UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área Tecnologia de Alimentos

Desenvolvimento e caracterização reológica de formulações especiais de *fondue* de chocolate

Estela Vidal Gonçalves

Dissertação para obtenção do grau de

MESTRE

Orientadora: Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo

2011

Estela Vidal Gonçalves

Desenvolvimento e caracterização reológica de formulações especiais de *fondue* de chocolate

Comissão Julgadora da

Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes

orientador/presidente

_____

1º. examinador

_____

2º. examinador

São Paulo, _____ de 2011.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, professora Doutora Suzana Caetano da Silva Lannes, pela oportunidade oferecida para realização desse projeto, pelo suporte e auxílio, pela dedicação ao trabalho, pela paciência nos momentos difíceis e pela convivência nos momentos alegres;

Aos funcionários Nilton, Alexandre, Ivani, Míriam, Elza e Juarez, pela sempre pronta disposição em ajudar;

Ao professor Doutor Roberto Rodrigues Ribeiro e à professora Isabela Rosier Olimpio Pereira, pela análise de fibras;

Às colegas Adelaida Viza Salas, Ana Lúcia Pilleggi, Fabiana Schafer, Roberta Claro e Roberta Polak, meu especial agradecimento;

Aos amigos (Raphael, Júlia, Paula, Luciana, Amélia, Millena) e à minha família (irmãos, cunhados, padrinhos e primos), pela torcida em cada etapa desse caminho;

À todos aqueles que não foram citados, mas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho;

E, acima de tudo, às duas pessoas sem as quais não seria possível realizar metade dos meus sonhos: pai e mãe, muito obrigada!

RESUMO

GONÇALVES, E. V.; LANNES, S. C. S. Desenvolvimento e caracterização reológica de formulações especiais de *fondue* de chocolate. São Paulo, 2010. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.

Fondue de chocolate é um produto derivado de chocolate consumido fundido com frutas e bolos sob aquecimento. É crescente o interesse dos consumidores em alimentos que tragam algum tipo de benefício à saúde. Óleo de castanha do Brasil, aveia e ácido graxo ômega-3 são alguns dos ingredientes funcionais mais comentados da atualidade. Assim, o objetivo desse trabalho foi desenvolver formulações enriquecidas desses ingredientes e avaliar a reologia, através de análises de textura, comparando-as com os produtos de mercado. Avaliou-se a textura, com probe *back extrusion*, avaliando-se os resultados através da equação Herschel-Bulkley, e por análise de consistência. O resultado da composição centesimal indicou que três (das seis) formulações apresentaram alto conteúdo de proteína bruta, comparado às amostras comerciais. As amostras enriquecidas com aveia apresentaram alto teor de fibra total e mostraram-se bons substitutos para a gordura do leite e sacarose. Na avaliação de textura por *back extrusion*, dentre as amostras comerciais, a amostra contendo leite condensado e chocolate amargo apresentou os maiores valores para os parâmetros de firmeza, coeficiente de consistência, coesividade e índice de viscosidade. Os *fondues* foram classificados como fluidos pseudoplásticos ($n < 0$) e os chocolates do tipo cobertura, fluidos dilatantes ($n > 1$). O ponto de fluidez foi semelhante para todas as amostras. O resultado do ensaio *back extrusion* para as formulações apontou que as amostras que contêm extrato de aveia apresentaram valores bem mais baixos frente às outras formulações. A avaliação da consistência revelou que a 10 ºC a amostra D apresenta bom potencial para aplicação como *spread*; enquanto à 20 ºC, as amostras C e D são as que apresentam melhor potencial. Assim, sugeriu-se a qualidade superior dos produtos desenvolvidos frente aos comerciais, que contêm estabilizantes e espessantes artificiais, bem como prolongada vida de prateleira e potencial emprego como *spread*.

Palavras chave: Chocolate. Reologia. Textura. Produtos de chocolate. Vida de prateleira.

ABSTRACT

GONÇALVES, E. V.; LANNES, S. C. S. Development and rheological characterization of chocolate *fondue* special formulations. São Paulo, 2010. (Master) – Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo.

Chocolate *fondue* is a chocolate product which is consumed melted with fruits and cakes. There is a growing interest by consumers in foods that brings some healthy benefits. Brazilian nut oil, oats and omega-3 are some of the most famous functional ingredients nowadays. Thus, the aim of this work was developing enriched formulations containing these ingredients and evaluating rheology through textural analysis, comparing to brand products. Texture was evaluated by probe back extrusion, results being evaluated through Herschel-Bulkley equation, and by consistency test. Chemical analysis pointed that three (of six) formulations showed high content of protein, comparing to brand products. Samples enriched with oats showed a high fiber content. Oat extract was suggested as a good milk fat + sucrose replacer. Among brand products, sample comprising condensed milk and dark chocolate showed the higher values for firmness, consistency coefficient, cohesiveness and viscosity index on back extrusion analysis. *Fondues* were classified as thinning fluid ($n < 0$) and chocolate bars are thickening fluids ($n > 1$). Break point was alike for all samples. Back extrusion for developed samples pointed that samples containing oat extract showed an overall lower results comparing to the others. Consistency test showed that when conditioned at 10 ºC, sample D shows a good potential for application as chocolate spread; while at 20 ºC, samples C and D perform better. Thus, it was suggested a major quality of enriched samples when compared to brand products, which contains stabilizers, artificial thickener, as a longer shelf life and potential use as spread.

Key words: Chocolate. Rheology. Texture. Chocolate products. Shelf life.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1. Chocolate e produtos derivados 4

2.2. Ingredientes funcionais 6

a. Ácidos graxos poliinsaturados: ômega 3 (ω-3) 7

b. Aveia 9

c. Óleo de castanha do Brasil 10

2.3. Ingredientes usados na fabricação de produtos derivados de chocolate 10

a. Xarope de alta frutose (*High fructose corn syrup)* 10

b. Lecitina de soja 12

c. Sorbitol – solução 70% 13

d. Colágeno hidrolisado 14

2.4. Reologia 15

2.4.1. Ingredientes *versus* reologia 17

2.4.2. Textura 19

2.5. Vida de prateleira (*shelf life*) 23

2.5.1. Vida de prateleira de produtos de chocolate 23

3. Objetivos 27

3.1. Objetivo geral 27

3.2. Objetivos específicos 27

4. Material e métodos 28

4.1. Material 28

4.1.1. Produtos de mercado: *fondue* de chocolate 28

4.1.2. Produtos de mercado: chocolates tipo cobertura 30

4.2. Parte experimental 31

4.2.1. Análise de textura 35

4.2.1.1. Análise de extrusão (*back extrusion*) 35

4.2.1.2. Análise de consistência 36

4.3. Composição química 37

4.4. Análises estatísticas 39

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 40

5.1. Produtos de mercado 40

5.2. Análise de textura (*back extrusion*) 41

5.3. Produtos formulados 46

6. CONCLUSÕES 65

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 *Fondue* de de queijo (B) e de chocolate (A).

Figura 2 Produto tipo *spread* de chocolate líder de mercado mundialmente

Figura 3 Esquema representativo da análise *back extrusion*.

Figura 4 Produtos de mercado.

Figura 5 Ingredientes descritos nos rótulos dos produtos de mercado

Figura 6 Chocolates do tipo cobertura e *light* utilizados na composição das formulações desenvolvidas.

Figura 7 Quadro de ingredientes encontrados nos chocolates do tipo cobertura meio amargo, ao leite e ao leite *light*.

Figura 8 Fluxograma de preparo das formulações especiais de *fondue* de chocolate, em escala laboratorial, adicionadas de extrato de aveia (E e F).

Figura 9 Fluxograma de produção da formulação desenvolvida em escala laboratorial das formulações (A, B, C, D), sem extrato de aveia.

Figura 10 Quadro explicativo sobre as condições de armazenamento dos produtos de mercado.

Figura 11 Perfil característico de curva de análise *back extrusion* para as amostras analisadas.

Figura 12 Valores da composição nutricional dos produtos de mercado, de acordo com as informações descritas no rótulo.

Figura 13 Resultados da análise de textura das amostras armazenadas a 10 ºC.

Figura 13a Aspecto visual da amostra C, na terceira semana, armazenada

a 20 e 10 ºC, respectivamente.

Figura 14 Resultados da análise de textura das amostras armazenadas a 20 ºC.

Figura 14ª Amostra E deformada permanentemente, na terceira semana de tomada de dados.

Figura 15 Resultados da análise de textura das amostras armazenadas a 28 ºC.

Figura 15a Deterioração microbiológica da triplicata da amostra E, na segunda semana, armazenada a 28 ºC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composição das formulações desenvolvidas.

Tabela 2 Valores da média (± DP) dos resultados da análise *back extrusion* dos produtos de mercado (t = 55 ºC).

Tabela 3 Média e desvio padrão da composição centesimal das formulações desenvolvidas (g/100 g)

Tabela 4 Média e desvio padrão do conteúdo de fibra alimentar solúvel (FAS), fibra alimentar insolúvel (FAI) e fibra alimentar total (FAT) nas amostras A, D e E (g/100 g).

Tabela 5 Média e desvio padrão dos resultados da avaliação de textura das formulações desenvolvidas pela análise *back extrusion* (t = 55 ºC).

LISTA DE NOMENCLATURAS E SIGLAS

ºC	Graus Celsius
ABICAB	Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoins, Balas e Derivados
ADA	*American Dietetic Association*
AMA	*American Medical Association*
AMD	*Age-related macular degeneration*
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
COX-2	Cicloxigenase-2
DHA	Ácido docosaexaenóico
EPA	Ácido eicosapentaenóico
FAI	Fibra alimentar insolúvel
FAZ	Fibra alimentar solúvel
FAT	Fibra alimentar total
FDA	*Food and Drugs Administration*
GRAS	*Generally Recognized As Safe*
HFCS	*High fructose corn syrup*
IG	Índice glicêmico
IMC	Índice de massa corporal
IN	Inulina
LDL	Lipoproteína de baixa densidade
MD	Maltodextrina
PD	Polidextrose

PGPR	Poliglicerol poliricenoleato
SE	Sacarose mono-éster
TAVP	Teste acelerado de vida de prateleira
TG	Triacilgliceróis
ω-3	Ácido graxo ômega-3

1. INTRODUÇÃO

O chocolate, por definição, deve ser uma suspensão semi-sólida de partículas sólidas não gordurosas como o açúcar e o cacau, em cerca de 70%, em uma fase gordurosa contínua, representada pela manteiga de cacau (BECKET, 2008).

Segundo levantamento realizado e divulgado em 2007 pela ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoins, Balas e Derivados), o Brasil ocupava o 4º lugar no *ranking* dos maiores produtores do mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, Alemanha e Reino Unido. A produção naquele ano ultrapassou 490 mil toneladas.

Segundo a mesma fonte, a produção e o consumo de chocolate sob todas as formas (chocolate e produtos derivados) no Brasil cresceu 4 e 6%, respectivamente entre 2004 e 2009, ultrapassando o volume de 500 mil toneladas por ano desde 2007.

Os produtos de chocolate mais comumente apreciados pelos consumidores são as coberturas, recheios, ganaches, produtos moldados (barras), bombons, trufas, *fondue*, *spread* e versões destes contendo substituintes de gorduras, conhecidas como chocolate *diet* (RITCHTER; LANNES, 2007).

Fondue é um prato de origem suíça, originalmente constituído por uma mistura de queijos (*emmenthal* e *gruyère*) com vinho, servido com pedaços de pães e batatas cozidas, que são mergulhadas no caldo de queijos imediatamente antes do consumo (Figura 1A).

No entanto, o tradicional prato tomou formas contemporâneas e ganhou *status* de sobremesa, sendo a mistura de queijos substituída por uma calda de chocolate servida com pedaços de frutas e bolos (Figura 1B). Com o aumento

da popularidade deste prato, inclusive no Brasil, houve um interesse da indústria de alimentos em produzir formulações semi-prontas para o consumo.

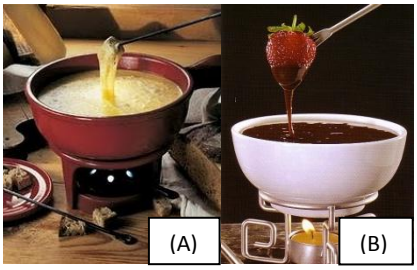


Figura 1: *Fondue* de queijo (A) e de chocolate (B).

Fondue de chocolate pode ser definido como uma formulação de chocolate de consistência sólida ou semi-sólida à temperatura ambiente, que é consumido fundido e sob aquecimento, e pode conter em sua formulação chocolate amargo, ao leite ou branco, além de outros ingredientes que não descaracterizem o produto.

Apesar de ser uma sobremesa e ter, tradicionalmente, alto valor energético, o *fondue* de chocolate é um prato que pode passar a agregar benefícios à saúde se formulado a partir de ingredientes funcionais, como ácidos graxos essenciais e aveia, além de estimular crianças que rejeitam frutas a consumi-las.

Outro tipo de produto de chocolate muito consumido mundialmente é chamado de *spread*.

Não existe definição de *spread* de chocolate na literatura, porém é possível defini-la como uma formulação de chocolate que não se solidifica à temperatura ambiente, formulado basicamente a partir de sólidos de cacau, óleo vegetal (geralmente, óleo de palma), leite desnatado, açúcar e agentes flavorizantes, como avelãs (ou outras castanhas) e mel, apresentando consistência cremosa. *Spreads* são consumidos à temperatura ambiente – tradicionalmente com pães – no café da manhã, por ser um alimento com alto valor energético. O creme de cacau com avelãs (*spread*) mais conhecido mundialmente é de origem italiana e sua formulação exata é mantida em segredo desde 1964 (Figura 2).

Figura 2: Produto tipo *spread* de chocolate líder de mercado mundialmente.

O chocolate possui sabor, aroma e textura únicos e, por isso, agrada paladares de todas as idades. Considerado por muito tempo como vilão, ele pode também ser fonte de substâncias biologicamente ativas benéficas à saúde, como os polifenóis, que desempenham importante função antioxidante no sistema cardiovascular, ou ainda ser veículo para outras substâncias benéficas quando formulados para este fim (NEBESNY et al., 2005).

O objetivo do presente estudo foi formular um produto derivado de chocolate, do tipo *fondue*, enriquecido funcionalmente com ácido graxo ômega-3, aveia e óleo de castanha do Brasil. No entanto, notou-se que o produto desenvolvido apresenta potencial para aplicação sob a forma de *spread* devido à textura observada em algumas formulações à temperatura ambiente. Além disso, foi também realizada a caracterização reológica através da textura e a avaliação de vida de prateleira *(shelf life)* dos produtos desenvolvidos, quanto às alterações físicas e estabilidade durante o armazenamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Chocolate e produtos derivados

Tem sido aceito ultimamente que alguns tipos de câncer, doenças cardiovasculares e cerebrovasculares, bem como diabetes e doenças reumáticas são causadas ou aceleradas por estresse oxidativo, bem como que a ingestão de determinados alimentos que contêm substâncias antioxidantes podem retardar ou evitar o aparecimento dessas patologias (SELMI et al., 2008).

O consumo de produtos de cacau e chocolate contribui para a nutrição humana fornecendo lipídeos, açúcares, minerais (potássio, magnésio, cobre e ferro) e antioxidantes, especialmente os polifenóis. Chás e vinho tinto são muito conhecidos por esse apelo; já os grãos de cacau e os produtos derivados nem tanto, mesmo apresentando capacidade antioxidante igual ou maior do que algumas frutas e vegetais (EBADI, 2006).

Os flavonóides do chocolate têm ganhado notoriedade principalmente por seus benefícios relacionados à saúde do coração. Diversos estudos têm sido conduzidos nesse sentido, a fim de tentar comprovar os benefícios do consumo diário de chocolate amargo, que é mais rico em flavonóides. Além das ações benéficas ao coração, são atribuídas aos flavonóides presentes na semente do cacau: propriedades anticarcinogênica, anti-inflamatória, antibacteriana, antialérgica e antioxidante, sendo ainda capazes de modular ou diminuir a ativação plaquetária, auxiliando na manutenção do sistema cardiovascular (OHNO et al., 2009).

Polifenóis presentes no cacau e produtos de cacau podem ser classificados em 3 grupos principais: flavonóides (37%), antocianinas (4%) e proantocianidinas (58%). Os grãos de cacau antes do processo de fermentação contem de 120 a 180 g/kg de compostos fenólicos, com epicatequinas sendo quantitativamente o principal componente (35%). Catequinas, traços de

galocatequinas, epigalocatequina, epicatequina-3-galato e inúmeras procianidinas, bem como pequenas quantidades de quercetina, glicosídeos de quercetina, naringenina, luteolina, apegenina, clovamida e ácidos fenólicos como o cafeico, ferúlico, gálico e p-cumárico também têm sido encontrados nos grãos de cacau pós-fermentação. A tendência desses compostos em formar complexos com proteínas, polissacarídeos e alcalóides aumenta a complexidade dos produtos de cacau. Embora muitos estudos indiquem que os benefícios do cacau estejam atribuídos aos polifenóis, deve ser notado que o cacau não é rico apenas em polifenóis, mas também em metilxantinas que correspondem a 3,2% da composição do chocolate desengordurado e sem açúcares. A principal metilxantina presente no cacau é a teobromina (3,7%, numa amostra desengordurada) e cafeína (0,2%) (BELŠCˇAK et al., 2009; GENOVESE, LANNES, 2009).

Grassi et al. (2010) demonstraram os efeitos benéficos do chocolate amargo na pressão arterial de indivíduos saudáveis após 2 semanas de intervenção. Djoussé et al (2010) apontaram que o consumo de 100 g/porção de variados produtos de chocolate disponíveis no mercado, com duas porções semanais, também está associado à redução da pressão sistólica em indivíduos hipertensivos e à baixa prevalência de calcificação das placas ateroscleróticas nas artérias coronárias. Os pesquisadores sugerem que outros estudos sejam realizados a fim de elucidar o mecanismo de ação dos flavonóides do chocolate amargo sobre a redução do risco de doenças cardiovasculares.

A ingestão regular de chocolate (particularmente o amargo) pode causar efeitos benéficos sobre doenças cardiovasculares através da diminuição da pressão arterial, resistência à insulina, triglicérides, reatividade vascular, disfunção endotelial, estresse oxidativo, indicadores de inflamação e atividade antiplaquetária. Cada um desses eventos fisiológicos pode ser observado na pré-eclampsia, fornecendo fortes indícios para o estudo dos efeitos da ingestão sobre a diminuição do risco de pré-eclampsia. Em estudo, mulheres que consumiram regularmente de 1 a 3 porções por semana tiveram uma diminuição de 50% ou mais no risco de pré-eclampsia, sendo essa evidência

aparentemente não dose-dependente. Somente mulheres que consumiram chocolate regularmente durante o primeiro trimestre tiveram redução no risco de hipertensão gestacional (SAFTLAS et al., 2010).

Os efeitos do chocolate ao leite e do chocolate amargo sobre o apetite e o consumo de calorias vêm sendo estudados. Berry (2009) envolveu homens jovens e saudáveis, com peso normal, apreciadores de chocolate ao leite e amargo, levando-os a ingerir ambos. Durante as cinco horas seguintes, os participantes registraram seu apetite a cada meia hora e foram convidados a comer pizza até que estivessem confortavelmente satisfeitos. Depois da refeição, o valor calórico ingerido foi registrado e os resultados foram significativos. Quando o chocolate amargo foi consumido antes da refeição, uma menor quantidade de pizza foi ingerida. De fato, os participantes que ingeriram chocolate amargo antes da refeição, consumiram 15% menos calorias do que aqueles que ingeriram chocolate ao leite antes da refeição. Os participantes também notaram que o chocolate amargo diminuiu a vontade de comer doces, salgados ou alimentos gordurosos ao longo do dia.

Akita et al. (2008) testaram a hipótese que as propriedades que os polifenóis do líquor de cacau teriam sobre a restauração da função cardiovascular e do sistema autônomo em modelo animal de família hipercolesterolêmica. Os resultados mostraram menor incidência de lesões ateroscleróticas nas aortas nos indivíduos do grupo tratado com polifenóis do líquor de cacau do que no grupo controle. Além disso, o tônus dos nervos parassimpáticos foi preservado no grupo tratado com a dieta especial. A conclusão, portanto, foi que os polifenóis do cacau têm um papel importante na proteção cardiovascular e sobre as funções dos nervos autônomos.

2.2. Ingredientes funcionais

Embora não haja consenso sobre a definição exata de “alimento funcional”, a *American Dietetic Association* (ADA) define como qualquer

ingrediente ou alimento que possa promover benefícios à saúde, além dos nutrientes tradicionais que ele já contém (EL-HADAD et al., 2011).

Evidências bioquímicas de que o organismo humano necessita de lipídeos, proteínas e carboidratos já são há muito conhecidas; no entanto, as evidências ao redor da função e real necessidade de consumir alimentos funcionais ou nutracêuticos são ainda pouco claras e têm sido amplamente estudadas (FERGUSON, 2009).

Cada vez mais é crescente o interesse do consumidor em adquirir produtos enriquecidos com componentes bioativos como “aditivos multifuncionais”, devido à função de agregar valor nutricional (BELŠCˇAK et al., 2009).

Os profissionais envolvidos na produção de alimentos com alegação funcional têm a responsabilidade de assegurar à sociedade que as informações nutricionais divulgadas em rótulos e embalagens estão em conformidade com a ação que aquele ingrediente exercerá no organismo, uma vez que o mercado tem expandido e cada vez mais os consumidores buscam produtos com esse tipo de apelo (FERGUSON, 2009).

a. Ácidos graxos poliinsaturados: Ômega 3 (ω-3).

Os ácidos graxos poliinsaturados que apresentam atividade biológica benéfica são aqueles de origem marinha, em sua maioria, e que apresentam a primeira dupla ligação no terceiro carbono do radical metil da cadeia carbônica, ou seja, ácidos eicosapentaenóico e docosaexaenóico (JACOBSEN et al., 2008).

Alimentos contendo óleo de peixe, ou altos níveis de ácidos graxos ω-3, têm sido caracterizados como alimentos funcionais. Em países de primeiro mundo, os lipídeos representam em torno de 45% do total de fontes de energia ingeridas. Ácidos graxos, como ácido linoléico (ω-6) e α-linolênico (ω-3), são fontes de lipídeos essenciais. Estudos epidemiológicos têm relacionado dietas ricas em gorduras com o aumento do risco de doenças coronarianas e câncer.

Grande quantidade do consumo de gorduras está associado a obesidade e esta, por si só, está diretamente relacionada a doenças crônicas. No entanto, desde que o consumo total de gorduras seja controlado, alguns ácidos graxos, como o ácido graxo ω-3, podem oferecer benefícios protetores no organismo contra doenças crônicas (JACOBSEN et al., 2008; FERGUSON, 2009).

Paralelamente às descobertas dos benefícios à saúde relacionados aos ácidos graxos ω-3 EPA (ácido eicosapentaenóico) e DHA (ácido docosaexaenóico), têm-se também reconhecido seu potencial para redução do risco de degeneração macular relacionada à idade (*age-related macular degeneration* - AMD). Estudo conduzido em indivíduos com AMD mostrou que aqueles com consumo elevado de EPA tiveram redução de 23% do risco de desenvolvimento de AMD precoce, enquanto aqueles com alto consumo de DHA foram associados a 30% de redução. A justificativa do grupo de pesquisa deu-se em torno da necessidade de EPA e DHA para o desenvolvimento visual e proteção das membranas celulares. Além disso, o DHA tem um papel estrutural fundamental na membrana da retina, onde é encontrado em altas concentrações. Assim sendo, os ácidos graxos ω-3 protegem contra o aparecimento e progressão da AMD através da prevenção do aparecimento de novas veias nos casos avançados, reduzindo inflamações e protegendo de células mortas (MOLOUGHNEY, 2009).

Fradet et al. (2009) acompanharam homens com câncer de próstata agressivo e homens saudáveis, avaliando e acompanhando seus hábitos alimentares e a cicloxigenase-2 (COX-2), substância que ajuda a regular a inflamação no organismo e aumentar o risco de desenvolvimento do câncer de próstata. O estudo mostrou que homens que consumiam peixes gordos e escuros de 1 – 3 vezes por mês tiveram 36% menos risco de desenvolver câncer de próstata. Aqueles que consumiram pouco ou nenhum ácido graxo ω-3 EPA/DHA, e que também carregam a variante específica da COX-2, apresentaram cinco vezes mais chance de desenvolver câncer de próstata. No entanto, essa associação foi essencialmente revertida com o aumento do consumo de ácido graxo ω-3 EPA/DHA (FRADET et al., 2009).

b. Aveia

A aveia (*Avena sativa* L.) é uma fonte de diversos compostos que possuem atividade antioxidante, como quinonas de ácido benzóico, ácido cinâmico, flavonóides, antocianidinas e aminofenóis (PIKE et al., 2007).

Vitamina E, ácido fítico e avenantramidas são os antioxidantes mais abundantes encontrados na aveia. Todos esses compostos fenólicos são aqueles capazes de promover os efeitos benéficos sobre a saúde humana (DOKUYUCU et al., 2003; PETERSON, 2001).

A aveia deve também ser parte de uma dieta balanceada por ser rica em fibras. Alguns estudos epidemiológicos relacionam a ingestão dessas fibras alimentares com a menor incidência de câncer de cólon, reto e mama, diabetes, aterosclerose, apendicite, hemorróidas e doença diverticular (SGARBIERI; PACHECO, 1999).

O extrato de aveia contém beta-glucanas, uma fibra solúvel em água que aumenta a viscosidade do conteúdo intestinal, resultando no atraso da absorção intestinal da glicose e de triacilgliceróis. Além disso, são capazes de inibir a absorção e a reabsorção do colesterol e dos ácidos da bile. As beta-glucanas são conhecidas por diminuir o nível de glicose pós-prandial e a concentração de insulina (BIÖRKLUND; HOLM; ÖNNING, 2008).

Dietas ricas em beta-glucanas auxiliam a sustentar o controle da saciedade por períodos prolongados, uma vez que a beta-glucana dá a sensação de estômago cheio e também preenche o intestino, atrasando o aparecimento da fome (BERRY, 2009).

Pesquisas apontam que o farelo de aveia, composto por 54% de beta-glucana, está relacionado ao aumento do conteúdo viscoso do estômago, diminuindo o esvaziamento gástrico. Isso faz com que haja um aumento no tempo de absorção de energia do alimento e, ao mesmo tempo, a diminuição da absorção de gorduras. Esses efeitos exercem forte controle sobre a liberação de insulina, o que reduz a produção de colesterol, aumenta o tempo de saciedade e beneficia o coração e a glicemia (BERRY, 2009).

c. Óleo de castanha do Brasil

A castanha do Brasil (*Bertholletia excelsea* H.B.K.) é uma rica fonte de selênio (um mineral essencial) e seu óleo possui fitosteróis e tocoferóis. Fitosteróis têm potencial redutor para os níveis séricos de lipoproteína de baixa densidade (LDL). Tocoferóis têm propriedades antioxidantes, protegendo os tecidos contra efeitos prejudiciais causados por radicais livres provenientes de diversas vias metabólicas de funções normais.

A principal função do α-tocoferol (vitamina E) é a de quebrar as cadeias de radicais e agir como antioxidante em membranas e lipoproteínas, bem como em alimentos. Num nível molecular, acredita-se que ele seja capaz de reduzir o risco de doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer (COSTA et al., 2010).

2.3. Ingredientes usados na fabricação de produtos derivados de chocolate

a. Xarope de alta frutose (*High fructose corn syrup* - HFCS)

Conhecido também como xarope de alta frutose de milho é uma mistura de frutose e dextrose com a mesma composição do açúcar invertido, obtido enzimaticamente a partir de grãos de milho e do tratamento do xarope de glicose com alta dextrose com a enzima glicose isomerase, que converte a dextrose em frutose. Esse xarope não é comumente empregado na União Europeia, embora seja bem mais atrativo financeiramente nos Estados Unidos e Canadá (EDWARDS, 2000).

O uso do HFCS tem aumentado desde sua introdução como adoçante, concorrendo com a sacarose como o adoçante mais empregado em alimentos processados. Os Estados Unidos são o país que mais utiliza o HFCS no mundo, porém ele também é produzido e utilizado em outros países. O HFCS apresentam vantagens funcionais em comparação à sacarose, incluindo o

menor valor (cerca de 40% a menos), maior poder adoçante, melhor solubilidade e habilidade de permanecer em solução e não cristalizar, como pode ocorrer com a sacarose sob determinadas condições. Além disso, o HFCS é líquido e, portanto, mais fácil de transportar e empregar nas formulações de refrigerantes, por exemplo. Tem ainda propriedades conservantes, reduzindo a necessidade de empregos de conservantes adicionais nas formulações (PARKER, SALAS e NWOSU, 2010).

Nos Estados Unidos, o consumo do HFCS aumentou 1000% entre 1970 e 1999, com o HFCS representando mais do que 40% de todos os adoçantes adicionados à alimentos e bebidas e como principal adoçante usado em refrigerantes. A média de consumo diária de HFCS para todos os americanos com mais de 2 anos de idade é de cerca de 50 g/pessoa ou cerca de 132 kcal/pessoa. Portanto, o HFCS é a maior fonte de frutose da dieta americana. Esse consumo elevado, aliado ao coincidente aumento nas taxas de obesidade, diabetes e outras doenças metabólicas nos últimos anos, tem gerado a polêmica quanto à relação do HFCS com a saúde dos consumidores (PARKER, SALAS e NWOSU, 2010).

A *American Medical Association* (AMA) publicou um comunicado oficial afirmando que não há evidências suficientes de que o HFCS contribua mais para a obesidade do que outros edulcorantes calóricos. No entanto, a entidade sugeriu que mais estudos fossem realizados e aconselhou o uso parcimonioso por dia, uma vez que trata-se de um produto calórico e, assim como outros, deve ser consumido com moderação (AMA, 2008).

Com doenças como diabetes e obesidade atingindo níveis recordes em alguns países entre jovens e adultos, o controle da glicemia através da dieta vem sendo muito discutido. Manter o nível de glicose no sangue em taxas normais através da alimentação é possível através da ingestão de alimentos com baixo índice glicêmico (IG). O IG classifica os carboidratos de acordo com seu efeito na corrente sanguínea. Escolher alimentos com baixo IG, aqueles que produzem apenas leves flutuações nos níveis plasmáticos de glicose e

insulina, é crucial para reduzir o risco de doenças coronarianas e diabetes, bem como auxiliar na perda de peso (MALETTO, 2009).

Atualmente, mais especialistas concordam que o metabolismo do HFCS e da sacarose são semelhantes. Existem evidências de que ambos são indiferenciáveis uma vez absorvidos pela corrente sanguínea. Além disso, não foram encontradas diferenças significativas no aumento dos níveis de glicose após a ingestão dos alimentos, de insulina, lepitina ou grelina, hormônios relacionados à saciedade. Os estudos de saciedade de ambos não encontrou diferenças no aumento de apetite ou diminuição da saciedade. Chegou-se a relacionar o consumo de HFSC como o único fator contribuinte para o aumento da média do índice de massa corporal (IMC) da população norteamericana. Estudos foram conduzidos neste sentido para elucidar a polêmica gerada e não foi encontrada correlação direta entre os fatores. Não há estudos conclusivos também sobre a relação da maior ingestão de alimentos contendo HFCS como a única responsável pelo aumento do IMC. Portanto, baseado nas evidências científicas disponíveis, o HFCS parece não contribuir para o sobrepeso e a obesidade mais do que outras fontes de energia. Em suma, apesar de não terem sido ainda encontradas evidências de que o HFCS esteja relacionado ao crescimento dos índices de obesidade, aconselha-se o consumo moderado deste ingrediente, precaução esta que deve ser tomada em relação a diversos alimentos calóricos (FORSHEE et al., 2007).

b. Lecitina de soja

A lecitina de soja é obtida como subproduto da produção do óleo de soja através da remoção dos fosfolipídeos no processo de degomagem (RYDHAG; WILTON, 1981).

É adicionada ao produto a fim de impor boas propriedades de fluidez (LORIENT; LINDEN, 1999). A lecitina hidratada pode assumir uma forma esférica que desliza sobre a língua conferindo uma palatabilidade (*mouthfeel*) semelhante ao de gorduras. Reduções de 20 a 60 % do conteúdo gorduroso têm sido observadas em produtos de cacau e chocolate. Em chocolate em

barra, cerca de 0,25 a 0,35 % de lecitina é usada a fim de reduzir a viscosidade através do recobrimento dos grânulos de açúcar, aumentando a quebra (*snap*) por permitir a redução do conteúdo de manteiga de cacau, além de inibir o aparecimento do *bloom* por sustentar maiores faixas de temperatura de processamento e retardar a cristalização através da desaceleração das transformações polimórficas e afetando as propriedades reológicas da estrutura do chocolate (GARTI, 2002; O´BRIEN, 2009). Além disso, retarda o aparecimento da cristalização da gordura (NIEUWENHUYZEN, 1976). É empregada pelo duplo papel de fonte de ácido graxo e emulsificante, atuando na prevenção da exsudação da gordura (TAILLIE, 2006).

Em produtos do tipo *spread*, a lecitina é usada como agente antidispersante na faixa de concentração de 0,1 a 0,5 %, além de atuar como emulsificante, melhorador de textura, aumenta a espalhabilidade, absorção da umidade e agir como um agente de escurecimento. No entanto, é sensível ao aquecimento excessivo (acima de 50 ºC), podendo desenvolver escurecimento, fumaça e odor de peixe (O´BRIEN, 2009).

c. Sorbitol – solução a 70 %

O sorbitol é um adoçante da classe dos polióis, que são reduzidos em caloria, livres de açúcares, não cariogênicos, além de térmica e quimicamente estáveis. Geralmente, são obtidos através da hidrogenação catalítica da D-glicose (EMBUSCADO, 2006; WANG, 2003; BEMILLER e HUBER, 2010).

O sorbitol é usado em gomas de mascar, pastilhas, alimentos dietéticos, como confeitos, produtos de confeitaria, geléias dietéticas, *cookies*, sorvetes, chocolates e cremes. Pequenas quantidades de sorbitol têm sido adicionadas a bebidas de baixa caloria com o objetivo de mascarar o sabor residual da sacarina garantindo boa palatabilidade (SALMINEN; HALLIKAINEN, 2001; WANG, 2003).

No organismo humano, é metabolizado e usado mais eficientemente do que a glicose por portadores de diabetes, produzindo a mesma quantidade de

energia – aproximadamente 17 kJ/g. Não é fermentável por leveduras (LORIENT; LINDEN, 1999).

Polióis tem baixa densidade calorífica quando comparado aos açúcares homólogos por ser pouco digerido e, portanto são adequados para aplicação em formulações ricas em proteínas e carboidratos. Contém um terço das calorias do açúcar (± 2,6 kcal/g). Por apresentarem propriedade umectante, atuam eficientemente abaixando a atividade de água e, assim, diminuindo o risco de deterioração. É um excelente agente de textura e anti-cristalização, que pode ser utilizado como alternativa ao açúcar (TAILLIE, 2006).

Nos Estados Unidos e na maioria dos países, o sorbitol é permitido para uso como aditivo pela FDA (*Food and Drugs Administration)*. O sorbitol é considerado seguro (*Generally Recognized As Safe* - GRAS) para consumo como nutriente e suplemento alimentar (SALMINEN; HALLIKAINEN, 2001). No Brasil, seu uso é regulamentado pela RDC 386 de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), como edulcorante.

d. Colágeno hidrolisado

Os hidrolisados protéicos são amplamente aplicados em alimentos com fins especiais, como alimentos geriátricos, fórmulas infantis não alergênicas, bebidas para esportistas e alimentos dietéticos. As propriedades funcionais dos hidrolisados protéicos dependem do tipo de enzimas utilizadas em sua preparação e, em geral, como resultado da hidrólise de proteínas, há um aumento da solubilidade destas, independente da enzima utilizada. A hidrólise ácida ou alcalina do colágeno produz a gelatina, um hidrolisado protéico com capacidade termoinduzida para formação de gel. A força de gel do hidrolisado é profundamente relacionado à média do peso molecular dos polipeptídeos obtidos na hidrólise. Quanto maior a média do peso molecular, maior será a força de gel. Amostras de gelatina com média de peso molecular <20.000 Da não chegam a formar géis em qualquer concentração de gelatina (DAMODARAN, 2010).

Um produto reduzido em calorias deve ter parte de seu conteúdo de gordura substituída por algum ingrediente que não cause danos graves à estrutura ou características sensoriais do produto.

No caso do chocolate, uma das opções para a substituição parcial da manteiga de cacau é o colágeno hidrolisado especialmente desenvolvido para esta aplicação, o Instant Gel Schocko® (Gelita). Seu uso implica em alterações mínimas de viscosidade, umidade, sabor e sensação na boca. Além das vantagens tecnológicas oferecidas por essa substituição, o uso do colágeno hidrolisado agrega conteúdo protéico aos alimentos.

2.4. Reologia

A reologia de um sistema é determinada por sua microestrutura. Em dispersões, a contribuição para a reologia provém da fase contínua (incluindo os componentes solúveis) bem como as partículas dispersas nessa fase (partículas insolúveis) (BODNAR et al., 2007).

A reologia também está relacionada à textura dos alimentos e pode ser medida por equipamentos mostrando algumas das propriedades sensoriais desses. Embora haja muito da reologia em textura, a textura tem um âmbito ainda maior do que a reologia. Apenas pessoas podem medir textura, mas existem instrumentos de leitura que conferem uma alta correlação de parâmetros sensoriais com qualidades de textura. Existem vários instrumentos para medidas de textura, dentre eles o texturômetro (SOZER; KOKINI, 2008).

A determinação de propriedades reológicas de chocolates é importante no processo produtivo para a obtenção de produtos de alta qualidade com textura bem definida. Fatores como o conteúdo de gordura, distribuição do tamanho de partícula, teor de umidade, emulsificantes, tempo de conchagem e temperatura afetam as propriedades reológicas e o custo da produção de chocolates. O chocolate fundido é um fluido não Newtoniano com tensão de cisalhamento inicial (*yield stress* ou *yield value*) e pode ser descrito como um

número, através de modelos matemáticos como o de Bingham, Herschel-Bulkley e o modelo de Casson (SOKMENS; GUNES, 2006).

A tensão de cisalhamento inicial corresponde à mínima quantidade de força necessária para produzir o escoamento do chocolate. Já a viscosidade plástica descreve as características de fluxo após o início, durante o escoamento do chocolate (LANNES; MEDEIROS; AMARAL, 2002).

A reologia de chocolates é geralmente quantificada durante a produção usando dois parâmetros: tensão inicial (*yield stress*) e viscosidade aparente (plástica). A tensão inicial 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. A viscosidade plástica, por sua vez, determina as características de bombeamento, preenchimento ou recobrimento de superfícies, além de características sensoriais da massa de chocolate (RAO; STEFFE, 1992).

Sistemas complexos geralmente apresentam tensão inicial e o chocolate fundido é um exemplo de suspensão de partículas sólidas num meio líquido contínuo (sólidos de açúcar e cacau em manteiga de cacau). Devido às atrações intermoleculares, as partículas interagem entre si a fim de formar agregados. Estes agregados formam uma rede contínua e tridimensional que é capaz de impedir o fluxo à uma baixa tensão, lembrando que uma suspensão flui somente quando a tensão é suficiente para quebrar a estrutura (LANNES; MEDEIROS; AMARAL, 2002).

Por exemplo, o leite em pó é capaz de assegurar a baixa viscosidade e a baixa tensão inicial num dado conteúdo total de gordura, o que é particularmente interessante para a produção de chocolates quando usando tecnologias tradicionais. Processos para melhoramento da obtenção do leite em pó com variação no conteúdo de gordura durante o procedimento de *spray-drying* têm sido propostos. O aumento do conteúdo de gordura devido a esse processamento faz a gordura do leite ser muito mais funcional na produção do chocolate ao leite, através da redução da quantidade de manteiga de cacau

que seria necessária para obter essa menor viscosidade (LUCISANO; CASIRAGHI; MARIOTTI, 2006).

Alguns estudos têm apontado que chocolates com alta viscosidade apresentam palatabilidade pastosa, que dura mais na boca, e sugerem que isso está relacionado com a distribuição do tamanho de partículas, composição e a estratégia de processamento. No entanto, propriedades reológicas são principalmente influenciadas pela distribuição do tamanho de partículas e composição (ingredientes), que afetam a textura final e o perfil de derretimento, sendo também crucial para a indústria (AFOAKWA et al., 2008).

2.4.1. Ingredientes *versus* reologia

Estudos correlacionando a composição do chocolate com suas propriedades de textura ou reológicas são comumente encontradas devido às fontes de novas gorduras e substitutos de manteiga de cacau, que afetam os parâmetros reológicos durante a manufatura e a textura do produto final. Ainda, adaptações no processo produtivo podem ser feitas para manter as características sensoriais desejadas no produto final e a reologia é o principal instrumento para a realização desses ajustes.

Maheshwari e Reddy (2005) investigaram a incorporação da gordura de *kokum* (*Vateria indica*) como melhorador de manteiga de cacau em formulações de chocolate devido ao seu alto conteúdo de ácido esteárico, que pode ser útil para aumentar o conteúdo de sólidos. O alto teor de ácido esteárico encontrado na manteiga de *kokum* eleva o ponto de fusão e também diminui o tempo de temperagem. Chocolate ao leite formulado com esta gordura, contendo 18,2 % de gordura de *kokum* teve um aumento significativo na tensão de cisalhamento (*shear stress*) e na viscosidade, quando comparado com outros formulados com menores níveis da gordura. Assim, esta gordura pode ser usada, além de equivalente, também como um melhorador de manteiga de cacau, podendo ser empregada em até 5 % de peso do produto, de acordo com os limites permitidos em alguns países, como a Comunidade

Européia, a fim de aumentar a dureza e melhorar o armazenamento em alguns locais de clima tropical.

Nebesny e Dorota (2005) estudaram o efeito da lecitina de soja nas propriedades de massas de chocolate amargo e ao leite, sem sacarose e adoçados com isomalte e aspartame, também comparando o conteúdo de sacarose nas massas de chocolate. Foram determinadas viscosidade de Casson e tensão de cisalhamento inicial. Massas de chocolate amargo e ao leite, adoçadas com isomalte, apresentaram maior viscosidade Casson do que aquelas que continham sacarose. Um aumento no conteúdo de lecitina de 0,1 para 1,0 g/100 g resultou numa queda brusca na viscosidade Casson de todos os tipos de massa de chocolate analisados. Uma diminuição considerável na viscosidade Casson nas massas de chocolate amargo e ao leite, suplementadas com isomalte, foi observada quando a concentração de lecitina foi gradualmente elevada para 0,5 g/100 g. Na amostra controle, massas de chocolate ao leite com sacarose, a maior queda na viscosidade Casson ocorreu em concentrações de lecitina a partir de 0,3 g/100 g. Os resultados mostraram os efeitos da concentração de lecitina em atributos selecionados das massas de chocolate, confirmando que esta tem um alto impacto sobre os valores de Casson (viscosidade e tensão inicial), independente da formulação da massa de chocolate (tradicional, sem sacarose, amargo ou ao leite). O uso abusivo da lecitina pode piorar as propriedades sensoriais e de fluxo dessas massas.

Swer e Reddy (2008) demonstraram a influência da sacarose mono-éster (SE) em diferentes níveis, sozinha ou combinada à lecitina, em parâmetros reológicos de chocolate ao leite. A sacarose mono-éster tem demonstrado um comportamento parecido com o da lecitina, o que significa que a sua presença na formulação foi capaz de diminuir a viscosidade do chocolate a 40 ºC. Quando uma porção maior de SE foi adicionada, de 0,5 para 1,5 %, a viscosidade e a tensão inicial também diminuíram. No entanto, a 2 % ela aumentou significativamente a viscosidade. Quando a SE foi adicionada em conjunto com a lecitina, foi percebido um valor de viscosidade mais baixo, se comparado aos componentes individualmente. O chocolate preparado com SE

apresenta menor viscosidade plástica de Casson e aumento na tensão inicial, quando comparado àquele elaborado com lecitina.

Outros pesquisadores prepararam e avaliaram chocolate ao leite com baixo teor de açúcar e com propriedades prebióticas, com vários níveis de inulina (IN), polidextrose (PD) e maltodextrina (MD), juntamente com a sucralose (0,04 % p/p), que foram aplicados como substitutos de açúcar. Nas análises físicas, eles encontraram que as formulações com maiores taxas de PD e MD apresentaram maior umidade e maciez do que a formulação controle. Esses resultados mostraram que o uso de ingredientes prebióticos como substitutos de açúcar poderia levar à produção de chocolate ao leite com baixas calorias, sem haver efeitos fisiológicos ou residuais de textura, indesejáveis para o produto ou para os consumidores. Também foram analisados os efeitos dos substitutos de açúcar nas características reológicas das formulações PD e MD. As amostras mostraram comportamento tixotrópico e pseudoplástico, e o modelo de Casson continua descrevendo melhor as propriedades reológicas. As formulações de chocolate contendo altos níveis de substitutos de açúcar apresentaram maior teor de umidade, viscosidade de Casson e tensão inicial do que o controle (ABBASI; FARZANMHER, 2009).

Nebesny et al. (2005) desenvolveram uma formulação de chocolate sem sacarose contendo células viáveis de bactérias lácteas. As preparações liofilizadas de células viáveis de bactérias lácteas, quando adicionados à massa de chocolate, afetaram muito os atributos reológicos como a viscosidade Casson e tensão inicial, aumentando-os, além de impor ao produto um comportamento dilatante, em comparação aos produtos sem adição do “iogurte”.

2.4.2. Textura

Textura, uma característica física, é um fator intrínseco que contribui para diversos parâmetros de qualidade em alimentos. Entre outros, a textura de alimentos determina a escolha da embalagem, aparência, estabilidade e sensação geral do sabor. No entanto, as propriedades físicas dos alimentos

podem também influenciar o apetite; durante a passagem pelo trato gastrointestinal têm um efeito profundo na digestão do alimento e estão associados à sensação de saciedade. É importante, portanto, diferenciar “satisfação” de “saciedade”. Por exemplo, uma bebida com viscosidade maior tem maior efeito na saciedade que outra bebida com menor viscosidade, mantendo características semelhantes nas bebidas, como peso, volume, temperatura, valor calórico, conteúdo de macro-nutrientes, densidade, velocidade de consumo, sabor e aparência. Já o aumento na satisfação contribui para o decréscimo do consumo de alimentos durante uma refeição (DUXBURG, 2005)

A textura é um atributo dos alimentos, como o aroma e a aparência, que afeta a experiência sensorial total vivenciada pelo consumidor. Conforme a demanda de alimentos com diferentes texturas se torna mais complexa e a sofisticação do paladar dos consumidores aumenta, a caracterização de textura de alimentos é uma área de oportunidades e desafios para a indústria de alimentos (NISHINARI, 2004).

O estudo de propriedades físicas e de textura é fundamental para avaliar o comportamento do produto durante a produção, armazenamento, acondicionamento até o momento do consumo. Através de controles reológicos e de textura também é possível assegurar que o produto pode ser consumido e deglutido, passando por todos os órgãos digestivos, sem causar problemas ao indivíduo. As propriedades de textura constituem um dos três principais fatores usados pelos consumidores para avaliar qualidade, sendo os outros dois: aparência e sabor (AFOAKWA et al., 2009).

Existem diversos tipos de análise da textura para alimentos. Segundo Osorio e Steffe (1991), a análise por *back extrusion* requer um equipamento simples e facilmente encontrado: texturômetro (máquina de compressão) composto por um *probe* e copo de teste. O baixo custo por teste faz da técnica uma boa alternativa para análise rotineira de controle de qualidade e no trabalho de desenvolvimento de novos produtos.

Um modelo de equação usado para avaliar fluidos, com o ensaio *back extrusion*, pode ser a derivada da equação de Ostwald-de-Waale para fluidos dilatantes e pseudoplásticos, o modelo Herschel-Bulkley. Os resultados experimentais de sua aplicação indicam que essa é uma técnica simples, fácil e confiável para determinar, *a*lgumas propriedades reológicas, como coeficiente de consistência e índice de viscosidade, sendo apenas necessário atentar para que alguns parâmetros sejam seguidos toda vez que a técnica é aplicada, como: conservação da massa, temperatura constante, densidade e homogeneidade do fluido (OSORIO e STEFFE, 1991).

A Figura 3 é uma representação esquemática de uma análise *back extrusion*. O pistão circular é introduzido num copo teste para comprimir as amostras. Após o contato total da superfície inferior do disco com a superfície do produto, o pistão inicia a compressão até uma profundidade predeterminada de 25 mm e a amostra, por sua vez, flui através do espaço anular entre o pistão e as paredes do copo teste. Após esse ponto (força máxima), o *probe* retorna à sua posição original (PIAZZA et al., 2009).

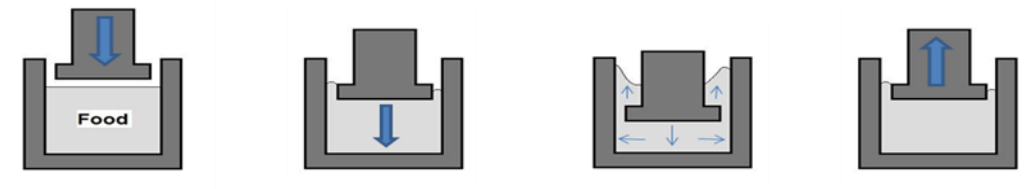


Figura 3. Esquema representativo da análise *back extrusion*.

Afoakwa et al. (2009) avaliaram a influência da distribuição do tamanho de partícula, sua relação com a composição em chocolate amargo e a com as propriedades mecânicas do produto final. Para isso, foi determinada a firmeza de chocolates fundidos usando a técnica *back extrusion*. Relacionaram chocolates fundidos com firmeza e espalhabilidade. Os resultados apontaram uma relação inversamente proporcional entre a firmeza e o tamanho de partícula, especialmente em chocolate com teor de gordura reduzido. Foi sugerido que a maior firmeza notada em chocolates *low fat* pode ser explicada pelo fato de que as partículas menores preenchem o espaço e aumenta a superfície de contato entre elas, resultando em uma maior firmeza e menor

espalhabilidade. Os valores obtidos para as amostras contendo até 35% de gordura sugeriram que a gordura promove um fluxo de movimentação livre, devido à lubrificação das partículas sólidas, e redução da resistência ao fluxo, principalmente em amostras com baixo tamanho de partícula.

O emprego de 0,5% lecitina em amostras com baixo teor de gordura diminui a consistência. Tal fato deve-se à migração da lecitina para a interface açúcar/gordura, recobrindo os cristais de açúcar e alterando o comportamento de fluidez e dispersão dos cristais na fase gordurosa. Outros autores já sugeriram que a lecitina forma monocamadas sobre a superfície dos cristais, melhorando a mobilidade da suspensão e aumentando a espalhabilidade. A avaliação microestrutural mostrou que a distribuição do tamanho de partícula, bem como a gordura e a lecitina, podem ser manipuladas para controlar propriedades mecânicas de chocolates fundidos ou em barra. Isso é fundamental para o desenvolvimento de um novo produto e os custos de produção durante a fabricação do chocolate (BECKETT, 2008; AFOAKWA et al., 2009).

Emulsificantes são conhecidos por influenciar o comportamento da cristalização da manteiga de cacau e, consequentemente, afetar a solidificação. Há estudos demonstrando que o uso do poliglicerol poliricenoleato (PGPR), como emulsificante, ao invés da lecitina, reduz o tempo de cristalização no chocolate amargo e ao leite. No entanto, a microestrutura exata de chocolates ainda não é totalmente compreendida. Mais conhecimentos são necessários para aumentar o entendimento dos mecanismos de migração de óleos e gorduras nos chocolates e produtos derivados (KEIJBETS; CHEN; VIEIRA, 2010).

2.5. Vida de prateleira (*shelf life)*

A vida de prateleira de produtos refere-se ao período de tempo durante o qual ele manterá a aparência, o aroma, o sabor e textura aceitáveis (MARTIN, 1996).

Testes de vida de prateleira constituem uma parte importante no desenvolvimento de qualquer novo produto. Informações-chave sobre potenciais alterações físicas e químicas no produto são fundamentais para poder, de fato, lançar o produto no mercado e ter controle sobre a cadeia de distribuição e armazenamento (CARTIER, 2009).

Parâmetros de qualidade devem ser periodicamente monitorados enquanto o teste é conduzido. Esses testes normalmente duram o tempo que for desejado para a vida de prateleira do produto, sendo que pode durar um ano ou mais. O profissional responsável pelo desenvolvimento pode determinar analiticamente o índice de deterioração para determinar a vida de prateleira, ou seja, uma propriedade física ou química que corresponde a uma dada característica sensorial de maior interesse naquele produto. A quantidade de amostras pode ser substancial, bem como os custos com análises. Dessa forma, testes acelerados de vida de prateleira são empregados para estimar o prazo em que o produto manterá suas condições ideais, utilizando-se condições de armazenamento extremas. O alimento é sujeito a um ambiente controlado, onde um ou mais parâmetro de armazenamento (como temperatura, umidade, luz) é mantido num nível mais alto do que o normal, causando aceleração na taxa de deterioração, sendo possível observar os efeitos num prazo muito menor do que o real (GIESE, 2000).

2.5.1. Vida de prateleira de produtos de chocolate

Apesar da alta complexidade em sua composição (lipídios, carboidratos e proteínas), o chocolate geralmente apresenta alta estabilidade devido às propriedades antioxidantes de substâncias presentes nos sólidos de cacau, os tocoferóis. Como resultado, a maior parte de chocolates e produtos derivados

pode ser classificada como de média ou longa vida, ou seja, produtos que quando embalados e conservados sob condições normais de temperatura e umidade devem alcançar estabilidade por 9 meses ou mais. O chocolate ao leite, por sua vez, pode ser levemente mais susceptível a certos tipos de defeitos causados pelo armazenamento, mas, do mesmo modo, quando processado e armazenado em condições adequadas, pode alcançar vida de prateleira igual ao chocolate amargo (MAN, 2000).

A adição de leite ou gordura de leite pode influenciar a probabilidade de aparecer alguns defeitos durante o armazenamento, entre eles a rancidez hidrolítica ou oxidativa. A rancidez hidrolítica ocorre devido à quebra das moléculas de gordura em seus constituintes ácidos graxos, por enzimas lipases, deixando um sabor de sabão desagradável. Essas enzimas capazes de romper moléculas de gordura estão presentes em laticínios, albumina de ovo, gorduras láuricas e de coco, ou seja, ingredientes facilmente encontrados em produtos de confeitaria que levam chocolate como recheio ou cobertura (BOMBA, 1993).

O baixo teor de umidade do chocolate (1 – 1,9%) e o alto teor de manteiga de cacau (28 – 35%, incluindo ácidos graxos insaturados), além dos tocoferóis, atuam em conjunto na proteção contra a rancidez oxidativa. No entanto, outras reações severas de degradação podem ocorrer como: *fat bloom*, *sugar bloom*, rancidez e perda de textura (MARTIN, 1996).

Além do baixo teor de umidade (0,1 – 1,0% em chocolate amargo; 0,5 – 1,5% em chocolates ao leite), algumas etapas da fabricação de chocolates contribuem para a diminuição do conteúdo de água, como a secagem e torrefação dos grãos de cacau e a conchagem, ainda que a formulação seja adicionada de ingredientes que poderiam aumentar o teor de umidade, como por exemplo, o leite. O baixo conteúdo de água minimiza o potencial crescimento de fungos, embora isso possa ocorrer quando o produto é estocado em condições com alto teor de umidade e/ou esteja em embalagem inadequada. O pior fator contribuinte para a diminuição da vida de prateleira de produtos de chocolate é o efeito direto do calor. A característica do chocolate

de fundir numa temperatura próxima à temperatura do corpo humano é responsável pela sensação única de textura e palatabilidade proporcionada por ele. No entanto, é esta característica que faz o chocolate ser tão vulnerável a temperaturas próximas (igual ou superior) àquelas do corpo humano, mesmo se por curto período de armazenamento sob essas condições (BOMBA, 1993).

A manteiga de cacau é composta por 3 classes de ácidos graxos: saturados, mono-insaturados e poliinsaturados. Uma molécula de triacilgliceróis (TGs) consiste de um radical glicerol e 3 ácidos graxos, sendo os principais ácidos graxos da manteiga de cacau: palmítico (saturado), oléico (mono-insaturado) e esteárico (saturado). Cristais de gordura consistem da interação do arranjo de TGs numa geometria assimétrica, formando uma rede entre si. A manteiga de cacau é polimórfica, o que significa que mesmo que a composição de ácidos graxos e a disposição espacial sejam constantes, podem existir diferentes formas de cristais. Como conseqüência dessa mistura de triacilgliceróis, a manteiga de cacau configura-se de maneira polimórfica, apresentando entre 4 e 6 formas cristalinas, cada uma com uma estabilidade termodinâmica particular. As três principais formas de cristais, em ordem crescente de estabilidade termodinâmica, são: alfa (α), beta prima (β´) e beta (β). Embora muitos estudos discordem no número de cristais existentes da manteiga de cacau, são bem estabelecidos e aceitos (ROUSSEAU, 2007):

- Forma γ (PF = 17 ^{o}C): apresenta vida muito curta em todas as temperaturas;
- Forma α (PF = 21 – 24 ^{o}C): apresenta curta vida em todas as temperaturas;
- Forma β´ (PF = 27 - 29 ^{o}C): apresenta transição gradual em todas as temperaturas;
- Forma β (PF = 34 – 35 ^{o}C): estável.

Além destas, existem as sub-formas que, dependendo do grau ou taxa de resfriamento, as gorduras podem cristalizar diretamente nesses três tipos de polimorfos. Transformações polimórficas geralmente ocorrem via transição sólido-sólido ou através da fusão. Os cristais menos estáveis com pontos de

fusão mais baixos são mais propensos à fundir em temperaturas relativamente mais amenas, levando à migração e recristalização na superfície (*fat bloom*). Os novos cristais resultantes desse fenômeno apresentam-se em formas mais estáveis, porém sua presença na superfície do produto é indesejável. Portanto, o principal método na prevenção do *fat bloom* é controlar a formação de cristais durante a produção, minimizando a formação de cristais instáveis e garantindo a formação de cristais estáveis durante a etapa adequada – a temperagem (BOMBA, 1993).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral: Desenvolver e estudar formulações de *fondues* de chocolate com características funcionais.

3.2. Objetivos específicos:

- Estudar propriedades físicas de *fondues* de chocolate disponíveis no mercado brasileiro;
- Desenvolver formulações especiais de *fondues* de chocolate contendo ingredientes funcionais;
- Realizar a caracterização reológica das formulações desenvolvidas e de chocolates de mercado através de análise de textura com probe *back extrusion*, aplicando o modelo Herschel-Bulkley para obtenção de dados;
- Determinar a vida de prateleira (*shelf life*) das formulações desenvolvidas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Produtos de mercado: *Fondue* de chocolate

Foram adquiridas, no mercado, sete marcas, das quais 5 são nacionais e 2 importadas. Esses produtos estão representados na Figura 4:

Lp: La Table D´Or (preto), SR: Serrabela; EM: Emmi; GA: Garoto; BZ: Bazzar; Lb: La Table D´Or (branco); GY: Guylian.

Figura 4. Produtos de mercado.

Os custos desses produtos, no segundo semestre de 2009, variaram de R$ 13,00 a R$ 26,00, sendo indicados 400 g em todos os produtos encontrados à venda.

Na Figura 5 encontram-se as informações, declaradas nas embalagens, referentes à composição dos *fondues* de chocolates.

Ingredientes	Marcas						
	LP	SR	EM	GA	BZ	LB	GY
Leite integral	X		X	X		X	
Leite condensado					X		X
Creme de leite						X	
Soro de leite em pó				X			
Chocolate amargo		X					X
Massa de cacau			X	X			
Cacau em pó	X	X			X		
Manteiga de cacau	X		X	X	X	X	
Manteiga		X	X	X			
Gordura vegetal hidrogenada	X			X		X	
Glicose de milho		X					
Açúcar invertido					X		X
Xarope de alta frutose							
Xarope de glicose	X				X	X	X
Açúcar	X	X	X	X	X	X	
Óleo de girassol			X				
Amido	X	X				X	
Lactose			X				
Goma xantana	X					X	
Poliricinoleato de poliglicerol				X			
Pectina					X		
Monoglicerídeos					X		
Água					X		X
Lecitina de soja		X	X	X			X
Sorbato de potássio	X		X		X		X
Sal	X			X	X		
Aroma	X		X	X	X	X	
Fosfato dissódico					X		

LP: La Table D´Or (preto), SR: Serrabela; EM: Emmi; GA: Garoto; BZ: Bazzar; LB: La Table D´Or (branco); GY: Guylian.

Figura 5. Ingredientes descritos nos rótulos dos produtos de mercado

Informações como lote e data de fabricação e validade estavam presentes em todas as marcas nacionais (Lp, SR, GA, BZ e Lb), atendendo a legislação brasileira (BRASIL, 2009). Em contrapartida, as marcas importadas (EM e GY) apresentaram apenas a informação de número de lote e prazo de validade.

4.1.2. Produtos de mercado: chocolates do tipo cobertura

Utilizou-se chocolates do tipo cobertura ao leite e meio amargo, da marca Garoto®, para fins de comparação, quanto à textura (Figura 6) e para fabricação das formulações desenvolvidas, bem como o chocolate ao leite *light* Taeq®.

AL: ao leite, MA: meio amargo, LI: ao leite *light*.

Figura 6. Chocolates do tipo cobertura e *light* utilizados na composição das formulações desenvolvidas.

Os custos dos chocolates tipo cobertura (AL e MA), no segundo semestre de 2009, variaram entre R$ 18,00 e R$ 23,00/kg. O preço médio, no mesmo período, do chocolate LI foi de aproximadamente R$ 117,00/kg.

A composição desses produtos está descrita na Figura 7, de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante.

Ingredientes	Marcas		
	MA	AL	LI
Açúcar	X	X	
Massa de cacau	X	X	
Manteiga de cacau	X	X	X
Líquor de cacau			X
Gordura vegetal	X	X	
Leite em pó integral		X	X
Soro de leite em pó		X	X
Leite em pó desnatado		X	
Inulina			X
Colágeno hidrolisado			X
Lecitina de soja	X	X	X
Poliricinoleato de poliglicerol	X		X
Maltitol			X
Aromatizante	X	X	X

AL: ao leite, MA: meio amargo, LI: ao leite *light*.

Figura 7. Quadro de ingredientes encontrados nos chocolates do tipo cobertura meio amargo, ao leite e ao leite *light*.

4.2. Parte experimental

A partir dos ingredientes presentes na rotulagem dos produtos de mercado e de conhecimento prévio do grupo de pesquisa, as formulações foram desenhadas ajustando-se os componentes para a obtenção das características de fluidez próximas à formulação tomada como padrão (BZ). A introdução dos ingredientes funcionais altera a estrutura da formulação e os ajustes foram necessários a fim de retomar as características ideais. A gordura orgânica e o cacau em pó foram adicionados a fim de diminuir os custos de produção e melhorar a cor do produto.

Os testes para desenvolvimento das formulações ocorreram no período de Agosto de 2009 a Janeiro de 2010. Os testes foram realizados na Cozinha

Experimental do Laborarótio de Física Industrial II, em escala laboratorial, com utilização de equipamentos como chapa elétrica, balança, microondas, agitadores mecânicos, liquidificador, recipientes para misturas, pás e espátulas.

Os Figuras 8 e 9 exibem as etapas de preparo das formulações desenvolvidas com e sem extrato de aveia, respectivamente.

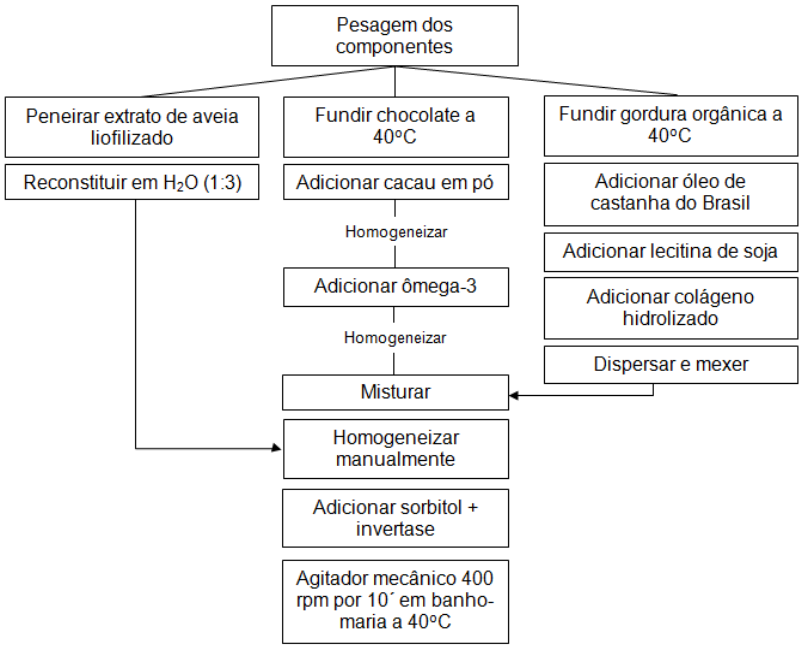


Figura 8. Fluxograma de preparo das formulações especiais de *fondue* de chocolate, em escala laboratorial, adicionadas de extrato de aveia (E e F).

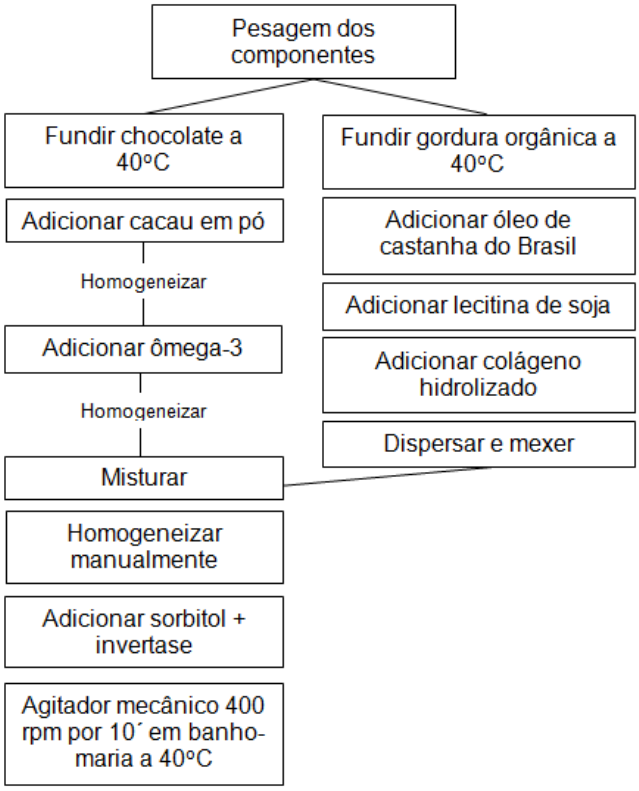


Figura 9. Fluxograma de produção da formulação desenvolvida em escala laboratorial das formulações (A, B, C, D), sem extrato de aveia.

Diversos testes-piloto foram conduzidos até chegar à formulação com textura, sabor e estabilidade (em curto prazo) mais satisfatórios, através da substituição de alguns ingredientes e adequação da proporção entre eles. Cada nova formulação em teste era observada por um período de aproximadamente 15 dias, a fim de assegurar que não haveria separação da gordura ou deterioração microbiológica, nesse espaço de tempo.

Pretendeu-se criar formulações especiais de *fondue* de chocolate enriquecidas com ingredientes funcionais. Além destas formulações especiais, foram criadas formulações padrão, de composição semelhante, para efeito de comparação durante a caracterização físico-química. Convencionou-se chamá-las:

- A: chocolate amargo padrão;
- B: chocolate amargo + preparado lácteo;

- C: chocolate ao leite + preparado lácteo;
- D: chocolate amargo + extrato de aveia;
- E: chocolate *light* + extrato de aveia;
- F: chocolate ao leite + extrato de aveia.

A Tabela 1 mostra a composição final das 6 formulações e suas proporções.

Tabela 1. Composição das formulações desenvolvidas.

Ingredientes	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
	%	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
Chocolate meio amargo (Garoto®)	40,00	40,00	-	40,00	-	-
Chocolate ao leite (Garoto®)	-	-	40,00	-	-	47,12
Chocolate ao leite *light* (Taeq®)	-	-	-	-	47,12	-
Preparado lácteo*	-	16,00	16,00	-	-	-
Extrato de aveia**	-	-	-	16,00	26,00	26,00
Cacau em pó	4,50	2,90	2,90	2,90	5,04	5,04
Gordura orgânica de palma	8,40	6,30	6,30	7,30	4,00	4,00
HFCS	40,00	27,70	27,70	25,70	-	-
Instant Gel Schoko® (Gelita)	-	-	-	-	9,74	9,74
Lecitina de soja	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Aroma	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Ácido graxo ômega-3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sorbitol solução 70%	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Invertase	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Óleo de castanha do Brasil	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00

*Preparado lácteo: água, sacarose, leite em pó integral (1 : 2 : 4).
**Extrato de aveia liofilizado e reconstituído: água e flocos de aveia (3 :1).

4.2.1. Análise de textura

4.2.1.1. Análise de extrusão (*back extrusion*)

Os testes foram conduzidos num texturômetro TA-XT2 *Stable Micro Systems* com *probe* A/BE *back extrusion* com um disco de compressão de 45 mm. As amostras foram condicionadas à temperatura de 55 ºC, transferidas para o copo-teste com 48 mm de diâmetro até o preenchimento de ¾ de seu volume e imediatamente analisadas em temperatura ambiente.

A velocidade de compressão do teste foi 2 mm s^{-1} por uma distância de 25 mm. Os testes foram realizados em triplicata, sendo que entre cada troca de amostra, o disco e o copo-teste foram limpos e secos.

O cilindro inicia a descida em direção à amostra e, quando a superfície inferior do disco está em contato com o produto, ele inicia a penetração por 25 mm. A amostra sofre extrusão entre as paredes do copo-teste e do disco. Depois desse ponto (força máxima), o *probe* retorna à posição inicial. A força máxima de compressão é dada como a firmeza da amostra.

A equação utilizada para descrever o comportamento de fluidos não-Newtonianos Herschel-Bulkley, através da análise *back extrusion*, está descrita a seguir:

$$\sigma = K\,(\check{y})^n + \sigma_o \qquad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

σ: tensão de cisalhamento (força/área);

K: coeficiente de consistência;

ǧ: taxa de cisalhamento;

n: índice de viscosidade;

σ_o: tensão inicial de cisalhamento.

Os dados obtidos foram expressos em gráfico como força (N) *versus* tempo (s). Sete amostras comerciais de *fondue* de chocolate (BZ, EM, GA, Lp, Lb, SR, GY) e duas amostras de chocolate do tipo cobertura, ao leite e meio amargo (H e I, respectivamente) foram analisadas. As seis formulações desenvolvidas (A, B, C, D, E, F) também foram analisadas através do ensaio *back extrusion*.

4.2.1.2. Análise de consistência

Foi avaliada a vida de prateleira dos produtos produzidos, em triplicata, e armazenados sob as temperaturas de 10, 20 e 28 ºC. A tomada de dados foi realizada a cada 7 dias por 4 semanas.

A análise de consistência foi efetuada por teste de penetração, através da determinação da força de compressão com distância percorrida de 10,0 mm, numa velocidade de 2,0 mm s^{-1} em 5 s (LANNES, 1997), utilizando cone acrílico de ângulo 45º em analisador de textura TA-XT2 *Stable Micro Systems* (GAMBOA; GIOIELLI, 2003a, 2003b)

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo da tensão de cisalhamento inicial:

$$C = K.W/p^{1,6} \qquad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

C: tensão de cisalhamento inicial, em g/cm^2

K: fator que depende do ângulo do cone (cone de 45º: K = 4.700)

W: peso total do sistema, em g (para penetrômetro de cone)

p: profundidade de penetração em 0,1 mm.

A força máxima de compressão na penetração é representada como a consistência da amostra.

4.3. Composição química

Umidade

A determinação da umidade foi realizada nas amostras formuladas, através da pesagem de 10 g do produto fundido à 40 ºC e homogeneizado. As amostras foram levadas à estufa à vácuo em cápsulas de porcelana (previamente taradas) à temperatura de 70 ºC. Após a retirada da estufa, foram resfriadas em dessecador até temperatura ambiente, repetindo-se o processo até as amostras apresentarem peso constante. A diferença entre o peso final e o peso inicial representa o teor de umidade presente em 10 g de amostra. O ensaio foi realizado em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Cinzas

As amostras resultantes do ensaio de umidade passaram por incineração em bico de gás até a transformação da massa em carvão. As cápsulas de porcelana foram então colocadas em mufla a 550 ºC, por tempo suficiente para total destruição da matéria orgânica presente. Após retirada da mufla, foram para dessecador, até atingir temperatura ambiente, e posteriormente pesadas até obtenção de peso constante. A diferença entre o peso final e o peso de cada cápsula representa o teor de cinzas presente em 10 g de amostra. O ensaio foi realizado em triplicata (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985).

Proteínas

A determinação de proteínas foi feita através do método Micro – Kjeldahl. O método consiste na determinação do nitrogênio total presente nas amostras. Os ensaios foram conduzidos em triplicata (AOAC, 1995).

O teor de nitrogênio e o teor de proteínas foram calculados pelas equações:

$$\%N = \frac{(\text{mL HCl amostra - mL HCl branco}) \times \text{N HCl} \times \text{f HCl} \times 14.007 \times 100}{\text{g amostra}}$$

$$\%\text{proteína} = \%\ N \times f\ (6{,}25)$$

Teor de Lipídeos

A extração e determinação do teor de lipídeos foram feitos a partir de 10 g de amostra previamente homogeneizadas, tratadas com 75 mL de ácido clorídrico concentrado (37 %) e 200 mL de água destilada, deixadas em fervura por 20 minutos. Após este tratamento, o conteúdo do béquer passa por uma filtração a quente com 3 L de água destilada. O papel de filtro contendo a amostra é seco em estufa a vácuo a 75 ºC por 12 horas. Após este procedimento, as amostras são colocadas em extrator Soxhlet para extração dos lipídeos com éter de petróleo por 8 horas. Os balões (previamente tarados) são secos em estufa a 100 ºC até peso constante. A diferença entre o peso inicial do balão e o peso final é o teor de lipídeos presente em 10 g de amostra. O ensaio foi feito em triplicata (LANNES, 1997).

Carboidratos

Segundo a Resolução RDC nº 360 de 23 de dezembro de 2003 (ANVISA, 2003), a determinação de carboidratos (C) deve ser realizada por diferença, isto é, a fração de carboidratos corresponde a 100 menos a somatória das frações protéica (P), lipídica (L), cinzas e umidade (U).

$$\%\ C = 100\ \% - (\%\ P + \%\ L + \%\ \text{Cinzas} + \%\ U)$$

Cálculo do Valor Calórico:

Segundos Normas do Instituto Adolfo Lutz (1985), o valor calórico foi calculado através da relação:

$$V.C\ (\text{kcal}/100\text{g}) = (P \times 4) + (L \times 9) + (C \times 4)$$

Onde:

P =% de proteínas

L =% de lipídios

C =% de carboidratos

4= fator de conversão em kcal/g para proteína e carboidratos metabolizados pelo organismo.

9= fator de conversão em kcal/g para lipídios metabolizados pelo organismo.

Fibras

A determinação de fibras totais (solúveis e insolúveis) foi realizada através do método enzimo-gravimétrico, 985-29 (AOCS, 1985).

4.4. Análises estatísticas

Os dados foram analisados utilizando-se o software Statgraphics, pelo teste de Tukey – LSD 5% para verificação de variação significativa entre as formulações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produtos de mercado

Foi realizada uma busca de mercado para reunir os *fondues* de chocolate disponíveis, conhecer suas peculiaridades, armazenamento, ingredientes, composição centesimal e perfil de textura. Foram encontradas sete marcas no mercado, que diferiam bastante entre si quanto à composição. Além disso, foi possível perceber que, no Brasil, a disponibilidade deste produto é sazonal, ou seja, é mais facilmente encontrado nas estações frias (outono e inverno), desaparecendo das prateleiras dos mercados no verão devido a sua forma de consumo (à quente).

O mercado brasileiro é abastecido majoritariamente por produtos nacionais. Os mais comumente encontrados são os produtos Lp, Lb e SR. Os produtos BZ e GA, apesar de serem nacionais, são menos encontrados nos grandes mercados. Já os produtos EM e GY são importados e mais díficeis de ser encontrados.

As amostras adquiridas foram armazenadas conforme recomendações do fabricante (Figura 10). Das sete marcas disponíveis, apenas três podem ser armazenadas em temperatura ambiente.

Condição de armazenamento	**Marcas**						
	LP	**SR**	**EM**	**GA**	**BZ**	**LB**	**GY**
Ambiente			X	X	X		X
Refrigeração	X	X				X	

LP: La Table D´Or (preto), SR: Serrabela; EM: Emmi; GA: Garoto; BZ: Bazzar; LB: La Table D´Or (branco); GY: Guylian.

Figura 10. Quadro explicativo sobre as condições de armazenamento dos produtos de mercado.

Alguns produtos de mercado não apresentavam na embalagem a data de fabricação, não sendo possível portanto o cálculo do prazo de validade de alguns produtos, quando não expresso em meses diretamente.

5.2. Análise de textura (*back extrusion*)

Foram realizadas determinações de textura a fim de comparar as características dos produtos disponíveis entre si e com chocolates do tipo cobertura meio amargo e ao leite, a fim de auxiliar no desenvolvimento das formulações.

Dos resultados obtidos, foi escolhida a formulação que mais se assemelhava ao perfil pretendido, servindo de modelo para conduzir o desenvolvimento das novas formulações, quanto ao uso de ingredientes, custos, aspectos visuais e de textura e forma de armazenamento.

O equipamento registra a compressão inicial e as características de compressão e extrusão da amostra. Os resultados da análise *back extrusion* são plotados em gráfico força (N) *vs*. tempo (s), com a curva na região positiva e negativa. Um aumento inicial na força *vs*. tempo é seguido pelo platô, e então há uma diminuição antes de atingir a área de força negativa, correspondente a subida do *probe* no retorno à sua posição original (OSORIO; STEFFE, 1991). A Figura 11 exemplifica um perfil de curva característico de análise *back extrusion* para as amostras analisadas.

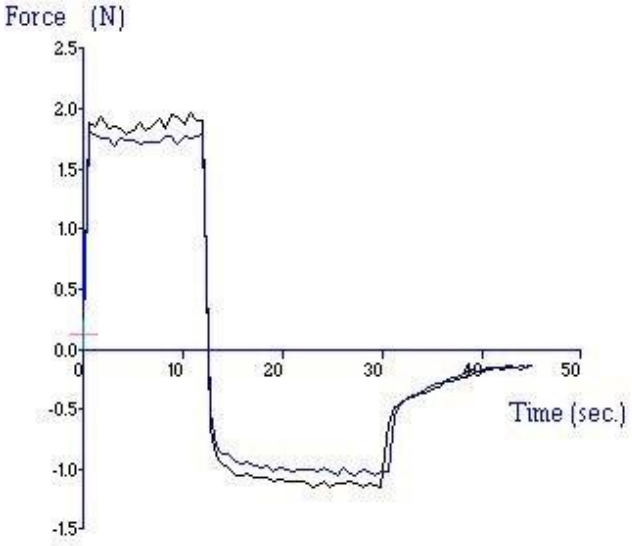


Figura 11. Perfil característico de curva de análise *back extrusion* para as amostras analisadas.

O pico de força máxima é dado como medida da firmeza. A área positiva da curva é usada para calcular o coeficiente de consistência (K) da amostra. A região negativa do gráfico, produzida no retorno do *probe*, é uma indicação da consistência/resistência ao fluxo contra a superfície do disco, sendo o menor pico da região negativa é dado como um indicador de coesividade da amostra. O *break point* é o início da penetração do *probe* na amostra e refere-se à tensão inicial da amostra (SOZER; KOKINI, 2008).

Segundo Tung e Paulson (1995), o modelo mais simples e popular aplicado para fluidos não-Newtonianos não dependentes do tempo é uma relação empírica conhecida como Lei da Potência (ou modelo de Ostwald-de-Waale), cuja equação está descrita a seguir:

$$\sigma = K \cdot \breve{y}^{n} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Onde:

σ: tensão de cisalhamento (dinas/cm^2);

K: índice de consistência (K > 0);

ў: taxa de cisalhamento (s^{-1});

n: índice de viscosidade ($n < \infty$).

A tensão de cisalhamento é definida como a quantidade de força aplicada em determinada área do fluido. A taxa de cisalhamento é o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância. Esse modelo e suas derivações são amplamente aplicados ao estudo de interações de ingredientes em sistemas alimentícios fluidos (TUNG; PAULSON, 1995).

Se $n > 1$, o fluido é caracterizado como dilatante e ocupa a área positiva da curva do gráfico tensão de cisalhamento *vs.* taxa de cisalhamento; quando $n < 0$, o fluido apresenta comportamento pseudoplástico e ocupa a área negativa do gráfico. E, quando $n = 1$, existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento e, portanto, o fluido é Newtoniano. A caracterização de um fluido Herschel-Bulkley se dá quando existe uma tensão inicial, ou seja, ($\sigma_o > 0$) (MULLER, 1973; SOZER; KOKINI, 2008).

Os resultados obtidos são apresentados a seguir na Tabela 2 e foram comparados aos ingredientes declarados na embalagem. Leite em pó, sólidos de cacau e diferentes tipos de gorduras são os componentes mais facilmente encontrados descritos nos rótulos de produtos de chocolate, incluindo os produtos testados. Outros ingredientes, como xarope de glicose, amido e goma xantana também podem ser encontrados nesses tipos de produto.

Tabela 2. Valores da média (± DP) dos resultados da análise *back extrusion* dos produtos de mercado (t = 55 ºC).

Amostra	*Break point* (N)	Firmeza (N)	Coeficiente de consistência (N.s)	Coesividade (N)	Índice de Viscosidade (N.s)
BZ	0,15 ± 0,02	4,35 ± 0,16	44,29 ± 0,66	-2,10 ± 0,03	6,34 ± 1,14
EM	0,07 ± 0,02	0,74 ± 0,04	8,25 ± 0,27	-0,34 ± 0,01	1,41 ± 0,08
GA	0,11 ± 0,01	1,87 ± 0,29	21,38 ± 2,93	-1,10 ± 0,16	-0,31 ± 0,05
Lp	0,12 ± 0,01	2,36 ± 0,38	27,85 ± 3,89	-1,65 ± 0,18	1,79 ± 1,74
Lb	0,07 ± 0,02	0,31 ± 0,01	4,01 ± 0,04	-0,19 ± 0,02	3,09 ± 0,03
SR	0,10 ± 0,01	0,85 ± 0,02	8,69 ± 0,59	-0,36 ± 0,03	2,05 ± 1,82
GY	0,13 ± 0,03	7,78 ± 0,40	74,08 ± 0,15	-3,13 ± 0,08	20,93 ± 3,03
AL	0,10 ± 0,86	0,55 ± 0,75	6,53 ± 0,99	-0,30 ± 0,77	-0,01 ± 0,89
MA	0,10 ± 0,93	0,99 ± 0,67	11,44 ± 1,12	-0,62 ± 0,79	-1,92 ± 0,91

BZ: Bazzar; EM: Emmi; GA: Garoto; Lp: La Table D´Or (preto); Lb: La Table D´Or (branco); GY: Guylian; SR: Serrabela; AL: chocolate cobertura ao leite Garoto®; MA: chocolate cobertura meio amargo Garoto®.

Foi avaliado e comparado o comportamento de fluxo das formulações de *fondue* de chocolate e comparadas com amostras comerciais de chocolates do tipo cobertura pelo ensaio *back extrusion*, com avaliação dos resultados através de índices obtidos da equação Herschel-Bulkley (Tabela 2). Os chocolates exibiram comportamento diferente aos das formulações, de acordo com sua composição, sendo que o chocolate do tipo cobertura meio amargo apresentou os maiores valores de firmeza e índice de consistência do que do chocolate ao leite.

Como pode ser observado na Tabela 2, a amostra GY apresentou valores muito maiores de firmeza, coeficiente de consistência e coesividade, quando comparada às outras. Isso se deve à presença do xarope de glicose e do leite condensado. O xarope de glicose apresenta funcionalidades tecnológicas, como o poder edulcorante maior do que o da sacarose, alta solubilidade, higroscopicidade, aumento na vida-de-prateleira, controle de cristalização e, principalmente, aumento de viscosidade. O leite condensado é feito de leite integral e açúcar. Em contato com as partículas de cacau, interações entre

esses ingredientes conferem ao produto uma palatabilidade cremosa característica, que pode ser confirmada ao notar o alto valor de coeficiente de consistência na Tabela 2. Em geral, as amostras que apresentam em sua composição leite integral tendem a mostrar maiores valores de coeficiente de consistência. A interação entre os sólidos e manteiga de cacau com a gordura e proteínas do leite seria a responsável por esse fenômeno. As amostras BZ e GY, que contêm leite condensado em suas formulações, apresentaram os maiores valores em todos os parâmetros. Por outro lado, a amostra Lb apresentou os valores mais baixos entre todos os parâmetros, reforçando ainda mais a relação sugerida sobre como os sólidos de cacau, manteiga de cacau, gordura e proteínas do leite podem afetar as propriedades de fluxo, uma vez que a amostra Lb não contém sólidos de cacau (EDWARDS, 2000; ROUSSEAU, 2007).

Dentre as amostras SR e EM, a amostra SR apresentou um comportamento um pouco mais coesivo, provavelmente devido à presença de xarope de glicose e do amido. O amido quimicamente modificado possui uma ligação covalente entre duas cadeias de amida, evitando que os grânulos aumentem de volume, proporcionando uma maior estabilidade ao calor e à agitação. Esse tipo de amido é aplicado com a função de espessar e estabilizar o alimento devido à sua capacidade de mantê-lo em suspensão após o cozimento, por oferecer resistência à gelificação e não sofrer retrogradação (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). O maior índice de viscosidade apresentado pela amostra SR pode ser relacionado à maior quantidade de sólidos do sistema. A amostra EM contém ainda óleo líquido como parte do seu conteúdo de gordura, reduzindo o coeficiente de consistência, como pode ser observado na Tabela 2.

Embora os produtos GA e AL sejam muito semelhantes quanto à sua composição, diferentes valores de firmeza foram encontrados. GA deve ser consumida fundida a temperaturas médias e com determinado controle de fluxo, enquanto a amostra AL é uma barra de chocolate ao leite, que sofreu temperagem.

As amostras AL e MA exibiram diferentes comportamentos de acordo com sua composição, uma vez que a amostra MA mostrou valores de firmeza e coeficiente de consistência maiores do que a amostra AL, pois o chocolate meio amargo possui maior conteúdo de sólidos de cacau espalhados na matriz gordurosa, deixando a massa mais densa e resistente ao fluxo e escoamento (ROUSSEAU, 2007).

Valores de tensão inicial (fluxo residual ou *break point)* foram parecidos para todas as amostras.

De acordo com os valores obtidos para o índice de viscosidade, seis amostras de *fondues* comerciais foram classificadas como fluido dilatante ($n > 1$), enquanto uma amostra de *fondue* (GA) e as duas de chocolate do tipo cobertura apresentaram comportamento pseudoplástico ($n < 0$) (MULLER, 1973).

5.3. Produtos formulados

As formulações foram pensadas a fim de se obter produtos enriquecidos nutricionalmente por não haver no mercado produtos com tais características. Adicionou-se às formulações, com esta finalidade, ácido graxo ω-3 em pó microencapsulado, óleo de castanha do Brasil e extrato aquoso de aveia, ingredientes que possuem propriedades funcionais e tecnológicas, que poderiam ser ajustadas às formulações.

O extrato aquoso de aveia foi obtido conforme sugerido por Silva Junior (2008) e, a fim de garantir sua maior estabilidade microbiológica e durabilidade, o extrato aquoso foi liofilizado. No momento do emprego na formulação, foi reconstituído em água na proporção 1:3.

A formulação comercial tomada como padrão para o desenvolvimento das formulações especiais foi a BZ. Esse produto foi escolhido por ser acondicionado em vidro, possuir textura adequada ao produto desejado e ser comercializado fora de refrigeração.

Quando ingredientes funcionais são adicionados a produtos, alterações estruturais podem ocorrer prejudicando o resultado final. Para evitar e minimizar esses riscos é necessário reformular o produto, variando a proporção e taxas dos ingredientes e, algumas vezes, é necessário até a adição de novos componentes. A mistura de substâncias e suas interações são fortemente dependentes da produção e pré-tratamento. O comportamento de fluxo de uma substância é fortemente influenciado pela temperatura devido a trocas em suas interações inter e intramoleculares. Esta dependência é muito distinta, especialmente em substâncias com alta viscosidade, onde esta decresce com aumento das temperaturas (TANG; MARANGONI, 2007).

A microestrutura é uma variável fundamental que influencia os fenômenos de transporte e as propriedades físicas dos alimentos, determinando a percepção da qualidade em termos de atributos mecânicos e sensoriais. Consequentemente, a microestrutura é importante para a manipulação ou regulação da textura e é relacionada com a composição e forças físicas que influenciam as propriedades mecânicas. O sucesso de novos produtos requer o correto entendimento de fatores que influenciam a textura. Já o melhoramento da qualidade de alimentos existentes requer intervenções ao nível microscópico. Há ainda muito pouca informação na relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas. Tais informações poderiam levar a melhorias na qualidade assegurada, bem como no desenvolvimento de processos produtivos e de novos produtos (TORO-VAZQUEZ et al., 2005).

O óleo de castanha do Brasil foi facilmente incorporado à formulação. Ele pôde ser empregado como um substituto parcial da gordura que estava sendo empregada, sem ser percebido. Mesmo em quantidade relativamente baixa, o aroma e o sabor podem ser reconhecidos. Dentre as ações biológicas de compostos presentes no óleo de castanha, pode-se citar seu papel como rica fonte de selênio e fitosteróis, que diminui os níveis de LDL. Esses antioxidantes reduzem o risco de aparecimento de doenças cardiovasculares e certos tipos de câncer (COSTA et al., 2010).

O extrato de aveia incorporado à formulação liofilizado, durante a fabricação do *fondue*, foi reconstituído para que sua viscosidade, fosse recuperada. Na formulação, o extrato de aveia pode agir como substituto do leite. Atua como agente espessante e é amplamente empregado na indústria de alimentos com essa finalidade. Por isso, indica-se seu uso em produtos que sejam consumidos em temperaturas elevadas. O apelo funcional fica por conta da suplementação de fibras que ele traz. Além disso, há estudos que apontam os componentes da aveia como responsáveis por causar um atraso na absorção intestinal de glicose e triacilgliceróis, por conter beta-glucana. É também apontada por diminuir o colesterol e a reabsorção dos ácidos da bile, a glicose pós-prandial e os níveis de insulina, sendo ainda apontada por seus efeitos protetores na inflamação do cólon, prevenindo cânceres nessa região (BIÖRKLUND; HOLM; ÖNNING, 2008).

O ácido graxo ω-3, por estar na forma de pó, é ainda livre de oxidação. No organismo humano, ele é conhecido pelos efeitos cardioprotetores e por ser um antiinflamatório natural. Os antioxidantes do óleo previnem contra o dano celular e o chocolate é um ótimo veículo de administração, pois ocorre uma sinergia entre eles que gera um aumento da absorção de ácido graxo ω-3. Este ácido graxo é antiinflamatório natural e tem sido amplamente chamado de ingrediente funcional, devido aos seus efeitos na saúde, principalmente aos efeitos cardioprotetores. Órgãos de saúde internacionais, como a *British Nutrition Foundation* e a *American Health Association*, recomendam comer peixe ao menos duas vezes na semana. No entanto, não são todas as pessoas, especialmente crianças, que consomem peixe ou quando elas o fazem, não alcançam o nível necessário (MUGGLI, 2005).

O colágeno hidrolisado foi empregado sob a forma de pó, junto à fase gordurosa e ao emulsificante, para melhor dispersão e incorporação ao restante da formulação.

Uma vez estabelecidas as seis formulações, foram realizados testes de composição centesimal e caracterização reológica (através da análise de

textura, por ensaio *back extrusion*) e de vida de prateleira *(shelf life)*, através do teste de consistência.

Composição química

Foi realizada a caracterização química dos produtos desenvolvidos para comparar sua composição química com os produtos disponíveis no mercado.

Ainda que não tenham sido realizadas as análises químicas dos produtos de mercado, a Figura 12 mostra as informações descritas nos rótulos pelos fabricantes.

	Lipídios (%)	Proteínas (%)	Carboidratos (%)	Fibras (%)	Valor calórico (kcal)
BZ	10,1	4,6	54	4,7	324
EM	36,4	3,2	52	3,2	560
GA	30,8	3,2	60	2,4	536
Lp	10	3,5	42	1,5	275
Lb	19	4	42,5	0	360
SR	20	0	50	0	350
GY	18	5	56	NF	410
AL	33,2	5,6	56	0	548
MA	31,6	4,4	61,6	7,6	496
LI	26,7	8	28,3	20	404

*NF: não fornecido.
BZ: Bazzar; EM: Emmi; GA: Garoto; Lp: La Table D´Or (preto); Lb: La Table D´Or (branco); GY: Guylian; SR: Serrabela; AL: chocolate cobertura ao leite Garoto®; MA: chocolate cobertura meio amargo Garoto®.

Figura 12. Valores da composição nutricional dos produtos de mercado, de acordo com as informações descritas no rótulo.

A composição centesimal das formulações desenvolvidas pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3. Média e desvio padrão da composição centesimal das formulações desenvolvidas (g/100 g).

	A	B	C	D	E	F
Umidade	3,23 ± 0,03	3,30 ± 0,04	3,44 ± 0,02	4,53 ± 0,04	4,03 ± 0,04	4,06 ± 0,06
Proteínas	4,48 ± 0,05	4,45 ± 0,08	6,05 ± 0,08	4,02 ± 0,03	13,55 ± 0,10	13,55 ± 0,10
Lipídios	21,80 ± 1,07	22,29 ± 0,09	23,37 ± 0,09	19,52 ± 0,02	18,84 ± 0,04	21,96 ± 0,06
Cinzas	1,20 ± 0,02	1,17 ± 0,04	1,36 ± 0,03	1,27 ± 0,02	1,32 ± 0,01	1,58 ± 0,08
Carboidratos	68,53 ± 1,08	68,79 ± 0,09	65,78 ± 0,11	57,98 ± 3,51	42,27 ± 0,09	58,85 ± 0,17
Valor Calórico (kcal/100 g)	488,24 ± 0,09	493,57 ± 0,09	497,65 ± 0,08	423,68 ± 0,09	392,84 ± 0,09	487,24 ± 0,10

Resultados expressos como média ± desvio padrão das análises em triplicada. *Os carboidratos totais das amostras B, C e F foram calculados por diferença: 100-(%umidade + %cinzas + %proteína bruta + %lipídeos totais). **Carboidratos totais das amostras A, D e E foram calculados por diferença: 100-(%umidade + %cinzas + %proteína bruta + %lipídeos totais+ %FAT: fibra alimentar total).

De acordo com a Resolução CNNPA nº 12/78 revisada para RDC nº 264 de 2005, para chocolates em barra, o limite estabelecido para os teores de umidade e cinzas é de 3% e 2,5%, respectivamente. As amostras A, B e C apresentaram teor de umidade um pouco superior ao limite estabelecido, porém as amostras D, E e F o conteúdo maior, devido à presença do extrato de aveia liofilizado e reconstituído em água na proporção 1:3, justificando este valor. Todas as amostras estavam dentro do padrão estabelecido (BRASIL, 1978).

A determinação de proteína bruta mostrou que as amostras E e F, enriquecidas com colágeno hidrolisado, de fato, apresentaram maior conteúdo protéico. Dentre as amostras não enriquecidas, a amostra C apresentou o maior valor para proteínas, devido ao emprego simultâneo de chocolate ao leite e do preparado lácteo. Essas formulações mostraram-se vantajosas e mais funcionalmente atrativas, já que tanto as demais amostras desenvolvidas, quanto os produtos de mercado, apresentam baixo ou nenhum conteúdo protéico, como a amostra SR.

Na determinação de lipídeos totais, foi possível notar a redução do conteúdo total entre as amostras E e F, que são idênticas exceto pelo fato da amostra (E) conter chocolate *light* em sua formulação, enquanto a (F) contém chocolate ao leite. Embora a porcentagem de gordura adicionada à formulação D seja maior do que nas formulações B e C, foi possível observar um menor conteúdo de lipídeos totais. Tal fato explica-se pela substituição do preparado lácteo pelo extrato de aveia, sendo uma boa sugestão como alternativa à substituição da lactose para produtos com fins especiais, no caso da amostra B que não contém outra fonte de lactose além do preparado lácteo.

As amostras D, E e F apresentaram os menores valores de conteúdo de carboidratos, porém por razões distintas. A amostra E, que apresentou o menor valor entre todas as amostras, tem seu conteúdo de carboidratos reduzido devido ao emprego do chocolate *light*, combinado à ausência do HFCS. A amostra F, embora contenha chocolate ao leite, apresentou-se também reduzida em carboidratos pela ausência do HFCS. A amostra D, que apresentou um teor um pouco mais elevado – mas ainda menor do que aquelas que não contêm extrato de aveia – contém em sua formulação HFCS em quantidade similar às amostras A, B e C. Isso demonstra quão vantajosa pode ser a substituição do preparado lácteo pelo extrato de aveia, quando se pretende formular um produto com teor reduzido de carboidratos.

A análise de fibras totais (FAT) pelo método enzimo-gravimétrico é trabalhosa e de custo elevado. Sendo assim, as amostras A, D e E foram escolhidas para a análise por conterem perfis distintos. A amostra A é tida como a amostra padrão, já a amostra D foi escolhida por conter chocolate amargo (como a formulação padrão A) + extrato de aveia. A formulação E foi escolhida por ser a única a levar em sua composição chocolate ao leite *light*, além do extrato de aveia. A Tabela 4 mostra os resultados obtidos na análise de fibras.

Tabela 4. Média e desvio padrão do conteúdo de fibra alimentar solúvel (FAS), fibra alimentar insolúvel (FAI) e fibra alimentar total (FAT) nas amostras A, D e E (g/100 g).

	FAS	FAI	FAT
A	0,04 ± 0,00	0,72 ± 0,06	0,76 ± 0,05
D	0,69 ± 0,11	11,99 ± 3,44	12,68 ± 3,44
E	1,69 ± 0,00	18,30 ± 0,01	19,99 ± 0,01

Resultados expressos como média ± desvio padrão das análises em triplicada. *FAT = %FAS + %FAI.

A Tabela 4 mostra o menor valor de FAT para a amostra A, que contém chocolate amargo e cacau em pó como únicos ingredientes que poderiam justificar a presença de fibras no sistema. A amostra D, enriquecida com extrato de aveia, apresentou maior conteúdo de fibras do que A, como era esperado. A amostra E apresentou o maior valor de FAS, FAI e FAT, pois contém 26% de extrato de aveia (1:3) em sua composição, além do chocolate ao leite *light*, que contém inulina em sua formulação (vide Figura 12, amostra LI).

Textura (*back extrusion*)

Os resultados obtidos da análise por *back extrusion* das formulações desenvolvidas e da amostra-padrão de mercado (BZ) estão descrito na Tabela 5.

Tabela 5. Média e desvio padrão dos resultados da avaliação de textura das formulações desenvolvidas pela análise *back extrusion* (t = 55 ºC).

Amostra	Firmeza (N)	Coeficiente de consistência (N.s)	Coesividade (N)	Índice de viscosidade (N.s)	*Break point* (N)
A	2,23 ± 0,03	22,85 ± 0,38	-1,24 ± 0,04	1,27 ± 0,39	0,10 ± 0,02
B	2,52 ± 0,45	26,16 ± 1,75	-1,40 ± 0,17	2,78 ± 1,06	0,11 ± 0,01
C	1,43 ± 0,30	13,29 ± 2,10	-0,54 ± 0,09	3,57 ± 0,40	0,14 ± 0,02
D	0,72 ± 0,06	7,44 ± 0,43	-0,30 ± 0,02	2,25 ± 0,13	0,10 ± 0,01
E	0,89 ± 0,21	6,87 ± 0,32	-4,35 ± 0,11	2,50 ± 0,30	0,09 ± 0,02
F	0,95 ± 0,18	7,17 ± 0,30	-4,43 ± 0,31	2,60 ± 0,27	0,12 ± 0,01
BZ	4,35 ± 0,16	44,29 ± 0,66	-2,10 ± 0,03	6,34 ± 1,14	0,15 ± 0,02

*BZ: padrão comercial (Bazzar).

Com base nos dados apresentados, é possível avaliar o comportamento de fluxo das amostras. A amostra D, E e F, que contêm extrato de aveia, apresentaram os menores valores em firmeza, coeficiente de consistência e coesividade quando comparado aos outros, enquanto a amostra comercial mostrou os maiores valores em firmeza e coeficiente de consistência do que as formulações desenvolvidas. Embora o extrato de aveia atue como agente espessante, o índice de viscosidade não foi muito afetado, provavelmente devido à temperatura de análise, que é elevada, fazendo com que a viscosidade naturalmente diminua (DONGOWSKI et al., 2005).

Os maiores valores encontrados no parâmetro coesividade foram para as amostras E e F, que pode ser explicado pela presença do colágeno hidrolisado e pelo maior teor protéico determinado nessas amostras. Dentre as propriedades funcionais das proteínas estão a coesão e a adesão em produtos de chocolate que, por sua vez, estão relacionadas à capacidade de hidratação e retenção de água. O colágeno hidrolisado empregado na amostra interage com a água e dessa interação resulta uma maior coesividade do produto (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

Valores de ponto de fluidez foram parecidos para todas as amostras. De acordo com os valores obtidos para o índice de viscosidade, todas as amostras de *fondues* desenvolvidas foram classificadas como fluido dilatante (n > 1) (MULLER, 1973).

A amostra BZ foi escolhida como padrão por apresentar o comportamento pretendido, pois pode ser armazenada em temperatura ambiente e contém alguns ingredientes semelhantes aos empregados na maioria das formulações desenvolvidas. No entanto, os valores encontrados revelam que as proporções dos ingredientes na amostra BZ fizeram com que seu comportamento diferisse bastante das amostras, apresentando os maiores valores em todos os parâmetros.

Vida de prateleira das amostras

A vida de prateleira de um produto pode ser estimada através do uso de Testes Acelerados de Vida de Prateleira (TAVP), que são conduzidos por tempo de estudo reduzido, em diferentes condições de armazenamento. Com base no modelo de Arrhenius, podem-se calcular os parâmetros cinéticos, energia de ativação (Ea) e o fator de aceleração da temperatura (Q10) de determinado atributo físico à temperatura de 10 ºC, os quais descrevem quão rapidamente uma reação irá ocorrer, se um produto for mantido a outra temperatura, incluindo as temperaturas de abuso (GRIZOTTO et al., 2006).

A vida de prateleira das formulações foi avaliada, ao longo de quatro semanas, através da análise de consistência e características de espalhabilidade das amostras em três temperaturas de armazenamento: 10 ºC, 20 ºC e 28 ºC. À temperatura de 10 ºC, foi estudado o comportamento do produto simulando o armazenado em geladeira; à 20 ºC, em temperatura ambiente; e à temperatura de 28 ºC, como temperatura de extrapolação para teste acelerado de vida de prateleira (TAVP).

Espalhabilidade, em termos gerais, é a facilidade que o produto pode ser aplicado numa camada fina sobre uma fatia de pão, sem grande esforço. Os parâmetros de textura de *spreads* (espalhabilidade e fusão na boca) são dependentes da quantidade de gordura presente na sua estrutura cristalina. Isso determina a resposta coletiva à temperatura e trabalho aplicado por forças externas, por exemplo, uma faca espalhando uma pasta sobre uma fatia de pão. Para um produto ter boa espalhabilidade, ele deve ser plástico numa faixa de temperatura muito ampla, mas a palatabilidade desejada requer que a fração sólida se funda rapidamente e completamente na boca. A espalhabilidade, como uma propriedade sensorial de um *spread*, está implícita na determinação da firmeza e/ou consistência desse tipo de produto, uma vez que apresentam relação inversamente proporcional (VAISEY-GENSER; VANE, 1995).

Uma forma de determinar essa característica é pela avaliação de consistência, através da análise de textura. Haighton (1959) descreveu o parâmetro tensão de cisalhamento de maneira independente do equipamento utilizado, com cones entre 15 e 90º, padronizando sua relação com a consistência.

Segundo Haighton (1959), produtos ricos em gorduras podem ter sua propriedade de espalhabilidade classificada em função de sua tensão de cisalhamento, em determinada temperatura, conforme descrito na Figura 13.

Tensão de cisalhamento (N)	Consistência
< 0,49	Muito macia, quase fluida
0,49 – 0,98	Muito macia, não espalhável
0,98 – 1,96	Macia, já espalhável
1,96 – 7,85	Plástica e espalhável
7,85 – 9,81	Dura, satisfatoriamente espalhável
9,81 – 14,71	Muito dura, limite de espalhabilidade
>14,71	Muito dura

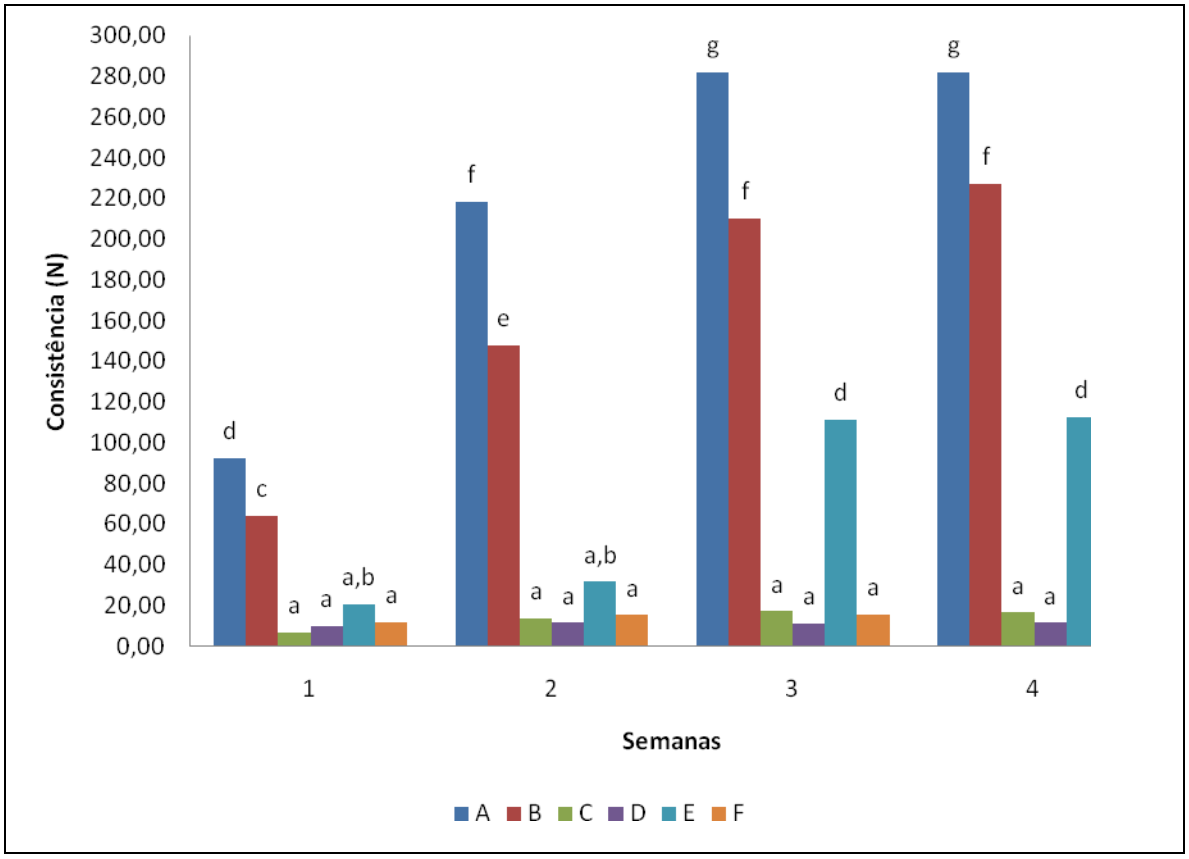
Figura 13: Classificação da consistência em função da tensão de cisalhamento para produtos gordurosos (adaptado de HAIGHTON, 1959).

Os resultados obtidos no teste de consistência estão descritos na tabela 6.

Tabela 6. Valores de consistência (N) das formulações armazenadas, por 4 semanas, à 10, 20 e 28 ºC.

Semana	Média da consistência (N) ± DP					
	A	B	C	D	E	F
			10 ºC			
1	92,52 ± 0,09	64,23 ± 0,09	6,73 ± 0,10	9,82 ± 0,09	20,52 ± 0,08	11,95 ± 0,09
2	218,26 ± 0,08	147,86 ± 0,08	13,76 ± 0,10	11,39 ± 0,09	31,52 ± 0,08	15,15 v 0,08
3	282,08 ± 0,09	210,14 ± 0,10	17,08 ± 0,09	11,33 ± 0,09	111,09 ± 0,09	15,38 ± 0,09
4	282,08 ± 0,09	227,13 ± 0,08	16,52 ± 0,10	11,48 ± 0,09	112,55 ± 0,10	-
			20 ºC			
1	12,40 ± 0,09	1,93 ± 0,07	1,60 ± 0,09	4,36 ± 0,09	18,92 ± 0,08	11,68 ± 0,08
2	33,57 ± 0,08	17,29 ± 0,06	9,93 ± 0,08	11,45 ± 0,08	45,85 ± 0,11	28,35 ± 0,09
3	20,05 ± 0,10	21,80 ± 0,07	10,91 ± 0,09	14,44 ± 0,08	-	16,22 ± 0,10
4	26,27 ± 0,09	20,94 ± 0,08	11,03 ± 0,07	14,65 ± 0,10	-	-
			28 ºC			
1	1,63 ± 0,09	1,42 ± 0,07	1,45 ± 0,09	1,54 ± 0,09	2,19 ± 0,10	1,42 ± 0,07
2	2,22 ± 0,08	1,78 ± 0,06	1,48 ± 0,10	2,28 ± 0,08	-	2,02 ± 0,10
3	3,05 ± 0,10	2,34 ± 0,07	1,66 ± 0,11	2,37 ± 0,09	-	-
4	3,97 ± 0,09	2,64 ± 0,07	1,81 ± 0,10	1,90 ± 0,10	-	-

Os resultados obtidos através da análise do teste de consistência no armazenamento à 10 ºC estão apresentados na Figura 14.



*Letras iguais indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Figura 14. Resultados da análise de textura das amostras armazenadas a 10 ºC.

As amostras A e B apresentaram perfil de comportamento semelhante ao longo das quatro semanas, em que ambas apresentaram variação significativa ($p < 0,05$) nas duas primeiras semanas de armazenamento e, a partir da terceira semana, não apresentaram mais tal variação.

A amostra A apresentou ainda os maiores valores de consistência e é composta majoritariamente por chocolate meio amargo e HFCS sendo, portanto mais rica em partículas sólidas (de cacau e de açúcar) que, conforme descrito por Rousseau (2007), alteram as forças de ligação e desprendimento com a água, controlando a cristalização, fato que sugere a estabilização da consistência a partir da terceira semana.

Além disso, a adição de HFCS em produtos ricos em açúcar inibe a nucleação da sacarose e aumenta a indução do tempo de formação dos

cristais. O efeito do HFCS sobre a nucleação da sacarose em produtos de confeitaria pode ser devido à temperatura de transição vítrea ou por uma interação específica, atuando como agente preventivo da cristalização da sacarose, contida no preparado lácteo e no chocolate presentes na formulação. (LEVENSON; HARTEL, 2005).

As formas cristalinas das gorduras causam efeitos na consistência e propriedades reológicas do produto. As transformações das formas polimórficas da manteiga de cacau podem ser responsáveis pelo desenvolvimento de pontos esbranquiçados e sem brilho na superfície do produto armazenado. Arranjos aleatórios de cristais de gordura podem ainda ser responsáveis pela sensação de arenosidade na boca (SIKORSKI; HAARD, 2007).

A presença de gordura do leite, nas amostras B e C, desacelera a transformação da transição da forma V para a forma VI dos cristais da manteiga de cacau, porém pode aumentar o crescimento de cristais na superfície, especialmente quando o produto estiver sujeito a ciclos de temperatura. Sonwai e Rousseau (2010) demonstraram dois fenômenos de cristalização da manteiga de cacau que geralmente ocorre em chocolates: (i) o crescimento de superfícies de cristais preexistentes que atuam como modelos para causar mais *bloom* e (ii) regiões amorfas (núcleos cristalinos – cones) que surgiram e solidificaram com o tempo, atuando como uma formação local de novos cristais.

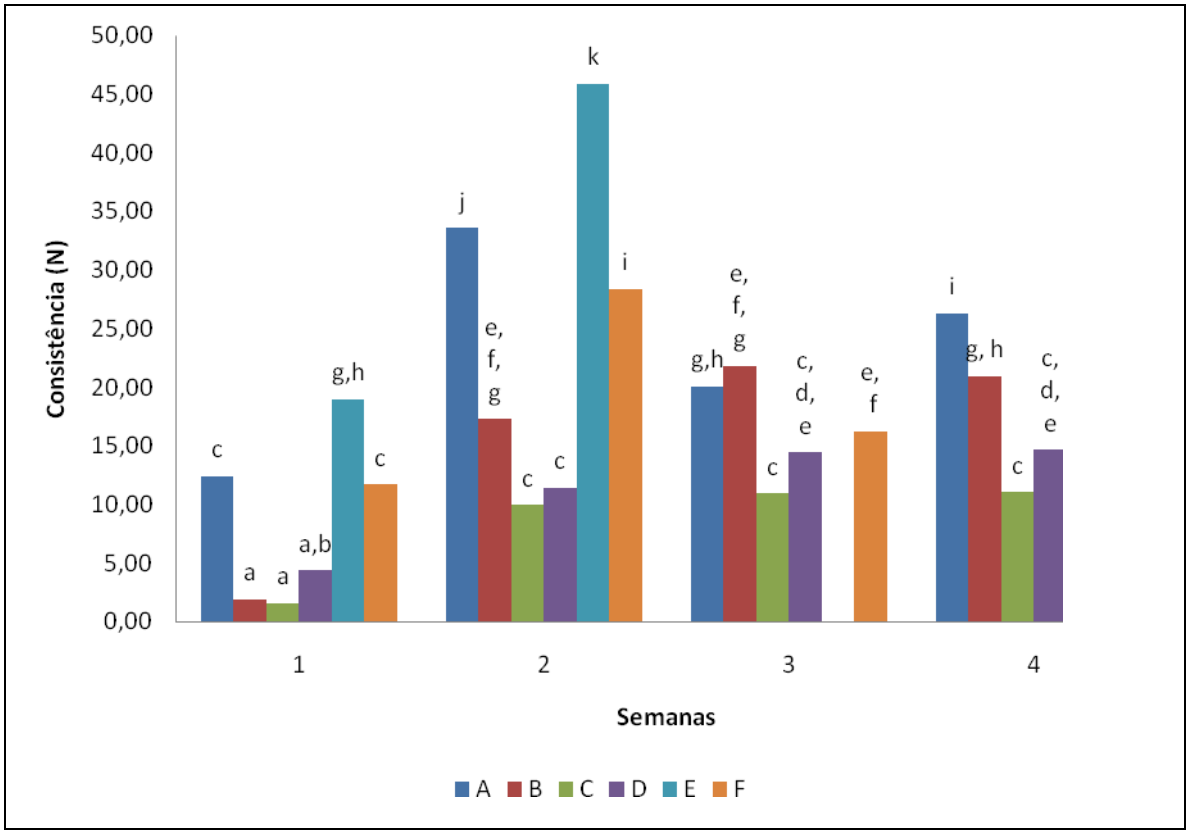
As amostras C e D não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), tanto entre si, quanto ao longo das quatro semanas de armazenamento, mantendo-se estáveis. A textura é um fator crítico na funcionalidade de produtos do tipo *spread*. Para ser considerado como tal, o produto deve apresentar boa espalhabilidade. A amostra C apresenta tal característica nas duas primeiras semanas de armazenamento à 10 ºC, onde atinge o valor médio de 13,76 N e, de acordo com a Figura 13, apresenta-se na faixa de valores limítrofes para espalhabilidade. A amostra D, por sua vez, apresentou o valor médio mais alto na quarta semana (11,48 N), mostrando-se adequada para aplicação como *spread,* quando armazenada a 10 ºC.

A amostra E não apresentou diferença significativa entre a semana 1 e 2. No entanto, após a terceira semana houve aumento no valor de consistência, que não apresentou diferença significativa em relação à quarta semana. Todos os açúcares são capazes de interagir com a água, formando um entrelaçamento através de ligações de hidrogênio. Isso provavelmente explica a formação de regiões de água vicinal estruturada por ligações de hidrogênio que, por sua vez, são capazes de estabilizar a superfície de hidratação das proteínas e protegê-las das injúrias causadas por baixas temperaturas (SIKORSKI; HAARD, 2007).

De acordo com os resultados da determinação de proteína bruta, as amostras E e F contêm alto conteúdo protéico, pois são adicionadas de colágeno hidrolisado. Essas proteínas, quando armazenadas a 10 ºC, ficam protegidas pelo mecanismo acima descrito, mantendo sua capacidade de retenção de água alterando a consistência do produto.

A amostra F não apresentou diferença significativa ($p < 0,05$) nas três primeiras semanas, porém a análise teve de ser interrompida na última semana devido à contaminação microbiológica aparente da amostra. Seu valor médio na primeira semana (11,95 N) indica o potencial da amostra para aplicação como *spread* armazenado à 10 ºC, porém nas duas semanas seguintes, esse valor subiu (15,38 N na terceira semana) ligeiramente ultrapassando o valor limítrofe de espalhabilidade (14,71 N) definido por Haighton (1959).

Na Figura 15, está demonstrado o gráfico com dados do armazenamento a 20 ºC.



*Letras iguais indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Figura 15. Resultados da análise de textura das amostras armazenadas a 20 ºC.

No armazenamento a 20 ºC, a amostra A apresentou variação significativa ($p < 0,05$) em todas as tomadas de dados.

A amostra B apresentou variação significativa da primeira para a segunda semana, onde foi percebido um aumento no valor de consistência, que estabilizou nas três últimas semanas.

As amostras C e D apresentaram variação significativa ($p < 0,05$) da primeira para a segunda semana, estabilizando em torno desse valor ao longo das outras semanas.

A amostra E apresentou variação significativa da primeira para a segunda semana. Após a segunda semana a análise foi interrompida, pois o produto foi considerado acima do padrão de dureza considerado adequado, como pode ser observado na Figura 15a. Essa amostra, portanto, não é

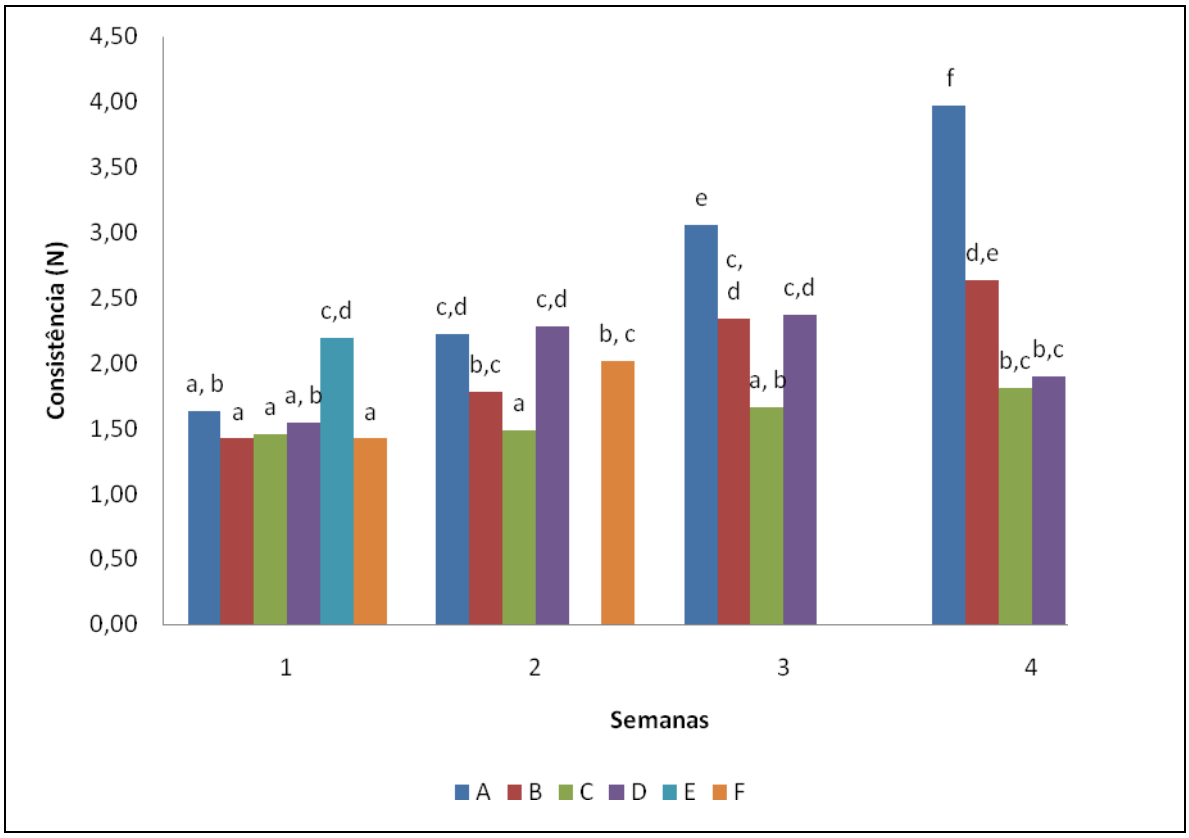
indicada para ser armazenada a 20 ºC, devido à sua instabilidade nesta temperatura.

Figura 15a. Amostra E na terceira semana de tomada de dados.

A amostra F apresentou variação significativa ($p < 0,05$) entre os resultados das três primeiras semanas. Na quarta semana, não foi possível analisar a amostra devido à contaminação microbiana que a mesma havia sofrido. Como essa amostra contém extrato de aveia reconstituído, seu teor de umidade é maior, justificando a maior susceptibilidade à deterioração microbiana. Somado a isso, o fato de o produto não conter nenhum tipo de aditivo que impeça a proliferação de microorganismos, contribui para a fragilidade do mesmo à temperatura ambiente.

Para o desenvolvimento de um produto do tipo *spread* armazenado à temperatura ambiente, a amostra C seria a melhor escolha, uma vez que os valores de consistência das amostras mantiveram-se estabilizados e não muito elevados. O valor médio mais alto atingido foi 11,03 N, o que de acordo com a Figura 13, classificaria o produto como duro, porém ainda espalhável.

Os resultados do teste de consistência das amostras armazenadas a 28 ºC estão expressos no gráfico a seguir (Figura 16):



*Letras iguais indicam que não houve diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

Figura 16. Resultados da análise de textura das amostras armazenadas a 28 ºC.

Houve diferença significativa ($p < 0,05$) no comportamento das amostras A e B entre o período de armazenamento desde a primeira até quarta semana.

Já a amostra C, apresentou comportamento diferente. Entre a primeira e a terceira semana, não houve aumento significativo no valor de consistência, quando começou a aumentar. Óleos, como o de castanha, podem ser responsáveis pela alta susceptibilidade ao *fat bloom* devido à possibilidade de migração dentro do chocolate causando amolecimento e aparência de manchas úmidas no chocolate. Essa migração facilitaria o movimento de todas as gorduras para a superfície, o que resulta em *fat bloom* assim que a recristalização ocorra (BOMBA, 1993).

Na amostra C, na quarta semana, foi possível observar uma camada de óleo na superfície do produto, devido à separação de fases.

Estudo sobre TAVP de chocolates sugere que quatro semanas à 28 ^{o}C é o equivalente a 110 semanas à 20 ^{o}C, em relação ao *bloom* em chocolates. Como o tempo para o aparecimento do *bloom* depende da composição, detalhes de processamento, taxa de resfriamento, entre outros parâmetros de produção devem ser considerados quando as equações de estimativas são aplicadas (PEGG, 1999).

Moura e Germer (2004) mostram testes acelerados de vida de prateleira para chocolates que são baseados em *fat bloom* e *sugar bloom,* por exemplo, como parâmetros de qualidade, sendo essa área restrita em pesquisas para outros tipos de produtos derivados de chocolate.

A amostra D apresentou alterações entre a primeira e a segunda semana de armazenamento, onde se observou aumento no valor de consistência com diferença significativa ($p < 0,05$). Já a amostra E, apresentou-se microbiologicamente instável, sendo que após a primeira semana não foi possível prosseguir com a análise, sugerindo que essa amostra não deve ser submetida ao armazenamento à temperatura de 28 ºC neste período de tempo.

Figura 16a. Deterioração microbiológica da triplicata da amostra E, na segunda semana, armazenada a 28 ^{o}C.

A amostra F apresentou contaminação microbiológica na terceira semana. Entre a primeira e a segunda semana de armazenamento, houve diferença significativa ($p < 0,05$) no valor de consistência do produto.

Apesar das amostras terem sofrido variações significativas de consistência durante o armazenamento à 28 ºC, A, B e D permaneceram dentre a faixa de valores considerados como satisfatoriamente espalháveis durante todo o período de armazenamento (Figura 13). A amostra F apresenta o mesmo resultado durante as duas semanas mantendo-se, visualmente, estável quanto à deterioração microbiológica.

CONCLUSÕES

- O estudo das propriedades físicas dos produtos de mercado revelou comportamento dilatante para os *fondues* e pseudoplástico para os chocolates tipo cobertura analisados, que foi determinado através de parâmetros de textura, pela análise com probe *back extrusion*, aplicando-se o modelo Herschel-Bulkley para obtenção de dados;

- Foi possível desenvolver formulações especiais de *fondue* de chocolate adicionadas de extrato de aveia, óleo de castanha do Brasil e ácido graxo ômega-3, sugerindo a possível agregação de características funcionais, sem descaracterizar o produto;

- A substituição do preparado lácteo pelo extrato de aveia foi benéfica na redução do teor de lipídeos e carboidratos, sendo uma alternativa interessante no desenvolvimento de produtos para consumidores intolerantes à lactose e/ou com dietas restritivas;

- A vida de prateleira, durante quatro semanas, dos produtos formulados, bem como sua característica de aplicação, foi determinada através da avaliação de textura das amostras pela análise de consistência. A 10 ºC, dos produtos desenvolvidos, a amostra D seria a mais indicada para aplicação como *spread,* apresentando-se espalhável. Para armazenamento à temperatura ambiente (20 ºC), a amostra C seria a melhor escolha, mantendo-se espalhável. Na temperatura de abuso (28 ºC) as amostras A, B, C e D mostraram-se espalháveis. A amostra F ficou espalhável apenas durante 2 semanas;

- As amostras com extrato de aveia sofreram deterioração microbiológica com variações durante o período de estudo, sendo indicadas para armazenamento sob refrigeração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, S.; FARZANMEHR, H. Optimization of the formulation of prebiotic milk chocolate based on rheological properties. *Food Technology and Biotechnology*, 47 (2009) 396 – 403.

AINI, N. Effects of tempering on physical properties of shortenings based on binary blends of palm oil and anhydrous milk fat during storage. In: WIDLAK, N.; HARTEL, R.; NARINE, S. **Crystallization and solidification properties of lipids**. Cap. 4. 2001. AOCS Press. 235p.

AMERICAN MEDICAL ASSOCIATION PRESS RELEASE. Eat Right: "AMA finds high fructose syrup unlikely to be more harmful to health than other caloric sweeteners". 2008. Disponível em: www.amaassn.org/ama/pub/category/18691.html. Acesso em: Setembro de 2009.

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, p.1215–1223, 2008.

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*, 44 (2009) 111–119.

AKITA, M.; KUWAHARA, M.; ITOH, F.; NAKANO, Y; OSAKABE, N.; KUROSAWA, T.; TSUBONE, H. Effects of Cacao Liquor Polyphenols on Cardiovascular and Autonomic Nervous Functions in Hypercholesterolaemic Rabbits. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology,* 103 (2008) 581–587.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 991.20). Arlington: A.O.A.C., 1995, chapter 33. p. 10-12.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 958.06). Arlington: A.O.A.C.. 1995, chapter 39. p. 21.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 985.29). Arlington: A.O.A.C.. 1985, chapter 39. p. 25.

AOAC INTERNATIONAL. *Official methods of analysis*. 16ª ed., 3ª rev. Gaitherburg: Published by AOAC International, 1997. v.2, cap. 32, p.1-43.

BECKETT, S. T. **The Science of Chocolate**. 2nd.ed. RSC Publishing, 2008. 240p.

BELL, L. N.; Hageman, M.J. Glass transition explanation for the effect of polyhydroxy compounds on protein denaturation in dehydrated solids. *Journal of Food Science*, 61(2) (1996) 372–374.

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema.** Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 75 – 129.

BELŠCˇAK, A.; KOMES, D.; HORZˇIC´, D.; GANIC´, K. K.; KARLOVIC´, D. Comparative study of commercially available cocoa products in terms of their bioactive composition. *Food Research International*, 42 (2009) 707–716.

BERKEY, C.S., ROCKETT, H.R.H., FIELD, A.E., GILLMAN, M.W., AND COLDITZ, G.A. Sugar-added beverages and adolescent weight change. *Obes. Res.*, **12**:778–788. 2004.

BERRY, D. “Formulating weight management dairy foods” *Dairy Foods*, v. 110, n. 1, 2009.

BINKLEY, J.K., EALES, J., AND JEKANOWSKI, M. The relation between dietary change and rising US obesity. *Int. J. Obes. Relat. Metab. Disord.*, **24**:1032– 1039. 2000.

BIÖRKLUND, M.; HOLM, J.; ÖNNING, G. Serum lipids and postprandial glucose and insulin levels in hyperlipidemic subjects after consumption of an oat β-glucan-containing ready meal. *Annals of Nutrition and Metabolism*, v. 52, p 83-90, 2008.

BISESI, M.; KOREN, H. Food Technology. In: _____. **Handbook of environmental health: biological, chemical and physical agents of environmentally related disease**. CRC Press, 2002. Cap. 4, n.p.

BODNAR, I.; ROLLEMA, H.; LAATS, M.; BERNAERT, H. Will cocoa ever dissolve in water? *New Food Magazine*, issue 4, 2007.

BOMBA, P. C. Shelf life of chocolate confectionery products. In: CHARALAMBOUS, G. **Shelf life studies of foods and beverages: chemical, biological, physical and nutritional aspects.** Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1993. p. 341-349.

Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005
ementa não oficial: Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU"

BRASIL. Leis, Decretos, erc. Resolução número 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Diário Oficial, Brasília, 24 de julho de 1978. Seção I, parte 1, p. 11499-11527. Aprova Normas Técnicas Especiais do Estado de São Paulo, Relativas a Alimentos (e Bebidas). Corrigidas pelo Comunicado número 37/80 da Divisão Nacional de Normas e Vigilância Sanitária de Alimentos.

BRASIL. Ministério de Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. VisaLegis. Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Disponível em: http://elegis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=9059&word=. Acesso em: 02 Out. 2009.

CARTIER, P. Accelerated shelf life testing. *The manufacturing confectioner*, v. 89, n. 8, 2009. p. 53.

COSTA, P. A.; BALLU, C. A.; FILHO, J. T.; GODOY, H. T. Phytosterols and tocopherols content of pulps and nuts of Brazilian fruits. *Food Research International*, xxx (2010) xxx–xxx.

DAMODARAN, S. Aminoácidos, peptídeos e proteínas. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema.** Porto Alegre: Artmed, 2010. p. 75 – 129.

DANIEL, J. R. Advances in development of fat replacers and low-fat products. In: PASSOS, M. L.; RIBEIRO, C. P. **Innovation in Food Engineering: new techniques and products**. CRC Press, 2010. Cap. 22, p. 657-84.

DEPYPERE, F.; DE CLERCQ, N.; SEGERS, M.; LEWILLE, B.; DEWETTINCK, K. Triacylglycerol migration and bloom in filled chocolates: Effects of low-temperature storage. *European Journal of Lipid Science Technology*, 111 (2009) 280–289.

DJOUSSÉ, L.; HOPKINS, P. N.; ARNETT, D. K.; PANKOW, J. S.; BORECKI, I.; NORTH, K. E.; ELLISON, R. C. Chocolate consumption is inversely associated with calcified atherosclerotic plaque in the coronary arteries: The NHLBI Family Heart Study. *Clinical Nutrition*, xxx (2010) 1-6.

DONGOWSKI, G; DRZIKOVA, B.; SENGE, B.; BLOCHWITZ, R.; GEBHARDT, E.; HABEL, A. Rheological behaviour of b-glucan preparations from oat products. *Food Chemistry*, 93 (2005) 279–291

DUXBURG, D. Measuring food texture. *Food Technology*. v. 8, n. 59, p.98-101, 2005.

EBADI, M. **Pharmacodynamic basis of herbal medicine.**

EDUARDO, M. F.; LANNES, S. C. S. Use of texture analysis to determine compaction force of powders. *Journal of Food Engineering*. v. 80, p.568-572, 2007.

EDWARDS, W. P. **The science of sugar confectionery**. RSC Paperbacks, 2000. cap. 3, 166 p.

EL-HADAD, N. N. M.; YOUSSEF, M. M.; EL-AAL, M. H. A.; ABOU-GHARBIA, H. H. Utilisation of red palm olein in formulating functional chocolate spread. *Food Chemistry*, 124, 285–290, 2011.

EMBUSCADO, M. E. Polyols. In: SPILLANE, W. J. **Optimizing sweet taste in foods**. CRC Press, 2006. cap. 8, n.p.

FERGUSON, L. R. Nutrigenomics approaches to functional foods. *Journal of the American Dietetic Association*, 109 (2009) 452-458.

FRADET, V.; CHENG, I.; CASEY, G.; WITTEL, J. S. “Dietary omega-3 fatty acids, cyclooxygenase-2 genetic variation, and aggressive prostate cancer risk”. Clinical Cancer Research, v. 15, issue 7, p. 2559-66, 2009.

FORSHEE, R. A.; STOREY, M. L.; ALLISON, D. B.; GLINSMANN, W. H.; HEIN, G. L.; LINEBACK, D. R.; MILLER, S. A.; NICKLAS, T. A.; WEAVER, G. A.; WHITE, J. S. A critical examination of the evidence relating high fructose corn syrup and weight gain. *Critical reviews in food science and nutrition*, v. 47, 2007. p. 561-582.

GAMBOA, O. W. D.; GIOIELLI, L. A. Consistencia de lipidios estructurados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas y Aceites*, v. 54, n. 2, p. 122-129, 2003a.

GAMBOA, O. W. D.; GIOIELLI, L. A. Lipidios estructurados obtenidos por interesterificación quimica y enzimatica a partir de aceite de pescado y grasa de semilla de palma. *Grasas y Aceites*, v. 54, n. 2, p. 161-168, 2003b.

GALDÁMEZ, J. R.; SZLACHETKA, K.; DUDA, J. L.; ZIEGLER, G. R. Oil migration in chocolate: A case of non-Fickian diffusion. *Journal of Food Engineering*, 92 (2009) 261–268.

GARTI, N. Food emulsifiers and stabilizers. In: ROBINSON, D. S.; ESKIN, N. A. M. **Food shelf life stability: chemical, biochemical and microbiological changes**. CRC Press, 2001. cap. 7, n.p.

GARTI, N. Food emulsifiers: structure-reactivity relationships, design and applications. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. **Physical properties of lipids.** CRC Press, 2002. cap. 9, n.p.

GENOVESE, M. I.; LANNES, S. C. S. Comparison of total phenolic content and antiradical capacity of powders and "chocolates" from cocoa and cupuassu. *Ciência e Tecnologia de Alimentos,* vol.29, no.4, Campinas, Dec.2009.

GIESE, J. Shelf life testing. *Food Technology*, v. 54, n. 7. 2000. p. 84-86.

GRIZOTTO, R. K.; BERBARI, S. A. G.; MOURA, S. C. S. R.; CLAUS, M. L. Estudo vida-de-prateleira de fruta estruturada e desidratada obtida de polpa concentrada de mamão. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 26(3): 709-714, jul.-set. 2006

GONCALVES, E. V.; LANNES, S. C. S. Textural evaluation of fondues. In: SLACA - SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS, VIII, Campinas, 2009. **Resumos**.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *Journal of the American Oil Chemists Society,* v. 36, n. 8, p.345-348, 1959.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos de análise de alimentos.* 4ª ed., 1ª ed. digital, São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008, 1020p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físicos e químicos de análises de alimentos*. 3. ed. São Paulo, v.1, 1985.

JACOBSEN, C.; LET, M. B.; NIELSEN, N. S.; MEYER, A. S. Antioxidant strategies for preventing oxidative flavour deterioration of foods enriched with n-3 polyunsaturated lipids: a comparative evaluation. *Trends in Food Science and Technology*, 19 (2008) 76 -93.

KEIJBETS, E. L.; CHEN, J.; VIEIRA, J. Chocolate demoulding and effects of processing conditions. *Journal of Food Engineering,* 98 (2010) 133–140.

LANNES, S. C. S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates** 1997. 175f. Tese (Doutorado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

LANNES, S. C. 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, (2002) 463-469.

LEVERSON, D. A.; HARTEL, R. W. Nucleation of amorphous sucrose–corn syrup mixtures. Journal of Food Engineering 69 (2005) 9–15.

LORIENT, D.; LINDEN, G. Sugar chemistry. In: _____. **New ingredients in food processing: Biochemistry and Agriculture**. CRC Press, 1999. cap. 10, n.p.

LUCISANO, M.; CASIRAGHI, E.; MARIOTTI, M. Influence of formulation and processing variables on ball mill refining of milk chocolate. *European Food Research Technology*, v. 223, p. 797–802, 2006.

MAHESHWARI, B.; REDDY, S. Y. Application of kokum (*Garcinia indica*) fat as cocoa butter improver in chocolate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 85, p. 135–140, 2005.

MALETTO, P. “Functional food formulation: growing demand for functional foods is overriding concerns about the dismal economy”. Nutraceuticals World, v. 12, n. 4, p. 42-47. 2009.

MAN, C. M. D. Determining shelf life. In: BLANCHFIELD, J. R. **Food labelling.** CRC Press. Cap. 13. 2000.

MARTIN, A. V. P. Chocolate confectionery. In: MAN, C. M. D.; JONES, A. A. **Shelf life evaluation of foods**. United Kingdom: Chapman & Hall. 1996. Cap. 11, p. 216-234.

MOLOUGHNEY, S. “Insights in eye health: growing the global market for eye health ingredients will require a clear vision for the future”. Nutraceuticals World, v. 12, n. 4, p. 52-57. 2009

MUGGLI, R. Fortified foods: a way to correct low intakes of EPA and DHA. In: AKOH, C. C. **Handbook of functional lipids**. CRC Press, 2005. cap. 17, n. p.

MULLER, H. G. **An introduction to food rheology**. 1ª ed. Heinemann. 1973. 148p.

NIEUWENHUYZEN, W. V. Lecithin production and properties. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. 53, 1976. p. 425-427.

NILSSON, U.; JOHANSSON, M.; NILSSON, A.; BJO¨RCK, I.; NYMAN, M. Dietary supplementation with b-glucan enriched oat bran increases faecal concentration of carboxylic acids in healthy subjects. *European Journal of Clinical Nutrition*, v. 52, 2008. p. 978–984.

NISHINARI, K. Rheology, food texture and mastication. *Journal of Texture Studies*. 35 (2004) 113-124.

NEBESNY, E.; DOROTA, Z. Effect of lecithin concentration on properties of sucrose-free chocolate masses sweetened with isomalt. *European Food Research Technology*, v. 220, p.131–135, 2005.

OHNO, M.; SAKAMOTO, K. Q.; ISHIZUKA, M.; FUJITA, S. Crude cacao theobroma cacao extract reduces mutagenicity induced by benzo[a]pyrene through inhibition of CYP1A activity in vitro.*Phytotherapy Research*. (2009) n.p.

OSORIO, F. A.; STEFFE, J. F. Evaluating Herschel-Bulkley fluids with the back extrusion (annular pumping) technique. *Rheologica Acta*. v.30, p.549-558, 1991.

PARKER, K.; SALAS, M.; NWOSU, C. High fructose corn syrup: Production, uses and public health concerns. *Biotechnology and Molecular Biology Review* Vol. 5(5), pp. 71 - 78 December 2010.

PEGG, A. Shelf life. Nutrition & Food Science, v. 99, n. 3. 1999. P. 131-35.

PIAZZA, L; GIGLI, J.; ROJAS, C.; BALLABIO, D.; TODESCHINI, R.; TRIPALKI, P. Dairy cream response in instrumental texture evaluation processed by multivariate analysis. Chemometrics and intelligent Laboratory Systems. v.96, p. 258-263, 2009.

RAO, M. A.; STEFFE, J. F. **Viscoelastic Properties of Foods.** Elsevier, London, 1992.

RAO, M. A. Influence of food microstructure on food rheology. In: MCCLEMENTS, D. J. **Understanding and controlling the microstructure of complex foods.** Woodhead Publishing. Cap 15. 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. 2ª ed. Blucher. 2007. 184p.

ROUSSEAU, D. The microstructure of chocolate. In: MCCLEMENTS, D. J. **Understanding and controlling the microstructure of complex foods.** Woodhead Publishing Cap. 24. 2007.

ROUSSEAU, D.; SONWAI, S. Influence of the Dispersed Particulate in Chocolate on Cocoa Butter Microstructure and Fat Crystal Growth during Storage. *Food Biophysics*, 3 (2008), 273–278.

RYDHAG, L.; WILTON, I. The function of phospholipids of soybean lecithin in emulsions. *Journal of American Oil Chemists Society*, v. n., 1981. p. 830-837.

Reações de transformação e vida de prateleira de alimentos processados. Manual técnico n.º 6. 3ª edição. MOURA, S. C. S. R.; GERMER, S. P. M. Campinas, 2004. Capítulo utilizado: 7. Testes acelerados de vida de prateleira de alimentos. VITALI, A. A.; TEIXEIRA NETO, R. O.; GERMER, S. P. M. p. 75 - 82.

SAFTLAS, A. F.; TRICHE, E. W.; BEYDOUN, H.; BRACKEN, M. B. Does Chocolate Intake During Pregnancy Reduce the Risks of Preeclampsia and Gestational Hypertension? Annual Epidemiology, 20 (2010) 584-91.

SALMINEN, S.; HALLIKAINEN, A. Sweeteners. In: THORNGATE III, J. H.; SALMINEN, S.; BRANEN, L. A.; DAVIDSON, M. P. **Food Additives**. CRC Press, 2001. cap. 15, n.p.

SELMI, C.; CLAUDIO A. COCCHI, C. A.; LANFREDINI, C; KEEN, C. L.; GERSHWIN, M. E. Chocolate at heart: The anti-inflammatory impact of cocoa flavanols. *Molecular Nutrition. Food Research*, 52 (2008) 1340 – 1348.

SCHANTZ, B.; ROHM, H. Influence of lecithin–PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v. 38, p. 41–45, 2005.

SILVA JUNIOR, E. **Formulações especiais para sorvete.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica Área de Alimentos – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP, 2008.

SIKORSKI, Z. E.; HAARD, N. F. Interactions of Food Components. In: SIKORSKI, Z. E. **Chemical and Functional Properties of Food Components**, 3ª ed. CRC Press. United States of America. Cap.12. 2007. p. 329–355.

SOKMEN, A.; GUNES, G. Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate. *LWT*, v. 39, p. 1053–1058, 2006.

SONWAI, S.; ROUSSEAU, D. Controlling fat bloom formation in chocolate – Impact of milk fat on microstructure and fat phase crystallisation. *Food Chemistry*, 119 (2010) 286–297

SOZER, N.; KOKINI, J. L. Rheological instruments in food analysis. In: ÖTLES, S. **Handbook of analysis instruments**. CRC Press. United States of America. Cap. 21. 2008.

SUZUKI, R. M. **Composição química e quantificação de Ácidos graxos em chocolates, achocolatados em pó, bebidas achocolatadas e sorvetes de chocolate**. 2009.114f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

SZCZESNIAK, A. S. Effect of storage on texture. In: TAUB, I. A.; SINGH, R. P. **Food storage stability**.CRC Press: United States of America. Cap. 8, p. 231.

TANG, D.; MARANGONI, A. G. Structure and function of fat crystals and their role in microstructure formation in complex foods. In: MCCLEMENTS, D. J. **Understanding and controlling the microstructure of complex foods.** Woodhead Publishing. Cap 3. 2007.

TAILLIE, S. A. Food bars. In: RIAZ, M. N. **Soy applications in food.** CRC Press, 2006. cap. 10, n.p.

TORO-VAZQUEZ, J. F.; RANGEL-VARGAS, E.; DIBILDOX-ALVARADO, E.; CHARÓ-ALONSO, M. A. Crystallization of cocoa butter with and without polar lipids evaluated by rheometry, calorimetry and polarized light microscopy. *European Journal of Lipid Science and Technology,.*107 (2005) 641–655

TUNG, M. A.; PAULSON, A. T. Rheological concepts for probing ingredient interactions in food systems. In: GAONKAR, A. G. **Ingredient interactions – effects on food quality**. Marcel Dekker, 1995. Cap. 3. 45-83.

VAISEY-GENSER, M.; VANE, B. K. Sensory evaluation of margarine. In: WARNER, K.; ESKIN, N. A. M. **Methods to Access Quality and Stability of Oils and Fat-Containing Foods.** AOCS Publishing 1995. Cap. 5.

WANG, YA-JANE. Saccharides: modifications and applications. In: TOMASIK, P. **Chemical and functional properties of food saccharides.** CRC Press, 2003. cap. 3, n.p.

YANG, T. C. S. Ambient storage. In: TAUB, I. A.; SINGH, R. P. **Food storage stability**.CRC Press: United States of America. Cap. 17, p. 442.