UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica
Área de Tecnologia de Alimentos

Estudo e aplicação de substitutos de cacau

Magda Leite Medeiros

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientadora:
Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes

São Paulo
2006

DEDALUS - Acervo - CQ

30100012316

Ficha Catalográfica

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

Medeiros, Magda Leite
M181e Estudo e aplicação de substitutos de cacau / Magda Leite
Medeiros. -- São Paulo, 2006.
1v. (paginação irregular)

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

I. Cacau : Substitutos : Tecnologia 2. Achocolatado :
Substitutos de cacau : Tecnologia I. T. II. Lannes, Suzana
Caetano da Silva, orientador.

663.92 CDD

Magda Leite Medeiros

Estudo e Aplicação de Substitutos de Cacau

Comissão Julgadora

da

Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
(Orientadora / Presidente)

Profa. Dra. Ana Maria Irene Bontolomeu Ayrosa
(1º examinador)

Profa. Dra. Ligia Brando de Almeida Muradian
(2º examinador)

São Paulo 04 de setembro de 2006

DEDICATÓRIA

Aos futuros alunos de pós-graduação, principalmente os interessados em Tecnologia de Alimentos.

AGRADECIMENTOS

À minha família: Jô, Jan e Jú, vocês são o motivo.

Aos amigos, de longa até recente data, impossível enumerá-los, e injusto também; as coisas seriam mais difíceis sem vocês.

À minha orientadora e amiga, Profa. Dra. Suzana Lannes, pela orientação, paciência, ajuda, conselhos, conversas e por todas as oportunidades que me foram ofertadas.

A todos os amigos do departamento: Elza, Miriam, Juarez, Fátima, Gledson, Alexandre, Nilton e Ivani. Aos companheiros de trabalho: Elieste, Joyce, Marissol, Maurício, Denise, Chiu, Juliana, Roberta, Jonas, Flávia, Cínthia, Lucas, Sabrina, Haíssa, Guilherme, Virgílio, Camila, Keila e Regina. Agradeço à ajuda, as conversas (didáticas ou não) e a companhia diária.

Aos amigos do Instituto de Química: Ingrit Colantes, Erica Rocha, Prof. Dr. Paulo Moreno e Profa. Dra. Daisy de Brito Rezende, que sempre se mostraram dispostos.

E a Elvis, por todos esses anos de companheirismo, paciência e insistência. Obrigada por me acompanhar e acreditar, nos bons e maus momentos; e, principalmente, por me ceder seus ouvidos!

RESUMO

O cacau em pó é obtido a partir da pasta de cacau, preparada com sementes que passaram pelos processos de fermentação, secagem, torrefação, moagem e prensa (para separação da manteiga de cacau). Ele é utilizado na formulação de coberturas, massas e recheios para panificação, sobremesas e achocolatados, que além de cacau em pó são produzidos com: açúcar, aroma e outros ingredientes constantes da formulação. Nos últimos anos houve aumento na oferta de gorduras substitutas à manteiga de cacau diminuindo a dependência da indústria alimentícia em relação à manteiga de cacau, mas aumentando a demanda por cacau em pó. Além disso, nos países líderes de produção, o preço do cacau é afetado pelo clima, pragas e fatores políticos. Substitutos de cacau são substâncias que podem entrar na formulação de produtos que utilizam cacau em pó para substituir parcial ou totalmente o mesmo, com a finalidade de diminuição do preço do produto final, garantir a qualidade dos produtos dependentes de cacau na entressafra ou mesmo na possível ausência do cacau em pó no mercado. Os substitutos escolhidos para avaliação foram: farinha tostada de alfarroba, cupuaçu em pó, composto da semente de cacau e aromas. Os objetivos do projeto foram: avaliar física (compactação, densidade, ângulo de repouso, isoterma de adsorção de umidade, tamanho de partícula, molhabilidade e umidade crítica relativa) e quimicamente (composição centesimal e teor de metilxantinas) os substitutos de cacau e sensorialmente, sob a forma de achocolatados. Conclui-se que os produtos analisados apresentam diferentes propriedades químicas e físicas daquelas do cacau, sendo estas refletidas no resultado da análise sensorial.

Palavras-chave: cacau, substitutos de cacau, achocolatado

ABSTRACT

Cocoa powder is obtained from the paste of cocoa, prepared with fermented, dried, toasted, grinded and pressed seeds (to separate cocoa butter). It is used to make coatings, dough and fillings in bakery, desserts and confectionery and to make chocolate powders, which, besides cocoa powder, are formulated with sugar, flavor and others ingredients. In the last years it has been a raise in the offering of substitute fats for cocoa butter, decreasing the food industry dependence, but increasing it in relation to cocoa powder. Moreover, in the producing leader countries, the price of cocoa derivatives is affected by the climate, plagues and politics factors. Cocoa substitutes are substances that can substitute, total or partially, cocoa powder in the formulation of different products, with the purpose of decreasing the final price, guarantee the quality between the harvest times or even in a possible absence of cocoa powder. The chosen substitutes were: toasted carob powder, cupuaçu powder, cocoa seed compound and aromas. The objectives of the project were: evaluate physics (compaction, density, angle of repose, sorption isotherm, particle size, wettability and critical relative humidity) and chemistry (centesimal composition and methylxanthines) parameters of the cocoa powder substitutes and sensorial evaluation of chocolate powders formulated with the substitutes. As result, the substitutes had showed different chemical and physical properties of the ones presented by cocoa, reflecting in the results of sensorial analysis.

Key-words: cocoa, cocoa substitute, chocolate powder

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Quetzalcoatl, deus do vento e do aprendizado (CUÉ, 2005).....	26
Figura 2	Coenraad Johannes van Houten (COE & COE, 1996).....	28
Figura 3	Cacaueiro (COCOAPRO, 2005).....	30
Figura 4	Cotilédones com e sem antocianinas (MONTOSOGARDENS, 2005).....	31
Figura 5	Fluxograma de produção de derivados do cacau (BELITZ & GROSCH, 1999).....	34
Figura 6	Estrutura molecular de teobromina em uma camiseta (SCIENCEARTANDMORE, 2005).....	35
Figura 7	Cacau contaminado com vassoura de bruxa (USDA, 2006).....	37
Figura 8	Alfarroba (BOTGRADEN,2006).....	39
Figura 9	Cupuaçu (HAWAIIIFRUIT, 2006).....	41
Figura 10	Fluxograma de processamento de cupulate em pó com as perdas e rendimentos de cada etapa (NAZARÉ, 2000).....	42
Figura 11	Fluxograma de extração das metilxantinas (AQUINO, 2006).....	52
Figura 12	Texturômetro, <i>probe back extrusion</i> e copo cilíndrico com amostra.....	55
Figura 13	Cadastro de consumidores.....	56
Figura 14	Ficha de avaliação sensorial afetiva dos achocolatados.....	57
Figura 15	Ficha de avaliação sensorial triangular dos achocolatados.....	57

Figura 16	Representação gráfica dos valores da composição centesimal das amostras.....	59
Figura 17	Comparação gráfica da composição centesimal das farinhas de alfarroba analisadas com a literatura.....	62
Figura 18	Estágios do processo de <i>caking</i> (MATHLOUTHI & ROGÉ, 2003).....	68
Figura 19	Isoterma de sorção dos pós a 25,0° C.....	71
Figura 20	Tipos de isotermas (MATHLOUTHI & ROGÉ, 2003).....	72
Figura 21	Histogramas da distribuição granulométrica.....	77
Figura 22	Curva de determinação da distância em compressão (A) e da força em compressão (B) da amostra de aroma CE.....	79
Figura 23	Comparação entre as forças de compactação das amostras.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Cotação de algumas mercadorias compradas com cacau (COE & COE, 1996).....	26
Tabela 2	Comparação do tratamento dado às sementes pelos maias e atualmente (CHOPITÉ, 2003).....	31
Tabela 3	Resultados da composição centesimal.....	60
Tabela 4	Valores de pH das amostras.....	63
Tabela 5	Extrato total.....	64
Tabela 6	Tempo de molhabilidade das amostras.....	66
Tabela 7	Valores de UCR.....	69
Tabela 8	Ângulo de repouso.....	73
Tabela 9	Volume e densidade das amostras.....	75
Tabela 10	Conjunto de peneiras utilizado para cada amostra.....	76
Tabela 11	Resultados da análise de textura dos substitutos.....	80
Tabela 12	Formulação dos achocolatados.....	83
Tabela 13	Notas do teste de ordenação da preferência.....	84
Tabela 14	Resultado do teste de aceitabilidade das amostras de achocolatados.....	85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Umidade relativa das soluções super-saturadas dos sais a 25,0° C (SATURATED SALT SOLUTIONS, 2006).....	53
-----------------	--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. CACAU.....	25
1.1.1. Do Novo para o Velho Mundo.....	25
1.1.2. Características e processamento.....	29
1.1.3. Teobromina.....	34
1.1.4. Brasil e Mundo.....	36
1.2. SUBSTITUTOS DE CACAU.....	38
1.2.1. Farinha tostada de alfarroba.....	38
1.2.2. Pó de cupuaçu.....	40
1.2.3. Casca de semente de cacau.....	43
1.2.4. Aromas.....	44
1.3. ACHOCOLATADOS.....	44
2. OBJETIVO.....	47
3. JUSTIFICATIVA.....	47
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	49
4.1. MATERIAL.....	49
4.2. MÉTODOS.....	49
4.2.1. Análises químicas.....	49
4.2.1.1. Umidade.....	49
4.2.1.2. Teor de lípidos.....	49
4.2.1.3. Nitrogênio total e proteínas.....	48

4.2.1.4. Cinzas.....	51
4.2.1.5. pH.....	51
4.2.1.6. Teor de metilxantinas.....	51
4.2.2. Análises físicas.....	53
4.2.2.1. Molhabilidade.....	53
4.2.2.2. Umidade crítica relativa.....	53
4.2.2.3. Isoterma de sorção de umidade.....	54
4.2.2.4. Ângulo de repouso.....	54
4.2.2.5. Densidade acomodada.....	54
4.2.2.6 Distribuição granulométrica.....	54
4.2.2.7 Compactação.....	55
4.2.3. Avaliação sensorial.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1. Análise da composição centesimal.....	59
5.2. pH.....	63
5.3. Teor de metilxantinas.....	64
5.4. Molhabilidade.....	65
5.5. Umidade crítica relativa.....	67
5.6. Isoterma de sorção.....	70
5.7. Ângulo de repouso.....	73
5.8. Densidade acomodada.....	74
5.9. Distribuição granulométrica.....	75
5.10. Compactação.....	78

5.11. Formulação dos achocolatados.....	82
5.12. Avaliação sensorial.....	83
6. CONCLUSÕES.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
ANEXOS.....	97

1. INTRODUÇÃO

1.1. CACAU

1.1.1. Do Novo para o Velho Mundo

No século XVIII, o sueco Carl von Linné, também conhecido por Lineu, propôs uma nova classificação para as espécies do reino vegetal baseada no sistema reprodutivo das mesmas. Anteriormente a classificação não obedecia a nenhum padrão universal, ou seja, cada pesquisador as classificava a bel prazer, gerando assim muita confusão. Associada a essa mudança, Lineu também sugeriu a uniformização dos nomes utilizados, substituindo as longas sentenças em latim, utilizadas por seus antecessores, por um sistema binomial. Em 1753, uma das plantas classificadas foi o cacau, que recebeu o nome científico de *Theobroma cacao*, do grego *theo* = deus e *broma* = alimento, enquanto que *cacao*, originário do *Nahuatl*, idioma dos índios americanos na época do descobrimento, é como a fruta era designada. Apenas pelo qualificativo *theobroma* pode-se ter idéia da posição que o cacau ocupava nas civilizações nas quais era consumido (RICHIE, 1994; COE & COE, 1996; CARNEIRO, 2002; ICCO, 2005a).

As sementes de cacau já eram consumidas pelos povos da região do México e da América Central desde aproximadamente 600 A.C.. Eram preparadas na forma de uma bebida fermentada acrescida de 'condimentos', chamada *chocolatl*, ou chocolate em espanhol. Como 'condimentos' poderiam ser utilizados, por exemplo: milho, pimenta, mel, páprica, urucum ou baunilha em diferentes proporções, criando, dessa forma, grande variedade de bebidas que eram consumidas durante as celebrações, principalmente nas festas de caráter religioso (antes do sacrifício para 'acalmar os deuses', a vítima tinha o direito de beber chocolate) e em banquetes, nos quais o chocolate era servido ao final junto com o tabaco que era fumado (BELITZ & GROSCH, 1999; DILLINGER *et al.*, 2000; HURST *et al.*, 2002; CHOPITÉ, 2003). COE & COE (1996) fizeram um paralelo dessa prática com o costume ocidental de fumar cigarros e apreciar uma taça de bebida alcoólica ao final de jantares formais.

Para os nativos da América Central, maias e astecas, o cacau e o chocolate eram considerados presentes divinos, uma ponte entre o céu e a terra. Os astecas

também acreditavam que aqueles que o tomavam adquiriam um pouco da sabedoria do deus Quetzalcoatl (Figura 1), o deus do vento e do aprendizado (ICCO, 2005a).

Figura 1 - Quetzacoatl, deus do vento e do aprendizado (CUÉ, 2005)

As sementes também eram usadas como unidade monetária em transações comerciais (Tabela 1) e para o pagamento de impostos, como presente de casamento entre noivos que, além disso, tinham o direito de desfrutar de uma taça da bebida na ocasião. Devido ao seu caráter divino, era difícil a alguém não pertencente às castas superiores possuir tais sementes e consumir chocolate (COE & COE, 1996; ICCO, 2005a).

Tabela 1 - Cotação de algumas mercadorias adquiridas com cacau
(COE & COE, 1996)

Mercadoria	Quantidade de sementes
1 Coelho	10
8 Sapotis	4
1 Escravo	100
Serviços sexuais	8-10 (dependendo de acordo prévio)

O primeiro contato dos habitantes do Velho Mundo com o cacau se deu por intermédio de Cristóvão Colombo. Depois de sua quarta e última viagem à ‘Nova Espanha’, ocorrida em 1502, ele retornou à Europa carregando algumas sementes de cacau como curiosidade, já que os nativos as usavam como dinheiro e, de acordo com Ferdinando Colombo, seu segundo filho, “quando uma semente caía, todos paravam para pegá-la, como se um de seus olhos tivesse caído”. Contudo, Cristóvão Colombo não chegou a provar o *chocolatl* (COE & COE, 1996).

Acredita-se que o primeiro europeu a beber chocolate (servido em taças de ouro!) foi Hernán Cortés, o famoso conquistador espanhol, durante um pomposo jantar na corte do rei Montezuma, também conhecido por ser um grande consumidor de chocolate, chegando a beber cerca de 50 ‘jarros grandes’ em um único banquete (COE & COE, 1996; DILLINGER *et al.*, 2000; FLORES Y ESCALANTE, 2003).

Documentos escritos na época da conquista espanhola descrevem o chocolate como um produto líquido que era derramado de uma vasilha para outra com a intenção de produzir uma espuma que, para os maias e astecas, era a parte mais apreciada da bebida. Apesar do valor atribuído pelos nativos, o chocolate não agradou o paladar de todos conquistadores europeus, chegando a ser descrito como algo que deveria ser dado aos porcos (COE & COE, 1996; HURST *et al.*, 2002).

Alguns autores atribuem a entrada do chocolate na Europa a Hernán Cortés, sendo o ano desse acontecimento 1528 (BECKETT, 2000; ICCO, 2005a). Todavia, outros autores (COE & COE, 1996; DILLINGER *et al.*, 2000) acreditam que o chocolate foi introduzido na corte espanhola em 1544, através de uma delegação de nobres maias guatemaltecas conhecidos por Kekchi que, a mando de freis dominicanos, traziam diversos presentes das colônias espanholas com a intenção de agradecer o príncipe Felipe por sua magnanimidade.

Com o intuito de deixar o chocolate mais palatável, os cozinheiros do Velho Mundo iniciaram um processo de adaptação, feito através de: adição de açúcar, troca dos ‘condimentos’ usados até então por especiarias mais comuns na Europa como canela, anis e pimenta preta e, por fim, a bebida passou a ser consumida quente (COE & COE, 1996).

Feitas essas mudanças o chocolate foi tratado como item de luxo na Europa, e informações de como se deu sua expansão para outros países são incertas. Descobrir quem apresentou a nova bebida a quem é tarefa difícil, principalmente na Europa dos séculos seguintes à descoberta do continente americano: cenário de disputas religiosas e políticas nas quais alianças eram feitas e desfeitas com grande regularidade. Mas, por ser uma bebida da aristocracia, sua trajetória pelo Velho Mundo se deu exatamente através de membros dessa classe. Esse status de bebida para ricos só mudou em meados do século XIX, quando a produção de cacau desengordurado e de chocolate em pó foi estabelecida. A partir de então o mesmo passou a ser tratado como *commodity* (COE & COE, 1996; BELITZ & GROSCH, 1999; BECKETT, 2000).

Tal mudança é datada de 1828, quando o químico holandês Coenraad Johannes van Houten (Figura 2) patenteou um processo de extração da gordura das sementes já moídas, baseado na prensagem das mesmas. Esse processo permitia a remoção de parte da fase lipídica e o produto obtido tinha cerca de metade da gordura inicial. Portanto, o ano de 1828 marca o início de uma nova era na história do chocolate, pois agora podia-se obter manteiga de cacau e cacau em pó, sendo o último usado no preparo de uma bebida com menor teor de gordura (COE & COE, 1996; BECKETT, 2000, ICCO, 2005a).

Figura 2 - Coenraad Johannes van Houten (COE & COE, 1996)

Esse foi o principal passo para a produção de chocolate como é conhecido atualmente: um produto sólido feito com sementes de cacau beneficiadas, açúcar e manteiga de cacau. Quanto ao cacau em pó, ele é utilizado em diversos produtos alimentícios como achocolatados, bolos, biscoitos e sorvetes.

Vale a pena ressaltar que além da importância nutricional, religiosa e econômica, anteriormente citadas, ao cacau também era atribuído poder curativo. De acordo com o artigo sobre usos medicinais do chocolate tanto na América quanto na Europa de DILLINGER *et al.* (2000), a gama de curas creditadas às sementes abrangia desde estados patológicos mais triviais como tosse, febre, disenteria e dores, até câncer, sífilis, angina e tuberculose. O artigo relata também que, para males de menor gravidade como, por exemplo, acalmar os nervos, retardar o aparecimento de cabelos brancos, diminuir a hipocondria, clarear os dentes, aumentar o apetite e como afrodisíaco, o cacau continuava a ser prescrito.

Os autores finalizam comentando que: “embora conheça-se mais de 1.000.000 de plantas, menos de 500 estão domesticadas. Dessas, talvez somente o chocolate (cacau, *Theobroma cacao*) e o vinho (uva, *Vitis vinifera*) tenham estimulado a imaginação humana durante séculos, pela crença de possuírem qualidades medicinais e, em algumas culturas, até mágicas”.

1.1.2. Características e processamento

O cacaueiro (Figura 3) é uma árvore perene, medindo entre 6 e 12 m de altura, mas quando cultivada não ultrapassa 4 m, pois necessita da sombra de outras árvores para crescer. Apresenta ramos cilíndricos; folhas verde-escuras, ovaladas (até 35 cm de comprimento por 14 cm de largura), alternadas e com pecíolo curto; possui flores de coloração variada (branca, amarelada ou rósea) e reunidas em fascículos de 6 a 7, seus frutos são ovalados, com coloração também variada (amarelo-esbranquiçada até vermelha escura), de até 35 cm de comprimento e pesando de 200 a 1000 g, em seu interior encontram-se, cobertas por uma polpa esbranquiçada e mucilaginosa de sabor doce e ácido, as sementes (CÔRREA, 1984; BECKETT, 2000).

Figura 3 - Cacaueiro (COCOAPRO, 2005)

Originário da América Central e do Sul, o cacaueiro é uma árvore tropical e de clima úmido. Está distribuído em locais com médias anuais de temperatura entre 18 e 32° C. Começa a dar frutos cerca de 6 anos após o plantio, atingindo a maior produtividade por volta de 25 anos e chegando à exaustão depois de aproximadamente 40. Produz anualmente de 0,5 a 2 kg de sementes, já fermentadas e secadas, por árvore. A época de colheita dos frutos varia de acordo com o país produtor e a variedade de cacau; também não está restrita a um curto período de tempo, acontecendo durante alguns meses, uma ou duas vezes ao ano. Via de regra, nos países em que a diferença entre as épocas de seca e de chuva é bem pronunciada, a colheita principal se dá de 5 a 6 meses após o início das chuvas (BELITZ & GROSCH, 1999; ICCO, 2005a).

Existem três variedades de cacau: Forastero, Criollo e Trinidário. A variedade Forastero possui cotilédones de cor púrpura, devido à presença de antocianinas (Figura 4) e é, comercialmente, a variedade mais abundante. O cacau Criollo, classificado como mais suave (já que as antocianinas responsáveis pelo sabor 'forte' e adstringente estão ausentes), possui cotilédones brancos sendo considerado de qualidade superior; entretanto, é menos vigoroso e mais vulnerável a doenças que o primeiro. A terceira variedade, Trinidário, é um híbrido entre o Forastero e o Criollo. Possui esse nome pois foi extensamente cultivada na ilha de Trinidad depois de uma devastação, no século XVII, das árvores de Criollo na mesma; seus cotilédones possuem coloração que varia de branco até púrpura (HANCOCK, 1994; BART-PLANGE & BARYEH, 2003).

Figura 4 - Cotilédones com e sem antocianinas (MONTOSOGARDENS, 2005)

Após a colheita dos frutos, as sementes são removidas com o auxílio de facões, e imediatamente se inicia o processo de fermentação, a primeira das etapas do beneficiamento das sementes de cacau.

O tratamento inicial dispensado às sementes de cacau não apresenta muitas mudanças desde o praticado nos primórdios pelos maias, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação do tratamento dado às sementes pelos maias e atualmente (CHOPITÉ, 2003).

Ordem das etapas	Maias	Atualmente*
1º	Torrefação	Fermentação
2º	Retirada das cascas	Torrefação
3º	Moagem	Retirada das cascas
4º	Adição de água e 'condimentos' e acondicionamento em recipientes	Moagem
5º	Fermentação	Separação da fase gordurosa

* Processo não completo

BECKETT (2000) enumera as etapas de beneficiamento das sementes de cacau, praticadas atualmente, da seguinte forma:

- **Fermentação:** objetiva a morte das sementes, retirada da polpa que as envolve e formação dos precursores do aroma do cacau. É realizada em caixas de madeira ou em amontoados (conhecido como montões) cobertos com folhas de bananeira. As sementes permanecem de 5 a 6 dias, sendo revolvidas periodicamente para que a fermentação seja homogênea. Essa etapa, de acordo com LEVANON & ROSSETINI (1975), está dividida em duas fases: na primeira ocorre a produção de álcool etílico a partir da oxidação dos açúcares da polpa devido a ação de leveduras, e na segunda, o álcool é oxidado a ácido acético por acetobactérias;
- **Secagem:** normalmente é realizada ao sol e serve para impedir crescimento microbiológico nas sementes depois de fermentadas. Uma boa secagem é realizada quando se atinge de 7 a 8% de umidade final. Se o teor de umidade final for inferior a 6% as sementes tornar-se-ão frágeis, dificultando processos posteriores. Tanto a fermentação quanto a secagem são realizadas, em muitos casos, nas próprias fazendas de cacau;
- **Limpeza das sementes:** como as etapas de fermentação e secagem são realizadas no solo, as sementes que chegam às indústrias processadoras de cacau podem conter areia, restos vegetais e pedras, entre outras coisas. A limpeza é necessária não só para evitar danos na maquinaria, como também para evitar o aparecimento de sabores e odores desagradáveis durante as próximas etapas, principalmente a de torrefação;
- **Torrefação:** os parâmetros de processo variam de acordo com o tamanho das sementes, teor de umidade, tipo e capacidade do torrefador. É durante a torrefação que ocorre o desenvolvimento do *flavour* característico do cacau. REISDORFF *et al.* (2004) atribuem tal fato às

reações de Maillard ocorridas entre açúcares redutores e os aminoácidos livres resultantes da etapa de fermentação. Além disso, graças à umidade que restou da secagem, ocorre a 'esterilização' das sementes, diminuindo a carga microbiana e eliminando possíveis patógenos. Esse procedimento também serve para facilitar a remoção das cascas;

- **Trituração:** é feita com o intuito de romper a parede celular e liberar a fase gordurosa, a manteiga de cacau. Nessa etapa se obtém a massa ou licor de cacau (assim chamado pois em altas temperaturas apresenta-se fluido), formado por aproximadamente 55% de gordura.

As etapas de beneficiamento não necessariamente devem seguir essa ordem. A remoção das cascas, por exemplo, pode ser feita antes da torrefação. Pode ainda haver acréscimo de outras etapas, dependendo da matéria-prima original bem como do produto final que se deseja obter.

Uma dessas etapas pode ser a alcalinização. Feita através da adição de uma solução básica, normalmente carbonato de potássio; a alcalinização objetiva a neutralização de ácidos melhorando o *flavour* do cacau, beneficia também as propriedades de dispersão: molhabilidade e suspensão (para evitar o depósito do achocolatado no fundo do copo, por exemplo) (BELITZ & GROUSCH, 1999; BECKETT, 2000).

As sementes de cacau, depois de processadas, dão origem principalmente a dois produtos: cacau em pó e manteiga de cacau (BART-PLANGE & BARYEH, 2003). Tipicamente, 100 g de sementes resultam em 40 g de manteiga, 40 g de cacau em pó (que ainda contém 10 – 24 % de gordura) e 20 g de resíduo (casca, umidade, impurezas) (TIMMS & STEWART, 1999).

A obtenção dos derivados alimentícios de cacau (cacau em pó e chocolate) a partir das sementes frescas é feita como demonstra a Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma de produção dos derivados de cacau (BELITZ & GROSCH, 1999).

O cacau em pó é utilizado principalmente na produção de achocolatados ou bebidas prontas para beber, massas para panificação (bolos e biscoitos), recheios e sorvetes.

1.1.3. Teobromina

HURST *et al.* (2002) comentaram que o cacau possui composição química única, com mais de 500 compostos, dentre os quais merecem destaque as metilxantinas. Classificadas como alcalóides purínicos, são consideradas substâncias estimulantes, e as encontradas no cacau são: teobromina (Figura 6), em maior concentração, seguida da cafeína e por último da teofilina. A diferença entre as mesmas reside no número e posição das metilas. Seus nomes científicos são: 3,7 – dimetilxantina, 1,3,7 – trimetilxantina e 1,3 – dimetilxantina, respectivamente (BONVEHÍ & COLL, 2000).

Figura 6 - Estrutura molecular da teobromina em uma camiseta (SCIENCEARTANDMORE, 2005).

MATISSEK (1997) apontou as razões de interesse no grupo das metilxantinas:

- Contribuem com o sabor amargo do chocolate, juntamente com compostos formados durante a torrefação;
- Servem como parâmetros de qualidade, pois atestam a presença de cacau (o cacau é a única planta americana que possui teobromina como alcalóide principal), e;
- Possuem efeitos farmacológicos sobre os sistemas: nervoso, cardiovascular, gastrointestinal, respiratório e renal (CAUDLE & BELL, 2000).

Em doses elevadas as metilxantinas podem causar excitação, cefaléia e insônia (BONVEHÍ & COLL, 2000).

O interesse no grupo das metilxantinas também aparece em outras áreas do conhecimento como a antropologia, demonstrado através do estudo de HURST *et al.* (2002); tal trabalho comprovou, através da detecção de resíduos de teobromina em

vasos de cerâmica encontrados em uma tumba na Guatemala, que o chocolate já era consumido pelos maias há pelo menos 1000 anos antes do que se imaginava.

Portanto, determinar a presença de teobromina é útil para verificar adulteração de produtos formulados com cacau. Por outro lado, determinar sua concentração é importante para estimar a ingestão diária desse composto, já que o público alvo dos produtos derivados de cacau são as crianças e adolescentes (CHEN *et al.* 1998; BONVEHÍ & COLL, 2000).

1.1.4. Brasil e Mundo

As plantações de cacau no Brasil tiveram início no século XVI, quando os jesuítas, através de mãos indígenas, espalharam o cacau (Forastero) encontrado na Amazônia. No fim do século XVIII o rompimento das regras de comércio internacional, graças a acontecimentos como a Revolução Americana e as Guerras Napoleônicas, permitiu a expansão da exportação brasileira de cacau; a Inglaterra não podia mais importar da Venezuela. Mas, a falta de planejamento das lavouras, que pode ser traduzida em: plantações feitas ao acaso e com superlotação, podas mínimas ou ausentes, falta de controle de doenças, solo não fertilizado tornando-se ácido e pobre em minerais, árvores antigas não substituídas, além de pouca sombra (devido ao desmatamento florestal) juntamente com o aumento da concorrência africana desencorajou os produtores. Em 1935, o Brasil produzia 697 quilos de cacau por hectare, já em 1975 a produção era de 478 quilos, 30% menor (COE & COE, 1996; LEITER & HARDING, 2004).

Acre, Amazonas, Bahia, Espírito Santo, Maranhão, Mato Grosso, Pará e Rondônia são os estados onde o cacau é cultivado. Antes de 1989, o Brasil era o 3º maior produtor de cacau mundial, mas nesse mesmo ano foi identificado na Bahia a vassoura de bruxa, doença causada pelo fungo *Crinipellis perniciosa* que ataca e diminui a produtividade das plantações (Figura 7). O efeito desse fitopatógeno pode ser melhor compreendido através da comparação da quantidade de cacau exportado em 1987/88 para 1999/00. Esse valor caiu de 383 mil toneladas para 125 mil toneladas (BENNETT, 2003; ICCO, 2005a).

Figura 7 – Cacau contaminado com vassoura de bruxa (USDA, 2006)

A Bahia destaca-se por ser o maior produtor de cacau brasileiro. Na safra brasileira de 2004/05, das 135 mil toneladas produzidas, a Bahia foi responsável por 108 mil toneladas e os outros estados juntos por quase 28 mil toneladas (LMC, 2006).

Atualmente, o Brasil ocupa a 5ª posição entre os países produtores de cacau, ficando atrás da Costa do Marfim, Gana, Indonésia e Nigéria; sendo, portanto o maior produtor de cacau do continente americano. A estimativa para o biênio 2005/06 é que sejam produzidas, mundialmente, 3,35 milhões de toneladas de semente de cacau, das quais 160 mil toneladas de sementes serão de origem brasileira (LMC, 2006). Os principais países de destino do cacau brasileiro são: Argentina, Japão, Holanda e Espanha (ICCO, 2005a).

Além de produtor o Brasil também ocupa posição de destaque entre os países processadores de sementes de cacau; responsável por cerca 7% do processamento mundial, está atrás da Holanda (15%), Estados Unidos (15%), Costa do Marfim (9%) e Alemanha (7%) (TAFANI, 2005).

Em 1995 iniciou-se a era do mapeamento genético das árvores de cacau, impulsionada pelo aumento das ferramentas de biotecnologia, biologia molecular e genética. O esforço conjunto de grupos de pesquisa do setor público e privado é justificado graças à importância econômica e vulnerabilidade (ilustrada através do ocorrido na Bahia) das espécies de cacau. Objetiva-se com esse estudo aumentar a produtividade e a manutenção das características das sementes para a produção do 'alimentos dos deuses' (BENNETT, 2003).

1.2. SUBSTITUTOS DE CACAU

Os substitutos de cacau são substâncias que podem entrar na formulação de biscoitos, massas para panificação, sobremesas, sorvetes, bebidas lácteas e achocolatados, para substituir parcial ou totalmente o cacau, com o intuito de garantir a qualidade do produto final durante a entressafra do cacau, diminuir o preço ou acrescentar alguma nova característica ao produto final. Dentre os possíveis substitutos, podem ser citados: a farinha tostada de alfarroba, o cupuaçu em pó, a casca da semente de cacau e aromas em pó.

1.2.1. Farinha tostada de alfarroba

Registros da utilização de alfarroba são anteriores à era cristã. Os egípcios já utilizavam a goma de alfarroba como adesivo das ataduras durante o processo de mumificação dos corpos (BRAND, 1984). A alfarroba é consumida em muitos países árabes, sob a forma de algumas variedades de doces e de uma bebida muito popular, que é consumida principalmente durante o mês do Ramadan (YOUSIF & ALGHZAWI, 2000).

A alfarroba é o fruto da alfarrobeira (*Ceratonia siliqua* L.), árvore nativa dos países mediterrâneos onde já é cultivada há muitos anos, mas ainda encontram-se exemplares silvestres. Em geral, as alfarrobeiras atingem de 6 a 12 m de altura e são muito resistentes a períodos de seca. A alfarroba (Figura 8), quando madura, é um fruto marrom em forma de vagem, medindo de 10 a 20 cm de comprimento, rico em carboidratos, principalmente sacarose. Das sementes, que variam de 4 a 10 e correspondem a aproximadamente 10 a 14% da massa dos frutos, se extrai a goma de alfarroba, um estabilizante que encontra aplicação na indústria de alimentos, têxtil, cosmética e farmacêutica, além de servir para produção de meio de cultura utilizado em microbiologia. Na indústria alimentícia a goma de alfarroba pode ser empregada em diferentes formulações como: bolos, sorvetes, condimentos, embutidos e queijos macios (OWEN *et al.*, 2003; KUMAZAWA *et al.*, 2002; AVALLONE *et al.*, 1997, BRAND, 1984). A polpa após secagem, trituração e torrefação dá origem ao pó ou farinha de alfarroba.

Figura 8 - Alfarroba (BOTGARD, 2006)

Existe grande variedade nos frutos das alfarrobeiras, dependente da relação entre polpa e sementes nas vagens. As pequenas e com pouca polpa são restritas ao uso como ração animal (suína e bovina), sendo que atualmente a maior parte da produção de alfarroba possui essa finalidade. Já as longas, ricas em polpa e com alto teor de açúcares são destinadas à produção de farinha de alfarroba (KUMAZAWA *et al.*, 2002; BRAND, 1984).

A alfarroba, cujo teor de carboidratos ultrapassa 50% da composição centesimal, é considerada um adoçante natural (e já foi usada como tal em situações de guerra), possui cor e *flavour* similares ao cacau. Os compostos estimulantes (cafeína e teobromina) que são encontrados no cacau e considerados por diversos autores como fatores antinutricionais responsáveis por efeitos fisiológicos adversos (GROSSO & BRACKEN, 2005; BONVEHÍ & COLL, 2000; CHEN *et al.*, 1998; ETENG *et al.*, 1997), não estão presentes na farinha de alfarroba, além disso, possui baixo custo quando comparada ao cacau. Esses dois fatos aumentam a popularidade da mesma em casas de produtos naturais, onde é vendida em alguns países ocidentais, como substituto parcial ou total do cacau (OWEN *et al.*, 2003; YOUSIF & ALGHZAWI, 2000; BRAND, 1984). Até mesmo no Brasil já existem empresas que comercializam farinha de alfarroba como substituto de cacau, tanto na forma de pó como de barras tipo chocolate (CAROBHOUSE, 2006).

Apesar de tais vantagens, segundo KUMAZAWA *et al.* (2002), a maior parte da alfarroba ainda é descartada.

1.2.2. Pó de cupuaçu

O cupuaçuzeiro é encontrado em território brasileiro, na região do Pará e Amazônia, estendendo-se até o Maranhão. Também é cultivado em outros locais de clima quente das Américas Central e do Sul, como a Costa Rica, Equador, Venezuela, Guiana, Colômbia, Suriname e Guiana Francesa. Atinge de 15 a 20 m em estado silvestre, mas em sistema de cultivo, não ultrapassa 8 m de altura. Possui a vantagem de não requerer cuidados especiais como o cacau, e produz cerca de 20 a 30 frutos por árvore (LANNES, 2003; YANG *et al.*, 2003).

O cupuaçu (Figura 9), *Theobroma grandiflorum* Schum, pertence à mesma família, *Sterculiaceae*, e ao mesmo gênero, *Theobroma*, do cacau. É um fruto de casca marrom e dura, cilíndrico, medindo aproximadamente 20 cm de comprimento por 13 cm de diâmetro, com massa variando entre 500 a 2500 g. Em seu interior, cobertas por uma massa viscosa, amarelada, de aroma marcante e bastante ácida, encontram-se as sementes. É um dos frutos regionais amazônicos mais apreciados e consumidos (NAZARÉ, 2000), sendo apontado como o principal fruto cultivado na Amazônia (QUEIROZ & GARCIA, 1999).

O cupuaçu e o cacau são dois frutos filogeneticamente próximos, mas morfologicamente distintos. O parentesco entre eles pode ser confirmado através da composição e das propriedades bioquímicas de suas sementes, além da presença dos alcalóides purínicos (metilxantinas) nelas encontrados, acrescido a isso existe o fato que os híbridos das duas espécies são capazes de produzir grande quantidade de frutos (REISDORFF *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2003).

Figura 9 - Cupuaçu (HAWAIIFRUIT, 2006)

A polpa do cupuaçu, que corresponde de 35 a 40% da fruta e é a maior responsável pelo valor econômico da mesma, dá origem a uma grande variedade de produtos: sucos, sorvetes, geléias, balas, e licores (YANG *et al.*, 2003, NAZARÉ, 2000; QUEIROZ & GARCIA, 1999).

Já as sementes do cupuaçu constituem cerca de 20% da massa total da fruta, e graças ao parentesco com o cacau, o perfil lipídico das sementes dos dois frutos é bastante similar. Quando as sementes de cupuaçu são beneficiadas da mesma forma que as de cacau, elas desenvolvem aroma semelhante ao de chocolate. Logo, acredita-se que o cupuaçu pode ser utilizado como um substituto de cacau de alta qualidade, para a fabricação de produtos tipo chocolate (QUEIROZ & GARCIA, 1999). De acordo com MEDEIROS & LANNES (1999), entende-se por beneficiamento as etapas de fermentação, secagem, torrefação e retirada da casca das sementes.

LANNES, MEDEIROS & AMARAL (2002) afirmaram que o 'chocolate' de cupuaçu começou a ser estudado pelo CPATU / EMBRAPA (Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Oriental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) em 1986. O produto foi formulado com: sementes de cupuaçu, açúcar refinado, manteiga de cupuaçu e leite em pó, sendo a partir de então conhecidos como cupulate.

Além de cupulate, NAZARÉ (2000) declarou que depois de beneficiadas e prensadas, para a retirada da manteiga, as sementes de cupuaçu produzem “um pó com características de cor, odor e sabor idênticas às do chocolate em pó”. Esse pó acrescido de açúcar foi denominado cupulate em pó, podendo ser utilizado como substituto do achocolatado. As etapas de processamento e os respectivos rendimentos estão demonstradas na Figura 10. Para cada tonelada de sementes frescas obtém-se cerca de 160 kg de cupuaçu em pó e 135 kg de manteiga de cupuaçu.

Figura 10 - Fluxograma de processamento de cupulate em pó com as perdas e os rendimentos em cada etapa (NAZARÉ, 2000).

Apesar da possibilidade de gerar novos produtos como o ‘achocolatado’ normal e dietético, segundo MEDEIROS & LANNES (2002), e ‘chocolate’ ao leite, meio amargo e

branco, além de ser fonte de uma gordura alternativa à manteiga de cacau, REISDORFF *et al.* (2004) e QUEIROZ & GARCIA (1999) comentaram que a maior parte das sementes de cupuaçu tem como destino o descarte, ou são utilizadas para a obtenção de adubo.

LANNES & MEDEIROS (2003) afirmaram que tanto o 'chocolate' quanto o 'achocolatado' de cupuaçu são produtos muito pouco explorados, e o maior trunfo na industrialização de derivados do cupuaçu é a possibilidade de ofertar um produto regional de qualidade e baixo custo.

1.2.3. Casca de semente de cacau

As sementes de cacau são formadas por 85% de cotilédone e 15% de casca (TIMMS & STEWART, 1999). A casca da semente de cacau é separada durante o processamento da semente após a etapa de torrefação.

Atualmente, toneladas de cascas de sementes são jogadas no lixo, tornando isso uma razão para que seja encontrada uma utilidade para esse subproduto (REDGWELL *et al.*, 2003).

BELITZ & GROSCHE (1999), afirmaram que a casca da semente do cacau é considerada um subproduto de baixo valor comercial, sendo empregada na recuperação de teobromina, produção de carvão ativado, ração, substituto de cortiça, substituto de chá (chá de casca de cacau) e, após extração da gordura, como fertilizante ou combustível.

Uma outra aplicação para esse subproduto da indústria cacaueira poderia ser sua utilização como substituto parcial de cacau.

Segundo REDGWELL *et al.* (2003), a casca da semente de cacau é formada por 40% de fibras, sendo 30% celulose, e a procura por alimentos funcionais, que possam acrescentar algum benefício à saúde, como elevando o conteúdo de fibras na dieta humana, aumenta o apelo no uso da casca da semente de cacau, tornando-a uma fonte barata de fibras para os produtos de chocolate.

1.2.4. Aromas

FERREIRA *et al.* (2000) definiram aroma, em análise sensorial, como sendo a propriedade organoléptica perceptível pelo órgão olfativo via retronasal durante a degustação.

Contudo, em tecnologia de alimentos, os aromas são definidos como substâncias que possuem as funções de: conferir sabor e/ou odor, potencializar ou padronizar o sabor inicial dos alimentos, repor perdas de processo, mascarar sabores indesejáveis, criar sensações novas e otimizar os custos dos alimentos. Os aromas são conjuntos de princípios ativos como ésteres, ácidos, cetonas, aldeídos, álcoois e terpenos, usados em quantidades mínimas associados a um veículo (DUTCOSKY, 2006).

Em formulações alimentícias, o cacau é responsável pela cor, aroma e sabor do produto final (GRAB, BRUGGER & TAYLOR, 1978). Para que um aroma possa atuar como substituto de cacau ele deve conferir esses mesmos atributos. Os autores descreveram 3 possíveis fontes para a obtenção do *flavour* do cacau:

- mistura simples dos componentes individuais (como aldeídos, derivados piridínicos e purínicos – metilxantinas),
- simular o processo de fermentação a partir de outra matéria-prima e,
- extração do *flavour* de um resíduo, como a casca de cacau.

Contudo, o cacau em pó também contribui no volume do produto final. Portanto, para sua substituição, devem ser utilizados aromas que, além de fornecerem as características organolépticas desejadas, sirvam também como agente de volume.

1.3. ACHOCOLATADOS

Achocolatados são produtos em pó formulados à base de cacau, açúcar, aroma e outros ingredientes, destinados principalmente para o consumo na forma de uma bebida depois de acrescido de leite.

O cacau, quando utilizado na forma de achocolatado, é distinto do café e do chá uma vez que não é consumido na forma de um extrato aquoso, mas como uma suspensão. Além das metilxantinas, principalmente a teobromina, os produtos derivados de cacau contêm quantidades substanciais de nutrientes como lipídeos, carboidratos e proteínas. Diferente do café e do chá, para produzir um efeito estimulante, o cacau deve ser consumido em grandes quantidades (BELITZ & GROSCH, 1999).

Devido ao alto teor de gordura (10 - 25%), à elevada quantidade de polissacarídeos hidrofóbicos e a sua estrutura capilar, que aprisiona bolhas de ar, o cacau é um ingrediente de baixa solubilidade (OMOBUWAJO, BUSARI & OSEMWEIGIE, 2000). Para deixá-lo com coloração mais atraente e com boas características de suspensão (melhorar a solubilidade) no leite, é preferível sua utilização a partir da pasta de cacau alcalinizada (KLEINERT, 1994).

Os achocolatados mais simples são formulados com cerca de 70% de açúcar, principalmente sacarose, e 30% de cacau em pó. De acordo com OMOBUWAJO, BUSARI & OSEMWEIGIE (2000), outros ingredientes comuns em formulações de bebidas achocolatadas comerciais são: extrato de malte, leite em pó, ovos, vitaminas e minerais.

Existem no mercado diversas formulações de achocolatado (como os: *diet*, *light* e saborizados), sendo a maioria destinada a crianças e adolescentes. Contudo a aceitação dos achocolatados não se restringe somente a esse público.

Devida a sua aceitação, os achocolatados podem ser usados como veículo para a complementação alimentar de pessoas com carências nutricionais.

Quanto ao seu processamento, EDUARDO (2005) enumerou as seguintes possibilidades:

- **Mistura simples:** os ingredientes, de tamanhos padronizados, são misturados até a uniformidade;
- **Spray-drying:** processo de secagem através de pulverização, no qual gotículas da solução entram em contato com um fluxo de ar quente, permitindo a rápida evaporação, a uniformização do tamanho das

partículas e contribuindo para a instantaneização dos achocolatados (LANNES & MEDEIROS, 2003) e;

- **Aglomeração:** processo de secagem realizado em leito fluidizado que contribui, como o processo anterior, com a instantaneização, além de melhorar a aparência, o fluxo e a homogeneidade dos produtos finais.

2. OBJETIVO

O projeto teve como objetivo caracterizar química (composição centesimal, pH e teor de metilxantinas: teobromina, cafeína e teofilina) e fisicamente (molhabilidade, umidade crítica relativa, isoterma de sorção de umidade, ângulo de repouso, densidade aparente e compactação) produtos comercialmente utilizados como substitutos de cacau e verificar sua aceitação (através de análise sensorial dos tipos afetiva quantitativa e discriminativa) sob a forma de achocolatados.

3. JUSTIFICATIVA

Segundo dados da *International Cocoa Organization* (ICCO, 2005b), o preço da semente de cacau é inversamente proporcional à quantidade de semente estocada ao redor do mundo. Durante o biênio 2000/01, uma queda na razão estocagem/processamento das sementes de cacau de 47 para 38% resultou num aumento mundial de 13% no preço das mesmas. Conseqüentemente, a média diária de preços registrada pela ICCO, no mesmo período, sofreu um aumento de 60% e depois mais 10% em 2002/03.

A demanda por cacau em pó aumentou; por outro lado a procura por manteiga de cacau para a produção de chocolates e coberturas diminuiu, devido à utilização de gorduras alternativas à manteiga de cacau (os equivalentes, melhoradores e/ou substitutos de manteiga de cacau). Como há uma razão fixa entre a produção de manteiga e pó de cacau, criou-se a necessidade de buscar alternativas para o cacau em pó.

Além disso, o preço do cacau é afetado diretamente por fatores políticos, pelo clima e por pragas, todos problemas associados com países líderes em produção como: a Costa do Marfim, Gana e Indonésia.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

Foram utilizados substitutos de cacau obtidos do mercado, além de cacau em pó, das seguintes empresas (laudos em anexo):

- Cacau em pó lecitinado *IMPACT LEC – AW 70*: Cargill Agrícola S.A.
- Aroma de Chocolate RBP 10886: Saporitti do Brasil Ltda;
- Aroma Idêntico ao Natural de Cacau *Cocoa Extender*: IFF Essências e Fragrâncias Ltda;
- Composto de Cacau (Fibracau Natural e Fibracau Preta): Cacau & Cia;
- Cupuaçu em pó: Projeto RECA – Reflorestamento Econômico Consorciado Adensado - Amazônia;
- Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D e Carovit ED): Great Foods Brasil.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Análises químicas

4.2.1.1. Umidade

A umidade das amostras foi determinada por gravimetria, de acordo com metodologia AOAC – 931.04 (1990), para análise de sementes de cacau e seus produtos, utilizando-se estufa a 105,0°C e dessecador sob vácuo para resfriamento. A secagem foi efetuada até massa constante.

4.2.1.2. Teor de lípidos

A quantificação foi realizada pelo método de extração de Soxhlet, segundo metodologia AOAC – 963.15 (1990). A amostra, 10,00 g, foi hidrolisada com 75,0 mL de HCl concentrado e 200,0 mL de água, em béquer contendo pérolas de vidro, por 15 minutos após ebulição. Depois de hidrolisada a amostra foi filtrada, com água fervente, para retirada do HCl. O final da etapa de filtração foi confirmado pela adição de algumas gotas de solução saturada de Ag_2SO_4 a uma alíquota da água filtrada, se essa alíquota não turvasse, ou seja, se não houvesse a formação de precipitado branco, a

etapa de filtração estaria concluída. O resíduo e o papel eram então acondicionados em estufa, a 100,0° C, para a secagem, por 12 horas. Após a secagem o conjunto resíduo/papel foi colocado em extrator de Soxhlet contendo éter de petróleo (com faixa de ebulição: 30 – 70° C). O processo de extração foi realizado por 4 horas. Passado esse período, o éter foi evaporado e o balão de recolhimento da fase lipídica foi acondicionado em estufa a 100,0° C, o balão foi resfriado em dessecador à temperatura ambiente e pesado, esse procedimento (estufa / dessecador / pesagem) foi repetido até massa constante.

4.2.1.3. Nitrogênio total e proteínas

A quantificação do teor de nitrogênio foi feita através de metodologia Micro-Kjeldahl AOAC 970.22 (1990) modificada. Aproximadamente 0,50 g de amostra foram digeridas em tubo de digestão com 5,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e 2,00 g da mistura catalítica (K₂SO₄ e CuSO₄ na proporção 10:1), a temperatura de 350,0 a 400,0° C. Após o término da digestão, as amostras ainda ficaram sob aquecimento por mais aproximadamente 2 horas para garantir digestão total das amostras. O tubo contendo a amostra digerida foi acoplado a aparelho para a destilação da amônia formada. A etapa de destilação foi realizada com 15,0 mL de solução 60% de NaOH e vapor d'água. O destilado, recolhido em erlenmeyer contendo aproximadamente 5,0 mL de solução supersaturada de ácido bórico e algumas gotas de indicador (vermelho de metila e azul de metileno), foi titulado com solução de ácido clorídrico 0,02N. O teor de nitrogênio das amostras é dado pela Equação 1:

$$\%N = \frac{(V2 - V1) \times N \times F \times 14.007 \times 100}{P} \quad (1)$$

sendo:

%N = porcentagem de nitrogênio da amostra;

V1 = volume de HCl (mL) gasto pelo branco (tubo que passou pelo mesmo processo, mas somente com os reagentes utilizados);

V2 = volume de HCl (mL) gasto pela amostra;

N = normalidade do HCl;

F = fator de correção do HCl;

14,007 = massa molecular do nitrogênio, e

P = massa da amostra (mg).

A porcentagem protéica das amostras foi encontrada multiplicando-se a porcentagem de nitrogênio pelo fator de conversão, sendo que o adotado para a análise foi o recomendado pela AOAC (1990): 6,25.

4.2.1.4. Cinzas

A determinação de cinzas foi realizada de acordo com metodologia do Instituto Adolfo Lutz (1976), na qual aproximadamente 5,00 g de amostra foram pesadas em cápsulas de porcelana, previamente aquecidas em mufla a 550,0° C, resfriadas e pesadas. As amostras foram carbonizadas e levadas à mufla até a temperatura de 550,0° C, permanecendo assim por 2 horas. Depois de resfriadas, a temperatura ambiente, em dessecador, as amostras foram pesadas. As etapas de aquecimento em mufla, resfriamento e pesagem foram repetidas até massa constante. O teor de cinzas foi calculado em relação à massa pesada.

4.2.1.5. pH

O pH das amostras foi determinado a partir de soluções a 10% (p/p) das amostras e água destilada. Para tanto, utilizou-se medidor de pH-Analyser Modelo 300M (Analyser Comércio e Indústria Ltda.), empregando-se eletrodo tipo penetração modelo 2A04-IF (Analyser Digimed).

4.2.1.6. Teor de metilxantinas

A extração das metilxantinas foi realizada através de maceração sucessiva em etanol, utilizou-se para tanto 10,00 g de amostra. Os extratos obtidos eram concentrados sucessivamente (em evaporador rotatório a vácuo) e o álcool reaproveitado, até verificação da ausência de alcalóides no macerado por reação negativa com reagente de Dragendorff. A partir do extrato concentrado resultante foram extraídas as metilxantinas. O método empregado leva em consideração a natureza básica dos alcalóides. Consiste, num primeiro passo, na partição do extrato bruto entre

uma fase orgânica e uma fase aquosa ácida; a fase orgânica é então descartada e a aquosa é alcalinizada. Realiza-se uma nova partição através da adição de uma nova fase orgânica (clorofórmio). A fase orgânica obtida foi seca em evaporador rotatório à vácuo e o sólido obtido é uma mistura dos alcalóides presentes na amostra inicial. A Figura 11 apresenta esquematicamente a etapa de extração das metilxantinas (VERPOORTE,1986).

Figura 11 – Fluxograma da extração das metilxantinas (AQUINO, 2006)

4.2.2. Análises físicas

4.2.2.1. Molhabilidade

O teste foi efetuado utilizando-se béquer de 250,0 mL, com 200,0 mL de água destilada. As amostras foram adicionadas à água, cuidadosamente em um ponto central único, a uma altura fixa (4,0 cm) do líquido. O tempo necessário para que as partículas fossem cobertas pela água é o tempo de molhabilidade, e foi determinado com um cronômetro (LANNES & MEDEIROS, 2003).

4.2.2.2. Umidade crítica relativa

A determinação da umidade crítica relativa (UCR) foi realizada acondicionando-se as amostras em ambientes com diferentes umidades relativas, sob a mesma temperatura (TENOU, FITZPATRICK & SYNNOT, 1999). Para simular os ambientes, foram utilizados dessecadores contendo soluções super saturadas de diferentes sais, todos mantidos em estufa B.O.D sob a mesma temperatura. O Quadro 1 apresenta as diferentes soluções utilizadas e suas respectivas umidades relativas, a 25,0° C.

Quadro 1 - Umidade relativa das soluções super saturadas dos sais a 25,0° C
(SATURATED SALT SOLUTIONS, 2006)

Sal	Umidade relativa
KOH	8,23 ± 0,72
CH ₃ COOK	22,51 ± 0,32
MgCl ₂	32,78 ± 0,16
NaI	38,17 ± 0,50
K ₂ CO ₃	43,16 ± 0,39
NaBr	57,57 ± 0,40
KI	68,86 ± 0,24
NaCl	75,29 ± 0,12
(NH ₄) ₂ SO ₄	80,99 ± 0,28
KCl	97,88 ± 0,49

A mudança de comportamento observada nas amostras, como aglomeração ou aparecimento de colônias de fungos, foi o parâmetro para a determinação da UCR.

4.2.2.3. Isoterma de sorção de umidade

Para o traçado das isotermas, as amostras foram mantidas sob as mesmas condições usadas para a determinação da UCR, sendo que as massas das amostras eram determinadas em intervalos de tempo constante até atingirem o equilíbrio (PITOMBO *et al.*, 1994).

4.2.2.4. Ângulo de repouso

Para a determinação do ângulo de repouso das amostras, 20,0 g de cada um dos pós foram acomodadas em funil com gargalo de 59,0 mm de diâmetro, que se encontrava vedado. Depois de acomodado o pó, a abertura foi liberada e as amostras escoam sobre uma placa de Petri. A altura entre o funil e a placa de Petri foi mantida constante. Determinou-se o ângulo formado entre o topo e a base do pó (BHANDARI *et al.*, 1998).

4.2.2.5. Densidade acomodada

Para a determinação da densidade acomodada a metodologia empregada seguiu o exposto por TENOU, FITZPATRICK & SYNNOT (1999), com alterações.

Para tanto, 20,0 g de amostra foram acomodadas em cilindro graduado que foi submetido a 20 batidas (arbitrariamente escolhido), até que o volume permanecesse constante.

4.2.2.6. Distribuição granulométrica

Para a análise utilizou-se o granulômetro Granutest (Produtest), com número variado de peneiras (determinadas através de testes prévios) para cada amostra. Os parâmetros do teste foram: 1,6 mm de amplitude, 3600 vibrações por minuto e 5 minutos de análise (LANNES, 2005).

4.2.2.7. Compactação

A análise da compactação dos pós foi realizada a partir de metodologia de EDUARDO & LANNES (2006), acrescida de um novo teste desenvolvida no presente trabalho, para o texturômetro TA – XT2 (Stable Micro System).

80,0 mL de cada amostra de pó foram acondicionados em copo cilíndrico de acrílico (diâmetro 50,0 mm e altura 70,0 mm), e sofreram compressão, por uma placa de 45,0 mm de diâmetro (*probe back extrusion A/BE*) como mostra a Figura 12.

Com as amostras de substitutos foram realizados dois testes. O primeiro foi a determinação da distância de compressão com os seguintes parâmetros: força inicial - 200 g, força final - 20000 g, velocidade - 2 mm/s, tempo - 5 s, desenvolvido neste trabalho.

E o segundo foi a determinação da força de compressão, com os parâmetros: força inicial - 200 g e velocidade - 2 mm/s e distância final variável, de acordo com resultados obtidos na primeira análise (EDUARDO & LANNES, 2006).

Figura 12 - Texturômetro, *probe back extrusion* e copo cilíndrico com amostra.

4.2.3. Avaliação sensorial

A avaliação sensorial das formulações foi realizada em duas etapas, sendo a primeira um teste afetivo quantitativo, para selecionar entre as formulações com

substitutos a melhor; e a segunda, um teste discriminativo, que serviu para confrontar as formulações com e sem substituição de cacau.

Testes afetivo quantitativos tem a finalidade de verificar a preferência geral de amostras. Para tanto, dentre os diferentes testes que compõem essa metodologia (de preferência, de preferência pareada, ordenação da preferência, entre outros) escolheu-se o afetivo com escala hedônica estruturada de 7 pontos, de acordo com FERREIRA *et al.* (2000).

Foram selecionados 72 provadores não treinados, que se declararam consumidores de achocolatado, sendo que antes da degustação os mesmos eram instruídos a ler e assinar o cadastro de consumidores (Figura 13), declarando-se não alérgicos aos componentes das formulações, permitindo o uso da informação prestada para seu devido fim e também possuidores do direito de desistir de participar a qualquer momento do teste.

CADASTRO DE CONSUMIDORES
ANÁLISE SENSORIAL DE ALIMENTOS

Estamos recrutando consumidores para participar de uma degustação de formulações de achocolatados com substitutos de cacau. A sessão de degustação não levará mais que 10 minutos. Se você estiver interessado em participar, por favor, leia e preencha o questionário. A sessão de degustação será única.

Você irá receber amostras de achocolatados que contém os seguintes ingredientes: açúcar, cacau em pó, cupuaçu em pó, farinha torrada de alfarroba, maltodextrina, sal, aromas e aspartame. As amostras serão servidas em leite integral.

Se você deseja participar da degustação leia o termo de consentimento e assine na folha em anexo.

Termo de consentimento:

Estou informado e entendi os objetivos do referido teste sensorial. Declaro que não possuo nenhum tipo de reação alérgica aos componentes das formulações. As informações por mim prestadas são verdadeiras e autorizo os responsáveis pela condução do teste a utilizá-las para os devidos fins. Também reconheço meu direito em desistir de participar do referido estudo, sem que isso me cause algum prejuízo.

Figura 13 – Cadastro de consumidores

A avaliação, realizada no Laboratório de Análise Sensorial do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica de Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, foi planejada de forma que cada um dos participantes provasse as 4 amostras, que por sua vez eram servidas seqüencialmente em blocos completos balanceados, com relação a ordem de apresentação das mesmas.

Os achocolatados foram preparados com leite integral e mantidos em geladeira até o momento de servir, na diluição de 100,0 g/L. Pediu-se aos provadores que entre uma amostra e a seguinte provassem água e biscoito de sabor neutro (água e sal) para diminuir a interferência de sabor entre os achocolatados.

Após provar cada amostra os participantes deveriam preencher a ficha de avaliação (Figura 14), que era fornecida junto com a primeira amostra.

Avaliação sensorial de achocolatados

Nome: _____ data: _____

Você irá receber quatro amostras de achocolatado. Por favor, avalie as amostras utilizando a escala abaixo para indicar o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra.

7 – Gostei muitíssimo
 6 – Gostei muito
 5 – Gostei
 4 – Não gostei / nem desgostei
 3 – Desgostei
 2 – Desgostei muito
 1 – Desgostei muitíssimo

Amostra / Nota

_____/_____
 _____/_____
 _____/_____
 _____/_____

Comentários: _____

Figura 14 – Ficha de avaliação sensorial afetiva dos achocolatados

A segunda etapa da análise foi realizada entre a amostra que obteve a maior nota e a formulação que não continha substituição do teor de cacau.

Testes discriminativos são usados para determinar se existe diferença perceptível entre amostras. O teste escolhido foi o triangular, no qual o provador deveria escolher qual dentre 3 amostras era a diferente. A vantagem do teste triangular é a menor possibilidade de acerto ao acaso FERREIRA *et al.* (2000).

Neste teste foram selecionados 60 provadores, conforme descrito anteriormente para o teste de afetivo, que também preencheram o cadastro de consumidores (Figura 13).

As amostras foram apresentadas ao provador juntas, o qual foi instruído a prová-las da esquerda para a direita e marcar na ficha de avaliação (Figura 15) a amostra diferente. Os achocolatados foram preparados como descrito anteriormente, solicitando-se novamente, para que os provadores intercalassem as amostras com água e biscoito.

Avaliação sensorial de achocolatados

Nome: _____ data: _____

Você está recebendo três amostras de achocolatado. Duas são iguais e uma é diferente. Por favor, avalie as amostras da esquerda para a direita. Circule a amostra **diferente**.

Comentários: _____

Figura 15 – Ficha de avaliação sensorial triangular dos achocolatados

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise da composição centesimal

A determinação da composição centesimal é uma ferramenta útil para a caracterização química dos substitutos e comparação dos mesmos com o cacau.

O coeficiente de variação (CV), ou desvio padrão relativo, é uma maneira de se verificar estatisticamente a precisão de um método. O CV quantifica a dispersão dos valores experimentais, ele é definido através da equação:

$$CV = \frac{dp}{m} \times 100\% \quad (2)$$

sendo:

dp = desvio padrão,

m = média.

Os resultados da composição centesimal e seus respectivos coeficientes de variação estão representados graficamente na Figura 16, e listados na Tabela 3.

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), CE: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), FN: Composto de Cacau (Fibracau Natural), FP: Composto de Cacau (Fibracau Preta), CD: Farinha Tostada de Alfaroza (Carovit D), CED: Farinha Tostada de Alfaroza (Carovit ED), CP: Cupuaçu em pó.

Figura 16 - Representação gráfica dos valores da composição centesimal das amostras

Os coeficientes de variação encontram-se, na sua maioria, abaixo de 5, significando que os resultados obtidos durante os ensaios não variaram mais de que 5% entre si.

As exceções são as amostras AS e CE, os aromas, para a determinação do extrato etéreo total. Mesmo depois de 5 repetições desse ensaio para cada amostra, os CVs encontrados foram 47,14 e 23,57, respectivamente. Pode-se concluir que a metodologia escolhida para a determinação do extrato etéreo não foi adequada para essas duas amostras.

Tabela 3 - Resultados da composição centesimal

	Umidade	CV	Extrato etéreo	CV	Proteínas	CV	Cinzas	CV	Carboidratos ¹
	± δ (%)		± δ (%)		± δ (%)		± δ (%)		(%)
Cacau	2,68 ± 0,07 ^a	2,64	14,21 ± 0,03 ^f	0,25	24,84 ± 0,11 ^g	0,46	9,69 ± 0,12 ^e	1,27	48,58
AS	7,79 ± 0,34 ^c	4,36	0,05 ± 0,02 ^a	47,14	6,73 ± 0,23 ^b	3,43	5,41 ± 0,19 ^c	3,53	80,02
CE	5,51 ± 0,23 ^b	4,24	0,12 ± 0,03 ^a	23,57	6,92 ± 0,19 ^b	6,92	5,64 ± 0,10 ^c	1,76	81,81
CD	9,65 ± 0,32 ^d	3,37	4,54 ± 0,22 ^d	4,83	14,12 ± 0,52 ^e	3,67	5,67 ± 0,05 ^c	0,87	66,02
CED	6,39 ± 0,28 ^b	4,43	0,40 ± 0,01 ^b	1,79	4,97 ± 0,05 ^a	1,06	3,54 ± 0,06 ^a	1,80	84,70
CP	9,06 ± 0,06 ^d	0,70	28,38 ± 1,07 ^g	3,76	17,88 ± 0,25 ^f	1,41	4,23 ± 0,00 ^b	0,00	40,45
FN	8,10 ± 0,06 ^c	0,79	7,44 ± 0,05 ^e	0,67	13,30 ± 0,28 ^d	2,13	7,11 ± 0,05 ^d	0,70	64,05
FP	2,75 ± 0,09 ^a	3,35	2,75 ± 0,09 ^c	3,35	9,56 ± 0,05 ^c	0,47	23,97 ± 0,44 ^f	1,27	60,97

n: 3

δ: desvio padrão.

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), CE: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), FN: Composto de Cacau (Fibracau Natural), FP: Composto de Cacau (Fibracau Preta), CD: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), CED: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), CP: Cupuaçu em pó.

1: calculado por diferença.

Índices diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de 5%.

729 31

As amostras AS e CE apresentaram composição centesimal estatisticamente igual, possivelmente os componentes utilizados para “dar corpo” às amostras seja o mesmo. Nos laudos técnicos que acompanhavam as amostras não estavam

descriminados os ingredientes das mesmas, logo não se pôde saber qual seria esse composto. A única diferença foi o teor de umidade. Esta diferença pode ser explicada pela maior higroscopicidade, observada durante os ensaios, apresentada pela amostra AS.

Por se tratar de dois aromas, que são compostos por princípios ativos (agentes aromatizantes e saborizantes) e um veículo, o teor de proteína determinado está bem elevado. Como o mesmo foi calculado através da determinação do nitrogênio total (método Kjeldahl), esse nitrogênio pode ser oriundo do veículo ou mesmo de algum outro princípio ativo utilizado. O fornecedor da amostra AS, em comunicação pessoal, afirmou que a mesma contém em sua formulação casca de semente de cacau em pó, portanto parte do teor de nitrogênio pode ser atribuído também à presença de teobromina.

As farinhas de alfarroba utilizadas para as análises apresentaram diferença em relação à coloração, a amostra CED provavelmente passou por um processo de torrefação mais severo, pois possui coloração mais escura.

Houve diferença significativa (5%) entre as amostras de farinha de alfarroba (CD e CED), para todos os itens analisados. Como o esperado (YOUSIF & ALGHZAWI 2000; BRAND, 1984), os valores da composição centesimal das farinhas, exceto a umidade, apresentaram-se inferiores em relação aos do cacau.

É exatamente o menor teor de lípidos, associado à ausência de outros dos compostos antinutricionais (as metilxantinas), que é apontado como a vantagem da utilização da alfarroba em relação ao cacau em pó.

YOUSIF & ALGHZAWI (2000) determinaram em seu trabalho a composição centesimal da farinha de alfarroba tostada. Os resultados comparados com os encontrados para as amostras CD e CED estão graficamente representados na Figura 17.

Comparando-se a composição da amostra CD com dados encontrados na literatura para farinha de alfarroba não tostada, nota-se que a mesma é bem distinta (cerca de 15 vezes) em relação ao extrato etéreo (CD = 4,5% e YOUSIF & ALGHZAWI = 0,3%), e ao teor de proteína, cerca de 3 vezes (CD = 14,1% e YOUSIF & ALGHZAWI = 5,5%). Como os CVs dessa amostra, para as análises realizadas, foi inferior a 5,

pode-se concluir que a mesma possui conteúdo de açúcares e fibras inferior tanto em relação aos dados da literatura, como quanto à amostra CED.

CD: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D) e CED: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED).

Figura 17 - Comparação gráfica da composição centesimal das farinhas de alfarroba analisadas com a literatura.

Os resultados encontrados para o pó de cupuaçu estão de acordo com os apresentados por MEDEIROS *et al.* (2006). O teor de lípides do pó é o dobro do apresentado pelo cacau. Isso prejudica a molhabilidade, além de aumentar o valor calórico de produtos formulados com o mesmo.

Assim como ocorrido com as farinhas de alfarroba, os compostos de cacau (que possuem casca em sua composição) diferiram entre si em todos os itens analisados.

Também como as alfarrobas, a diferença das amostras de compostos está no grau de torrefação. O excesso de torrefação, durante o processamento, da amostra FP pode explicar o alto teor de cinzas encontrado (24,0%) da seguinte forma: a perda de parte da matéria orgânica, sob a forma de CO e CO₂, pode aumentar a razão minerais / compostos orgânicos.

O cacau foi a amostra analisada com maior teor protéico, seguida do pó de cupuaçu, farinha de alfarroba CD, composto de cacau FN, composto de cacau FP, aroma CE, aroma AS e farinha de alfarroba CED.

Todavia, a análise escolhida para a quantificação do teor de proteína (Kjeldahl) determina o nitrogênio total, então parte desse nitrogênio quantificado tem origem não-protéica, de compostos como as metilxantinas. Logo, os valores de proteína podem estar superestimados, principalmente para as amostras FP e FN.

5.2. pH

A Tabela 4 apresenta os valores de pH das amostras e da água destilada utilizada no preparo das mesmas.

Tabela 4 – Valores de pH das amostras

	pH
Cacau	7,04
AS	4,74
CE	3,56
CD	5,70
CED	4,50
CP	5,74
FN	4,90
FP	8,66
Água destilada	7,04

n: 2

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN:** Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP:** Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP:** Cupuaçu em pó.

O valor de pH do cacau apresentou-se muito próximo à neutralidade, confirmando assim que a amostra de cacau utilizada fora previamente alcalinizada. As

outras amostras apresentaram-se ácidas (pH entre 3,56 a 5,74), com exceção a amostra FP.

Os valores apresentados por YOUSIF & ALGHZAWI (2000) para a farinha de alfarroba não tostada e tostada (5,96 e 4,81, respectivamente) são bem semelhantes aos encontrados para as farinhas testadas.

5.3. Teor de metilxantinas

Metilxantinas são alcalóides purínicos que possuem atividade biológica. Os representantes mais conhecidos dessa classe de compostos são: cafeína, teobromina e teofilina. Esses compostos também são os principais alcalóides presentes no cacau e derivados (THOMAS *et al.*, 2004).

O extrato total obtido de cada amostra foi determinado gravimetricamente, após extração e secagem dos solventes, e estão listados na Tabela 5

Tabela 5 – Extrato total	
	%
Cacau	1,09
AS	0,05
CE	0,28
CD	0,41
CED	0,24
CP	0,46
FN	0,54
FP	0,32

n: 1

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN:** Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP:** Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP:** Cupuaçu em pó.

Como o esperado, o teor de alcalóides do cacau foi superior ao encontrado para nos substitutos. MATISSEK (1997) apresentou os seguintes valores de teobromina e cafeína 1,42 e 0,07%, respectivamente.

O teor de metilxantinas da amostra de cupuaçu em pó representa apenas 42,20% do encontrado para o cacau, confirmando resultados de trabalhos anteriores (MEDEIROS & LANNES, 1999; LANNES & MEDEIROS, 2003).

O mesmo pôde ser observado para os outros substitutos, já que todos apresentaram valores inferiores que o cacau, com ênfase para a amostra de aroma AS.

Por se tratar de compostos que possuem atividades farmacológicas (aumento da diurese, estímulo do sistema nervoso central e circulatório, entre outros), a baixa concentração das metilxantinas nos substitutos apresenta mais uma vantagem de utilização dos substitutos quando se deseja diminuir o valor desses compostos em formulações sabor chocolate.

A técnica de extração empregada permite separar, além da teobromina, cafeína e teofilina, compostos que possuem comportamento ácido-base semelhante ao dos alcalóides, como aminas e outros compostos nitrogenados.

Essa é a explicação para os valores encontrados para as amostras de farinha de alfarroba (CD e CED); já que a alfarroba, sabidamente, não possui metilxantinas em sua composição (YOUSIF & ALGHZAWI, 2000; KUMAZAWA *et al.*, 2002).

5.4. Molhabilidade

Normalmente, os produtos em pó são utilizados na indústria sob a forma de uma dispersão em um líquido. Isso se aplica às indústrias civil, de tintas, farmacêuticas e de alimentos (VU *et al.*, 2003). O teste de molhabilidade é um ensaio simples, utilizado pela indústria, que fornece o parâmetro de tempo necessário para que o pó seja absorvido por um líquido. Embora o tempo máximo para o produto se molhar seja uma escolha arbitrária, optou-se por considerar com boa molhabilidade os pós em que 90% da amostra já estivesse mergulhada em até 5 minutos (LANNES & MEDEIROS, 2003). Os resultados encontrados estão na Tabela 6.

As amostras de cacau, aromas (AS e CE) e alfarroba (CD e CED) apresentaram boa molhabilidade, ou seja, o produto foi completamente molhado em menos de 5

minutos. Apesar do teor de lípidos do cacau ser elevado (14,21%), o mesmo apresentou bons resultados, pois utilizou-se cacau alcalinizado e lecitinado. HLA & HOGEKAMP (1999) comentaram que o uso de 0,5 a 2,0% de lecitina aumenta a molhabilidade e dispersabilidade do cacau em leite em pó integral.

Tabela 6 - Tempo de molhabilidade das amostras

	% de produto mergulhado	Tempo (min)
Cacau	100	1:03
AS	100	1:28
CE	100	3:05
CD	100	4:45
CED	100	1:53
CP	100	7:55
FN	0	60:00
FP	60	5:00

n: 1

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN:** Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP:** Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD:** Farinha Tostada de Alfaroza (Carovit D), **CED:** Farinha Tostada de Alfaroza (Carovit ED), **CP:** Cupuaçu em pó.

Para a farinha de alfarroba (ambas amostras) a molhabilidade observada é consequência de sua composição centesimal que, segundo YOUSIF & ALGHZAWI (2000), contém cerca de 40,0 a 45,0% de açúcares.

O cupuaçu em pó (CP) não foi totalmente “molhado” em 5 minutos, podendo ser explicado pelo elevado teor de lípidos (28,4%) e por não se tratar de uma amostra lecitinada, além de ser desconhecido seu grau de alcalinização. Contudo, LANNES & MEDEIROS (2003) obtiveram um “achocolatado” formulado com cupuaçu em pó com boa molhabilidade e instantaneizado utilizando processamento por *spray-dryer*, portanto não descartando a possibilidade de utilização em formulações alimentícias.

Para os compostos de cacau (FN e FP) o tempo observado foi muito superior a 5 minutos. A amostra FN não foi molhada durante todo o período de observação, já a

amostra FP foi parcialmente molhada. Apesar do baixo teor de lípides dessas amostras (FN - 7,4% e FP - 2,8%), as compostos contém celulose, BELITZ & GROUSCH (1999) e REDWELL *et al.* (2003) afirmaram que na casca da semente de cacau pura o teor de celulose é de 26 - 35%, portanto esse pode ser o maior responsável pelo mau desempenho observado. Logo esse tipo de substituto não é aconselhável para a formulação de achocolatado.

5.5. Umidade crítica relativa

A umidade crítica relativa (UCR) é a medida da mínima umidade relativa, à determinada temperatura, na qual um produto quando armazenado apresenta mudanças em suas características iniciais. TEUNOU, FITZPATRICK & SYNNOT (1999) citaram que a mudança observada no caso de produtos em pó é a solidificação, resultando principalmente na perda das características de fluidez.

Segundo os mesmos autores, a determinação da UCR pode ser feita acondicionando-se as amostras em ambientes com diferentes umidades relativas, a uma mesma temperatura. As amostras devem ser agitadas periodicamente, para a observação do comportamento das mesmas. A UCR é a mínima umidade na qual se observa mudança no comportamento das amostras, ou seja, é a umidade na qual as partículas passam a permanecer unidas, e o pó pode então ser considerado um bloco sólido.

A solidificação de pós (*caking*) acontece quando os mesmos absorvem umidade do ambiente que os circunda e há formação de pontes entre as partículas dos alimentos, especialmente em superfícies de produtos amorfos. O aumento na coesão das partículas resulta na diminuição da fluidez e perda de qualidade ou até de funcionalidade (TEUNOU & FITZPATRICK, 1999; AGUILERA, VALLE & KAREL, 1995).

MATHLOUTHI & ROGÉ (2003) comentaram que os estágios desse processo podem ser definidos da seguinte forma, observado na Figura 18:

- (A) Estágio pendular: fluidez total das partículas;
- (B) Estágio funicular: estabelecimento de contato entre as partículas;

- (C) Estágio capilar: ocorre quando o teor de umidade é tão alto que há a formação de pontes entre as partículas da amostra;
- (D) Estágio de gota: quando é predominante a dissolução das amostras. E se a umidade é retirada desse produto, as pontes formadas solidificam, ocorrendo o fenômeno de *caking*.

Figura 18 - Estágios do processo de *caking* (MATHLOUTHI & ROGÉ, 2003)

A umidade crítica relativa (UCR) das amostras foi determinada a 25,0° C. Os valores (Tabela 7) são os mesmos da umidade relativa dentro dos dessecadores, nos quais observou-se, após a agitação dos frascos que continham as amostras, a solidificação das mesmas. A umidade dentro dos dessecadores simula as condições nas quais os produtos podem ser estocados.

Para a maioria dos substitutos foram encontrados valores de UCR menores do que para o cacau (81,0%), isso indica que, à temperatura de 25,0° C, o cacau é mais “resistente” à aglomeração e posterior solidificação do que a maioria dos substitutos analisados.

Tabela 7 - Valores de umidade crítica relativa

	UCR $\pm \delta$
Cacau	80,99 $\pm$ 0,28
AS	43,16 $\pm$ 0,39
CE	43,16 $\pm$ 0,39
CD	75,29 $\pm$ 0,12
CED	97,88 $\pm$ 0,49
CP	75,29 $\pm$ 0,12
FN	68,86 $\pm$ 0,24
FP	80,99 $\pm$ 0,28

δ : desvio padrão (variação da umidade dos dessecadores)

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE**: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN**: Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP**: Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD**: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED**: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP**: Cupuaçu em pó.

Os aromas AS e CE, apresentaram a menor UCR. Foi observado que essas duas amostras são bastante higroscópicas, e nos dessecadores de umidade relativa maior, as amostras absorveram água suficiente não só para ocorrer a solidificação do pó, mas a ponto de formar uma pasta viscosa. Essa alta afinidade pela água pode também ser a explicação pela boa molhabilidade apresentada pelas amostras (Tabela 6). Os aromas são muito hidrofílicos.

A determinação da UCR é importante, pois associada a outros parâmetros como a umidade inicial e massa do produto, aproximação linear da isoterma de sorção e

umidade relativa do ambiente de estocagem, pode ajudar na escolha do material que irá servir de barreira à passagem de água para o interior da embalagem na qual o produto será acondicionado (AGUIRRE & GASPARINO, 2002). Escolhendo como material de embalagem o PET metalizado e polietileno multicamadas, MEDEIROS *et al.* (2004), determinaram em 326 e 467 dias a vida-de-prateleira do pó de cupuaçu e do “achocolatado” de cupuaçu não instantaneizado, respectivamente. Os autores salientaram que esse cálculo se refere ao tempo em que o produto permanece fechado, perdendo a validade assim que a embalagem é aberta.

Assim sendo, para produtos formulados com a maioria dos substitutos analisados, a embalagem que os acondicionará deverá possuir maior resistência à passagem de água do que para produtos formulados com cacau em pó ou com a farinha de alfarroba CED.

5.6. Isoterma de sorção

Nos alimentos, a estrutura microscópica é de importância primária em todos os aspectos de sua funcionalidade. Na verdade, a organização microscópica, tanto da água como dos outros componentes, determina o resultado das observações macroscópicas realizadas através de diferentes técnicas (CORNILLON & SALIM, 2000).

A formulação de um produto seco consiste, basicamente, em misturar os ingredientes desejados e embalá-los (LEWICKI, 1997). Alimentos desidratados tendem a ganhar umidade do ambiente de estocagem, alterando assim sua atividade de água, até que o equilíbrio seja novamente restituído. As alterações observadas em alimentos em pó são: aglomeração, alterações na textura, mudança de cor e até crescimento microbiano, sendo que tais transformações tendem a levar à rejeição do produto.

A relação de equilíbrio das partículas dos alimentos desidratados com a umidade do ambiente que o circunda pode ser melhor visualizada através da construção da isoterma de sorção do mesmo.

Isoterma de sorção foi definida por AL-MUHTTASEB, McMINN & MAGEE (2004) como a representação gráfica da relação entre diferentes umidades e atividade de água (parâmetro que descreve o grau de ligação da água com as partículas do alimento) em temperatura constante. As isotermas e as equações que descrevem essas relações são

de grande importância na solução de problemas como determinação da vida-de-prateleira (MEDEIROS *et al*, 2004).

A Figura 19 apresenta o traçado das isotermas dos pós a 25,0° C.

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), CE: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), FN: Composto de Cacau (Fibracau Natural), FP: Composto de Cacau (Fibracau Preta), CD: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), CED: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), CP: Cupuaçu em pó. Aa: Atividade de água.

Figura 19 – Isoterma de sorção dos pós a 25,0° C

As isotermas podem ser classificadas em 5 diferentes tipos, que variam de acordo com o tipo de traçado obtido (Figura 20):

- Tipo 1: obtida através da adsorção monomolecular de um gás por um sólido poroso,
- Tipo 2: isoterma sigmóide, característica de produtos solúveis, apresenta tendência assintótica com o aumento da atividade de água,
- Tipo 3: adsorção de um solvente ou plasticizante como o glicerol acima da temperatura de transição vítrea,

- Tipo 4: descreve a adsorção de um sólido hidrofílico até que a máxima hidratação seja atingida,
- Tipo 5: isoterma de adsorção de multicamadas, está relacionada com os tipos 2 e 3.

Figura 20 – Tipos de isotermas (MATHLOUTHI & ROGE, 2003)

Comparando as curvas obtidas (Figura 19) com as apresentadas na Figura 20, pode-se concluir que as isotermas tendem a ser do tipo 2, de forma sigmóide, sendo essa a mais característica em alimentos (MEDEIROS *et al.*, 2006).

Todas as amostras apresentaram valores negativos de umidade quando estocadas em ambientes de baixa umidade relativa (até cerca de 0,5 para a amostra CD), pois não passaram pelo processo de secagem; logo os valores negativos representam a perda de água das amostras para o ambiente.

Os aromas (AS e CE), como mencionado anteriormente, são muito higroscópicos, característica que pode ser observada na isoterma, pois quando estocados em ambientes de maior umidade observa-se aumento na atividade de água.

Nota-se também que a amostra FP, apesar de não possuir comportamento higroscópico quando manuseada, apresentou aumento significativo de atividade de água quando estocada em ambiente de umidade relativa alta.

A amostra CP foi a que se manteve mais estável frente ao aumento de umidade, ou seja, possui baixa higroscopicidade, que pode ser justificada pelo alto teor de lípidos dessa amostra (28,4%).

5.7. Ângulo de repouso

O ângulo de repouso é útil para se obter informações sobre a fluidez de sólidos (BHANDARI *et al.*, 1998). SHITTU & LAVAL (2007) exemplificam a importância da determinação do ângulo de repouso da seguinte maneira: “durante a reconstituição do pó, as moléculas de água que hidratam a superfície tendem a reduzir a coesividade inter-partículas, permitindo assim uma penetração mais rápida da água, portanto, pós que possuam ângulos de repouso altos apresentam maior dificuldade de incorporação à água”.

A Tabela 8 apresenta os ângulos de repouso das amostras.

Tabela 8 – Ângulo de repouso da amostra

	Ângulo $\pm \delta$ (°)
Cacau	45,0
AS	55,0
CE	57,0
CD	52,0
CED	52,0
CP	52,0
FN	62,0
FP	44,0

n: 2

δ : incerteza da leitura (0,5°)

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE**: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN**: Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP**: Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD**: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED**: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP**: Cupuaçu em pó.

Pós com ângulo de repouso de até 40,0° geralmente fluem facilmente, se o ângulo excede 50,0° a fluidez pode se tornar prejudicada (KONSTANCE, ONWULATA & HOLSINGER, 1995; BHANDARI *et al.*, 1998), ou seja, ângulos de repouso maiores

indicam menor escoabilidade. SHITTU & LAWAL (2007) acrescentaram mais categorias a essa classificação, pois afirmaram que sólidos particulados com até 35,0° de ângulo de repouso possuem boa fluidez, os de 35,0 – 45,0° possuem coesividade fraca, os 45,0 – 55,0° apresentam coesividade e os acima de 55,0° são muito coesivos.

Seguindo essa última classificação pôde-se dividir os pós em três categorias:

- Cacao e FP - pouco coesivos,
- AS, CD, CED e CP - coesivos e,
- CE e FN - muito coesivos.

Os mesmos autores afirmaram que pós com ângulo de repouso alto 'mergulham' com mais dificuldade quando colocado na superfície de líquidos graças a sua coesividade inerente.

Essa pode ser a explicação para a baixíssima molhabilidade apresentada pela amostras FN (Tabela 6), mas o mesmo não se aplica para a amostra CE que apresentou bons resultados de molhabilidade.

Contudo, para essa amostra, a explicação pode residir em uma das variáveis que interferem no ângulo de repouso: o tempo de estocagem (SHITTU & LAWAL, 2007). Infelizmente o teste não foi realizado quando a amostra foi recebida, mas cerca de 8 meses depois. TEUNOU & FITZPATRICK (2000) demonstraram que diferentes pós apresentam modificações na fluidez com o tempo de armazenamento.

5.8. Densidade acomodada

Para a análise foram utilizados 20,00 g de amostra, portanto sabendo-se qual o volume final pode-se determinar a densidade acomodada das amostras, apresentadas na Tabela 9.

Os resultados encontrados para esse tipo de teste são dependentes da metodologia aplicada.

Tabela 9 – Volume e densidade das amostras

	Volume	Densidade
	(mL)	(g/mL)
Cacau	39,5	0,51
AS	40,5	0,49
CE	39,0	0,51
CD	36,0	0,56
CED	37,5	0,53
CP	38,0	0,53
FN	41,0	0,49
FP	29,0	0,69

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN:** Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP:** Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP:** Cupuaçu em pó.

Os resultados encontrados estão de acordo com os de SHITTU & LAWAL (2007), que analisaram achocolatados comerciais e encontraram valores de que variaram de 0,49 até 0,81 g/cm³ para o parâmetro densidade acomodada.

Os autores concluíram também que a densidade acomodada pode variar de acordo com a natureza do material que constitui o pó.

5.9. Distribuição granulométrica

A descrição de um pó é incompleta sem os dados de distribuição granulométrica. O tamanho das partículas de um pó está diretamente relacionado com as propriedades físicas do mesmo.

A distribuição granulométrica pode ser representada, na forma gráfica, pela frequência relativa acumulada (geralmente dada em porcentagem) ou através de histogramas de frequência de tamanho em determinados intervalos.

Foram realizados ensaios preliminares para a escolha do conjunto de peneiras que seriam necessárias para cada amostra. Essa escolha teve como base os seguintes preceitos (LANNES, 2006):

- Mais que 20% do material não poderia ficar retido na 1ª peneira ou no fundo, e
- Mais que 30% do material não poderia ficar retido em qualquer peneira intermediária.

Todas as amostras, nos ensaios preliminares, mostraram-se em desacordo com ao menos uma das premissas. Logo realizou-se um novo teste inserindo peneiras com diferentes aberturas (Tabela 10), mas o observado anteriormente se repetiu

Tabela 10 – Conjunto de peneiras utilizado para cada amostra

	Peneiras (designação ABNT*)							
	40	50	60	80	100	170	230	400
Cacau								
AS								
CE								
CD								
CED								
CP								
FN								
FP								

*Abertura das peneiras em mm: 50 = 297, 60 = 0,250, 100 = 0,149, 170 = 0,088, 230 = 0,062 e 400 = 0,037. Área hachurada representa as peneiras utilizadas para cada amostra.

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **CD:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED) e **CP:** Cupuaçu em pó.

Como não havia peneiras com diferentes aberturas, não foi possível determinar a abertura média e o coeficiente de variação das amostras. Assim, optou-se por apresentar os resultados sob a forma de histogramas (Figura 21). As colunas mais próximas ao eixo das ordenadas representam as partículas de tamanhos menores, as mais distantes representam as de tamanho maior.

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN:** Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP:** Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED:** Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP:** Cupuaçu em pó.

Figura 21 – Histogramas da distribuição granulométrica dos substitutos

Dentre todas as amostras, a CP foi a que apresentou partículas de maior tamanho, e a CED as de menor tamanho.

Quase 80% das partículas da amostra CE foram retidas em uma das peneiras, comprovando a homogeneidade da mesma.

Entre as farinhas de alfarroba (CD e CED), a amostra CED apresentou tamanho de partícula menor que a CD, assim como para as amostras de composto de cacau, FP possui partículas menores que FN. Em ambos os casos a explicação pode ser o aumento da friabilidade das partículas das amostras ocorrida por um possível período maior de torrefação.

5.10. Compactação

As propriedades físicas de produtos em pó afetam o comportamento dos mesmos durante a estocagem, a manipulação e o processamento. Assim sendo, a determinação de tais parâmetros é de grande importância para indústrias que utilizam pós como matéria-prima ou mesmo como produto final. Esse é o caso de indústrias de materiais para a construção civil, de cerâmica, farmacêutica e de alimentos, entre outras (FITZPATRICK *et al.*, 2004; VU *et al.*, 2003).

Compactação pode ser entendida como a compressão de um sistema bifásico, sólido e gás (pó e ar), sob a ação de uma força, que resulta na redução do volume do produto. A determinação da compactação é útil para a avaliação do fluxo, verificação da tendência ao atrito e à aglomeração dos pós. Na indústria, o processo de compactação é utilizado quando deseja-se dar forma a pós, como no caso de comprimidos. Sob uma força de compressão, as partículas se reorganizam (aumentando a densidade do pó), deformam e fragmentam (EDUARDO, 2005; N'DRI-STEMFER *et al.*, 2002).

Porém, essas transformações continuam a acontecer mesmo quando a compactação não é desejada. CARTWRIGHT (1981) associou a dispersabilidade de pós com a textura dos mesmos. Ele afirmou que partículas muito finas devem ser evitadas quando deseja-se obter um pó com boa instantaneização.

O primeiro teste realizado com os substitutos, distância em compressão, visava a determinação da redução máxima de volume ocupado pela amostra, mas que não ultrapassaria a força de 20000 g. O segundo teste, determinação da força em

compressão, foi realizado com as distâncias determinadas no primeiro teste. A Figura 22 é um exemplo dos resultados obtidos a partir das análises de distância em compressão e da força em compressão, ambas da amostra de aroma CE.

Figura 22 – Curva da determinação da distância em compressão (A) e da força em compressão (B) da amostra de aroma *Cocoa Extender*

Os resultados das avaliações efetuadas estão apresentados na Tabela 11. A distância percorrida pelo *probe*, necessária para o equipamento detectar 20000 g no primeiro teste, variou de 10,74 a 20,41 mm, entre as amostras AS e Cacau, respectivamente. Não houve diferença significativa entre as distâncias determinadas para as amostras CE, CED e FP e entre as amostras CP e FN. Para essas 5 amostras, a distância fixada no segundo teste, força em compressão, foi de 15 mm. Essa distância foi diferente somente para os dois extremos do primeiro teste, ou seja, as amostras Cacau e AS.

Tabela 11 - Resultados da análise de textura dos substitutos

	Distância em compressão		Força em compressão	
	Força final	Distância	Força final	Distância
	$\pm \delta$ (g)	$\pm \delta$ (mm)	$\pm \delta$ (g)	$\pm \delta$ (mm)
Cacau	20049 $\pm$ 2,9	20,41 $\pm$ 0,25 ^e	8437 $\pm$ 642,3 ^{abc}	19,59 $\pm$ 0,59
AS	20091 $\pm$ 18,4	10,74 $\pm$ 0,20 ^a	10431 $\pm$ 1253,5 ^{bc}	10,00 $\pm$ 0,00
CE	20095 $\pm$ 7,1	15,48 $\pm$ 0,41 ^c	10328 $\pm$ 3534,1 ^{abc}	15,00 $\pm$ 0,00
CD	20058 $\pm$ 17,9	14,14 $\pm$ 0,14 ^b	18685 $\pm$ 2055,8 ^d	15,00 $\pm$ 0,00
CED	20079 $\pm$ 10,6	16,41 $\pm$ 0,47 ^c	7188 $\pm$ 1202,1 ^{abc}	15,00 $\pm$ 0,00
CP	20038 $\pm$ 4,7	18,55 $\pm$ 1,15 ^d	9657 $\pm$ 1636,8 ^{abc}	15,00 $\pm$ 0,00
FN	20041 $\pm$ 17,0	17,36 $\pm$ 0,64 ^d	6629 $\pm$ 334,7 ^{abc}	15,00 $\pm$ 0,00
FP	20065 $\pm$ 4,3	15,77 $\pm$ 0,15 ^c	10897 $\pm$ 846,4 ^c	15,00 $\pm$ 0,00

δ : desvio padrão

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE**: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **FN**: Composto de Cacau (Fibracau Natural), **FP**: Composto de Cacau (Fibracau Preta), **CD**: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), **CED**: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), **CP**: Cupuaçu em pó.

Índices diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa ao nível de 5%.

A força detectada, no segundo teste, variou de 6629 a 18685 g entre as amostras FN e CD, respectivamente.

A relação entre a força de compactação e a capacidade de compactação da amostra é inversamente proporcional, logo, quanto mais compactável é uma amostra menor é a força de compactação. Com base nesses dados, a amostra que se apresentou mais compactável foi a FN, pois apresentou menor força de compactação, e a menos compactável foi a CD. Não houve diferença significativa entre as amostras Cacau, CE, CED, CP e FN.

EDUARDO (2005) determinou a força de compactação de achocolatados comerciais, os resultados obtidos variaram de 532 a 16399 g. A partir desses resultados os achocolatados foram classificados em muito compactáveis, com força abaixo de 2000 g e pouco compactáveis, com força acima de 2000 g. Tais resultados encontram ainda dependência com as características intrínsecas das partículas, como forma, tamanho e homogeneidade.

Apesar de se tratar de produtos com características distintas e possuírem outros ingredientes além de cacau em sua formulação e terem passado por algum dos processamentos de produção de achocolatado, pode-se fazer um paralelo dos resultados obtidos com aqueles dos substitutos. Dessa maneira, os substitutos e, inclusive o cacau em pó, podem ser classificados, de maneira geral, como pouco compactáveis. Essa classificação está de acordo com o esperado uma vez que as partículas dos pós, em sua maioria, apresentam-se visualmente homogêneas e pequenas. Exceto o cupuaçu, que apresenta maior variabilidade de tamanho de partículas.

Todavia, ZAHLAN *et al.* (2001) comentam que existem dois tipos de deformações que podem acontecer em materiais quando os mesmos são sujeitos a algum tipo de força: a deformação elástica, quando o material retorna à sua forma original, e a deformação plástica, que é permanente. Em materiais estruturados (como aço), a deformação plástica não resulta em variação de volume. Já em materiais granulados (como pós) a pressão pode causar mudança permanente de volume.

A remoção do ar entre as partículas, causando mudança no volume do pó, pode ser originada ao longo do período de estocagem, do transporte ou mesmo do processamento, se algum tipo de vibração está envolvido.

Produtos em pó contêm em sua formulação grande diversidade de ingredientes com características distintas de partículas, e a redução no volume se dá devido à acomodação das partículas menores entre o espaço deixado pelas maiores (percolação de partículas).

Ao se considerar uma mistura simples de pós, sem nenhum tipo de procedimento de padronização de partículas, a alteração de volume resultante da compactação das mesmas, que poderá ocorrer, por exemplo, no produto formulado com o cacau em pó, possivelmente será observada nos produtos formulados com os substitutos. Com exceção da farinha de alfarroba CD, pois, como mostra a Figura 23, a força de compactação das outras amostras apresentam perfis semelhantes, sendo a farinha de alfarroba CD a menos compactável.

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), CE: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), FN: Composto de Cacau (Fibracau Natural), FP: Composto de Cacau (Fibracau Preta), CD: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), CED: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit ED), CP: Cupuaçu em pó.

Figura 23 - Comparação entre as forças de compactação das amostras.

5.11. Formulação dos achocolatados

Optou-se por avaliar sensorialmente os substitutos sob a forma de achocolatados devido à facilidade de preparação dos mesmos. Os substitutos escolhidos para a realização da avaliação foram: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit CD) e Cupuaçu em pó.

Devido a quantidade insuficiente das amostras de Composto de Cacau (Fibracau Natural e Preta) não foi possível a realização da análise sensorial dos achocolatados formulados com as mesmas. Quanto à Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit CED), preferiu-se a amostra de CD devido à diferença de coloração entre ambas.

As formulações (ingredientes e quantidades) dos achocolatados encontram-se na Tabela 12. As quantidades de substitutos utilizadas nas formulações com os Aromas Saporitti e Cocoa Extender foram as recomendadas pelos fornecedores (Anexo), para outras amostras foram realizados testes preliminares para a escolha da porcentagem de cacau substituída. Depois de pesados, os ingredientes permaneceram sob agitação em misturador tipo tambor durante 15 minutos, tempo necessário para a homogeneização dos pós. Os ingredientes foram misturados com 2 dias de antecedência.

As formulações contendo os substitutos foram calculadas tendo como base a formulação inicial, que continha somente cacau. Nessa formulação, mesmo sendo constituída de 70% de açúcar, verificou-se que o sabor doce não era compatível com as formulações comerciais; para corrigir a falta de dulçor foi acrescentado aspartame em todas as amostras.

Tabela 12 – Formulações dos achocolatados

Ingrediente (%)	Cacau	AS	CE	CD	CP
Açúcar	70,0	70,0	70,0	60,0	62,7
Cacau	27,7	20,0	20,0	24,0	24,0
Matoldextrina¹	0,0	2,7	1,2	3,2	0,0
Substituto	0,0	4,0	6,5	10,0	10,0
Aroma²	2,0	3,0	2,0	2,5	3,0
Sal	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Aspartame	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), CE: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), CD: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), CP: Cupuaçu em pó.

1 – Utilizada para completar as formulações em 100%,

2 – Aroma Duas Rodas®.

5.12. Avaliação sensorial

O homem tem habilidade natural para comparar, diferenciar e quantificar os atributos sensoriais e a análise sensorial utiliza-se dessa habilidade para avaliar alimentos e bebidas, empregando a metodologia apropriada aos objetivos de estudo e tratamentos estatísticos dos dados (FERREIRA *et al*, 2000).

A compreensão dos objetivos sensoriais de cada análise realizada é essencial para a utilização dos testes metodológicos, desenho experimental e tratamentos estatísticos mais apropriados. FERREIRA *et al* (2000) afirmaram que, basicamente, os métodos sensoriais estão agrupados em analíticos e afetivos:

- Afetivos: testes de preferência / aceitação (comparação pareada – preferência, ordenação, escala hedônica e escala do ideal).

- Analíticos: testes de diferença ou discriminativos (comparação pareada, triangular, duo-trio, ordenação, comparação múltipla ou diferença do controle) e testes descritivos (perfil de sabor, perfil de textura e análise descritiva quantitativa);

Como especificado anteriormente foram realizados dois testes, o primeiro afetivo (ordenação da preferência) e o segundo analítico (triangular).

Para o primeiro teste, os provadores foram instruídos a dar uma nota de acordo com a escala hedônica de 7 pontos apresentada na Ficha de Avaliação dos achocolatados (Figura 12).

A somatória e média das notas obtidas estão na Tabela 13. A partir desses valores foi realizada a análise de variância (ANOVA).

Tabela 13 – Notas do teste de ordenação da preferência

	Somatória	Média	Variância
CD	295	4,10	2,29
CP	262	3,64	2,01
AS	311	4,32	2,00
CE	345	4,79	1,86

n: 72

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), **CE:** Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), **CD:** Farinha Tostada de Alfaroa (Carovit D), **CP:** Cupuaçu em pó.

Como o valor de F calculado (8,12) foi maior que o F crítico (2,64), podemos afirmar que houve diferença significativa ao nível de erro de 5% entre os tratamentos. Para determinar quais amostras eram diferentes entre si foi aplicado o teste Tukey. Os resultados estão listados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultado do teste de aceitabilidade das amostras de achocolatados

	CD	CP	AS	CE
Média	4,10 ^{ab}	3,64 ^a	4,32 ^{bc}	4,79 ^c

AS: Aroma de Chocolate RBP 10886 (Aroma Saporitti), CE: Aroma Idêntico ao Natural de Cacau (Cocoa Extender), CD: Farinha Tostada de Alfarroba (Carovit D), CP: Cupuaçu em pó.
Índices diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ao nível de 5%.

As amostras de aromas obtiveram as maiores notas, portanto são as mais aceitas.

A amostra CE foi a selecionada para o teste triangular, realizado com a formulação que não continha substitutos.

No teste triangular com 60 provadores, o número mínimo de respostas corretas para estabelecer diferença significativa, com 5% de nível de significância é 27 FERREIRA *et al.* (2000).

Foram obtidas 35 respostas corretas, portanto foi detectada a diferenças entre as amostras. Contudo, tal diferença pode ser atribuída à diferença de coloração que as formulações apresentaram após o preparo; já que no espaço reservado aos comentários essa foi a justificativa de alguns provadores.

6 CONCLUSÕES

Nenhum dos substitutos analisados apresentou composição química semelhante a do cacau, representando uma vantagem em relação ao teor de metilxantinas, pois produtos formulados com esses substitutos não irão possuir os efeitos farmacológicos já citados.

Em relação às propriedades físicas, 'achocolatados' formulados com os substitutos deverão ser acondicionados em embalagens com maior barreira ao vapor d'água, contudo apresentarão comportamento semelhante aos de cacau (com exceção à molhabilidade para as amostras de composto de casca de cacau).

A análise sensorial apontou os aromas como sendo os melhores substitutos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

- AGUILERA, J.M.; VALLE, J.M.; KAREL, M. Caking phenomena in amorphous food powders. **Trends in Food Science and Technology**, v.6, n.5, p.149-155, 1995.
- AGUIRRE, J. M.; GASPARINO FILHO, J. Desidratação de frutas e hortaliças. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2002. 205p.
- AI-MUHTASEB, A.H.; McMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of starchs powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v.61, n.3, p.297-307, 2004.
- AQUINO, E. M. Atividade química e biológica dos alcalóides indólicos de *Aspidosperma ramiflorum* Müell. Arg. e *Aspidosperma tomentosum* Mart.. São Paulo, 2006. 187p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALITYCAL CHEMISTS. **Official methods of analysis A.O.A.C.** 15. ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1990. p.763-776.
- AVALLONE, R.; PLESSI, M.; BARALDI, M.; MONZANI, A. Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): protein, fat, carbohydrates, and tannins. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.10, n.2, p.166-172, 1997.
- BART-PLANGE, A.; BARYEH, E.A. The physical properties of Category B cocoa beans. **Journal of Food Engineering**, v.60, n.3, p.219-227, 2003.
- BHANDARI, B.R.; DATTA, N.; D'ARCY, B.R.; RINTOUL, G.B. Co-crystallization of honey with sucrose. **Lebensmittel Wissenschaft-Und-Technologie**, v.31, n.2, p.198-142, 1998.

- BECKETT, S.T. **The science of chocolate**. Cambrige: The Royal Society of Chemistry, 2000. 175p. (RSC paperbacks). 2.ed.
- BELITZ, H.D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. 2.ed. Berlin: Springer Verlag, 1999. p.702 – 711
- BENNETT, A.B. Out of the Amazon: *Theobroma cacao* enters the genomic era. **Trends in Plant Science**, v.8, n.12, p.561-563, 2003.
- BRAND, E. Carob. **Nutrition & Food Science**, v.91, n.6, p.22-23, 1984.
- BONVEHÍ, J.S.; COLL, F.V. Evaluation of purine alkaloids and diketopiperazines contents in processed cocoa powder. **European Food Research Technology**, v.210, n.3, p.189-195, 2000.
- BOTGARD. Botanical Garden of University of California Los Angeles. Disponível em: <http://www.botgard.ucla.edu/html/botanytextbooks/economicbotany/images/Ceratonia/Carobfruits.jpg> . Acesso em: 30 jan. 2006.
- CARNEIRO, H.S. **Amores e sonhos da flora**: Afrodisíacos e alucinógenos na botânica e na farmácia. São Paulo: Xamã, 2002. p.69-83.
- CAROBHOUSE. Disponível em: <http://www.carobhouse.com/index1.html> . Acesso em: 30 jan. 2006.
- CARTWRIGHT, B. Spraying provides instant solutions. **Food Flavourings, Ingredients, Packaging & Processing**, v.3, n.8, p.29-33, 1981.

- CAUDLE, A.G.; BELL, L.N. Caffeine and theobromine contents of ready-to-eat chocolate cereals. **Journal of the American Dietetic Association**, v.100, n.6, p.690-692, 2000.
- CHEN, Q.; MOU, S.; HOU, X.; NI, Z. Simultaneous determination of caffeine, theobromine and theophylline in foods and pharmaceutical preparations by using ion chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v.371, n.2/3, p.287-296, 1998.
- CHÓPITE, I. **El placer del chocolate**. S. I.: Editorial CEC, 2003. 88p. [fotocópia].
- COCOAPRO. Disponível em:
http://www.cocoapro.com/nutrition/images/illus_plant.jpg . Acesso em: 28 nov. 2005.
- COE, S. D.; COE, M. D. **The true history of chocolate**. London: Thames & Hudson, 1996. 280p.
- CORNILON, P.; SALIM, L.C. Characterization of water mobility and distribution in low- and intermediate-moisture food systems. **Magnetic Resonance Imaging**, v.18, n.3, p.335-341, 2000.
- CORREIA, M.P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1984. V.1, pt.2, p.363-366.
- CUÉ, L. **Museo del templo mayor**. Disponível em:
<http://archaeology.la.asu.edu/tm/pages2/mtm38B.htm> . Acesso em: 10 nov. 2005.
- DILLINGER, T.L.; BARRIGA, P.; ESCÁRCEGA, S.; JIMENEZ, M.; LOWE, D.S.; GRIVETTI, L.E. Food of the gods: cure for humanity? A cultural history of the medicinal and ritual use of chocolate. **Journal of Nutrition**, v.130 (8S), 2057S-2072S, 2000.

DUTCOSKY, S.D. **Aditivos associados às características sensoriais**. Disponível em:

http://www.pucpr.br/educacao/academico/graduacao/cursos/ealimentos/ppt/aditivo_sensorial.ppt . Acesso em: 30 jan. 2006.

EDUARDO, M.F. **Avaliação reológica e físico-química de achocolatados e bebidas achocolatadas**. São Paulo, 2005. 108p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

EDUARDO, M. F.; LANNES, S.C.S. Use of texture analysis to determine compaction force of powders. **Journal of Food Engineering**, 2006 (no prelo).

ETENG, M.U.; EYONG, E.U.; AKPANYUNG, E.O., AGIANG, M.A.; AREMU, C.Y. Recent advances in caffeine and theobromine toxicities: a review. **Plant Foods for Human Nutrition**, v.51, n.3, p.231-243, 1997.

FERREIRA, V.L.P.; ALMEIDA, T.C.A.; PETTINELLI, M.L.C.; SILVA, M.A.A.P.; CHAVES, J.B.P.; BARBOSA, E.M.M. **Análise sensorial: testes discriminativos e afetivos**. Campinas: SBCTA, 2000. p.1-6 (Manual: Série Qualidade).

FITZPATRICK, J.J.; IQBAL, T.; DELANEY, C.; TWOMEY, T.; KEOGH, M.K. Effect of powder properties and storage conditions on the flowability of milk powders with different fat contents. **Journal of Food Engineering**, v.64, n.4, p.435-444, 2004.

FLORES Y ESCALANTE, J. F. **Breve historia de la comida mexicana**. México: Editorial Grijalbo, 2003. p.38-45.

GRAB, W.; BRUGGER, W.; TAYLOR, D. Cocoa substitution. In: CHRALAMBOUS, G.; INGLETT, G.E. **Flavor of Foods and Beverages: Chemistry and Technology**. New York: Academic Press, 1978. p.81-90. (Symposium on Flavours of Foods and Beverages, Athens, 1977).

- GROSSO, L.M.; BRACKEN, M.B. Caffeine metabolism, genetics, and perinatal outcomes: a review of exposure assessment considerations during pregnancy. **Annals of Epidemiology**, v. 15, n. 6, p.460-466, 2005.
- HANCOCK, B.L. Producción y transporte del haba de cacao. In: BECKETT, S.T., ed. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Zaragoza: Acribia, 1994. p.9-32.
- HAWAIIFRUIT, HawaiiFruit.net Fruit Data and Photos. Disponível em: <http://www.hawaiifruit.net/cupuacu.jpg> . Acesso em: 30 jan. 2006.
- HLA, P.K.; HOGKAMP, S. Wetting behavior of instantized cocoa beverage powders. **International Journal of Food Science and Technology**, v.34, n.4, p.335-342, 1999.
- ⑤ HURST, W.J.; TARKA Jr, S.M.; POWIS, T.G.; VALDEZ Jr, F.; HESTER, T.R. Cacao usage by the earliest Maya civilization. **Nature**, v.418, n.6895, p.289-290, 2002.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 2.ed. São Paulo, 1976. v.1, p.14-63
- INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. Disponível em: <http://www.icco.org> . Acesso em: 10 ago. 2005a.
- INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION. **Annual report 2003/2004** (boletim em formato pdf). Disponível em: <http://www.icco.org/anrep.html> . Acesso em: 10 ago. 2005b.
- KLEINERT, J. Pasta de cacao, polvo de cacao, manteca de cacao. In: BECKETT, S.T., ed. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Zaragoza: Acribia, 1994. p.67-98.

- KONSTANCE, R.P., ONWULATA, C.I.; HOLSINGER, V.H. Flow properties of spray-dried encapsulated butteroil. **Journal of Food Science**, v.60, n.4, p.841-844, 1995.
- KUMAZAWA, S., TANIGUCHI, M., SUZUKI, Y., SHIMURA, M., KWON, M.S.; NAKAYAMA, T. Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.2, p.373-377, 2002.
- LANNES, S.C.S. **Tamises**: física industrial, São Paulo, 2005. [Apostila].
- LANNES, S.C.S.; MEDEIROS, M.L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por *spray-dryer*. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.39, n.1, p.115-123, 2003.
- LANNES, S.C.S.; MEDEIROS, M.L.; AMARAL, R.L. Formulação de “chocolate” de cupuaçu e reologia do produto. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.38, n.4, p.463-469, 2002.
- LEITER, J.; HARDING, S. Trinidad, Brazil, and Ghana: three melting moments in the history of cocoa. **Journal of Rural Studies**, v.20, n.1, p.113-130, 2004.
- LEVANON, Y.; ROSSETINI, S.M.O. Processamento e microbiologia da fermentação de amêndoas de cacau. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; LIMA, U.A. **Tópicos de microbiologia industrial**. (série biotecnologia v.2). São Paulo: Edgar BlucherUniversidade de São Paulo, 1975. p.174-187.
- LEWICKI, P.P. Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. **Journal of Food Engineering**, v.32, n.1, p.47-68, 1997.
- LMC – INTERNATIONAL LTDA. Cocoa, **LMC Commodity Bulletin**, Abril, 2006.

- MATHLOUTHI, M.; ROGÉ, B. Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. **Food Chemistry**, v.82, n.1, p.61-71, 2003.
- MATISSEK, R. Evaluation of xanthine derivates in chocolate: nutritional and chemical aspects. **Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A**, v.205, n.3, p.175-184, 1997.
- MEDEIROS, M.L.; AYROSA, A.M.I.; PITOMBO, R.N.M.; LANNES, S.C.S. Cálculo de vida-de-prateleira de derivados em pó de cupuaçu e de cacau. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.40, supl.1, p.149-151, 2004.
- MEDEIROS, M.L.; AYROSA, A.M.I.; PITOMBO, R.N.M.; LANNES, S.C.S. Sorption isotherms of cocoa and cupuassu products. **Journal of Food Engineering**, v.73, n.4, p.402-406, 2006.
- MEDEIROS, M.L.; LANNES, S.C.S. Torta de cupuaçu: composição e utilização. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.35, supl.1, p.118, 1999.
- MEDEIROS, M.L.; LANNES, S.C.S. Avaliação sensorial de *achocolatados* de cupuaçu normal e dietético processados por *spray dryer*. CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17, Porto Alegre, 2002. **Anais**. Porto Alegre: SBCTA, 2002. p.1427-1430.
- MONTOSOGARDENS. Disponível em:
http://www.montosogardens.com/theobroma_cacao_trinitario_criollo_2_small.jpg .
 Acesso em: 28 nov. 2005.
- N'DRI-STEMPFER, B.; OULAHNA, D.; ETERRADOSSI, O.; DODDS, J.A. The incidence of pressure on the colour of compacted powders. **Powder Technology**, v.128, n.2-3, p.320-325, 2002.

- NAZARÉ, R.F.R. **Produtos agroindustriais de bacuri, cupuaçu, graviola e açaí, desenvolvidos pela Embrapa Amazônia Oriental**. Belém: EMBRAPA; Amazônia Oriental, 2000. 27p.
- OMOBUWAJO, T.O.; BUSARI, O.T.; OSEMWEGIE, A.A. Thermal agglomeration of chocolate drink powder. **Journal of Food Engineering**, v. 46, n.2, p. 73-81, 2000.
- OWEN, R.W.; HAUBNER, R.; HULL, W.E.; ERBEN, G.; SPIEGELHALDER, B.; BARSTSCH, H.; HABER, B. Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, n.12, p.1727-1738, 2003.
- PITOMBO, R.N.M.; SPRING, C.; PASSOS, R.; TONATO, M.; MICHELE, V. Effect of moisture content on the invertase activity of freeze-dried *S.cerevisiae*. **Cryobiology**, v.31, n.4, p.383-392, 1994.
- QUEIROZ, M.B.; GARCIA, N.H.P. Avaliação da torração de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*). **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1/2, p.167-173, 1999.
- REDGWELL, R.; TROVATO, V.; MERINAT, S.; CURTI, D.; HEDIGER, S.; MANEZ, A. Dietary fibre in cocoa shell: characterization of component polysaccharides. **Food Chemistry**, v.81, n.1, p. 103-112, 2003.
- REISDORFF, C.; ROHSIUS, C.; SOUZA, A.G.C.; GASPAROTTO, L.; LIEBEREI, R. Comparative study on the proteolytic activities and storage globulins in seeds of *Theobroma grandiflorum* (Willd ex Spreng) Schum and *Theobroma bicolor* Humb Bonpl, in relation to their potencial to generate chocolate-like aroma. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.84, n.7, p.693-700, 2004.
- RITCHIE, C.I.A. **La búsqueda de las especias**. Madrid: Alianza Cien, 1994. p.59-61.

SATURATED SALT SOLUTIONS. (arquivo em formato pdf). Disponível em: http://faculty.che.umn.edu/fscn/Ted_Labuza/awimages/Salt%20solutions%20FOR%20Isotherm.pdf . Acesso em: 01 jun. 2006

SCIENCE, ART AND MORE. Disponível em: - <http://www.scienceartandmore.com/index.asp?PageAction=VIEWPROD&ProdID=1453> . Acesso em: 28 nov. 2005.

SHITTU, T.A.; LAWAL, M.O. Factors affecting instant properties of powdered cocoa beverages. **Food Chemistry**, v.100, n.1, p.91-98, 2007. [no prelo].

TAFANI, R. **Mercado do cacau**. Disponível em: www.abicab.com.br/estatisticas . Acesso em: 15 fev. 2005.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK J.J. Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability. **Journal of Food Engineering**, v.42, n.2, p. 109-116, 1999.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK J.J. Effect of storage time and consolidation on food powder flowability. **Journal of Food Engineering**, v.43, n.2, p. 97-101, 2000.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J.J.; SYNNOT, E.C. Characterization of food powder flowability. **Journal of Food Engineering**, v.39, n.1, p. 31-37, 1999.

THOMAS, J.B.; YEN, J.H.; SCHANTZ, M.M.; PORTER, B.J.; SHARPLESS, K.E. Determination of caffeine ,theobromine, and theophylline in standard reference material 2384, baking chocolate, using reverse-phase liquid chromatography. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.52, n.11, p.3259-3263, 2004.

TIMMS, R.E.; STEWART, I.M. Cocoa butter, a unique vegetable fat. **Lipid Technology Newsletter**, v.5, n.5, p.101-107, 1999.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE: **Fungal threats to cocoa share an ancient history.** Disponível em: <http://www.ars.usda.gov/is/AR/archive/oct05/cocoa1005.htm> . Acesso em: 30 mai. 2006.

VERPOORTE, R. Methods for the structure elucidation of alkaloids. **Journal of Natural Products**, v.49, n.1, p.1-25,1986.

VU, T.O.; GALET, L.; FAGES, J.; OULAHNA, D. Improving the dispersion kinetics of a cacao powder by size enlargement. **Powder Technology**, v.130, n.1/3, p. 400-406, 2003.

YANG, H.; PROTIVA, P.; CUI, B.; MA, C.; BAGGETT, S.; HEQUET, V.; MORI, S.; WEINTEIN, I.B.; KENNELLY, E.J. New bioactive polyphenols from *Theobroma grandiflorum* ("Cupuaçu"). **Journal of Natural Products**, v.66, n.11, p.1501-1504, 2003.

YOUSIF, A.K.; ALGHZAWI, H.M. Processing and characterization of carob powder. **Food Chemistry**, v.69, n.3, p.283-287, 2000.

ZAHLAN, N.; KNIGHT, D.T.; BACKHOUSE, A.; LEIPER, G.A. Modelling powder compaction and pressure cycling. **Powder Technology**, v.114, n.1/3, p.112-117, 2001.

ANEXOS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Comitê de Ética em Pesquisa - CEP

Ofício CEP nº 038/2005

São Paulo, 29 de março de 2005.

Ilmo(a). Sr(a).
Magda Leite Medeiros

Vimos informar que o Comitê de Ética em Pesquisa da FCF/USP, em reunião realizada em 28 de março 2005, **APROVOU** o projeto “Estudo e aplicação de substitutos de cacau” (Protocolo nº 258) apresentado por Vossa Senhoria.

Lembramos que após a execução de 50% do cronograma do projeto, deverá ser apresentado um relatório parcial, de acordo com o Artigo 18 – item C, da Portaria FCF-111/97.

Atenciosamente,

Prof.ª. Dr.ª. Valentina Porta
Coordenadora do Comitê de Ética
em Pesquisa da FCF/USP

Orientador: Prof. Suzana Caetano da Silva Lannes

FBT

Tipo de Documento	Revisão	Data
Especificações de Produtos	4	05/11/04
Título: Pó de Cacau IMPACT LEC - AW70

DESCRIÇÃO:

O Pó de Cacau é um produto preparado com amêndoas de cacau selecionadas e limpas. As amêndoas são descascadas, torradas, alcalinizadas e moídas. A torta é separada mecanicamente da manteiga, adiciona-se lecitina e pulveriza.

CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS, FÍSICO-QUÍMICAS E MICROBIOLÓGICAS

	Método de Referência	Garantido no Carregamento
		IMPACT LEC – AW70
Cor	Cargill P5 AG	L = 17.0 +/- 1,00 a/b = 1,16 +/- 0,10
Sabor/Odor	Cargill CQ 880	Característico. Isento de sabor/Odor estranho.
Umidade (%)	IOCCC, 3/1952	máx. 4,5
Gordura Total (%)	IOCCC, 37- 1990	12 – 16
pH	IOCCC, 9/1972	7.1 +/- 0,2
Finura(%- via úmida)	IOCCC, 38- 1990	mín. 99,75 < 0,075 mm passando por peneira 200 mesh ASTM
Contagem Total	IOCCC, 39 -1990 N ^o 2	máx. 5.000 UFC/g
Fungos	IOCCC, 39 -1990 N ^o 7	máx. 50 UFC/g
Leveduras	IOCCC, 39 -1990 N ^o 7	máx. 50 UFC/g
<i>Enterobacteriaceae</i>	IOCCC, 39 -1990 N ^o 5	Ausente em 2 g
<i>E. coli</i>	IOCCC, 39 -1990 N ^o 4	Ausente em 10 g
<i>Salmonella</i>	IOCCC, 39 -1990 N ^o 8	Ausente em 375 g (FDA – classe II)

ACONDICIONAMENTO:

Sacos de papel multifoliado, valvulados com capacidade para 25 Kg, identificados com número do lote e data validade. Marca “Gerken Brasil”.

TRANSPORTE:

Em caminhões lacrados, não transportar junto com outros materiais que possam contaminar o produto com substância estranhas ou odores fortes.

ESTOCAGEM:

Ambiente com umidade do ar baixa, se possível abaixo 70% RH, temperatura abaixo de 28°C, área fechada, livre de insetos, roedores e produtos com cheiro forte, (o pó de cacau absorve facilmente umidade e odores).

VALIDADE:

6 meses a partir da data de fabricação, desde que corretamente armazenado.

Outras informações estão disponíveis para atender aos requisitos específicos dos clientes, sob consulta.

CERTIFICADO DE ANÁLISES

Ciente:

CARGILL AGRICOLA S.A.

Av. Cargill, s/no. - Mairinque

PRODUTO: PW782B - Pó de Cacau Impact Lec - AW 70

LOTE: 430115

DATA DE PRODUÇÃO: 10/03/2005

RESULTADOS DE ANÁLISES

Umidade(%)	2.50 %
Gordura(%)	14.00 %
Finura(200 mesh)	0.25 %
pH	7.13
TPC (Contagem Total)	< 100 Col/g
Fungos(Col/g)	< 10 Col/g
Leveduras (Col/g)	< 10 Col/g
Enterobacteria	Ausente em 2 gr
Salmonela	Ausente em 375 gr

JANIRA SOUZA BULHÕES

Gerente do Controle de Qualidade

Certificamos que os lotes acima foram produzidos conforme as análises descritas, estando livre de radiações nocivas e apta para consumo.
Validade: 6 meses

SAPORITI
DO BRASIL
L I M I T A D A

Rua Ibatí, 203 - Cond. Portal da Serra
CEP 83325-060 - Pinhais - PR
Fone/Fax: 41 668-3542
www.saporiti.com.br

Pinhais (PR), 19 de fevereiro de 2004.

Magda Leite Medeiros

At: Magda Leite Medeiros

Prezados Senhores:

A Saporiti do Brasil, no intuito de constantemente oferecer-lhes ingredientes de qualidade e que atendam às suas necessidades, lhes encaminha, nesta data, a(s) seguinte(s) amostra(s):

- 2 kg Aroma de Chocolate RBP 10886 (Substituto de Cacau)

Dosagem orientativa: 1 gr Substitui 5 gr

Estaremos sempre à sua disposição para qualquer esclarecimento.

Atenciosamente,

Bárbara M. Pöttker
Departamento Técnico.

Especificación de Producto

Esencia de Chocolate RBP 10886 SB

DESCRIPCION:

Polvo higroscópico de color pardo oscuro, que por dilución presenta características organolépticas similares al cacao.

CARACTERISTICAS FISICAS:

SABOR, OLOR Y COLOR : Característico según std.

GRANULOMETRÍA : 100 % pasa malla 35

PERDIDA POR SECADO : Max. 10 %

SOLUBILIDAD :

En agua	:	Soluble
En alcohol de 96%	:	Insoluble
En propilenglicol	:	Muy poco soluble

EVALUACION ORGANOLEPTICA:

Por el Test del Triángulo contra una muestra patrón, en solución al 1 % en leche con 6 % de azúcar.

ENVASES:

Cuñetes de cartón o bolsas de papel Kraft multipliego con interior de polietileno

ALMACENAMIENTO:

En lugares frescos (no más de 25°C) y secos en recipientes bien cerrados.

VIDA UTIL:

En las condiciones descriptas arriba 12 meses.

Recomendamos la re-evaluación por métodos analíticos u organolépticos de la vida útil mencionada, ya que el uso del saborizante después del período mencionado es de total responsabilidad del comprador.

Todos los componentes de este sabor figuran en la lista FEMA/GRAS

IFF ESSÊNCIAS E FRAGRÂNCIAS LTDA

ESPECIFICAÇÃO

Data de Emissão: 19/07/2002

NOME DO PRODUTO: AROMA IDÊNTICO AO NATURAL DE CACAU

BR: SN293283

TESTE SENSORIAL: 1,0g DO AROMA + 8,0g DE AÇÚCAR EM 100,0ml DE LEITE.

SENSORIAL	COR	VARIANDO DO MARROM AO MARROM ESCURO
	ASPECTO	PÓ FINO
	ODOR	CARACTERÍSTICO CONFORME STANDARD
	SABOR	CARACTERÍSTICO CONFORME STANDARD
MICROBIOLÓGICO	CONTAGEM GLOBAL DE MESÓFILOS	Máx. 50.000 ufc/g
	BOLORES E LEVEDURAS	Máx. 1.000/1.000 ufc/g
	COLIFORMES TOTAIS (em NMP)	Máx. 50/g
	COLIFORMES FECALIS (em NMP)	Ausência/g
	SALMONELLAS	Ausência/25g
FÍSICO-QUÍMICO	UMIDADE (KARL FISCHER)	Máx. 5,00% (Especificação Provisória)
	GRANULOMETRIA MALHA 40	Máx. 3,00% (Especificação Provisória)

CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM RECOMENDADA

SHELF-LIFE: 182 dias

ARMAZENAGEM: Ambiente, máximo de 28°C ao abrigo de luz solar e umidade

EMBALAGEM: Sacos multifolhados com revestimento interno de polietileno linear.

As especificações acima são dadas somente como referência e tomadas de um determinado número de produções. Alterações nas regulamentações em vigor ou nas características individuais das matérias primas, nos reservam o direito de ajustá-las.

São Paulo, 26/01/2004.

Responsável pelo laboratório	Responsável pelo Controle de Qualidade
Maria José Silveira CRB 18.898-01	Luiz Fernando de Goes Siqueira CRF/B n.º 8769

São Paulo, 27 de Abril de 2004.

Prezada Prof. Suzana Lane,

Anexo, envio as amostras de Farinha Tostada de Alfarroba:

- CAROVIT ED
- CAROVIT D

Sendo 2 amostras de cada produto, para desenvolvimento de pesquisa acadêmica.

Atenciosamente,

Paula do Valle

Eng. Especialista em Alimentos

Great Foods Brasil

Tels: (11) 5575-8646

(11) 6547-2252

e-mail: paula@greatfoodsbrasil.com

G.A.TORRES, S.L.

CAROB PROCESSORS

- Ctra. Turís-Silla, s/n. 46389 TURIS (Valencia-Spain)
- Apdo. Correos, 15 Tel. +34-962526292 Fax. +34-962526317
- e-mail: gatorres@gatorres.com - www.gatorres.com

CAROB POWDER

SPECIFICATIONS

ROASTED CAROB POWDER " CAROMIC " for animal feed

ANALYSIS

HUMEDAD / MOISTURE	4 – 6 %	
PROTEINA / PROTEIN	4 – 6 %	
FIBRA / FIBER	7 – 11 %	
GRASA / FAT	0'4 – 0'9 %	
CENIZAS / ASH	3'5 – 4'5 %	
AZUCARES / TOTAL SUGARS	40 – 45 %	Lignine 16-19% Cellulose 5-6.5% Hemicellulose 4-5.5% Pectine 2-3 % Others 2-3 %
(1/3 Glucose and 2/3 Saccharose, Maltose, Fructose)		
OTHERS CARBOHYDRATES (by difference)	35 %	
LIPASA / LIPASE	free	
PH.	5 – 6	
Calcium:	0.3 %	
Sodium:	0.1 %	
Phophorous:	0.05%	
Potassium	1.1 %	

GROSS ENERGY VALUE: 3.400 klc.

MESH – A.S.T.M.

PASS THROUGH 140 MESH.min 90 %

MICRO. SPECIFICATION

AEROBIC PLATE COUNT /GRAM.	200 max.
MOULD GRAM.	75 max.
YEAST GRAM.	10 max.
E. COLI.	negative
TOTAL COLIFORMS	negative
SALMONELLA	negative
AFLATOXIN	negative

SEPTEMBER 28, 2004

G.A.TORRES

DEFINICIÓN Y COMPOSICIÓN DE PRODUCTO

Fecha: 06-07-04
Código: FC-7509
Página 2 de 3
Rev.: 02

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL PRODUCTO:

El rango de colores del CAROCHOC[®] varía desde el CAROCHOC[®] n° 2 hasta el CAROCHOC[®] n° 10 dependiendo de las necesidades del cliente.

La composición de las variedades del CAROCHOC[®] son:

[illegible]

G.A. TORRES	DEFINICIÓN Y COMPOSICIÓN DE PRODUCTO	Fecha: 06-07-04 Código: FC-7509 Página 1 de 3 Rev.: 02
--	---	---

NOMBRE DEL PRODUCTO:

CAROCHOC®

Pulpa de algarroba tostada y micronizada para alimentación HUMANA. Este producto dispone de una gama que viene definida por el grado de tueste.

COMPOSICIÓN DEL PRODUCTO:

100% ALGARROBA

ESPECIFICACIONES MICROBIOLÓGICAS:

Se garantiza unos parámetros iguales o sensiblemente inferiores a los contemplados en Real Decreto 1286/84 "Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de las harinas y sémolas de trigo y otros productos de su molienda para consumo humano

Parámetro	Valor aceptable
RECuento TOTAL AEROBIOS MESÓFILOS	< 200 U.F.C./G.
E.COLI	AUSENCIA
SALMONELLA	AUSENCIA
MOHOS	10000 U.F.C./G.

ESPECIFICACIONES QUÍMICAS

Se garantizan unos parámetros iguales o inferiores a los contemplados en el Reglamento 466/2001 "Por el que se limitan el contenido máximo de contaminantes en los productos alimenticios"

Parámetro	Valor aceptable en ppm (mg/Kg) peso fresco
AFLATOXINA B ₁	5
PLOMO	0,2
CADMIO	0,05
MERCURIO	1

Los límites máximos garantizados para residuos de plaguicidas, son los definidos De acuerdo a lo dispuesto al Real Decreto 280/1994 "Por el que se establecen los límites máximos de residuos de plaguicidas y su control en determinados productos de origen vegetal"