia do produto" (Conselho e Parlamento Europeu, 2010 *apud* DERBYSHIRE, 2014).

Como pequenas diferenças encontradas no perfil de voláteis de amostras de diferentes genótipos de amendoim alto oleico e normal oleico não afetaram a aceitação de produtos de amendoim pelos consumidores, e numerosas investigações concluíram que o aumento do conteúdo de ácido graxo oleico não teve efeito sobre a alergenicidade do óleo de amendoim

(DONG et al., 2015; NGUYEN et al., 2003), as sementes de amendoim com alto teor de ácido oleico, e baixa quantidade de ácido linoléico, tem sido preferidas pelas indústrias e pelos consumidores (BARKLEY et al., 2010), situação esta que tem despertado o interesse dos pesquisadores nas últimas décadas.

No início da década de 80, o óleo de amendoim era considerado um subproduto da indústria de alimentos, pois o intervalo genético conhecido de composições de ácidos graxos de amendoim era de 41-67% de ácido oleico e 14-42% de ácido linoléico (O'KEEFE et al., 1993), e por isso um produto de baixa competitividade (GODOY, 2012). Até que Norden e colaboradores (1987) relataram uma linhagem de amendoim normal oleico com 49,6-56,3% de ácido oleico e 24,1-30,6% de ácido linoléico, e identificaram uma linhagem de amendoim contendo pelo menos 80% de ácido oleico e 2%-4% de ácido linoléico, que exibiram propriedades melhores do que os óleos de amendoim normais, o que permitiu o desenvolvimento de linhas de pesquisa que relataram as vantagens do uso do óleo de amendoim para a saúde do consumidor e da maior estabilidade oxidativa apresentada pelo amendoim alto oleico. Então as características mercadológicas do óleo de amendoim melhoraram, tendo aumentado sua demanda na indústria de amendoim e também a demanda por pesquisa sobre a incorporação de suas características em novas variedades de amendoim e sobre o aumento de sua produção (CAMARGO, 2012; GODOY, 2013; CHAMBERLIN et al., 2014).

Atualmente, em geral, as linhagens de amendoim alto oleico são caracterizadas por 74-82% de ácido oleico e menos de 7% de ácido linoléico (ÖZCAN & SEVEN, 2003; BARKLEY et al., 2010), obtendo-se uma proporção de ácidos oleico para linoléico que varia de 23:1 até 32:1 (ÖZCAN & SEVEN, 2003). Esta alteração no perfil de ácidos graxos foi obtida através da incorporação de dois genes recessivos (ol_1 e ol_2) em linhagens de reprodução, produzindo novas variedades de amendoim alto oleico (DERBYSHIRE, 2014).

Ao analisar amostras de óleo de amendoim, Özcan e Seven (2003) obtiveram 55,07% de ácido oleico e 25,13% de ácido linoléico em óleo de amendoim médio oleico e 43,13% de ácido oleico e 35,20% de ácido linoléico em óleo de amendoim normal oleico. Enquanto que, ao analisarem cultivares de amendoim, Bishi e colaboradores (2015) encontraram proporção O/L de 0,9 a 2,8, e Kassa e colaboradores (2009) encontraram proporção O/L de 1,23 a 4,76.

Óleos de amendoim alto oleico, analisados por Dong e colaboradores (2015), apresentam teores de ácidos graxos oleico e linoléico na faixa de 76,31-80,08% e 1,70-3,56%, respectivamente. Por outro lado, os teores de ácido oleico e linoléico, encontrado por Dong e colaboradores (2015), em óleos de amendoim normal oleico foram de 39,48-46,79% e 30,12-37,60%, respectivamente. Resultados bastante próximos foram encontrados: por O'Keefe e

colaboradores (1993), que relataram 75,6% e 4,7% de ácido oleico e ácido linoléico, respectivamente, em óleo de amendoim alto oleico, e 56,1% e 24,2% de ácido oleico e ácido linoléico, respectivamente, em óleo de amendoim normal oleico; e por Anderson e colaboradores (1998) que relataram 79-82% e 3-5% de ácido oleico e ácido linoléico, respectivamente, em óleos de amendoins alto oleicos, e 45-55% e 26-36% de ácido oleico e ácido linoléico, respectivamente, em óleo de amendoim normal oleico.

Os óleos de amendoim normal oleico e alto oleico, analisados por Dong e colaboradores (2015), também apresentam diferenças significativa para os teores de ácido palmítico (P), ácido gadoleico, ácido lignocérico e ácido behenico (B), além de ácido oleico (O) e ácido linoléico (L), não havendo diferença no conteúdo de ácido esteárico (S). Os conteúdos de ácidos graxos saturados totais foram significativamente ($p < 0,01$) inferiores em óleo de elevado teor oleico do que em óleos de amendoins normais. Isto foi causado pelos níveis mais baixos de ácido palmítico em óleos de elevado teor oleico, pois os conteúdos de outros ácidos graxos saturados não foram muito diferentes nestes óleos.

Os principais triacilgliceróis encontrados por Dong e colaboradores (2015) em óleos de amendoim normais foram: OOO (15,62-25,40%), POL (12,02-15,81%), OPO (7,71-8,72%), OLL (6,55- 9,27%) e OLO (6,65-7,60%), enquanto que os triacilgliceróis predominantes em óleos de amendoim alto oleico foram: OOO (59,60-67,81%), OSO (5,97-10,52%) e OBO (4,18-7,17%), os quais foram encontrados apenas em quantidade traço em óleos de amendoim normais. Já o teor de LLL, OLL, OOLn, POL e OLO encontrado em óleo de amendoins normais foi significativamente maior do que aqueles encontrados em óleo de amendoim de elevado teor oleico.

De um modo geral, uma percentagem mais elevada de ácido oleico no triacilglicerol resulta numa maior proporção do triacilglicerol OOO. Então, os óleos de amendoim de elevado teor oleico e de teor oleico normal podem ser facilmente diferenciados através dos níveis de trioleína, sendo este parâmetro uma ferramenta útil na identificação e discriminação de óleos vegetais, para analisar suas características nutricionais e funcionalidades, e na detecção de adulteração de tais produtos durante o controle de qualidade (DONG et al., 2015).

Diversas pesquisas sobre os benefícios nutricionais do amendoim alto oleico e focadas no melhoramento genético para gerar cultivares de amendoim com alto teor oleico e para elucidar as propriedades moleculares dos genes que controlam a biossíntese do ácido graxo tem demonstrado que as modificações genéticas estão diretamente relacionadas à expressão da proporção O/L, de modo que o desenvolvimento de variedades de amendoim alto oleico podem resultar em significantes vantagens para a saúde do consumidor e no prolongamento da vida de

prateleira das colheitas (BARKLEY et al., 2010; DONG et al., 2015). No entanto, mais pesquisas precisam ser concluídas para que seja possível identificar o efeito do estresse hídrico sobre a proporção O/L, e a existência de correlação entre a expressão da proporção O/L e o alto rendimento agrônômico (KASSA et al., 2009).

Sabendo que o óleo de amendoim alto oleico apresenta excelente estabilidade oxidativa e auxilia na prevenção de uma série de doenças, e considerando sua importância nutricional, a viabilidade de encapsulamento do óleo de amendoim alto oleico e a estabilidade das microcápsulas em chocolate amargo são informações tecnológicas importantes e que merecem investigação com vistas ao desenvolvimento de produtos alimentícios saudáveis e atraentes ao mercado consumidor.

1.3 MICROENCAPSULAÇÃO

A microencapsulação pode ser definida como uma tecnologia capaz de incorporar uma substância sensível (composto de interesse) a uma matriz sólida de polímeros (material de parede ou suporte) (BAE & LEE, 2008) ou como um processo no qual uma membrana (película fina ou revestimento contínuo) envolve partículas de sólido, gotículas de líquido ou material gasoso (composto de interesse), com o objetivo de isolar e proteger o composto de interesse das condições adversas do meio, tais como luz, umidade, oxigênio, e de interações com outros compostos, estabilizando o produto, aumentando sua vida útil e/ou promovendo a liberação controlada do encapsulado em condições pré-estabelecidas (SHAHIDI & HAN, 1993; MATIOLI & RODRIGUEZ-AMAYA, 2003; SANTOS et al., 2006).

Na indústria de alimentos, a microencapsulação é uma tecnologia emergente que tem permitido solucionar problemas que limitavam a aplicação de ingredientes, aditivos e compostos bioativos, pois as microcápsulas podem mascarar sabores e odores (DINIZ et al., 2005; PARRA-HUERTAS, 2010), modular a liberação dos compostos de interesse a taxas controladas sob condições específicas (SANTOS, 2014), inclusive possibilitando melhor absorção de constituintes hidrofílicos e lipofílicos, e podem proteger o produto encapsulado, assim como reduzir sua volatilidade, higroscopicidade e reatividade com o meio, reduzindo interações que resultariam em perda sensorial e de valor nutricional, aumentando sua estabilidade, e portanto a vida de prateleira dos produtos em condições ambientais adversas (PARRA-HUERTAS, 2010; FERNANDES et al., 2013). Ao modificar as características físicas do material original, a microencapsulação facilita sua manipulação, armazenamento, transporte e aplicação, seja ao converter um material líquido a pó, alterando sua solubilidade e, portanto sua biodisponibilidade, seja ao modificar a densidade do material, promovendo uma distribuição

mais uniforme no sistema de aplicação (PARRA-HUERTAS, 2010; JAFARI et al., 2008; BAE & LEE, 2008).

As microcápsulas são obtidas por tecnologias de microencapsulação fundamentadas em processos químicos (coacervação simples e complexa, co-cristalização, polimerização interfacial, gelificação iônica, incompatibilidade polimérica, recobrimento por leito fluidizado, e aprisionamento por lipossomas, complexação e inclusão molecular) ou em processos mecânicos de extrusão ou de atomização (*spray drying*, *spray cooling* e *spray chilling*) (PARRA-HUERTAS, 2010; SHAHIDI & HAN, 1993; OLIVEIRA, 2011).

A seleção do método a ser utilizado é dependente da aplicação que será dada à microcápsula, do tamanho de partícula desejado, do mecanismo de liberação desejado (por degradação, por solvente, por pH, por temperatura, por pressão ou por difusão) e das propriedades físico-químicas do material ativo e do agente encapsulante (OLIVEIRA, 2011).

A qualidade tecnológica dos processos de microencapsulação é normalmente discutida com base na eficiência de encapsulação (percentagem de óleo encapsulado em relação ao óleo total adicionado à emulsão), que é influenciada pelo material de parede (CARVALHO et al., 2014) e está relacionada às características da emulsão e da microcápsula e às condições de processamento (BAE & LEE, 2008). No entanto, para que a viabilidade técnica e econômica do processamento industrial seja garantida, o rendimento do processo de microencapsulação (massa total de microcápsulas produzidas em relação ao teor de sólidos constituintes da emulsão) também precisa ser adequado.

1.3.1 Microencapsulação por Atomização em Spray Dryer

A secagem por asperção (*spray drying*) é um método de microencapsulação bastante empregado pela indústria de alimentos para estabilizar materiais hidrossolúveis, óleos vegetais (essenciais e nutricionais), ácidos graxos, antioxidantes, vitaminas (C, E), ácido fólico, minerais (ferro), aditivos alimentares, pigmentos vegetais e corantes, flavorizantes, bactérias e prebióticos (PARRA-HUERTAS, 2010), dentre outras substâncias voláteis e sensíveis ao calor, devido ao curtíssimo tempo de exposição ao calor e à elevada taxa de evaporação do solvente das gotículas (SANTOS et al., 2006).

As principais vantagens apresentadas por este método são: controle das propriedades do produto seco, possibilidade de produção contínua em grande escala, produção de partículas com diferentes morfologias, alta eficiência de encapsulação (96-100%), boa retenção de compostos voláteis, alta qualidade, estabilidade e funcionalidade, e baixo teor de umidade do produto final (PARRA-HUERTAS, 2010; FERNANDES et al., 2013), além de ser uma técnica

econômica, de baixo custo, flexível (possibilidade de emprego de uma ampla variedade de agentes encapsulantes), e com grande disponibilidade de equipamentos em escalas laboratorial, piloto e industrial (VALDUGA et al., 2008; PARRA-HUERTAS, 2010; SANTOS et al., 2005; FLORES & KONG, 2017).

O sistema encapsulante é responsável por criar uma rede com propriedades hidrofílicas e/ou hidrofóbicas, ou seja, forma uma matriz protetora que envolve o composto de interesse (PARRA-HUERTAS, 2010). A escolha deste material de parede está vinculada à estabilidade do núcleo e ao mecanismo de liberação pretendido para o composto de interesse a ser preservado (SHAHIDI & HAN, 1993).

Muitos materiais podem ser usados como encapsulantes na confecção de microcápsulas de produtos alimentícios por *spray drying*, mas os principais são: carboidratos (amido e derivados, maltodextrinas, xarope de milho, sacarose, dextrinas, ciclodextrinas, carboximetilcelulose, metilcelulose, etilcelulose, nitrocelulose, acetilcelulose); gomas (arábica, guar, alginatos, carragena); lipídeos (ceras, parafinas, gordura de palma, manteiga de cacau, óleos, ácido esteárico, triestearina, mono e diglicerídeos) e proteínas (gelatina, proteína de soja, zeína, glúten, soro de leite, caseinatos, caseína e albumina) (OLIVEIRA, 2011; JAFARI et al., 2008; FERNANDES et al., 2013).

1.3.2 Microencapsulação de Óleos Vegetais

A microencapsulação baseada no emulscionamento seguido de *spray drying* é frequentemente utilizada para evitar a degradação de óleos vegetais (essenciais e nutricionais) (PARRA-HUERTAS, 2010), pois a formação de partículas esféricas do tipo matricial, em que o material ativo não está localizado somente no centro e perfeitamente recoberto pelo encapsulante, mas disperso por toda a partícula, podendo estar inclusive na superfície, favorece o escoamento do material e permite a prevenção da oxidação lipídica e da volatilização, bem como a liberação controlada do composto de interesse (OLIVEIRA, 2011; PARRA-HUERTAS, 2010).

Este método consiste em três etapas: preparo da emulsão, homogeneização e atomização usando ar comprimido, e secagem rápida com ar quente (FLORES & KONG, 2017). As microcápsulas são formadas pelo envolvimento do material ativo ou núcleo com o material de parede (encapsulante), em um processo onde gotículas esféricas (com diâmetro de 20 a 200 μm) são formadas sob uma corrente de gás inerte aquecido (100 - 200°C), em uma câmara de secagem, resultando numa rápida formação de crosta e no aprisionamento quase instantâneo do material ativo presente na emulsão (PEDRO et al., 2011). Apesar da

temperatura relativamente elevada do gás inerte, não há degradação do produto, pois como o tempo de secagem é bastante curto e ocorre perda de calor pela evaporação do solvente, as gotículas do líquido atomizado sofrem pouco aquecimento (PARRA-HUERTAS, 2010). E, por fim, um ciclone é utilizado para coletar as microcápsulas formadas (FLORES & KONG, 2017).

Para a microencapsulação de óleos por *spray drying*, os materiais de parede devem ter propriedade emulsionante, alta solubilidade em água, baixa viscosidade e propriedades de formação de película e secagem (BAE & LEE, 2008). A propriedade emulsificante é importante no processo de atomização de óleos vegetais porque estes são substâncias hidrofóbicas e um sistema aquoso cineticamente estável é necessário para que o processo de secagem por atomização aconteça (PARRA-HUERTAS, 2010).

A verificação da estabilidade da emulsão deve ser realizada por meio da observação de não ocorrência de variações em suas características físico-químicas, como valor do pH, viscosidade, distribuição de tamanho de partícula, potencial zeta, entre outros, que ocorrem a medida que as emulsões se tornam instáveis (FRANGE & GARCIA, 2009).

Os materiais de parede mais utilizados na microencapsulação de óleos por *spray drying* são as proteínas de soro de leite e os hidrocolóides (goma arábica e amidos hidrolisados) (BAE & LEE, 2008; SANTOS et al., 2006).

A goma arábica (ou goma acácia), um dos materiais de parede mais tradicionais usados na microencapsulação de óleos com o intuito de formar a crosta inicial da gotícula no início do processo de secagem e assim proteger o material do núcleo contra a oxidação e volatilização, é um polímero natural biodegradável, com boa retenção de compostos voláteis (acima de 85%) (ABURTO et al., 1998; FERNANDES et al., 2013; PEDRO et al., 2011) e boas propriedades emulsionantes, devido a sua fração proteica, pois adsorve na interface óleo/água formando uma película viscoelástica, e a interação entre a goma arábica e os lipídeos previne a oxidação (PARRA-HUERTAS, 2010). A goma arábica também exibe uma elevada solubilidade e baixa viscosidade em solução aquosa, quando comparada com outros hidrocolóides, o que permite adicionar maior quantidade desta em relação a outros componentes, para garantir o teor de sólidos necessário para a atomização, facilitando o processamento em *spray dryer* (ABURTO et al., 1998; FERNANDES et al., 2013; PEDRO et al., 2011).

A morfologia característica das microcápsulas elaboradas com goma arábica garante menor permeabilidade a gases, maior proteção e retenção do recheio, distribuído em vacúolos nas paredes, protegendo adequadamente o núcleo oleoso contra os fatores que contribuem para a ocorrência da oxidação, tais como oxigênio, luz e umidade. Além disso, a formação de aglomerados é relativamente comum nestas microcápsulas e podem conter material de recheio

em seus interstícios, proporcionando maior retenção e proteção do composto de interesse (SANTOS et al., 2005).

As maltodextrinas, obtidas a partir da hidrólise do amido, apesar de não possuírem propriedade emulsificante são extensivamente utilizadas na indústria de alimentos, sendo adicionadas como um material de parede secundária (material de enchimento), com o objetivo de melhorar as propriedades de secagem das gotículas pulverizadas através do aumento da formação de crosta seca em torno das partículas, reduzindo a permeabilidade ao oxigênio da matriz da parede e aumentando a estabilidade oxidativa dos óleos encapsulados (BAE & LEE, 2008).

As maltodextrinas de relativamente mais alto peso molecular e valores de dextrose equivalente mais baixos (BAE & LEE, 2008), obtidas por hidrólise ácida ou enzimática do amido, apresentam baixo custo, boa capacidade de formação de filme e retenção de voláteis (65-80%), alta efetividade (boa eficácia e estabilidade), baixa viscosidade a altas concentrações e alto teor de sólidos, são inodoras, incolores e não mascaram o sabor original do material encapsulado (PARRA-HUERTAS, 2010), apresentam baixa higroscopicidade, evitando a aglomeração das partículas, e tem efeito antioxidante, podendo oferecer anos de vida de prateleira sem oxidação do óleo essencial microencapsulado (ABURTO et al., 1998). Enquanto que as maltodextrinas com maiores valores de dextrose equivalente proporcionam barreira à permeação de oxigênio ainda maior, quando em comparação com as maltodextrinas de baixos valores de dextrose equivalente, pois seus grupos redutores livres atuam como antioxidantes, melhorando a estabilidade oxidativa da microcápsula (BAE & LEE, 2008).

A combinação de maltodextrina com a goma arábica contribui com a estabilidade da emulsão e a continuidade estrutural durante a formação da película encapsulante, melhorando a eficiência de encapsulação de óleos, pois estas misturas de goma arábica e maltodextrina são boas transportadoras de sólidos, proporcionando viscosidade adequada ao processamento e à estabilidade da emulsão e da partícula (BAE & LEE, 2008; PARRA-HUERTAS, 2010).

1.3.3 Avaliação do Processo de Microencapsulação

No processo de microencapsulação de óleo por *spray drying*, a morfologia e o tamanho da partícula, assim como a eficiência de encapsulação, podem indicar a estabilidade oxidativa da microcápsula (PARRA-HUERTAS, 2010).

A alta eficiência de encapsulação por *spray drying* é função de uma elevada retenção do composto de interesse e quantidades mínimas de óleo livre na superfície das microcápsulas, tanto para produtos voláteis quanto não-voláteis, durante o processamento e armazenamento.

Isto porque a presença de óleo livre influencia negativamente as propriedades físicas das microcápsulas obtidas por *spray drying*, tais como a fluidez, densidade acomodada e a dispersibilidade, e induz a oxidação lipídica mais rápida. No entanto, deve-se notar que a análise de óleo livre por extração com solvente também pode induzir uma extração de óleo encapsulado, em certa medida a partir da superfície perto de microcápsulas, resultando assim na quantificação de um teor de óleo livre maior do que o teor real (BAE & LEE, 2008).

Os principais fatores que afetam a eficiência de encapsulação de óleos são: as propriedades do material da parede, as propriedades do composto de interesse (concentração e volatilidade), as características da emulsão de alimentação (total de sólidos, viscosidade, tamanho das gotículas) e as condições do processo de *spray drying* (tipo de atomização, velocidade e pressão de operação, vazão e temperaturas de entrada e saída do gás de secagem, fluxo de alimentação do produto a ser seco, tempo de residência e acondicionamento da matéria prima) (PARRA-HUERTAS, 2010; JAFARI et al., 2008; FERNANDES et al., 2013).

Geralmente, uma emulsão ideal para o encapsulamento de óleo deve ter as seguintes propriedades: alta estabilidade em termos de floculação, coalescência ou separação de fases; estreita distribuição de tamanho de gotículas pequenas; alto teor de sólidos (próximo de 35%), para permitir a formação de uma matriz contínua como barreira de proteção, em que gotículas de óleo são uniformemente distribuídas e incorporadas; baixa viscosidade, para facilitar o fluxo na bomba do atomizador; e uma proporção sólidos de parede/óleo adequada (ABURTO et al., 1998; BAE & LEE, 2008; PEDRO et al., 2011).

Quanto mais viscosa é uma emulsão, mais difíceis são os movimentos das gotículas no seu interior, o que reduz a coalescência das gotículas, resultando em emulsões mais estáveis mesmo com gotículas de maior diâmetro. O menor teor de óleo, combinado à maior viscosidade da emulsão, também reduz a difusão de gotículas de óleo no interior das microcápsulas, tornando difícil a migração de óleo para a superfície das partículas e, assim, aumenta o rendimento e a eficiência de encapsulação, pois reduz a exposição à oxidação, conduzindo a valores menos elevados de peróxido (PEDRO et al., 2011; JAFARI et al., 2008).

A retenção do material de interesse na microcápsula durante a secagem (eficiência de encapsulamento) é diretamente proporcional à concentração de sólidos da emulsão e à temperatura de entrada do gás de secagem é inversamente proporcional ao tamanho de partículas na emulsão (BAE & LEE, 2008). Uma vez que o tamanho médio das gotículas de óleo pode ser influenciado tanto pela composição da emulsão quanto pela pressão de homogeneização (PARRA-HUERTAS, 2010), pois o homogeneizador de alta pressão é mais

eficaz na produção de uma emulsão fina do que um homogeneizador de cisalhamento (BAE & LEE, 2008).

Na microencapsulação de óleo essencial com goma arábica, da mesma forma que a presença de vacúolos internos à microcápsula pode reduzir a densidade acomodada, e a aglomeração e o colapso estrutural podem reduzir o volume das microcápsulas aumentando a densidade acomodada; a maior vazão de alimentação da emulsão, a menor temperatura de entrada do gás de secagem e o maior teor de material de parede podem aumentar a umidade e a densidade acomodada da microcápsula, características importantes relacionadas à embalagem, transporte e comercialização (FERNANDES et al., 2013; BAE & LEE, 2008).

A estabilidade da microcápsula está diretamente relacionada à eficiência da liberação controlada do composto de interesse. Dentre os vários fatores que afetam a liberação do material ativo da microcápsula destacam-se a composição, o grau de hidrofobicidade e a massa molecular do polímero que constitui a estrutura da parede, o tamanho e a porosidade das microesferas, e a quantidade e características físico-químicas do material ativo (núcleo), bem como as condições de operação durante a produção e das condições de uso pretendido para estas partículas (temperatura, pH, pressão, umidade) na matriz alimentícia na qual a microcápsula será aplicada (PARRA-HUERTAS, 2010).

Fundamentalmente, os mecanismos de liberação podem ser divididos em difusão e erosão (PARRA-HUERTAS, 2010). A difusão é regulada pelas propriedades físico-químicas do núcleo e do material de parede e pela distribuição do solvente dentro do sistema onde o material ativo se dissolve e difunde-se através do material polimérico, criando poros através dos quais o material ativo contido na microsfera é libertado, sem danificar a parede da microcápsula (PARRA-HUERTAS, 2010; SILVA et al., 2014). A erosão é evidenciada por um mecanismo de libertação de relaxamento de macromoléculas, que é determinado pela biodegradabilidade inerente ao polímero e às características do agente de dissolução, levando à mudança de geometria ou completa dissolução do material de parede e, como resultado, a libertação do material ativo estará influenciada por uma combinação de ambos os mecanismos (difusão/erosão), que nada mais é do que a degradação das microesferas (PARRA-HUERTAS, 2010; SILVA et al., 2014).

Segundo Parra-Huertas (2010), a liberação controlada segue três etapas: (1) libertação inicial da substância ativa ligada à superfície ou incorporada na região de superfície da emulsão monomérica; (2) libertação por difusão da substância ativa através da matriz do polímero e através dos poros durante a degradação da matriz; (3) libertação do ingrediente ativo por erosão devido à desintegração da matriz de polímero e dissolução depois que a matriz perde

sua integridade e as cadeias poliméricas são degradadas para um tamanho pequeno o suficiente para serem solubilizadas.

Desta maneira, o emprego da tecnologia de microencapsulação estudada objetiva a obtenção de uma dispersão mais uniforme do composto de interesse (óleo de amendoim alto oleico) no produto alimentício e a preservação de seus componentes (ácidos graxos e antioxidantes) da degradação oxidativa e da interação com os componentes lipídicos do sistema-modelo (chocolate amargo).

O chocolate amargo é o sistema-modelo escolhido para avaliação da funcionalidade tecnológica do óleo de amendoim alto oleico microencapsulado devido ao seu valor nutricional e por ser um produto de elevado teor lipídico que pode sofrer alterações indesejáveis caso haja liberação do óleo de amendoim alto oleico durante o processamento e/ou o período de armazenamento (vida de prateleira).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Formular, produzir e caracterizar chocolate amargo 57% com adição de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado (5%, 7,5% e 10%), avaliando-se sua estabilidade ao longo de 112 dias de vida de prateleira, com vistas a um produto com qualidade nutricional e tecnológica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Microencapsular óleo de amendoim alto oleico por atomização em *spray dryer*.
 - 1.1. Caracterizar o óleo de amendoim alto oleico: composição em ácidos graxos; estabilidade oxidativa; termograma de perfil de cristalização e fusão;
 - 1.2. Preparar e caracterizar a emulsão utilizada para a produção das microcápsulas por atomização em *spray dryer* de escala laboratorial. Determinações de estabilidade cinética e reologia. Análises físico-químicas: pH, atividade de água e teor de sólidos solúveis totais por refratometria em °Brix;
2. Analisar o pó resultante do processo de microencapsulação por microscopia eletrônica de varredura e através de análises físicas e químicas (densidade acomodada, atividade de água e teor de umidade);
3. Analisar as características físico-químicas (pH e atividade de água) e as composições nutricional e em ácidos graxos do liquor de cacau natural utilizado na produção da massa de chocolate;
4. Formular, produzir e caracterizar a massa de chocolate (formulação controle) quanto ao tamanho máximo de partícula, pH, características reológicas (ensaio rotacional) e composições nutricional e em ácidos graxos;
5. Formular, produzir e caracterizar os chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado (5%, 7,5% e 10%) quanto ao tamanho máximo de partícula, pH, características reológicas (ensaio rotacional) e composições nutricional e em ácidos graxos;
6. Avaliar a adequação da etapa de pré-cristalização da massa de chocolate (chocolate controle) e dos chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado (5%, 7,5% e 10%), através da mensuração do índice de temperagem (grau de cristalização);

7. Analisar as propriedades calorimétricas da massa de chocolate (formulação controle) e dos chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado (5%, 7,5% e 10%);
8. Estudar a estabilidade dos chocolates produzidos, ao longo da vida de prateleira, através dos resultados das análises de atividade de água, textura e cor, na massa de chocolate (chocolate controle) e nos chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado (5%, 7,5% e 10%).

3 JUSTIFICATIVA

Ao mesmo tempo em que a demanda por produtos alimentícios indulgentes mais saudáveis cresce a cada ano, a introdução teórica apresentada neste documento aponta para os fatos de não terem sido encontradas publicações sobre a aplicação de óleo de amendoim alto oleico (ou seja, com alto teor de um ácido graxo monoinsaturado considerado fundamental devido a suas propriedades benéficas na redução da oxidação do colesterol LDL) em produtos alimentícios e de ser o chocolate amargo adicionado deste óleo vegetal uma alternativa atrativa para consumidores em busca de alimentos saudáveis, devido às suas propriedades nutricionais.

Os dados de literatura obtidos permitiram a escolha das metodologias mais adequadas à avaliação das microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico e dos chocolates amargos adicionados destas microcápsulas, bem como a adequada análise e discussão dos resultados experimentais da presente tese de doutorado através da comparação destes com os resultados apresentados em outros trabalhos desenvolvidos pela comunidade científica.

A tese de doutorado em tela, que aborda o estudo comparativo entre chocolate amargo (formulação controle) e o chocolate amargo adicionado de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico (5%, 7,5% e 10%), visa produzir informações tecnológicas indispensáveis à produção industrial e à comercialização do produto proposto, chocolate amargo com adição de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado, contribuindo para tornar possível a comercialização de um produto alimentício indulgente com importante valor nutricional, com vistas a auxiliar a melhoria da saúde da população em geral.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Chocolate: liquor de cacau natural (Indústria Brasileira de Cacau e Gêneros Alimentícios Ltda, Brasil), manteiga de cacau desodorizada (Cargill S/A, Brasil), açúcar refinado (União, Brasil), aroma da vanilina em pó (Daxia Doce Aroma Indústria e Comércio Ltda., Brasil), poliglicerol polirricinoleato (PGPR) (Prozyn, Brasil) e lecitina de soja (Tovani Benzaquen Ingredientes, Brasil).

Óleo de amendoim microencapsulado: óleo de sementes de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC – 505 (safra 2013), constituída de 47% de lipídeos, 39% de proteínas, 2% de cinzas, 6% de umidade e 6% de carboidratos, extraído por prensagem hidráulica a frio pelo Laboratório de Operações de Separação - LAOS do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará; goma arábica purificada e instantaneizada Instantgum™ BA (Nexira Brasil Comercial Ltda., Brasil); e maltodextrina MOR-Rex® 1920 (Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda., Mogi Guaçu, Brasil).

Análises químicas: reagentes grau analítico (fornecedores diversos).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM

O perfil de ácidos graxos do óleo de amendoim alto oleico (IAC-505) foi determinado por Cromatografia a Gás (CG) em um equipamento Shimadzu GC 2012 plus equipado com uma coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (biscianopropil polisiloxana) com 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno (J&W Scientific, Folsom, CA) e um detector de ionização de chama (*splitless mode*). As análises foram realizadas conforme o procedimento AOCS Ce 2-66 (1998). As condições de operação foram as seguintes: as temperaturas de injeção e detecção foram 250°C e 260°C, respectivamente; a temperatura da coluna foi fixada em 140°C por 5 minutos, aumentou a uma taxa de 4°C·min⁻¹ até atingir a temperatura de 240°C e foi mantida nesta temperatura por 30 minutos; o fluxo total de hélio (gás de arraste) foi 1 mL·min⁻¹; taxa de injeção: 1:200. 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. A rotina de trabalho estipulada foi realizada pelo Laboratório de Lípidos do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

A estabilidade oxidativa do óleo de amendoim alto oleico (IAC-505) foi determinada por meio de teste de oxidação acelerada método Rancimat® (Metrohm 743) (Herisan, Suíça) sob os

seguintes parâmetros: temperatura de 120°C, e fluxo de ar de 20 mL·h⁻¹, e uma amostra de óleo de 5 g, conforme o procedimento AOCS Cd 12b-92 (2004). O tempo de indução (IT) foi mensurado por condutividade e o resultado obtido foi comparado com o tempo de indução do óleo de soja sem adição de antioxidantes, analisado nestas mesmas condições. A rotina de trabalho estipulada foi realizada pelo Laboratório de Lípidos do Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

As curvas de cristalização e fusão do óleo de amendoim alto oleico IAC-505 foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) em um equipamento DSCi Series (Instrument Specialists Incorporated, I Series (EUA)) em atmosfera de nitrogênio, em triplicata. As amostras (2,5 a 4,5 mg) foram seladas hermeticamente em uma panela de alumínio de 40 µl (Pans PS 1001; Lids PS 1004), seladas com tampa, tendo uma panela vazia como referência. As análises foram realizadas conforme o procedimento Cj 1-94 da AOCS (1997) para DSC. As amostras foram: inicialmente aquecidas (40°C·min⁻¹) da temperatura ambiente (25°C) até 80°C e mantidas nesta temperatura por 10 minutos, para destruir todos os cristais; resfriadas (10°C·min⁻¹) até -40°C, para obter o perfil de cristalização, e mantidas nesta temperatura por 30 minutos; aquecidas (10°C·min⁻¹) até 80°C, para obtenção do perfil de fusão. O equipamento foi calibrado a uma taxa de varredura de 20°C·min⁻¹ utilizando-se n-decano (ponto de fusão de -30°C) e índio (ponto de fusão de 176°C) como padrões de referência. O nitrogênio líquido (-196°C) foi utilizado como fluido de arrefecimento.

As curvas de resfriamento e aquecimento foram geradas pelo *software* Infinity Pro-Thermal Analysis para Windows (Instrument Specialists Incorporated, EUA) baseado nos dados adquiridos pelo programa Acquire (Instrument Specialists Incorporated, EUA), para obtenção das temperaturas de cristalização e fusão, respectivamente. Os gráficos foram produzidos no *software* Origin 8.

4.3 MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE AMENDOIM

A microencapsulação do óleo de amendoim alto oleico foi conduzida em Mini Spray Dryer B-290 (Büchi, Suíça), com bico atomizador padrão de 0,7 mm de diâmetro interno e *nozzle cap* de 1,4 mm de diâmetro, e as seguintes condições de operação do atomizador: *pump* 20%; pressão de atomização de -45 mbar; aspirador em 100%; pressão normal de nitrogênio de 4 bar, vazão de 6,67 mL·min⁻¹ e temperaturas de entrada e saída de 150°C e 86°C, respectivamente. A pressão do aspirador foi mantida entre 42 e 75 mbar, durante toda a operação. A matriz contendo o óleo de amendoim alto oleico e o material de parede composto por maltodextrina e goma arábica (CHATTERJEE & BHATTACHARJEE, 2013) foi preparada a partir da mistura de 30 g de maltodextrina (MOR-REX® 1920, Ingredion, Mogi Guaçu, Brasil) e

15 g de goma arábica purificada e instantaneizada (Instantgum BA, Nexira, Rouen, França), que foi dispersa em 250 mL de água destilada. O óleo extraído de sementes de amendoim alto oleico IAC-505 (6,25 g) foi adicionado, em temperatura ambiente, e esta dispersão foi emulsionada a 10.800 rpm por dois minutos em homogeneizador Ultra-Turrax MA 102 (Marconi, Brasil). Imediatamente após o preparo, a emulsão foi submetida ao processo de microencapsulação por atomização.

O rendimento do processo de microencapsulação foi calculado como a relação entre o total de pó produzido e o material seco contido na emulsão. O pó obtido foi embalado em frascos de vidro com fechamento hermético e armazenado a 4°C ao abrigo de luz até o momento da análise ou utilização.

4.3.1 Caracterização da Emulsão Utilizada para Produção da Microcápsula

Para a caracterização da emulsão de óleo de amendoim alto oleico com material de parede composto por maltodextrina e goma arábica foram realizadas análises em triplicata, imediatamente após o preparo da emulsão: avaliação de estabilidade em 24 horas de repouso a 18°C, colocando aproximadamente 50 mL do material em proveta de vidro transparente mantido em repouso por 24 horas a 18°C e observando a existência de alterações significativas no aspecto geral da amostra após este período; determinação do pH da emulsão por método potenciométrico imediatamente após o preparo e após o repouso (IAL, 2008), utilizando potenciômetro digital (Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil); determinação do teor de sólidos solúveis totais em °Brix, utilizando refratômetro portátil de alto contraste (Shibuya Optical Co., LTD, EUA); determinação de atividade de água, utilizando o equipamento de determinação de atividade de água modelo RTD-500 (Novasina, Suíça).

Para a avaliação do comportamento reológico da emulsão foi utilizado um reômetro rotacional, com cilindro concêntrico, sistema Searle (DIN 53019), marca Rheotest (Alemanha), modelo RN 3.1., com temperatura fixada em 20°C, e sensor S1_A6 com 35,0 mL de amostra. Apesar da literatura sugerir valores de taxa de cisalhamento entre 10^3 e 10^5 s⁻¹, para fins de material a ser usado em encapsulamento por *spray dryer*, optou-se por trabalhar com valores mais baixos nesta etapa dos experimentos, de modo a viabilizar a observação da estrutura da emulsão, já que sob maior taxa de cisalhamento o comportamento poderia ser estritamente Newtoniano.

Assim, o teste de tixotropia foi realizado com taxa de cisalhamento variando de 0 a 800 s⁻¹ em 60 s para as curvas ascendentes e em 60 s para as curvas descendentes, enquanto que o teste de curva de fluxo foi realizado com taxa de cisalhamento variando de 0 a 200 s⁻¹ em 120 s

e de 200 a 800 s⁻¹ em 120 s. Os dados experimentais foram obtidos em triplicata, sendo utilizada uma amostra para cada repetição.

4.3.2 Caracterização da Microcápsula

4.3.2.1 *Caracterização Físico-química da Microcápsula*

As análises de caracterização físico-química (teor de umidade, atividade de água e densidade acomodada) foram realizadas em triplicata. O preparo das amostras para determinação do teor de umidade foi realizado utilizando-se as metodologias da ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (2005). Para determinação da atividade de água foi utilizado equipamento de determinação de atividade de água modelo RTD-500 (Novasina, Suíça). E para a determinação da densidade acomodada, a metodologia empregada seguiu o exposto por Medeiros & Lannes (2010).

4.3.2.2 *Caracterização Morfológica da Microcápsula*

As amostras de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico foram analisadas morfológicamente (tamanho, formato e aspecto da superfície: rugosidade, quebra e porosidade das faces das microcápsulas) por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento da marca FEI, modelo Quanta 600 FEG, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax 400 (tecnologia SDD – Silicon Drift Detector) e *software* Sprit, marca Bruker (EUA). As amostras foram distribuídas em fita dupla face de carbono, metalizadas com platina e fixadas em suporte próprio para MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). A rotina de trabalho estipulada compreendeu a coleta de imagens de elétrons secundários e foi realizada pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4.3.2.3 *Caracterização Calorimétrica da Microcápsula*

As propriedades calorimétricas da microcápsula de óleo de amendoim alto oleico IAC-505 foram obtidas em dois procedimentos de análise térmica conduzidos em equipamento DSCi Series (Instrument Specialists Incorporated, I Series (EUA)) em atmosfera de nitrogênio, calibrado a uma taxa de varredura de 20°C·min⁻¹ utilizando-se n-decano (ponto de fusão de -30°C) e índio (ponto de fusão de 176°C) como padrões de referência e nitrogênio líquido (-196°C) como fluido de arrefecimento, em triplicata.

Para a obtenção das curvas de cristalização e fusão da microcápsula de óleo de amendoim alto oleico IAC-505 foram utilizadas amostras (2,5 a 4,5 mg) seladas hermeticamente em panela de alumínio de 40 µL (Pans PS 1001; Lids PS 1004), tendo uma panela vazia como

referência. As análises foram realizadas conforme o procedimento Cj 1-94 da AOCS (1997) para DSC. As amostras foram: inicialmente aquecidas ($40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) da temperatura ambiente (25°C) até 80°C e mantidas nesta temperatura por 10 minutos, para destruir todos os cristais; resfriadas ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até -40°C , para obter o perfil de cristalização, e mantidas nesta temperatura por 30 minutos; aquecidas ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até 80°C , para obtenção do perfil de fusão.

A avaliação preditiva da viabilidade de produção de chocolate amargo adicionado de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico IAC-505 (sistema-modelo) foi realizada em função da estabilidade destas microencápsulas quando submetidas às temperaturas de cristalização, fusão, caramelização e carbonização do chocolate. Para tal, as amostras (3 a 4 mg) foram carregadas em placas de alumínio de $40\ \mu\text{L}$, seladas com tampa, e aquecidas a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 15°C a 250°C em atmosfera de nitrogênio (N_2), tendo uma placa vazia como referência (adaptado de AFOAKWA et al., 2009a).

As curvas de resfriamento e aquecimento foram geradas pelo *software* Infinity Pro-Thermal Analysis para Windows (Instrument Specialists Incorporated, EUA) baseado nos dados adquiridos pelo programa Acquire (Instrument Specialists Incorporated, EUA), para obtenção das temperaturas de cristalização e fusão, respectivamente, assim como as temperaturas de instabilidade ao aquecimento. Os gráficos foram produzidos no *software* Origin 8.

4.4 FORMULAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO ADICIONADO DE ÓLEO DE AMENDOIM ALTO OLEICO MICROENCAPSULADO

Os chocolates foram formulados em misturador universal tipo moinho de bolas WA-FA20 (Mazzetti, Itália). Os ingredientes da formulação controle (Quadro 3) foram sequencialmente adicionados ao equipamento, com temperatura de trabalho de 45°C e tempo total de processo de duas horas. A etapa de mistura para adição de 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas à formulação controle foi realizada em bateladas de 1,5 kg de chocolate, em tanque de mistura planetário encamisado (BP5, Erli Máquinas Para Laboratórios Farmacêuticos Ltda. - EPP, Brasil), por 15 minutos, a 45°C e com velocidade de agitação controlada (19,6 rpm). A temperagem dos chocolates foi realizada manualmente em mesa de mármore. E logo após a pré-cristalização o chocolate foi enformado e resfriado a 6°C por 20 minutos, para em seguida ser desenformado e desumidificado a temperatura ambiente ($20\text{-}25^{\circ}\text{C}$) por 24 horas, quando foi embalado, em papel alumínio e armazenado em temperatura de 20°C e 60% de umidade relativa do ar (LANNES, 1997).

Quadro 3. Formulação padrão de chocolate amargo.

Ingredientes	Porcentagem (%)
Liquor de cacau	49
Açúcar refinado	42
Manteiga de cacau	8,3
Emulsificante lecitina	0,5
PGPR	0,1
Vanilina	0,1

4.4.1 Caracterização Analítica do Liquor de Cacau Natural

Para a caracterização do liquor de cacau natural, o preparo das amostras foi realizado conforme preconiza a metodologia específica para análises físico-químicas de determinação de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, ácidos graxos, atividade de água e potencial hidrogeniônico (pH), e estas análises foram realizadas em triplicata. O teor de carboidratos foi obtido por diferença.

A análise para determinação do teor de umidade do liquor de cacau natural foi realizada por secagem até obtenção de peso constante, utilizando-se estufa a 100°C e dessecador sob vácuo para arrefecimento (IAL, 2008). As análises físico-químicas para determinação dos teores de proteína e lipídeos do liquor de cacau natural foram efetuadas utilizando-se as metodologias da ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (2005), após realização de hidrólise ácida pelo método 36 C/04, descrito por Schetty e colaboradores (1969).

A metilação dos ácidos graxos obtidos na extração de lipídeos do liquor de cacau natural foi realizada conforme a metodologia proposta por Hartman & Lago (1973), utilizando-se KOH 0,5N e solução reagente em metanol. O cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama, “Varian’s Galaxie Chromatography Software” e coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, EUA), com 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, contendo 0,2 µm de polietilenoglicol dentro da coluna, foi utilizado para a realização das análises. 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⁻¹; gás de arraste: hélio, em pressão isobárica de 37 psi; velocidade linear de 20 cm·s⁻¹; gás *make-up*: hélio a 29 mL·min⁻¹; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção dos picos, e a composição quantitativa foi determinada por normalização de área (expressa como porcentagem em massa), conforme estabelecido pelo método oficial AOCS Ce 1-62 (AOCS, 1997).

O valor de atividade de água do liquor de cacau natural foi obtido em equipamento analisador de atividade de água LabMaster Aw (Novasina, Suíça) utilizando 1,5 g de amostra triturada em cada placa de determinação.

As medidas de pH do liquor de cacau natural foram obtidas em potenciômetro digital (Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil), após dispersão de 10 g de amostra em 100 mL de água destilada (IAL, 2008).

4.4.2 Caracterização Analítica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado

Para a caracterização do chocolate amargo (formulação controle) e dos chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado, o preparo das amostras foi realizado conforme preconizam as metodologias específicas para: análises físico-químicas de determinação da composição centesimal (umidade, cinzas e lipídeos), composição nutricional (ácidos graxos), pH, tamanho máximo das partículas, grau de cristalização, atividade de água e espectro de cor; análises físicas de determinação das propriedades físicas de derretimento (temperatura de fusão, entalpia de derretimento, temperatura de caramelização, entalpia de caramelização, temperatura de carbonização e entalpia de carbonização), dos parâmetros reológicos (viscosidade plástica e tensão inicial), perfil reológico, e análise de textura. Com exceção da análise de determinação do tamanho máximo de partícula e da análise de textura, os procedimentos analíticos foram realizados em triplicata. Todas as análises foram realizadas logo após a produção.

Para determinação de vida de prateleira, os produtos desenvolvidos foram armazenados em temperatura de 20°C e 60% de umidade relativa do ar por um período de 112 dias e analisados periodicamente. A migração do óleo para superfície do produto foi avaliada por análise colorimétrica e outras características de qualidade, que podem ser alteradas devido a deterioração do produto foram mensuradas, como variações de textura (fraturabilidade) e atividade de água.

Todos os resultados obtidos para os chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado foram comparados com a formulação controle sem adição de microcápsulas.

4.4.2.1 Composição Nutricional

As análises físico-químicas para determinação da composição centesimal do chocolate amargo foram efetuadas utilizando-se as metodologias da ASSOCIATION OF OFFICIAL

ANALYTICAL CHEMISTS (2005), sendo os teores de proteínas mais carboidratos obtidos por diferença.

A extração dos lipídeos totais foi realizada pelo método 36 C/04, descrito por Schetty e colaboradores (1969), para a extração dos lipídeos totais em amostras de chocolate.

A metilação dos ácidos graxos obtidos na extração de lipídeos dos chocolates foi realizada conforme a metodologia proposta por Hartman & Lago (1973), utilizando-se KOH 0,5N e solução reagente em metanol. O cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama, “Varian’s Galaxie Chromatography Software” e coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, EUA), com 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, contendo 0,2 μm de polietilenoglicol dentro da coluna, foi utilizado para a realização das análises. 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⁻¹; gás de arraste: hélio, em pressão isobárica de 37 psi; velocidade linear de 20 cm·s⁻¹; gás *make-up*: hélio a 29 mL·min⁻¹; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do detector: 280°C. Os ácidos graxos foram identificados por comparação dos tempos de retenção dos picos, e a composição quantitativa foi determinada por normalização de área (expressa como porcentagem em massa), conforme estabelecido pelo método oficial AOCS Ce 1-62 (AOCS, 1997).

4.4.2.2 Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH)

As medidas de pH do chocolate amargo foram obtidas em potenciômetro digital (Quimis, Diadema, São Paulo, Brasil), após dispersão de 10 g de amostra em 100 mL de água destilada (IAL, 2008).

4.4.2.3 Determinação do Tamanho Máximo de Partícula

A determinação do tamanho máximo das partículas foi realizada a 45°C em Micrômetro digital Digimatic Mitutoyo (EUA), modelo Série 293, com auxílio de parafina, e com pelo menos cinco repetições para verificação da repetibilidade.

4.4.2.4 Grau de Cristalização

Para a determinação do grau de cristalização das amostras de chocolate temperado, o índice de temperagem do chocolate (BCI - Bühler Crystallization Index) foi obtido em equipamento Multitherm TC (Bühler, Suíça).

4.4.2.5 Atividade de Água

As análises de atividade de água foram realizadas em equipamento LabMaster Aw (Novasina, Suíça), a 25°C. Foi padronizada a massa de 1,5 g de amostra triturada em cada placa de determinação.

4.4.2.6 Análise Colorimétrica

A determinação do espectro de cor das amostras foi realizada em espectrofotômetro ColorQuestXE (HunterLab, EUA), que permite observar possível migração de óleo para a superfície da amostra, viabilizando a identificação do aparecimento de *fat bloom*. Os dados foram analisados pelo *software* EasyMatch QC (HunterLab, EUA).

O índice de brancura foi calculado em função dos valores L^* a^* b^* , utilizando a equação $(WI) = 100 - [(100-L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{0,5}$, conforme proposto por Lohman & Hartel (1994).

4.4.3 Caracterização Reológica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado

Para a caracterização reológica do chocolate amargo e do chocolate amargo adicionado de óleo de amendoim alto oleico, foram realizadas: análise reológica em ensaio rotacional e análise de textura.

4.4.3.1 Ensaio Rotacional

O ensaio rotacional foi realizado em um Reômetro MARS (Thermo Scientific, Alemanha), com auxílio do *software* Rheowin, utilizando sensor cone placa (C35/1 Ti polido), com *gap* de 0,024 mm, à temperatura de 40°C, após repouso de 10 minutos e pré-condicionamento da amostra a 55°C por 75 minutos, baseado no método oficial da IOCCC 46 (2000).

O ensaio rotacional foi conduzido com taxa de cisalhamento controlada (CR), em três passos: (1) 0,00 s⁻¹ a 65,00 s⁻¹, t = 180 s; (2) 65,00 s⁻¹, t = 60 s; (3) 65,00 s⁻¹ a 0,00 s⁻¹, t = 180 s. A quantidade de amostra utilizada foi o suficiente para preencher o espaço entre as placas. Os dados de viscosidade plástica e tensão inicial obtidos foram adequados à equação de Casson (IOCCC, 2000; LANNES, 2008). As análises foram realizadas em triplicata.

4.4.3.2 Textura

Os ensaios de força de ruptura foram conduzidos em pelo menos quatro replicatas, em equipamento analisador de textura TA-XT2 (Stable Micro Systems, Reino Unido), com *probe* HDP/3PB e amostras (barras de chocolate temperado com 9,0 cm de comprimento, 2,5 cm de largura e 1,3 cm de espessura) condicionadas a 25°C. Os parâmetros utilizados foram: velocidades pré-teste, teste e pós-teste: 2,0 mm.s⁻¹; distância 10 mm; célula de carga 25 kg;

sensibilidade (*Trigger Force*): 0,05 N; força em compressão - *return to start* (LANNES, 2008). Os dados foram coletados através do programa "Texture Expert Exceed" – versão 2.64 (Stable Micro Systems, Reino Unido).

4.4.4 Propriedades Calorimétricas do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado

As amostras de chocolate foram submetidas a análises térmicas para obtenção das propriedades calorimétricas do chocolate amargo controle e dos chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado que obtiveram perfil reológico melhor ajustado ao modelo de Casson.

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram conduzidas em equipamento DSCi Series (Instrument Specialists Incorporated, I Series (EUA)). Após calibração do equipamento a uma taxa de varredura de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ usando uma panela de alumínio como referência, as amostras (3 a 6 mg) foram carregadas em panelas de alumínio de 40 μl , seladas com tampa, e aquecidas a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 15°C a 250°C em atmosfera de nitrogênio (N_2) (adaptado de AFOAKWA et al., 2009a). A curva de aquecimento foi gerada pelo *software* Infinity Pro-Thermal Analysis para Windows (Instrument Specialists Incorporated, EUA) baseado nos dados adquiridos pelo programa Acquire (Instrument Specialists Incorporated, EUA). As propriedades de derretimento: temperaturas no início de fusão, no pico de fusão e no final da fusão, assim como as temperaturas nos picos de caramelização e carbonização foram identificadas e os gráficos foram produzidos no *software* Origin 8.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para avaliar a influência da adição do óleo de amendoim alto oleico microencapsulado na qualidade nutricional e tecnológica do chocolate amargo, foi utilizada análise de variância one-way (ANOVA) com 95% de significância e as médias obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey utilizando o *software* Minitab 17 Statistical (Minitab Inc., State College, Pensilvânia, EUA).

A estabilidade ao longo da vida de prateleira foi analisada utilizando-se o tempo de estocagem como variável independente, e as características de cor, textura e atividade de água como variáveis dependentes, para cada uma das formulações estudadas. A análise estatística dos resultados com 95% de significância foi conduzida utilizando-se o *software* Minitab 17 Statistical (Minitab Inc., State College, Pensilvânia, EUA) para a realização de análise de variância (ANOVA) seguida pelo teste de Tukey.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE AMENDOIM

O óleo de amendoim apresentou 81,9% de ácido oleico, 2,5% de ácido linoléico, e 13,6% de ácidos graxos saturados, e tempo de indução de 15,74 horas tendo óleo de soja sem adição de antioxidantes como material de referência com tempo de indução de 3,97 horas (Anexo 1: Laudos de Caracterização do Óleo de Amendoim Alto Oleico IAC-505).

Os termogramas apresentados nas Figuras 1 e 2 ilustram os perfis das curvas de cristalização e fusão do óleo de amendoim alto oleico IAC-505, respectivamente. A amostra com alto teor de ácido oleico apresentou ponto de cristalização de ácidos graxos insaturados, principalmente trioleína, de -36°C , que podem corresponder a uma medida de polimorfos β_1' , cujo ponto de fusão é -5°C , como relatado por Hagemann & Tallent (1972).

Figura 1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de resfriamento de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

Figura 2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

Estes resultados, juntamente com o perfil de ácidos graxos e a estabilidade oxidativa apresentadas nos laudos de caracterização do óleo de amendoim alto oleico IAC-505 (Anexo 1), podem confirmar a estabilidade térmica do óleo de amendoim alto oleico IAC-505, validando sua potencialidade de utilização nos mais diversos segmentos industriais e suas inúmeras potencialidades de pesquisas para aplicações em tecnologia de alimentos funcionais e nutraceuticos. As temperaturas de fusão e cristalização são inferiores à temperatura de refrigeração, o que deverá permitir seu uso em produtos de textura suave.

5.2 MICROENCAPSULAÇÃO DE ÓLEO DE AMENDOIM

5.2.1 Caracterização da Emulsão Utilizada para Produção da Microcápsula

A emulsão apresentou estabilidade cinética, pois não foi observada separação de fases após 24 horas de repouso a 18°C, como ilustrado na Figura 3, e também não foi obtida diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de pH mensurados imediatamente após o preparo da emulsão ($4,86 \pm 0,08$) e após o repouso ($4,79 \pm 0,06$).

Figura 3. Fotografias da estabilidade cinética da emulsão de óleo de amendoim alto oleico no momento do preparo e após 24 horas de repouso a 18°C.

Foto: O próprio autor.

Ao analisar o desempenho de diversos materiais de parede na microencapsulação de óleos essenciais e de linhaça, Aburto e colaboradores (1998), Carmona e colaboradores (2013) e Pedro e colaboradores (2011) sugeriram a incorporação de maior quantidade de material de parede (teor de sólidos totais na emulsão) e menor teor de óleo adicionado à emulsão, com o objetivo de garantir maior estabilidade cinética da emulsão, maior retenção de material ativo (óleo) no interior da microcápsula e maior estabilidade oxidativa da microcápsula, já que a maior viscosidade da emulsão e a produção de microcápsulas com menor teor de óleo superficial (maior eficiência de encapsulação) garantiriam menor oxidação lipídica. No entanto, apesar do aumento na proporção de agente encapsulante poder resultar em maior estabilidade do material encapsulado (MATIOLI & RODRIGUEZ-AMAYA, 2003), a elevação da concentração de sólidos poderia conduzir ao rompimento das microcápsulas (ABURTO et al., 1998). Portanto, é possível afirmar que a concentração de sólidos solúveis ($14,7 \pm 0,1$ °Brix) e a atividade de água ($0,983 \pm 0,010$) obtidas na emulsão do presente estudo estão adequadas, pois garantiram a obtenção da estabilidade cinética necessária ao processamento por *spray dryer*.

Ao avaliar o comportamento reológico da emulsão foi possível observar elevada tixotropia e comportamento pseudoplástico ($n < 1$), sendo bem ajustado ao modelo de Bingham ($R^2 = 0,95$), com os seguintes parâmetros reológicos: $\tau_0 = -0,889$ Pa; $\eta = 0,0126$ Pa·s. O comportamento Newtoniano foi observado no trecho linear da curva (de 600 s^{-1} a 800 s^{-1}).

O mesmo comportamento Newtoniano, segundo o qual a viscosidade é constante com a taxa de cisalhamento, foi observado por Pedro e colaboradores (2011) em emulsões contendo óleo de linhaça e goma arábica, por Bae & Lee (2008) em emulsões que continham óleo de abacate e maltodextrina/isolado de proteína de soro de leite, e por Buffo & Reineccius (2002),

citado por Pedro e colaboradores (2011), em emulsões de bebidas compostas por óleo de laranja e sete tipos de goma arábica.

Estes resultados são considerados compatíveis com os obtidos por: Carmona e colaboradores (2013), que observaram a estabilidade cinética da emulsão utilizada para microencapsular óleo essencial de laranja utilizando maltodextrina e concentrado proteico de soro de leite como material de parede; Carvalho e colaboradores (2014), que utilizaram amido modificado e xarope de milho estabilizados com lecitina e quitosana para microencapsular óleo de café verde, e consideraram cineticamente estáveis emulsões que variam seu tamanho de partícula de 1,15 a 3,76 μm , mesmo relacionando o maior tamanho de partícula a maior instabilidade de emulsões; e Pedro e colaboradores (2011), que observaram que emulsões de goma arábica contendo 10, 20 e 30% de óleo de linhaça apresentaram estabilidade cinética e viscosidade variando de 111,1 a 75,5 mPa·s, nas condições do ensaio laboratorial adotadas em seu trabalho.

5.2.2 Atomização da Emulsão para Produção da Microcápsula

O rendimento do processo de microencapsulação, calculado como a relação entre o total de pó produzido e o material seco contido na emulsão, foi de 65%, e pode ser considerado satisfatório, uma vez que o rendimento de processos em escala laboratorial costuma ser inferior ao rendimento obtido em processos industriais, para a metodologia de análise utilizada no presente estudo, e outros autores que utilizaram o mesmo tipo de material de parede também obtiveram resultados adequados às necessidades de viabilidade econômica em escala industrial: Bae & Lee (2008), ao utilizar isolado proteico de soro e maltodextrina para microencapsular óleo de abacate, obtiveram 45-66% de eficiência de encapsulação; Aburto e colaboradores (1998) microencapsulou óleos essenciais utilizando goma arábica, amido modificado e maltodextrina como material de parede e obteve até 94% de retenção de óleo superficial e interno nas microcápsulas (eficiência de encapsulação); Bertolini (1999) utilizou goma arábica como material de parede para microencapsular óleo essencial de laranja e obteve até 91,7% de recuperação do material ativo (óleo).

5.2.3 Caracterização da Microcápsula

5.2.3.1 Caracterização Físico-química da Microcápsula

As características físico-químicas das microcápsulas de óleo, relacionadas com sua fluidez e facilidade de dispersão no produto onde serão aplicadas incluem: teor de umidade e cinzas, higroscopicidade, solubilidade, atividade de água, densidade acomodada e porosidade

da partícula, e presença de óleo livre (BAE & LEE, 2008; PARRA-HUERTAS, 2010; FERNANDES et al., 2013).

As microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico apresentaram $3,32\% \pm 0,03\%$ de umidade, $0,244 \pm 0,012$ de atividade de água, e $0,50 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de densidade acomodada.

O teor de umidade obtido é próximo aos resultados apresentados por Bae & Lee (2008) para microcápsulas de óleo de abacate com isolado proteico de soro de leite e maltodextrina como materiais de parede (2,29 a 2,89%), e compatível com os resultados apresentados por Fernandes e colaboradores (2013) para microcápsulas de óleo essencial de alecrim com goma arábica como material de parede (0,26 a 3,16%), e por outros autores citados por eles, cujos resultados variaram de 1,20 a 4,16%.

Carvalho e colaboradores (2014), ao utilizar amido modificado e xarope de milho estabilizados com lecitina e quitosana para microencapsular óleo de café verde, observaram que quando o teor de umidade variou de 0,41 a 2,49%, o valor de atividade de água das microcápsulas também foi menor do que 0,3, e também constataram que a umidade entre 1 e 3% está relacionada à atividade de água entre 0,1 e 0,25.

Ao caracterizar microcápsulas de óleo essencial de alecrim com goma arábica como material de parede, Fernandes e colaboradores (2013) obtiveram que a densidade acomodada das microcápsulas variou de 0,41 a $0,52 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, e consideraram estes valores similares aos resultados de densidade acomodada que variaram de 0,25 a $0,28 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e de 0,48 a $0,65 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, para microcápsulas de óleo de abacate, com maltodextrina e isolado proteico de soro de leite, e óleo essencial de laranja, respectivamente, tal qual encontrado no presente estudo ($0,50 \pm 0,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

5.2.3.2 Caracterização Morfológica da Microcápsula

No Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foi possível avaliar a morfologia da microcápsula (tamanho, forma e aspectos de superfície, como rugosidade, quebra e porosidade das faces) e a distribuição do tamanho de partícula do material formado durante a microencapsulação, conforme ilustrado nas Figuras 4 e 5. O tamanho das partículas variou de 1 a 20 μm . Estes resultados de tamanho de partícula são compatíveis com os encontrados por Carvalho e colaboradores (2014) (14,51 a 29,59 μm), ao utilizar amido modificado e xarope de milho estabilizados com lecitina e quitosana para microencapsular óleo de café verde, e com os encontrados por Santos e colaboradores (2005) (2 a 50 μm) ao encapsular oleoresina de páprica utilizando goma arábica como material de parede. Estes tamanhos estão dentro da faixa de tamanho de partículas produzidas por atomização, que é de 5 a 150 μm (SANTOS et al., 2005).

Tal qual observado por Bertolini (1999) e Santos e colaboradores (2005), as microcápsulas analisadas apresentaram paredes contínuas, arredondadas, sem fissuras, rachaduras ou rompimentos, e com a presença de concavidades ou achatamentos com depressões profundas nas superfícies, morfologia típica das microcápsulas produzidas por atomização com goma arábica como agente encapsulante e que indica a formação de um filme contínuo que garante menor permeabilidade a gases e maior proteção e retenção do recheio, o qual fica distribuído em vacúolos nas paredes, protegendo adequadamente o núcleo oleoso contra os fatores que contribuem para a ocorrência da oxidação, indicando processo altamente bem sucedido, e uma das razões para obtenção de resultado de densidade acomodada semelhante ao encontrado por Fernandes e colaboradores (2013) e Bae & Lee (2008). Portanto, é possível afirmar que as condições de processo utilizadas (temperatura do ar de secagem e vazão de alimentação da emulsão) foram adequadas.

Figura 4. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aceleração de 5,00 kV sob aumento de 9500x da microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico produzida em spray dryer laboratorial.

Figura 5. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aceleração de 5,00 kV sob aumento de 15000x da microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico produzida em spray dryer laboratorial.

A produção de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico pelo método de atomização com os agentes encapsulantes goma arábica e maltodextrina (DE19-20) foi bem sucedida, o que pode representar uma alternativa viável para proteger os ácidos graxos e os agentes antioxidantes presentes no óleo de amendoim alto oleico contra os fatores que provocam oxidação destes e consequentemente o desenvolvimento de sabor e odor desagradáveis devido a rancidez oxidativa.

5.2.3.3 Caracterização Calorimétrica da Microcápsula

Os termogramas apresentados nas Figuras 6 e 7 mostram os perfis das curvas de cristalização e fusão da microcápsula de óleo de amendoim alto oleico IAC-505, respectivamente. As amostras apresentaram estabilidade ao resfriamento (Figura 6), não tendo sido observados picos endotérmicos ou exotérmicos, possivelmente devido a sua característica amorfa, e no ciclo de aquecimento (Figura 7) foi observado um pico exotérmico a -18°C seguido

de um pico endotérmico a -5°C , que possivelmente corresponde a fusão de trioleína presente no óleo de amendoim alto oleico (núcleo).

Figura 6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de resfriamento de microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

Figura 7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

A avaliação preditiva da viabilidade de produção de chocolate amargo adicionado do óleo de amendoim alto oleico IAC-505 microencapsulado (sistema-modelo) foi realizada em função da estabilidade destas microencapsulas quando submetidas às temperaturas de fusão, caramelização e carbonização do chocolate. Conforme apresentado na Figura 8, o primeiro pico endotérmico foi observado a 117°C, indicando estabilidade térmica da microcápsula na temperatura de trabalho do chocolate.

Figura 8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

A estabilidade térmica das microcápsulas produzidas pôde ser verificada, mas seu comportamento também deve ser avaliado no sistema-modelo após o processo de temperagem do chocolate, como será apresentado na secção 5.3.2.7.

5.3 FORMULAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO ADICIONADO DE ÓLEO DE AMENDOIM ALTO OLEICO MICROENCAPSULADO

5.3.1 Caracterização Analítica do Liquor de Cacau Natural

Os liquor de cacau natural, utilizado na produção da formulação controle de chocolate amargo apresentou: valor de pH ($5,65 \pm 0,02$) dentro da faixa esperada para o liquor de cacau que não passa pelo processo de alcalinização (5,00 a 5,99), e teor de umidade ($1,70\% \pm 0,22\%$) inferior a 2,0%, conforme estabelecido no certificado de análise desta matéria-prima (Anexo 5).

Além do teor de umidade, completam os resultados de composição centesimal: $3,29\% \pm 0,02\%$ de cinzas; $53,92\% \pm 0,39\%$ de lipídeos; $8,31\% \pm 0,88\%$ de proteínas; $32,78\%$ de carboidratos. Estes resultados podem ser considerados próximos aos obtidos por Lorenzo (2017) para liquor de cacau alcalinizado.

A composição da fração lipídica do liquor de cacau foi caracterizada com os seguintes ácidos graxos: $26,7\% \pm 0,3\%$ de ácido palmítico (C16:0), $0,2\% \pm 0,0\%$ de ácido palmitoleico (C16:1), $36,7\% \pm 0,7\%$ de ácido esteárico (C18:0), $32,7\% \pm 0,0\%$ de ácido oleico (C18:1n9c), $2,5\% \pm 0,2\%$ de ácido linoleico (C18:2n6c), $1,1\% \pm 0,0\%$ de ácido araquídico (C20:0) e $0,1\% \pm 0,1\%$ de ácido alfa-linolênico (C18:3n3).

A atividade de água mensurada no liquor de cacau natural ($0,368 \pm 0,018$) é considerada adequada, pois resultados abaixo de 0,6 indicam boa estabilidade a reações de deterioração de origem bioquímica e microbiana, pois poucos microrganismos podem se multiplicar nesta condição (SILVA et al., 2017).

5.3.2 Caracterização Analítica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado

5.3.2.1 Composição Nutricional

A composição centesimal do chocolate amargo e dos chocolates amargos adicionados de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico, em relação ao teor de umidade, cinzas, lipídeos e proteínas mais carboidratos está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição Centesimal dos Chocolates Amargos

Parâmetro analisado	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
Umidade (g/100 g)	$1,48 \pm 0,04^{BC}$	$1,37 \pm 0,2^C$	$1,65 \pm 0,17^{AB}$	$1,80 \pm 0,14^A$
Cinzas (g/100 g)	$1,64 \pm 0,02^A$	$1,66 \pm 0,05^A$	$1,67 \pm 0,08^A$	$1,71 \pm 0,01^A$
Lipídeos (g/100 g)	$35,84 \pm 0,39^A$	$33,95 \pm 1,48^B$	$32,51 \pm 0,50^C$	$31,58 \pm 0,26^C$
Proteínas e carboidratos (g/100 g)	61,04	63,02	64,17	64,91

Média $\pm$ desvio padrão (n:6). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Os resultados de composição nutricional do chocolate controle foram considerados próximos aos obtidos por Lorenzo (2017) para chocolate produzido com 46,10% de liquor de cacau alcalinizado.

O maior teor de lipídeos observado nas formulações contendo menor teor de microcapsulas adicionado se deve ao menor teor de umidade e menor teor de material de parede formado por carboidratos.

As frações lipídicas do chocolate amargo e dos chocolates amargos adicionados de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico foram analisadas acerca de sua composição nutricional em ácidos graxos, conforme resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Perfil de Ácidos Graxos dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas)

Ácidos graxos mensurados	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
C16:0 Ácido Palmítico	27,421% ± 0,015% ^A	25,967% ± 0,025% ^C	26,831% ± 0,145% ^B	26,751% ± 0,013% ^B
C16:1 Ácido Palmitoleico	0,199% ± 0,003% ^A	0,189% ± 0,001% ^B	0,193% ± 0,003% ^B	0,202% ± 0,001% ^A
C18:0 Ácido Esteárico	37,049% ± 0,036% ^A	35,784% ± 0,025% ^D	36,037% ± 0,012% ^C	36,279% ± 0,040% ^B
C18:1n9c Ácido Oleico	32,375% ± 0,027% ^A	33,861% ± 0,014% ^D	33,609% ± 0,122% ^C	33,203% ± 0,016% ^B
C18:2n6c Ácido Linoleico	1,773% ± 0,018% ^A	2,933% ± 0,015% ^D	2,177% ± 0,055% ^B	2,376% ± 0,011% ^C
C20:0 Ácido Araquídico	1,135% ± 0,003% ^A	1,099% ± 0,007% ^C	1,121% ± 0,001% ^B	1,098% ± 0,002% ^C
C18:3n3 Ácido alfa-Linolênico	0,049% ± 0,000% ^A	0,167% ± 0,014% ^C	0,080% ± 0,005% ^B	0,092% ± 0,003% ^B

Média ± desvio padrão (n:3). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

A maior quantidade de material de parede presente nas amostras com maior teor de microcápsulas adicionadas pode ter dificultado a extração dos ácidos graxos e, por conseguinte, sua quantificação e identificação. Entretanto, foi possível observar com precisão que os chocolates com adição de microcápsulas apresentaram maior teor de ácido oleico, ácido linoleico e ácido alfa-linolênico do que o chocolate amargo sem adição das microcápsulas, enquanto que o comportamento dos demais ácidos graxos quantificados foi oposto, já que se trata da composição total de 100% de ácidos graxos.

Outrossim, a maior quantidade de microcápsulas adicionadas implicou em maior teor de material de parede na constituição do produto final, reduzindo proporcionalmente o teor de triacilgliceróis total do chocolate, inclusive de manteiga de cacau, que também contribui substancialmente para a composição de ácidos graxos do produto final.

5.3.2.2 Determinação do Potencial Hidrogeniônico (pH)

Os valores de pH dos chocolates amargos produzidos com e sem adição de microcápsulas apresentaram diferença estatisticamente não significativa ($p > 0,05$) e apresentaram os seguintes resultados para a formulação controle e para as formulações com adição de 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas, respectivamente: $5,86 \pm 0,03$; $5,78 \pm 0,14$; $5,87 \pm 0,03$; $5,91 \pm 0,23$. Estes resultados evidenciam a adequação da etapa de conchagem, responsável pela volatilização de ácidos orgânicos, pois chocolates com valores de pH abaixo de 5,70 poderiam afetar de modo indesejável a aceitação sensorial dos chocolates (EFRAIM, 2009).

5.3.2.3 Determinação do Tamanho Máximo de Partícula

A determinação do tamanho máximo das partículas apresentou os seguintes resultados para a formulação controle e para as formulações com adição de 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas, respectivamente: $0,0127 \pm 0,0060$ mm; $0,0158 \pm 0,0035$ mm; $0,0152 \pm 0,0043$ mm; $0,0123 \pm 0,0026$ mm, correspondendo à diferença estatisticamente não significativa ($p > 0,05$). Estes resultados encontrados indicam que o processamento do chocolate por 2 horas foi capaz de reduzir o tamanho das partículas adequadamente, permitindo que esta característica não interfira no perfil reológico e na textura do produto, já que partículas de tamanho inferior a 23 μ m são consideradas aceitáveis, e acima deste tamanho podem produzir uma sensação de areiosidade desagradável na boca (ALAMPRESE et al., 2007).

5.3.2.4 Grau de Cristalização

A cada lote produzido, o grau de cristalização das amostras de chocolate temperado foi mensurado, sendo apenas as amostras que obtiveram grau de cristalização na faixa de 3 a 5

encaminhadas às etapas seguintes de processamento e avaliação, conforme recomendado por Bühler AG (2011) e Voltz & Beckett (1997).

O grau de cristalização é um parâmetro de grande importância para a garantia da qualidade de chocolates, pois além de sua adequação garantir a contração necessária para a desenformagem do chocolate, também atesta a formação suficiente de cristais estáveis durante o processo de temperagem, eliminando uma das principais causas do desenvolvimento do defeito *fat bloom* (LANNES, 1997; LUCCAS et al., 2014).

5.3.2.5 Atividade de Água

Os resultados das análises de atividade de água indicaram diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) entre a formulação controle ($0,454 \pm 0,063$) e as amostras com adição de microcápsulas, que não diferiram entre si ($p > 0,05$) e apresentaram os seguintes resultados para adição de 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas, respectivamente: $0,332 \pm 0,024$; $0,333 \pm 0,015$; $0,336 \pm 0,016$. Estes valores indicam que a adição de microcápsulas garantiu o aumento do teor de solutos, reduzindo a atividade de água das amostras analisadas imediatamente após a produção.

5.3.2.6 Análise Colorimétrica

Os valores de L^* , a^* e b^* e o índice de brancura (WI) dos chocolates produzidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Perfil Colorimétrico dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas)

Parâmetro analisado	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
L^*	$24,80 \pm 1,02^A$	$25,64 \pm 0,32^A$	$25,25 \pm 0,92^A$	$25,91 \pm 1,00^A$
a^*	$3,80 \pm 0,20^C$	$4,36 \pm 0,23^B$	$4,34 \pm 0,14^B$	$4,96 \pm 0,25^A$
b^*	$9,85 \pm 0,54^B$	$10,63 \pm 0,18^{AB}$	$10,47 \pm 0,61^{AB}$	$10,93 \pm 0,53^A$
WI	$24,06 \pm 0,97^A$	$24,76 \pm 0,31^A$	$24,39 \pm 0,82^A$	$24,94 \pm 0,92^A$

Média $\pm$ desvio padrão (n:6). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

A adição de microcápsulas provocou um aumento estatisticamente significativo ($p < 0,05$) no valor a^* e no valor b^* , o que significa que as amostras com adição de microcápsulas apresentaram tonalidades vermelha e amarela mais intensas do que o chocolate controle.

Os resultados de valor L^* , referente à luminosidade e que também pode corresponder ao brilho das amostras, não apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) para as amostras analisadas, e pôde ser correlacionado aos resultados de índice de brancura (WI).

A medida do índice de brancura é amplamente utilizada para permitir a identificação do *fat bloom*, defeito associado ao esbranquiçamento da superfície do chocolate devido a migração de gordura e causado por falhas no processo de temperagem ou devido ao uso de gorduras incompatíveis à manteiga de cacau (KUMARA et al., 2003; LUCCAS et al., 2014; SILVA et al., 2017).

Segundo Son e colaboradores (2018), o índice de brancura indica um chocolate adequado quando está em torno de 20 ± 1 , imediatamente após a produção de chocolate amargo, como apresentado na Tabela 3, indicando que a adição de microcápsulas não aumentou a brancura do chocolate e que não há indícios de migração de lipídeos para a superfície da amostra, ou seja, não foi constatado o aparecimento de *fat bloom*.

Somente quando a gordura visual atinge um nível relevante ($WI > 35$) a percepção de cor do produto é afetada e o defeito denominado *fat bloom* pode ser confirmado (SON et al., 2018; KUMARA et al., 2003; PASTOR et al., 2007). Desta maneira, Erdem e colaboradores (2014) observaram um aumento no valor WI ao desenvolver um chocolate amargo enriquecido com maltodextrina e fibra de limão e não obtiveram efeitos negativos nas propriedades de cor das amostras (*fat bloom*), o que os fez atribuir a alteração de cor observada às microcápsulas de cor branca, ou a uma influência da microcápsula sobre a recristalização de lipídios, conforme relatado por Silva e colaboradores (2017).

5.3.3 Caracterização Reológica do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado

Para a caracterização reológica do chocolate amargo adicionado de óleo de amendoim alto oleico, são apresentados a seguir os resultados das análises reológicas em ensaio rotacional e das análises de textura, em que o parâmetro estudado foi fraturabilidade.

5.3.3.1 Ensaio Rotacional

Os resultados do ensaio rotacional dos chocolates produzidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros Reológicos dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas)

Parâmetro analisado	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
Viscosidade plástica (Pa.s)	3,0 ± 0,8 ^A	3,9 ± 1,2 ^{BA}	5,4 ± 1,5 ^{BC}	6,6 ± 2,2 ^C
Tensão Inicial (Pa)	6,4 ± 1,1 ^A	11,8 ± 2,6 ^{AB}	11,6 ± 3,9 ^{AB}	24,9 ± 18,9 ^B
Tixotropia (Pa.s ⁻¹) x 10 ⁻³	2,2 ± 1,0 ^A	3,5 ± 0,9 ^A	5,4 ± 2,0 ^A	15,0 ± 8,9 ^B
R ²	0,99	0,98	0,97	0,94

Média ± desvio padrão (n:6). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

O aumento da viscosidade, da tensão inicial e da tixotropia estão associados ao maior teor de microcápsulas adicionada ao chocolate. O modelo de Casson proporcionou um bom ajuste dos dados experimentais apenas para o chocolate controle, apesar deste modelo ter sido o que apresentou, para todas as amostras, o melhor ajuste comparado aos demais modelos disponíveis no *software* de tratamento de dados utilizado. Acredita-se que a composição do material de parede da microcápsula tenha proporcionado a variação observada nas propriedades reológicas dos chocolates adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado, dificultando a execução das etapas de temperagem, moldagem e vibração para retirada de bolhas de ar do chocolate.

5.3.3.2 Textura

A força máxima aplicada aos chocolates amargos produzidos com e sem adição de microcápsulas, mensurada nos ensaios de força de ruptura, apresentou diferença estatisticamente não significativa (p>0,05) e apresentaram os seguintes resultados para a formulação controle e para as formulações com adição de 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas, respectivamente: 25,02 ± 7,98 N; 24,45 ± 4,39 N; 19,48 ± 2,86 N; 23,88 ± 4,57 N.

As propriedades de textura do chocolate são influenciadas pela composição e tipo de gordura utilizada na formulação do chocolate, pelo tamanho de partícula obtido nas etapas de refino e conchagem, e pela eficiência das etapas de conchagem e temperagem (VOLTZ e BECKETT, 1997).

Como as etapas de produção do chocolate (mistura, refino e conchagem) foram padronizadas para todos os tratamentos, tendo sido obtidos tamanho máximo de partícula com diferença estatisticamente não significativa entre as amostras (p>0,05), e a adequação da etapa

de pré-cristalização foi aferida por meio da análise de grau de cristalização, é possível afirmar que a adição de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico não interferiu na propriedade de textura do chocolate, evidenciando que a microcápsula se manteve estável durante todo o processo produtivo do chocolate.

5.3.4 Propriedades Calorimétricas do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado

As amostras que apresentaram características reológicas melhor ajustadas ao modelo de Casson foram submetidas a análise térmica, conforme apresentado nas Figuras 9, 10 e 11.

Figura 9. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de chocolate amargo controle, sem adição de microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

Figura 10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de chocolate amargo com adição de 5% de microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

Figura 11. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): termograma de aquecimento de chocolate amargo com adição de 7,5% de microcápsula de óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) alto oleico IAC-505.

A Tabela 5 apresenta as propriedades calorimétricas do chocolate controle e do chocolate adicionado de 5% de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico. O perfil de aquecimento do chocolate adicionado de 7,5% de microcápsulas apresentou mudança de linha de base próxima a 100°C e picos endotérmicos em 176°C e 223°C, faixas de temperatura em que as amostras de chocolate controle e chocolate adicionado de 5% de microcápsulas apresentaram fenômenos calorimétricos de caramelização (pico endotérmico) e carbonização (pico exotérmico).

Tabela 5. Propriedades Calorimétricas dos Chocolates Amargos (controle e com 5% de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico adicionadas)

Parâmetro analisado	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas
Início da fusão (°C)	21,89 ± 2,55 ^A	23,58 ± 3,45 ^A
Pico de fusão (°C)	31,68 ± 0,66 ^A	31,54 ± 0,20 ^A
Término da fusão (°C)	40,99 ± 3,99 ^A	36,43 ± 0,40 ^A
Entalpia de derretimento	39,31 ± 5,95 ^A	34,99 ± 8,07 ^A
Pico de caramelização (°C)	181,79 ± 3,22 ^A	184,36 ± 0,90 ^A
Entalpia de caramelização (J.g ⁻¹)	38,08 ± 4,20 ^A	29,72 ± 6,25 ^A
Pico de carbonização (°C)	236,87 ± 0,24 ^A	236,70 ± 0,87 ^A
Entalpia de carbonização (J.g ⁻¹)	16,28 ± 0,78 ^A	16,06 ± 1,70 ^A

Média ± desvio padrão (n:3). Letras diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Os resultados das análises calorimétricas indicaram não haver diferença estatisticamente significativa (p>0,05) entre a formulação controle e com adição de 5% de microcápsulas, que se mostrou tão termicamente estável quanto a formulação controle.

5.3.5 Avaliação da Estabilidade do Chocolate Amargo e do Chocolate Amargo Adicionado de Óleo de Amendoim Alto Oleico Microencapsulado ao Longo da Vida de Prateleira

Os produtos de chocolate têm sua vida de prateleira comumente discutida em termos de aparência e textura, de modo que ao serem obtidos resultados numericamente maiores para os ensaios de cor (determinação de índice de brancura) seria possível afirmar o desenvolvimento de *fat bloom*, enquanto que a maior tensão de ruptura, associada a resultados mais altos

obtidos nos ensaios de textura, estaria relacionada ao aumento da resistência do chocolate à quebra devido ao processo de cristalização.

Ao estudar a estabilidade oxidativa de chocolate amargo funcional enriquecido com fitoesterol, Botelho e colaboradores (2014) também associaram as alterações de cor (mais claras) e textura (mais macias) à oxidação das barras de chocolate, após 90 dias de estocagem, apesar destas mudanças não terem interferido na aceitação sensorial e na atividade biológica do fitoesterol.

Nas Tabelas 6, 7, 8, 9, 10 e 11 estão apresentados os resultados dos parâmetros de qualidade tecnológica: textura, cor (valores de L*, a*, b* e índice de brancura) e atividade de água, respectivamente, avaliados durante 112 dias de armazenamento dos chocolates, para determinação da vida de prateleira.

Tabela 6. Textura (tensão de ruptura) (N) dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)

VDP	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
14 dias	22,16 ± 4,01 ^{A a}	27,68 ± 5,59 ^{A a}	24,62 ± 5,93 ^{A a}	27,05 ± 4,01 ^{A a}
28 dias	29,53 ± 4,46 ^{A a}	25,81 ± 4,70 ^{A a}	24,26 ± 3,84 ^{A a}	24,18 ± 2,98 ^{A a}
42 dias	27,54 ± 4,26 ^{A a}	23,23 ± 4,94 ^{A a}	23,43 ± 2,81 ^{A a}	25,55 ± 4,57 ^{A a}
56 dias	25,70 ± 3,96 ^{A a}	28,96 ± 2,66 ^{A a}	26,15 ± 5,44 ^{A a}	27,70 ± 4,25 ^{A a}
84 dias	30,87 ± 5,03 ^{A a}	25,33 ± 4,49 ^{A a}	23,72 ± 6,03 ^{A a}	27,56 ± 4,50 ^{A a}
112 dias	30,97 ± 5,46 ^{A a}	26,80 ± 4,34 ^{A a}	25,06 ± 3,53 ^{A a}	27,84 ± 3,02 ^{A a}

Média ± desvio padrão (n:6). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Tabela 7. Valor de L* dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)

VDP	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
14 dias	25,50 ± 0,77 ^{A a}	25,93 ± 0,56 ^{A a}	25,66 ± 0,73 ^{A a}	25,84 ± 0,52 ^{A a}
28 dias	25,27 ± 0,77 ^{A ab}	25,84 ± 1,14 ^{A a}	25,33 ± 0,67 ^{A a}	25,46 ± 1,08 ^{A a}
42 dias	25,24 ± 0,74 ^{A ab}	25,51 ± 1,38 ^{A a}	26,08 ± 1,18 ^{A a}	25,52 ± 0,80 ^{A a}
56 dias	24,21 ± 1,00 ^{A ab}	25,09 ± 0,61 ^{A a}	25,31 ± 0,68 ^{A a}	25,13 ± 0,91 ^{A a}
84 dias	24,66 ± 0,57 ^{A ab}	25,03 ± 0,95 ^{A a}	25,04 ± 0,47 ^{A a}	25,40 ± 0,57 ^{A a}
112 dias	24,08 ± 0,85 ^{A b}	24,96 ± 0,18 ^{A a}	25,46 ± 1,83 ^{A a}	24,96 ± 0,81 ^{A a}

Média ± desvio padrão (n:6). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Tabela 8. Valor de a* dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)

VDP	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
14 dias	3,71 ± 0,42 ^{A a}	4,21 ± 0,33 ^{AB a}	5,04 ± 0,37 ^{C a}	4,64 ± 0,32 ^{BC a}
28 dias	4,13 ± 0,42 ^{AB a}	3,96 ± 0,18 ^{A a}	4,82 ± 0,57 ^{B ab}	4,80 ± 0,75 ^{AB a}
42 dias	3,77 ± 0,51 ^{A a}	4,22 ± 0,28 ^{A a}	4,51 ± 1,04 ^{A ab}	4,29 ± 0,44 ^{A ab}
56 dias	4,11 ± 0,42 ^{A a}	4,14 ± 0,14 ^{A a}	4,64 ± 0,76 ^{A ab}	4,39 ± 0,36 ^{A ab}
84 dias	3,69 ± 0,21 ^{A a}	4,04 ± 0,27 ^{AB a}	4,28 ± 0,44 ^{B ab}	3,85 ± 0,25 ^{AB b}
112 dias	3,82 ± 0,43 ^{AB a}	4,28 ± 0,17 ^{A a}	3,90 ± 0,40 ^{AB b}	3,69 ± 0,24 ^{B b}

Média ± desvio padrão (n:6). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Tabela 9. Valor de b* dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)

VDP	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
14 dias	10,03 ± 0,61 ^{A a}	10,53 ± 0,62 ^{AB a}	11,22 ± 0,69 ^{B a}	10,52 ± 0,28 ^{AB a}
28 dias	10,19 ± 0,97 ^{A a}	9,69 ± 0,41 ^{A b}	10,27 ± 0,52 ^{A ab}	10,62 ± 0,44 ^{A a}
42 dias	9,58 ± 0,46 ^{A a}	10,42 ± 0,34 ^{AB ab}	10,64 ± 0,78 ^{B ab}	10,47 ± 0,62 ^{AB a}
56 dias	9,71 ± 0,88 ^{A a}	9,87 ± 0,28 ^{A ab}	10,54 ± 1,02 ^{A ab}	10,01 ± 0,31 ^{A ab}
84 dias	9,65 ± 0,20 ^{A a}	9,77 ± 0,47 ^{A ab}	9,73 ± 0,38 ^{A b}	9,65 ± 0,21 ^{A b}
112 dias	9,60 ± 0,25 ^{A a}	9,89 ± 0,49 ^{A ab}	9,58 ± 0,22 ^{A b}	9,66 ± 0,38 ^{A b}

Média ± desvio padrão (n:6). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Tabela 10. Índice de Brancura (WI) dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)

VDP	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
14 dias	24,73 ± 0,74 ^{A a}	25,06 ± 0,64 ^{A a}	24,49 ± 0,67 ^{A a}	24,96 ± 0,50 ^{A a}
28 dias	24,46 ± 0,64 ^{A a}	25,10 ± 1,10 ^{A a}	24,47 ± 0,63 ^{A a}	24,55 ± 1,12 ^{A a}
42 dias	24,54 ± 0,71 ^{A a}	24,67 ± 1,37 ^{A a}	25,18 ± 1,31 ^{A a}	24,67 ± 0,87 ^{A a}
56 dias	23,48 ± 0,91 ^{A a}	24,33 ± 0,62 ^{A a}	24,37 ± 0,56 ^{A a}	24,34 ± 0,91 ^{A a}
84 dias	23,95 ± 0,58 ^{A a}	24,28 ± 0,91 ^{A a}	24,29 ± 0,49 ^{A a}	24,68 ± 0,56 ^{A a}
112 dias	23,38 ± 0,86 ^{A a}	24,19 ± 0,21 ^{A a}	24,74 ± 1,83 ^{A a}	24,25 ± 0,77 ^{A a}

Média ± desvio padrão (n:6). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa (p<0,05) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

A estabilidade da textura e da cor (índice de brancura) dos chocolates produzidos, durante os 112 dias de armazenamento, foi evidenciada ao serem obtidos resultados com diferença estatisticamente não significativa (p>0,05) entre os tratamentos avaliados e ao longo da vida de prateleira.

Ao longo da vida de prateleira foi observada redução da luminosidade (valor L^*) apenas para a formulação controle, enquanto que para os demais tratamentos os resultados obtidos apresentaram diferença estatisticamente não significativa ($p > 0,05$) para este parâmetro de cor. A redução dos valores a^* e b^* ($p < 0,05$) para as formulações adicionadas de 7,5% e 10% de microcápsulas também foi observada.

É possível afirmar que as variações obtidas ao longo da vida de prateleira conduziram à maior igualdade entre os tratamentos ao final da vida de prateleira, e que a formulação com 5% de microcápsulas adicionadas foi o tratamento que apresentou maior estabilidade ao longo da vida de prateleira.

Tabela 11. Atividade de água dos Chocolates Amargos (controle, com 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas adicionadas) ao longo da Vida de Prateleira (VDP)

VDP	Chocolate controle	Chocolate com 5% de microcápsulas	Chocolate com 7,5% de microcápsulas	Chocolate com 10% de microcápsulas
14 dias	$0,391 \pm 0,012^{Aa}$	$0,354 \pm 0,011^{Ba}$	$0,363 \pm 0,016^{Ba}$	$0,356 \pm 0,006^{Bab}$
28 dias	$0,408 \pm 0,008^{Aa}$	$0,386 \pm 0,009^{Bb}$	$0,366 \pm 0,018^{Ba}$	$0,387 \pm 0,015^{ABbc}$
42 dias	$0,426 \pm 0,011^{Aab}$	$0,411 \pm 0,013^{ABc}$	$0,406 \pm 0,015^{ABab}$	$0,402 \pm 0,018^{Bc}$
56 dias	$0,468 \pm 0,004^{Abc}$	$0,447 \pm 0,008^{Bd}$	$0,426 \pm 0,012^{Cbc}$	$0,410 \pm 0,011^{Cc}$
84 dias	$0,507 \pm 0,022^{Acd}$	$0,474 \pm 0,013^{ABe}$	$0,453 \pm 0,026^{Bc}$	$0,460 \pm 0,026^{Bd}$
112 dias	$0,534 \pm 0,051^{Ad}$	$0,506 \pm 0,010^{Af}$	$0,511 \pm 0,021^{Ad}$	$0,502 \pm 0,023^{Ae}$

Média $\pm$ desvio padrão (n:6). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($p < 0,05$) entre as médias obtidas através do teste de Tukey.

Os resultados apresentados na Tabela 11 permitem afirmar que ao longo da vida de prateleira ocorreu um aumento estatisticamente significativo ($p < 0,05$) da atividade de água para todos os tratamentos estudados. Apesar da adição de microcápsulas ter resultado em menor atividade de água no início da vida de prateleira, havendo diferença estatisticamente não significativa ($p > 0,05$) entre os teores de microcápsula adicionada, ao final dos 112 dias de armazenamento todas as amostras apresentaram aumento da atividade de água. No entanto, resultados abaixo de 0,6 indicam boa estabilidade a reações de deterioração de origem bioquímica e microbiana, pois poucos microrganismos podem ser multiplicar nesta condição (SILVA et al., 2017).

A Figura 12 apresenta as fotografias das barras de chocolate após 112 dias de armazenamento a 20°C, ilustrando o aspecto visual dos produtos obtidos.

Figura 12. Fotografias de chocolate amargo após 112 dias de armazenamento a 20°C: (a) formulação controle; (b) chocolate com 5% de microcápsulas; (c) chocolate com 7,5% de microcápsulas; (d) chocolate com 10% de microcápsulas.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na primeira fase deste estudo (caracterização do óleo de amendoim e da emulsão utilizada na obtenção de microcápsulas por atomização em *spray dryer*; rendimento do processo de microencapsulação; caracterização físico-química e morfológica das microcápsulas produzidas; propriedades calorimétricas e estabilidade térmica das microcápsulas produzidas) permitiram afirmar que o processo utilizado para microencapsulação de óleos poderia ser aplicado à produção de chocolate amargo com melhoria da qualidade nutricional, conforme pretendido.

Os chocolates amargos adicionados de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado apresentaram menor atividade de água, menor teor de lipídeos e maior teor de ácidos graxos insaturados (oleico, linoleico e linolênico) do que o chocolate controle, devido ao maior teor de material de parede formado por carboidratos presente nos chocolates com maior adição de microcápsulas.

Todos os produtos desenvolvidos apresentaram estabilidade ao longo de 112 dias de vida de prateleira, mas a adição de 5% de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico em chocolate amargo resultou em maior incremento no teor de ácido graxo oleico (4,6%) na fração lipídica do produto, aprimorando sua composição nutricional, sem influenciar as propriedades físico-químicas, reológicas e calorimétricas do chocolate quando comparado à formulação controle.

Apesar da gordura insaturada presente no chocolate amargo adicionado de 5% de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico ser capaz de fornecer mais de 20% da energia do produto, estes ácidos graxos correspondem a menos de 70% dos lipídeos encontrados no alimento proposto, o que impede o uso da alegação funcional estabelecida pelo Conselho e Parlamento Europeu em 2010.

A estabilidade observada para os chocolates adicionados de 5%, 7,5% e 10% de microcápsulas de óleo de amendoim alto oleico, ao comparar suas características com o chocolate controle, e ao longo da vida de prateleira, permitiu afirmar que não houve migração de óleo para fora da microcápsula durante o processamento e o armazenamento dos produtos.

Portanto, foi possível obter resposta científica relevante para a aplicação industrial de óleo de amendoim alto oleico em chocolate amargo 57%, utilizando-se da tecnologia de microencapsulação por atomização em *spray dryer*, que permitiu a obtenção de um produto de elevada qualidade e valor nutricional, já que sua viabilidade tecnológica foi demonstrada.

7 REFERÊNCIA

- ABDI participa do evento e reforça importância do setor para a economia. In: ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados). **Associados:** chocolate e cacau. 10 mar. 2017. Disponível em: < <http://www.abicab.org.br/abdi-participa-do-evento-e-reforca-importancia-do-setor-para-a-economia/>>. Acesso em: 22 abr. 2018.
- ABURTO, L. C.; TAVARES, D de Q; MARTUCCI, E. T. Microencapsulação de óleo essencial de laranja. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.18, n.1, p.45-48, 1998.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. Flavor formation and character in cocoa and chocolate: a critical review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.48, n.9, p.840-857, 2008a.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Fat bloom development and structure-appearance relationships during storage of under-tempered dark chocolates. **Journal of Food Engineering**, v.91, n.4, p.571-581, 2009a.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Relationship between rheological, textural and melting properties of dark chocolate as influenced by particle size distribution and composition. **European Food Research Technology**, v.227, n.4, p.1215-1223, 2008b.
- AFOAKWA, E. O; PATERSON, A; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Effects of tempering and fat crystallisation behavior on microstructure, mechanical properties and appearance in dark chocolate systems. **Journal of Food Engineering**, v.89, n.2, p.128–136, 2008c.
- AFOAKWA, E. O; PATERSON, A; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. **International Journal of Food Science and Technology**, v.44, p.111–119, 2009b.
- AFOAKWA, E. O; PATERSON, A; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. **Journal of Food Engineering**, v.87, n.2, p.181-190, 2008d.
- ALAMPRESE C.; DATEI. L.; SEMERARO, Q. Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate. **Journal of Food Engineering**, v.83, n.4, p.629-636, 2007.
- ALBUQUERQUE, A. dos R. **Autoxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos: estudo teórico-experimental**. 2010. 120f. Dissertação de (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

ALVES, R., D., M.; MOREIRA, A. P. B.; MACEDO, V. S.; COSTA, N. M. B.; ALFENAS, R. de C. G.; BRESSAN, J. High-oleic peanuts increase diet-induced thermogenesis in overweight and obese men. **Nutrición Hospitalaria**, v.29, n.5, p.1024-1032, 2014.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official Method Ce 1-62 (1997) In: **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5.ed. Champaign: AOCS Press, 1997.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official Method Ce 2-66 (1998) In: **Official Methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 4.ed. Champaign: AOCS Press, 1998.

AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official Method Oil Stability Index (Cd 12b-92) (2004) In: **Official methods and sampling and analysis of commercial fats and oils**, 5.ed. Champaign: AOCS Press, 2004.

ANDERSON, P. C.; HILL, K.; GORBET, D. W.; BRODBECK, B. V. Fatty acid and amino acid profiles of selected peanut cultivars and breeding lines. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.11, n.2, p.100-111, 1998.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of AOAC International**. 18.ed. Gaithersburg, MD: AOAC, 2005.

BAE, E. K.; LEE, S. J. Microencapsulation of avocado oil by spray drying using whey protein and maltodextrin. **Journal of Microencapsulation**, v.25, n.8, p.549-560, 2008.

BARKLEY, N. A.; CHENAULT CHAMBERLIN, K. D.; WANG, M. L.; PITTMAN, R. N. Development of a real-time PCR genotyping assay to identify high oleic acid peanuts (*Arachis hypogaea* L.). **Molecular Breeding**, v.25, n.3, p.541-548, 2010.

BECKETT, S. T. **The Science of Chocolate**. London: Royal Society of Chemistry, 2000. 240 p.

BERTOLINI, A. C. **Estabilidade de óleo essencial de laranja, linalol e citral microencapsulados em goma arábica por atomização**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciência da Nutrição) - Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BISHI, S. K.; KUMAR, L.; MAHATMA, M. K.; KHATEDIYA, N.; CHAUHAN, S. M.; MISRA, J. B. Quality traits of Indian peanut cultivars and their utility as nutritional and functional food. **Food Chemistry**, v.167, p.107-114, 2015.

BOTELHO, P. B.; GALASSO, M.; DIAS, V.; MANDRIOLI, M.; LOBATO, L. P.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T.; CASTRO, I. A. Oxidative stability of functional phytosterol-enriched dark chocolate. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n.2, p. 444-451, 2014.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006. Aprova o regulamento técnico de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados; a amostragem; os procedimentos complementares; e o roteiro de classificação de óleos vegetais refinados. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 dez. 2006.

BRASIL. CNNPA – Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução CNNPA nº 12, de 24 de julho de 1978. Aprova normas técnicas especiais, do estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 24 jul. 1978.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC n.264, de 22 de setembro de 2005. Aprova o regulamento técnico para chocolate e produtos de cacau. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 set. 2005.

BÜHLER. MultiTherm™. **Operating manual**. Switzerland: Bühler AG, 2011.

CAMARGO, A. C. de. **Efeitos físico-químicos da radiação gama no amendoim e a utilização da sua película como antioxidante natural**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

CARMONA, P. A. O.; TONON, R. V.; CUNHA, R. L. da; HUBINGER, M D. Influence of emulsion properties on the microencapsulation of orange essential oil by spray drying. **Journal of Colloid Science and Biotechnology**, v.2, n.2, p.130-139, 2013.

CARVALHO, A. G. S.; SILVA, V. M.; HUBINGER, M.D. Microencapsulation by spray drying of emulsified green coffee oil with two-layered membranes. **Food Research International**, v.61, p.236-245, 2014.

CHAMBERLIN, K. D.; BARKLEY, N. A; TILLMAN, B. L.; DILLWITH, J. W.; MADDEN, R; PAYTON, M. E.; BENNETT, R. S. A comparison of methods used to determine the oleic/linoleic acid ratio in cultivated peanut (*Arachis hypogaea* L.). **Agricultural Sciences**, v.5, n.3, p.227-237, 2014.

CHATTERJEE, D.; BHATTACHARJEE, P. Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: Shelf-life and frying stability of soybean oil. **Journal of Food Engineering**, v.117, n.4, p.545-550, 2013.

CLERCQ, N. de; MOENS, K.; DEPYPERE, F.; AYALA, J. V.; CALLIAUW, G.; GREYT, W. de; DEWETTINCK, K. Influence of cocoa butter refining on the quality of milk chocolate. **Journal of Food Engineering**, v.111, n.2, p.412-419, 2012.

COZZOLINO, S. M. F.; COMINETTI, C. **Bases bioquímicas e fisiológicas da nutrição**: nas diferentes fases da vida, na saúde e na doença. Barueri, SP: Manole, 2013. 1257p.

CUNHA, K. M. da; QUAST, L. B.; LUCCAS, V. Influência da adição de lecitina de soja e do poliglicerolpoliricinoleato nas propriedades reológicas do chocolate. **Boletim CEPPA**, Curitiba, v. 28, n. 2, p. 321-330, jul./dez. 2010.

DAVIS, J. P.; DEAN, L. O.; FAIRCLOTH, W. H.; SANDERS, T. H. Physical and chemical characterizations of normal and high-oleic oils from nine commercial cultivars of peanut. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, p.235-243, 2008.

DERBYSHIRE, E. J. A review of the nutritional composition, organoleptic characteristics and biological effects of the high oleic peanut. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.65, n.7, p.781-790, 2014.

DINIZ, A. C. P.; LUIZ, M. B.; GONZAGA, L. V.; MEIER, M. M.; SZPOGANICZ, B.; FETT, R. Comportamento da beta-ciclodextrina adicionada ao leite de cabra submetido ao processo de desidratação por "spray-dryer". **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.2, p.197-201, 2005.

DOLINSKY, M. **Nutrição funcional**. São Paulo: Roca, 2009. 204 p.

DONG, X. Y.; ZHONG, J.; WEI, F.; LV, X.; WU, L.; LEI, Y.; LIAO, B. S.; QUEK, S. Y.; CHEN, H. Triacylglycerol composition profiling and comparison of high oleic and normal peanut oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.92, p.233-242, 2015.

EFRAIM, P. **Contribuição a melhoria de qualidade de produtos de cacau no Brasil, por meio da caracterização de derivados de cultivares resistentes a vassoura-de-bruxa e de sementes danificadas pelo fungo**. 2009. 226p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ERDEM, O.; GÜLTEKIN-ÖZGÜVEN, M.; BERKTAS, I.; ERSAN, S.; TUNA, H. E.; KARADAG, A.; ÖZÇELİK, B.; GÜNES, G.; CUTTING, S. M. Development of a novel symbiotic dark chocolate enriched with *Bacillus indicus* HU36, maltodextrin and lemon fiber: optimization by response surface methodology. **LWT - Food Science and Technology**, v.56, n.1, p.187-193, 2014.

FERNANDES, R. V. B.; BORGES, S. V.; BOTREL, D. A. Influence of spray drying operating conditions on microencapsulated rosemary essential oil properties. Influência das condições operacionais da secagem por atomização nas propriedades de óleo de alecrim microencapsulado. **Ciência e Tecnologia Alimentos**, Campinas, v.33, supl.1, p.171-178, 2013.

FLAUZINO, R. D. **Influência da temperatura e do teor de gordura nos parâmetros reológicos do leite condensado e creme de leite**. 2007. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências

Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2007.

FLORES, F. P.; KONG, F. In vitro release kinetics of microencapsulated materials and the effect of the food matrix. **Annual Review Food Science and Technology**, v.8, p.237-259, 2017.

FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v.30, n.3, p.263-271, 2009.

FUENTES, P. H. A. **Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

GODOY, I. J. de. Produção de amendoim no Brasil: Situação atual e perspectivas como cultura energética. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 5.; SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 2., 2012, Guarapari. **Anais...** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2012.

GODOY, I. J. de; OLIVEIRA, E. J. de; CARVALHO, C. R. L. Análise de populações segregantes de amendoim para a característica “alto oléico”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2., 2005, Varginha. **Anais...** Varginha: UFLA, 2005.

GODOY, I. J. de. Nova variedade de amendoim IAC com alto teor de ácido oléico. **IACNotícias**, São Paulo, 2013. Seção Banco de Notícias. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/>>. Acesso em: 06 fev. 2014.

GUIMARÃES, R. C. A.; MACEDO, M. L. R.; MUNHOZ, C. L.; FILIU, W.; VIANA, L. H.; NOZAKI, V. T.; HIANE, P. A. Sesame and flaxseed oil: nutritional quality and effects on serum lipids and glucose in rats. **LWT - Food Science and Technology**, v.33, n.1, p.209-217, 2013.

HAGEMANN, J. W.; TALLENT, W. H. Differential Scanning Calorimetry of Single Acid Triglycerides: Effect of Chain Length and Unsaturation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.49, n.2, p.118-123, 1972.

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

HIGGS, J. The beneficial role of peanuts in the diet – an update and rethink! Peanuts and their role in CHD. **Nutrition & Food Science Journal**, v.32, n.6, p.214-218, 2002.

IAL - Instituto Adolfo Lutz (2008), **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 4.ed. São Paulo: IAL, 2008. 1020 p. Versão eletrônica. (v. 1, Métodos químicos e físicos para análise de alimentos).

IOCCC- INTERNATIONAL OFFICE OF COCOA, CHOCOLATE AND SUGAR CONFECTIONERY. Analytical Methods: 46 (2000) In: **Viscosity of Cocoa and Chocolate Products**. IOCCC, 2000.

ISLEIB, T. G.; TILLMAN, B. L.; PATTEE, H. E.; SANDERS, T. H.; HENDRIX, K. W.; DEAN, L. O. Genotype-by-environment interactions for seed composition traits of breeding lines in the uniform peanut performance test. **Peanut Science**, v.35, n.2, p.130-138, 2008.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; HE, Y.; BHANDARI, B. Encapsulation efficiency of food flavours and oils during spray drying. **Drying Technology**, v.26, n.7, p.816-835, 2008.

KASSA, M. T.; YEBOAH, S. O.; BEZABIH, M. Profiling peanut (*Arachis hypogaea* L.) accessions and cultivars for oleic acid and yield in Botswana. **Euphytica**, v.167, n.3, p.293-301, 2009.

KEIJBETS, E. L.; CHEN, J.; VIEIRA, J. Chocolate demoulding and effects of processing conditions. **Journal of Food Engineering**, v.98, n.1, p.133-140, 2010.

KORNSTEINER, M.; WAGNER, K.; ELMADFA, I. Tocopherols and total phenolics in 10 different nut types. **Food Chemistry**, v.98, n.2, p.381-387, 2006.

KRUCKENFELLNER, Jéssica. Produção de chocolate cresceu 13% no último ano, segundo Abicab. **DCI - Diário Comércio Indústria & Serviços**, fev. 2017. Seção Alimentos. Disponível em: < <https://www.dci.com.br/industria/producao-de-chocolate-cresceu-13-no-ultimo-ano-segundo-abicab-1.466363>>. Acesso em: 22 abr. 2018.

KUMARA, B.; JINAP, S.; MAN, Y. B. C.; YUSOFF, M. S. A. Note: comparison of colour techniques to measure chocolate fat bloom. **Food Science and Technology International**, v.9, n.4, p.295-299, 2003.

LANNES, S. C. da S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates**. 1997. 118p. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1997.

LANNES, S. C. da S.; MEDEIROS, M. L.; AMARAL, R. L. Formulação de “chocolate” de cupuaçu e reologia do produto líquido. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.38, n.4, p.463-469, 2002.

LANNES, S. C. S. **Cupuaçu: uma abordagem para sua utilização como substituto do cacau**. 2008. 144p. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LEITE, P. B. **Caracterização de chocolates provenientes de variedades de cacau *Theobroma cacao* L resistentes a vassoura de bruxa**. 2012. 187p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

LOHMAN, H. M.; HARTEL, R. W. Effect of milk fat fractions on fat bloom in dark chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.71, n.3, p.267-276, 1994.

LORENZO, N. D. **Mesocarpo de pequi (Caryocar villosum Alb. Pers.):** incorporação em formulação de chocolate amargo com vista a agregação de valor nutricional. 2017. 124p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

LUCCAS, V.; BONOMI, E. C.; KIECKBUSCH, T. G. Comparative characterization between milk chocolates formulated with anhydrous milk fat and with milk fat stearin. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.17, p.130-138, 2014.

MARCHIORI, V. Mitos e Verdades. In: ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados). **Saúde, Nutrição e Dicas**. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/associado-chocolate-e-cacau/mitos-e-verdades/>>. Acesso em: 03 jan. 2014.

MARTELLO, A. Governo sobe tributação de chocolates, sorvetes e cigarros. **G1**, Brasília, 01 fev. 2016. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/seu-dinheiro/noticia/2016/02/governo-sobe-tributacao-de-chocolates-sorvetes-e-cigarros.html>>. Acesso em: 02 fev. 2016.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E.; VISENTAINER, J. V. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos. **Revista de Nutrição**, v.19, n.6, p.761-770, 2006.

MATIOLI, G.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Microencapsulação do licopeno com ciclodextrinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, p.102-105, 2003. supl.

MEDEIROS, M. L.; LANNES, S. C. da S. 2010. Propriedades físicas de substitutos do cacau. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.30, n.1, 2010.

MELO, M. A. M. F. **Avaliação das propriedades de óleos vegetais visando a produção de biodiesel**. 2010. 118f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002. 301 p.

NETTO, Getúlio Urulino. A indústria brasileira deve mirar o futuro. In: ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados). **Palavra do Presidente**. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/palavra-do-presidente/>>. Acesso em: 22 abr. 2018.

NGUYEN, T. T. H.; SAKURAI, H.; MIYAHARA, M.; YOSHIHASHI, T.; UEMATSU, T.; YAMAKI, T.; PARKÁNYIOVÁ, J.; POKORNÝ, J. Comparative study on allergenic

properties of high-oleic and conventional peanuts. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v.12, n.53, p.88-95, 2003. supl.2.

NORDEN, A. J.; GORBET, D. W.; KNAUFT, D. A.; YOUNG, C. T. Variability in oil quality among peanut genotypes in the Florida breeding program. **Peanut Science**, v.14, p.7-11, 1987.

OETTERER, M. Tecnologia de obtenção do cacau, produtos do cacau e do chocolate. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. (Org.). **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006. cap. 1.

O'KEEFE, S. F., WILEY, V. A., KNAUFT, D. A. Comparison of oxidative stability of high and normal-oleic peanut oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.70, n.5, p.489-492, 1993.

OLIVEIRA, D. L. P. de. **Produção e avaliação de micropartículas lipídicas contendo *Lactobacillus acidophilus* ou *Bifidobacterium lactis* produzidas por spraying chilling**. 2011. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) - Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

ÖZCAN, M.; SEVEN, S. Physical and chemical analysis and fatty acid composition of peanut, peanut oil and peanut butter from ÇOM and NC-7 cultivars. **Grasas y Aceites**, v.54, n.1, p.12-18, 2003.

PARRA-HUERTAS, R. A. Revisión: Microencapsulación de Alimentos. **Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín**, v.63, n.2, p.5669-5684, 2010.

PASTOR, C.; SANTAMARÍA, J.; CHIRALT, A.; AGUILERA, J. M. Gloss and Colour of Dark Chocolate During Storage. **Food Science and Technology International**, v.13, n.1, p.27-34, 2007.

PEDRO, R. B.; TONON, R. V.; HUBINGER, M. D. Effect of oil concentration on the microencapsulation of flaxseed oil by spray drying. In: III Jornadas Internacionais sobre avanços na tecnologia de filmes e coberturas funcionais em alimentos, 2011, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMPO, 2011.

QUAST, L. B. **Estudo do efeito da adição de gorduras alternativas na cristalização da manteiga de cacau**. 2008. 127p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

RAO, M. A.; STEFFE, J. F. **Viscoelastic properties of foods**. London: Elsevier, 1992.

REDDY, S. Y.; FULL, N.; DIMICK, P. S.; ZIEGLER, G. R. Tempering method for chocolate containing milk-fat fractions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.6, p.723-727, 1996.

REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Química básica dos lipídeos. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. (Org.). **Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006. cap.5.

REPORT: Dark chocolate leads global market. In: Candy Industry. **News**. 21 out. 2015. Disponível em: <<http://www.candyindustry.com/articles/86995-report-dark-chocolate-leads-global-market>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

RICHTER, M.; LANNES, S. C. da S. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, n.3, p.357-369, 2007.

RODRIGUES, A.C.; STRÖHER, G. L.; FREITAS, A. R.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, N. E. de. The effect of genotype and roasting on the fatty acid composition of peanuts. **Food Research International**, v.44, n.1, p.187-192, 2011.

ROUSSEAU, D.; SMITH, P. Microstructure of fat bloom development in plain and filled chocolate confections. **Soft Matter**, v.4, n.8, p.1706-1712, jun. 2008.

SALAHEEN, S.; WHITE, B.; BEQUETTE, B. J.; BISWAS D. Peanut fractions boost the growth of *Lactobacillus casei* that alters the interactions between *Campylobacter jejuni* and host epithelial cells. **Food Research International**, v.62, p.1141-1146, 2014.

SAMPAIO, S. C. S. **Chocolate meio amargo produzido de amêndoas de cacau fermentadas com polpa de cajá, cupuaçu ou graviola: características físico-químicas, reológicas e sensoriais**. 2011. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

SANTOS, A. B.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Funcionalidade da oleoresina de páprica microencapsulada em goma-arábica e amido de arroz/gelatina **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, n.2, p.351-354, fev. 2006. (nota científica)

SANTOS, A. B.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; GROSSO, C. R. F. Preparo e caracterização de microcápsulas de oleoresina de páprica obtidas por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.25, n.2, p.322-326, 2005.

SANTOS, M. G. **Desenvolvimento e caracterização de microcápsulas de xilitol e mentol por coacervação complexa e sua aplicação em gomas de mascar**. 2014. 212 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

SANTOS, Maiza. Indústria do chocolate aposta em crescimento nas vendas da Páscoa de 2018. **Correio Braziliense**, jan. 2018. Seção Economia. Disponível em: <https://www.correio braziliense.com.br/app/noticia/economia/2018/01/25/internas_economia,655669/industria-do-chocolate-aposta-em-crescimento-nas-vendas-da-pascoa-de-2.shtml>. Acesso em: 22 abr. 2018.

SCHETTY, O.; ANKER, P.; JUNKER, E.; KLEINERT, J. **Schweizerisches lebensmittelbuch**. 5.ed., 1969. v.3, cap.36C, p.47-51. [Fotocópia]

SETOR de chocolate registra queda na produção. In: ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados). **Notícias chocolate**. 03 jul. 2015. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/setor-de-chocolate-registra-queda-na-producao/>>. Acesso em: 18 jan. 2016.

SETOR de chocolates fecha terceiro trimestre de 2013 em alta. In: ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados). **Notícias chocolate**. 11 dez. 2013. Disponível em: <<http://www.abicab.org.br/associado-chocolate-e-cacau/noticias-chocolate/setor-de-chocolates-fecha-terceiro-trimestre-de-2013-em-alta/>>. Acesso em: 03 jan. 2014.

SHAHIDI, F.; HAN, X. Encapsulation of food ingredients. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 33, n. 6, p. 501-547, 1993.

SHIN, E.; CRAFT, B. D.; PEGG, R. B.; PHILLIPS, R. D.; EITENMILLER, R. R. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). **Food Chemistry**, v.119, n.3, p.1262-1270, 2010.

SILVA, M. P.; TULINI, F. L.; MARINHO, J. F. U.; MAZZOCATO, M. C.; MARTINIS, E. C. P. de; LUCCAS, V.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Semisweet chocolate as a vehicle for the probiotics *Lactobacillus acidophilus* LA3 and *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis* BLC1: evaluation of chocolate stability and probiotic survival under in vitro simulated gastrointestinal conditions. **Food Science and Technology**, v.75, p.640-647, 2017.

SILVA, P. T. da; FRIES, L. L. M.; MENEZES, C. R. de; HOLKEM, A. T.; SCHWAN, C. L.; WIGMANN, E. F.; BASTOS, J. de O.; SILVA, C. de B. da. Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology. **Ciência Rural**, v.44, n.7, p.1304-1311, 2014.

SON, Y.; CHOI, S.; YOO, K.; LEE, K.; LEE, S.; HWANG, I.; KIM, S. Anti-blooming effect of maltitol and tagatose as sugar substitutes for chocolate making. **Food Science and Technology**, v.88, p.87-94, 2018.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**, 2.ed. Freeman Press, East Lansing, 1996.

STORTZ, T. A.; MARANGONI, A. G. Heat resistant chocolate. **Trends in Food Science & Technology**, v.22, p.201-214, 2011.

SZCZESNIAK, A. Classification on texture characteristics. **Journal of Food Science**, Chicago, v.28, n.4, p. 385-389, 1963a.

SZCZESNIAK, A. Objective measurements of food texture. **Journal of Food Science**, Chicago, v.28, n.4, p. 410-420, 1963b.

TEIXEIRA, R. A. **Chocolate**: bom mesmo para saúde ou puro prazer?. Instituto de Cérebro de Brasília, abr. 2008 (Série Consciência no dia-a-dia o melhor remédio). Disponível em: <www.icbneuro.com.br>. Acesso em: jan. 2014.

UE. Directive 2000/36/CE of the European Parliament and of the Council of 23 June 2000 relating to cocoas and chocolate products intended for human consumption. **Official Journal of the European Community**, L197, 19–25, 23 June 2000.

VALDUGA, E.; LIMA, L.; PRADO, R. do; PADILHA, F. F.; TREICHEL, H. Extração, secagem por atomização e microencapsulamento de antocianinas de bagaço da uva Isabel (*Vitis labrusca*). **Ciência e Agrotecnologia**, v.32, n.5, p.1568-1574, 2008.

VIDIGAL, B. S.; SUASSUNA, T. M. F.; GOUVEA, E. G.; EULÁLIO, V. C. S.; SANTANA-PEREIRA, A. L. R.; BERTIOLI, D. J.; GUIMARÃES, P. M.; MORETZSOHN, M. C.; LEAL-BERTOLI, S. C. M. **Amendoim alto oléico**: estabelecimento do protocolo de análise molecular, Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2010. p.40.

VOLTZ, M.; BECKETT, S. T. Sensory of Chocolate. **The Manufacturing Confectioner**, v.77, n.2, p.49-53, 1997.

WILKIN, J. D.; ASHTON, I. P.; FIELDING, L. M.; TATHAM, A. S. Storage stability of whole and nibbed, conventional and high oleic peanuts (*Arachis hypogaeae* L.). **Food and Bioprocess Technology**, v.7, p.105-113, 2014.

ANEXO 1: Laudos de Caracterização do Óleo de Amendoim Alto Oleico IAC-505

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental

Laudos de análise: 04/14

A

Profª Suzana Caetano da Silva Lannes

Amostra: óleo de amendoim modificado

Metodologia:

Ácidos graxos: Official Methods and recommended practices of the AOCS, Arlington, Official Method. Ce 2-66.

Condições Cromatográficas:

- Cromatógrafo a gás GC 2012 plus Shimadzu/ software GC solution.
- Coluna cromatográfica de sílica fundida SP-2560 (biscianopropil polisiloxana) de 100 m e 0,25 mm. de d.i.
- Programação de temperatura da coluna: isotérmico a 140°C por 5 min. e então aquecimento a 4°C/min. até 240°C, permanecendo nesta temperatura por 30 min.
- Temperatura do vaporizador: 250°C.
- Temperatura de detector: 260°C.
- Gás de arraste: Hélio (1 ml/min.).
- Razão de divisão da amostra: 1/200.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental

Resultados

Os resultados são expressos em porcentagem em relação ao total de ácidos graxos e representam a média de três determinações.

Fórmula	Nome	Óleo de amendoim
16 : 0	Palmitico	5,68 ± 0,13
16 : 1	Palmitoléico	—
18 : 0	Estearico	2,11 ± 0,03
18 : 1 (n-9)	Oléico	81,88 ± 0,26
18 : 1 (n-7)	Vacênico	—
18 : 2 (n-6)	Linoléico	2,49 ± 0,05
20 : 0	Eicosanóico	1,11 ± 0,01
20 : 1	Eicosenóico	2,05 ± 0,04
18 : 3 (n-3)	Linolênico	—
22 : 0	Docosanóico	2,82 ± 0,11
22 : 1	Erúico	—
24 : 0	Lignocérico	1,87 ± 0,07
24 : 1	Nervônico	—
	Saturados	13,59 ± 0,27
Totais	Monoinsaturados	83,93 ± 0,22
	Polinsaturados	2,49 ± 0,05

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental

Determinação do tempo de indução

Equipamento Rancimat 743 Metrohm

Condições de análise: temperatura: 120°C e fluxo de ar: 20 L/h

Óleo	Tempo de indução em horas
Amendoim modificado	15,74 ± 0,01
Soja sem adição de antioxidantes	3,97 ± 0,06

São Paulo, 01 de julho de 2014,

Atenciosamente

Farm-Bioq. Rosângela Pavan

Visto: Prof. Titular Jorge Mancini Filho

ANEXO 2: Ficha Técnica da Goma Arábica

129,Chemin de Croisset
B.P. 4151
76723 Rouen cedex 3
France
Tl : + 33 (0) 2 32 83 18 18
Fax : + 33 (0) 2 32 83 19 19

nexira

TECHNICAL DATA SHEET	INSTANTGUM BA
Version : 8	Created on : 14/10/2005
	Last update : 07/11/2011

Content : Acacia gum purified and instantised

Legal position : E414, 2008/84/EC, 95/2/EC, USP/NF, FCC, Eur.Ph.

Standard Packaging : Net 25 kg paper bags with inner polyethylene liner

Maximum Storage : 3 years Storage Condition : Keep closed in cool and dry place

MATERIAL CHARACTERISTICS

Physical and chemical data					
Analysis	Description	MINI	MAXI	Unit	Test method
Moisture	5h @ 105°C		10	%	USP <921> Method III
Colour @ 25%	Aqueous solution 25% - Lovibond AF900		10	-	-
Total Ashes @ 600°C	8h @ 600°C		4	%	Eur. Ph.
Acid insoluble ashes	Ashes + acid hydrolysis		0,5	%	USP<561>
Acid insoluble matters	Gravimetric determination after acid hydrolysis		0,1	%	-
pH	25% aqueous solution, @ 20°C	4,1	5,0	-	Eur. Ph. 2.2.3
Viscosity 25%	25%, Brookfield LVF 60 rpm @ 20°C	60	100	mPa.s	-
Mesh size powder through 63µm	Vacuum sieving		15	%	-
Tanin test	réaction with iron chloride	negative		-	Pharmacopea
Bacteriology					
Analysis	Description	MINI	MAXI	Unit	Test method
Total Plate Count	72 h @ 30°C - PCA		500	ufc/g	ISO 4833
Yeast	5 days @ 25°C - YGC		50	ufc/g	ISO 7954
Moulds	5 days @ 25°C - YGC		50	ufc/g	ISO 7954
E. coli (test for the presence of)	48 h @ 44°C - EP without indole + Kovacs reagent		abs/5g	-	ISO 7251
Aerobic Mesophilic Sporeformers	10 min @ 80°C, 72 h @ 30°C - PCA		300	ufc/g	ISO 4833
Salmonella (test for the presence of)	Pre-enrichment, 24 h @ 41°C		abs/25g	-	ISO 6579

ANEXO 3: Ficha Técnica da Maltodextrina

FICHA TÉCNICA

Ingredion

Maltodextrina MOR-REX® 1920

Composição de açúcares na forma de pó, totalmente solúvel em água, produzida através da conversão do amido de milho.

Especificações:

Físico-Químicas:

	Min.	Máx.
Cinzas, %	-	0,50
Dextrose equivalente (DE)	17,0	19,9
Identificação	Passa Teste	
pH	4,5	5,5
SO ₂ , ppm	-	25,0
Umidade, %	-	5,00

Microbiológicas:

	m	M
Bacillus Cereus, ufc/g	-	10
Clostridio sulfito redutor, /2g	Ausente	
Coliformes Fecais /g	Ausente	
Coliformes Totais /g	Ausente	
E. coli /g	Ausente	
Salmonella /25g	Ausente	
Staphylococcus aureus, /5g	Ausente	
Contagem Total de Bactérias, ufc/g (n=5, c=2)	100	1000
Fungos e Leveduras, ufc/g (n=5, c=1)	100	1000

n: número de unidades amostrais escolhidas separada e independentemente;
c: número tolerável de amostras com resultados entre m e M;
m: nível de organismos em teste aceitável e tolerável no produto;
M: a máxima concentração de organismos em teste aceitável.
Valores acima de M em qualquer unidade amostral são inaceitáveis.

Informações sensoriais:

Aspecto	Pó
Cor	Branco
Odor	Característico
Sabor	Característico

Composição aproximada em açúcares (%)

B.Seca):

Dextrose	2
Maltose	6
Outros açúcares	92

Informações nutricionais/100g *VT:

Valor Calórico, kcal	380
Carboidratos, g	95,0
Proteínas, g	0
Gorduras Totais, g	0,0
Fibra Alimentar, g	0
Cálcio, mg	1,3
Ferro, mg	1,3
Sódio, mg	27,9

*VT - Valores Típicos ou de referência. Não constituem especificação do produto.

Novembro, 2012

As informações aqui contidas são de caráter meramente indicativo das possibilidades técnicas de utilização de produto, não aplicando garantia de resultado e não dispensando o usuário de verificação de eventuais limitações técnicas de uso em condições ou finalidades específicas. A Ingredion Inc. e suas filiais não se responsabilizam por danos ou prejuízos decorrentes do uso indevido ou inadequado do produto.

As marcas e o logotipo aqui refletidos são marcas registradas de grupo INGREDION e utilizadas por Ingredion Brasil Ing. Inc.
Lida
Todos os direitos reservados. Copyright 2012

Principais aplicações:

Adoçantes de mesa, Aromas e Essências, Bolas mastigáveis, Barras de cereais e proteína, Bebidas isotônicas, energéticas, Bebidas à base de soja, Bolos e Misturas para bolo, Caldes, Capuccino em pó, Chocolates/Recheios para bombom, Coberturas, Diet e Light, Udo de leite, Uragedós, Leites aromatizados (prontos para beber), Leites em pó modificado, Maionese e Molhos cremosos, Milkshakes, Misturas em pó, Misturas instantâneas, Molhos, Molhos instantâneos, Pastilhas, Pratos prontos congelados, Produtos cárneos, Pães/Misturas para pães, Recheios, Recheios para biscoitos, Refrescos em pó, Snacks, Sobremesas em pó, Sobremesas lácteas, Sopas em pó, Sopas instantâneas, Sorvetes, Suplementos para atletas

Funcionalidade:

- Aumenta o volume do produto em que é aplicado
- Baixa higroscopicidade.
- Baixo teor de açúcares.
- Não mascara o odor característico dos produtos.
- Rápida solubilidade e dispersão.

Embalagem - Vida útil:

Big bag 1000 kg: 730 dias
Saco de papel boca aberta 16. 25. 30 kg: 730, 365 dias
Saco de papel valvulado (c/liner interno) 25 kg: 730 dias
Saco plástico 25 kg: 365 dias

Armazenagem:

Armazenar sobre pallets, em local coberto, seco e ventilado.

Informações Regulatórias:

AUP: 1595/02
Certificado Kosher
Certificado Halal
MS: Dispensado de registro (Res. RDC nº23,15/03/05-ANVISA)

GRAS: 21CFR184.1444
Food Chemical Codex (FCC) 5ª Ed.

Decreto 55.871 28/03/05-ANVISA 31/01/2014
Resolução RDC nº175, 08/07/03-ANVISA

Ingredion Brasil Ing. Ind. Ltda.
Av. do Café, 277 - 2º andar
04311-000 - São Paulo - SP

t: 0300 7885800 / 55 11 5070-7835
e: sac.br@ingredion.com

www.ingredion.com

ANEXO 4: Certificado de Análise da Maltodextrina

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Produto: MALTODEXTRINA

Marca: MOR REX® 1920

Lote: 0000949145

Data de Fabricação: 20.06.2014

Data de Validade: 19.08.2016

Data: 11/07/2014

Planta: MOGI GUAÇU

Análise	Resultados	Mínimo	Máximo
Cinzas, %	0,2		0,5
Dextrose equivalente (DE)	17,3	17,0	19,9
Identificação	Passa teste	Passa teste	
pH	5,10	4,5	5,5
SO ₂ , ppm	0		25
Umidade, %	4,7		6
Aspecto	A	A	B
Cor	A	A	B
Odor	B	A	B
Sabor	B	A	B

Informação Adicional

Aspecto, cor, odor e sabor: A = Superior
 (igual ou muito próximo do padrão) B =
 Aceitável (pequena diferença em relação ao
 padrão) C = Insatisfatório (grande diferença
 em relação ao padrão)

Documento emitido eletronicamente

ANEXO 5: Certificado de Análise do Liquor de Cacau Natural

Certificado de Análises

Liquor de Cacau

Produto:	Liquor de Cacau Natural		
Lote:	12117P032	Nota Fiscal:	13201
Data de Fabricação:	01/05/2017	Validade:	12 meses

Características Sensoriais		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Cor	Marrom	Marrom
Sabor/Odor	Característico / Isento de Sabores e Odores Estranhos	Característico / Isento de Sabores e Odores Estranhos
Aspecto	Pedaços irregulares	Pedaços irregulares

Características Físico-Químicas		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Umidade	Máx. 2,0%	0,0
pH (Solução 10%)	5,00 – 5,99	5,89

Características Microbiológicas		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Coliformes 45°C UFC/g	5x10 ³ máx.	<100
Salmonela sp (em 25g)	Ausente	Ausente

Dados referentes à análises sensoriais, físico-químicas e microbiológicas realizadas na amostra composta do lote acima e no histórico de resultados.

NOTA: Este Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido integralmente sem modificações.

Este certificado é emitido de forma digital, sendo válido sem assinatura.

Indústria Brasileira de Cacau e Gêneros Alimentícios Ltda.
 Rua Cristina Taranto Paris, nº 900 – Bom Retiro – Rio das Pedras – São Paulo.
 CEP: 13.390-000 Tel: (19) 3493-2858 / 3493-2295
 Site: www.ibcacau.com.br

ANEXO 6: Ficha do Aluno

05/08/2018

- Sistema Administrativo da Pós-Graduação

Universidade de São Paulo
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Documento sem validade oficial
FICHA DO ALUNO

9133 - 9025971/1 - **Silvia Alnara Cardoso Agibert**

Email: silvia.agibert@usp.br
Data de Nascimento: 13/10/1983
Cédula de Identidade: RG - 30.094.595-4 - SP
Local de Nascimento: Estado de São Paulo
Nacionalidade: Brasileira
Graduação: Engenheiro - Escola de Engenharia Mauá - Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia - São Paulo - Brasil - 2006
Mestrado: Mestra em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (1) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brasil - 2013

Curso: Doutorado
Programa: Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área: Tecnologia de Alimentos
Data de Matrícula: 19/05/2014
Início da Contagem de Prazo: 19/05/2014
Data Limite para o Depósito: 21/05/2018
Orientador: Prof(a). Dr(a). Suzana Caetano da Silva Lannes - 19/05/2014 até o presente. Email: soslan@usp.br
Proficiência em Línguas: Inglês, Aprovado em 19/05/2014
Data de Aprovação no Exame de Qualificação: Aprovado em 05/07/2016
Data do Depósito do Trabalho: 11/05/2018
Título do Trabalho: "Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo"
Data Máxima para Aprovação da Banca: 25/05/2018
Data de Aprovação da Banca: 06/06/2018
Data Máxima para Defesa: 19/09/2018
Data da Defesa:
Resultado da Defesa:
Histórico de Ocorrências: Primeira Matrícula em 19/05/2014

Aluno matriculado no Regimento da Pós-Graduação USP (Resolução nº 6542 em vigor a partir de 20/04/2013).

Última ocorrência: Matrícula de Acompanhamento em 05/07/2018

Impresso em: 05/08/2018 09:56:57

05/08/2018

Janus - Sistema Administrativo da Pós-Graduação

Universidade de São Paulo
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Documento sem validade oficial
FICHA DO ALUNO

9133 - 9025971/1 - Silvia Alnara Cardoso Aglibert

Sigla	Nome da Disciplina	Início	Término	Carga Horária	Cred.	Freq.	Conc.	Exc.	Situação
FBA5899-2/3	Biodisponibilidade de Nutrientes e de Substâncias Bioativas em Alimentos e Dietas (2)	10/03/2014	20/04/2014	90	6	85	A	N	Concluída
FBA5728-3/10	Aprimoramento Didático	19/08/2014	15/09/2014	60	0	-	-	N	Pré-matricula Indeferida
FBTS735-7/1	Modificação Industrial de Óleos e Gorduras	02/10/2014	05/11/2014	75	0	-	-	N	Matrícula cancelada
FBTS708-1/3	Cristalização Aplicada a Fármacos e Alimentos	20/10/2014	23/11/2014	45	0	-	-	N	Matrícula cancelada
FBA5706-2/2	Planejamento Experimental para Otimização de Produtos e Processos em Alimentos	26/02/2015	21/06/2015	60	0	-	-	N	Pré-matricula Indeferida
FBTS785-4/2	Tecnologia de Produtos com Alto Teor Lipídico	11/03/2015	14/04/2015	75	5	100	A	N	Concluída
FBA5728-3/11	Aprimoramento Didático	14/04/2015	11/05/2015	60	4	75	A	N	Concluída
FBTS738-1/2	Tópicos Especiais em Tecnologia Bioquímica-Farmacêutica III	03/08/2015	19/10/2015	30	2	90	A	N	Concluída
FBFS805-2/3	Delimitação de Experimentos e Ferramentas Estatísticas Aplicadas às Ciências Farmacêuticas	11/08/2016	19/10/2016	90	6	100	A	N	Concluída
FBA5874-6/2	Química e Análise dos Alimentos Lipídicos (3)	01/11/2016	12/12/2016	60	4	100	A	N	Concluída

	Créditos mínimos exigidos		Créditos obtidos
	Para exame de qualificação	Para depósito de tese	
Disciplinas:	0	20	27
Estágios:			
Total:	0	20	27

Créditos Atribuídos à Tese: 167

Observações:

- 1) Curso com validade nacional, de acordo com o disposto na Portaria nº 1.331, de 08.11.2012.
- 2) Disciplina(s) cursada(s) isoladamente e aceita(s) pelo(a) orientador(a) do(a) candidato(a).
- 3) Disciplina(s) cursada(s) voluntariamente pelo(a) candidato(a) após ter cumprido as exigências regulamentares.

Conceito a partir de 02/01/1997:

A - Excelente, com direito a crédito; B - Bom, com direito a crédito; C - Regular, com direito a crédito; R - Reprovado; T - Transferência.

Um(1) crédito equivale a 15 horas de atividade programada.

Última ocorrência: Matrícula de Acompanhamento em 05/07/2018

Impresso em: 05/08/2018 09:56:57

05/08/2018

Janus - Sistema Administrativo da Pós-Graduação

Universidade de São Paulo
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Documento sem validade oficial
FICHA DO ALUNO

9133 - 9025971/1 - **Silvia Alnara Cardoso Aglibert**

Comissão julgadora da tese de doutorado:			
NUSP	Nome	Vínculo	Função
2043263	Suzana Caetano da Silva Lannes	FCF - USP	Presidente

Última ocorrência: Matrícula de Acompanhamento em 05/07/2018

Impresso em: 05/08/2018 09:56:57