

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Curso de Graduação em Farmácia-Bioquímica

**Composição e atividade antioxidante de tipos distintos de licores
de cacau e de seus chocolates**

Vivian Siou San Chow

Trabalho de Conclusão do Curso de
Farmácia-Bioquímica da Faculdade de
Ciências Farmacêuticas da
Universidade de São Paulo.

Orientador(a):

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva
Lannes

São Paulo
2019

SUMÁRIO

	Pág.
Lista de Abreviaturas	1
RESUMO	2
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Cacau	3
1.1.1. Manteiga de cacau	5
1.2. Chocolate	9
1.2.1. Processamento do cacau ao chocolate (<i>bean to bar</i>)	10
1.2.2. Características do chocolate	13
1.2.3. Cacau e chocolates finos	14
1.2.4. Chocolate amargo	16
2. OBJETIVOS	17
2.1. Geral	17
2.2. Específicos	17
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Fabricação do chocolate	18
3.2. Análises físico-químicas	20
3.3. Determinação do índice de temperagem do chocolate	20
3.4. Análise estatística	20
3.5. Extração hidrometanólica 70%	20
3.6. Análise de compostos fenólicos totais	21
3.7. Análise de DPPH	21
3.8. Análise de FRAP	22

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Análise de composição centesimal	22
4.2. Propriedades físico-químicas	25
4.3. Análise térmica	26
4.4. Índice de temperagem	27
4.5. Reologia	28
4.6. Análise de cor	32
4.7. Análise de capacidade antioxidante	38
4.7.1. Análise de fenólicos totais	38
4.7.2. Análise de DPPH	39
4.7.3. Análise de FRAP	40
5. CONCLUSÕES	41
6. BIBLIOGRAFIA	42
7. ANEXOS	48
7.1. Anexo I	48
7.2. Anexo II	49
7.3. Anexo III	50

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
AOAC	<i>Association of Official Agricultural Chemists</i>
DPPH	radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FRAP	<i>Ferric Reducing Antioxidant Power</i>
ICCO	<i>The International Cocoa Organization</i>
TI	<i>Tempering index</i>
WI	<i>Whiteness index</i>

RESUMO

CHOW, V. S. S. **Composição e atividade antioxidante de tipos distintos de líquidos de cacau e de seus chocolates.** Trabalho de Conclusão de Curso de Farmácia-Bioquímica – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Palavras-chave: chocolate; cacau; compostos bioativos; nutrição; saúde.

INTRODUÇÃO: O cacau (*Theobroma cacao* L.) e seu derivado chocolate possuem um histórico importante com relação a seus compostos bioativos. As variedades principais de cacau são: Criollo, Forastero e Trinitário. Possuem perfis aromáticos e características distintas que mudam conforme fatores genéticos, regionais e de processamento. Tais condições influenciam no teor de antioxidantes da semente do cacau, conseqüentemente interferindo na qualidade do chocolate amargo produzido. O chocolate é basicamente uma mistura homogênea de líquido de cacau, manteiga de cacau e açúcar. Tanto o líquido quanto o chocolate são fontes de energia que fornecem minerais, vitaminas e compostos antioxidantes. Pesquisas mostraram que o consumo de chocolate amargo tem potenciais benefícios à saúde, principalmente devido ao conteúdo de compostos fenólicos como flavonoides, que possuem atividade antioxidante e efeitos benéficos cardiovasculares melhorando a função endotelial e diminuindo a pressão sanguínea.

OBJETIVO: O objetivo deste trabalho foi analisar os compostos bioativos dos líquidos de cacau alcalinizado brasileiro, orgânico brasileiro e líquido de cacau peruano, bem como dos chocolates produzidos, agregados à formação estrutural e composição desses chocolates.

MATERIAIS E MÉTODOS: Foram conduzidos ensaios físico-químicos e de compostos antioxidantes nos líquidos e nos chocolates formulados, bem como ensaios para verificação da estrutura dos chocolates como análises térmica, reológica e textura.

RESULTADOS: Foram obtidos dados comparativos que suportam o consumo de cada tipo de cacau.

CONCLUSÃO: Foi possível concluir que os resultados obtidos nas análises físico-químicas dos chocolates produzidos se aproximam dos valores encontrados na legislação, demonstrando adequação para produção industrial. Os chocolates apresentaram-se estáveis com relação à estrutura durante o armazenamento.

1. INTRODUÇÃO

O cacau e seu derivado chocolate possuem um longo histórico, tanto no papel de alimento como no de medicamento. Em combinação com plantas, ervas, suplementos alimentares ou na forma isolada, eram utilizados no tratamento de uma gama de desordens tais como inflamações, insônias, problemas digestivos e nervosos (KWIK-URIBE, 2005).

Compostos fenólicos, ou polifenóis, estão presentes em diversos alimentos desde vegetais, frutas até sementes. O cacau contém uma larga quantidade de polifenóis, cujo teor pode variar dependendo do tipo, localização geográfica e condições climáticas (ORACZ & NEBESNY, 2016). Os compostos fenólicos proporcionam contribuições positivas à saúde, motivo pelo qual têm sido amplamente estudados. Acredita-se que atuam como potentes antioxidantes e previnem reações oxidativas através da remoção de radicais livres formados, desta forma também colaborando com a proteção do DNA. Em consequência disso, estima-se que os seus derivados também possuam uma notável presença de compostos fenólicos na composição.

O chocolate é um dos alimentos mais apreciados mundialmente, muito atrativo pelo seu delicado gosto e singelo aroma, com ou sem a adição de aditivos alimentícios. Recentes pesquisas e a descoberta de polifenóis em chocolates amargos despertaram o interesse científico e médico sobre este tipo de chocolate, uma vez que ele possui maior porcentagem de produtos de cacau do que o chocolate ao leite e, por conta disso, é capaz de fornecer potenciais benefícios para a saúde, como melhorias cardiovasculares. Por essa razão, o chocolate amargo tornou-se um interessante escopo de estudo e o seu consumo é estimulado.

1.1. Cacau

O *Theobroma cacao* L. é uma planta da Família Sterculiaceae, nativa da região tropical da América Central, que provê o conhecido fruto denominado

cacau. O cacau é um fruto tropical cujas sementes são utilizadas na fabricação de diversos produtos consumidos em larga escala no mundo inteiro, como cacau em pó, chocolate e outros derivados.

Inicialmente, o cacau era cultivado e muito valorizado pelos astecas e maias (ZOUMAS; AZZARA; BOUZA, 2000). Hoje, o seu cultivo é encontrado em diversos continentes e países. O Brasil já foi considerado o maior exportador mundial de cacau, entretanto recentemente perdeu o título para Costa do Marfim, Gana, Indonésia, Camarões e Nigéria (Tabela 1) (ICCO, 2018). O mercado de cacau do Peru tem aumentado conforme os anos e ganha destaque como um valoroso exportador mundial (PERU, 2007).

Tabela 1. Dados conclusivos de 2015/2016 e previsão de 2017/2018 para produção de cacau.

	Produção de Cacau (mil toneladas) 2015/2016	Produção de Cacau (mil toneladas) 2017/2018
Costa do Marfim	1581	2000
Gana	778	900
Indonésia	320	240
Camarões	211	240
Nigéria	200	260
Brasil	141	190

Fonte: *ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, Vol. XLIV, No. 3, Cocoa year 2017/18*

A qualidade aromática do cacau é relacionada às suas características genéticas inerentes, às condições climáticas, à região de cultivo, ao tipo de solo, ao tratamento pós-colheita (fermentação, secagem e armazenamento) e aos parâmetros de transformação industrial (inclusão de aditivos alimentares e/ou outros sabores, etc.). Ademais, o grau de maturação e as condições de armazenamento podem também influenciar no perfil aromático pois podem afetar o conteúdo e as propriedades antioxidantes dos grãos de cacau (ORACZ & NEBESNY, 2016), e assim alterar a qualidade do chocolate produzido.

As principais variedades de cacau são: Criollo, Forastero e Trinitário. Cada um possui diferenças no aroma e na resistência no cultivo, sendo a árvore do Criollo a mais suscetível às doenças e menos produtiva quando equiparada às demais, apesar de possuir um excelente aroma. Ainda assim, Criollo é um cacau

fino muito desejado para a produção de chocolates. A variedade Forasteiro é mais resistente e produtiva, porém decepciona em termos de sabores, que ficam muito distante dos sofisticados e esperados, com um sabor forte e amargo e vários graus de adstringência (propriedade atribuída pelo teor de antocianidinas – uma classe de polifenóis (MEDEIROS & LANNES, 2010), e de metilxantinas (TALBOT, 2012). O cacau Trinitário é um híbrido entre o Forasteiro e o Criollo, tendo a característica de ambas as espécies: aroma sofisticado e maior rendimento e resistência no cultivo. É frequentemente determinado que o Criollo e o Trinitário são considerados cacau finos e o Forastero, “bulk”. Tipicamente, o cacau “bulk” possui notas de sabor mais característicos e regulares, e o cacau fino é mais aromático e suave (DANIELS; LADERACH; PASCHALL, 2012).

Por causa de seu alto teor de gordura e aroma incomparável, o cacau peruano tem altas chances de se tornar um produto de primeira escolha entre os mercados e consumidores mundiais (PERU, 2007). O Peru conta com as suas próprias variedades nativas de cacau que possibilitam o crescente destaque da exportação de cacau peruano. O país contou com sua identidade e biodiversidade nacionais e tradições ancestrais nos quais possibilitaram uma produção cacauera de qualidade e em alta quantidade, impulsionando o crescimento social e econômico da população (DE PERENY, 2015). Especula-se que o cacau peruano possui mercado tanto para suas sementes e manteiga quanto para líquido/pasta de cacau, casca e até mesmo o fruto em sua íntegra (PERU, 2007).

O líquido de cacau é a pasta obtida através de grãos de cacau moídos, torrados, descascados e fermentados (comumente denominados como “nibs”) e constitui-se de sólidos de cacau desengordurados e manteiga de cacau (KATZ; DOUGHTY; ALI, 2011). O processamento do líquido alcalinizado é realizado de forma diferente do orgânico, o que produz variações em suas características e conseqüentemente nos chocolates derivados. Nota-se que os chocolates feitos com líquido alcalinizado apresentam-se mais escuros que os feitos com líquido orgânico (MOSER, 2015).

1.1.1. Manteiga de cacau

A manteiga de cacau é uma gordura extraída do cacau na etapa de prensagem, na qual é separada do líquido de cacau, deixando a massa de cacau com tamanho de partícula de cerca de 30 μm (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). A porcentagem de manteiga de cacau no fruto é determinante para o rendimento e, conseqüentemente, para agregação de seu valor comercial. A quantidade de manteiga presente no cacau é naturalmente baixa, assim como o rendimento de sua extração. Isso, juntamente com as restrições de onde o cacau pode ser plantado e a alta demanda por conta de suas qualidades específicas (sendo altamente apreciada para diversas aplicações), torna o seu valor comercial extremamente alto (JAHURUL et al., 2013).

A procura por uma gordura compatível que consiga substituir a manteiga de cacau nas formulações sem enormes prejuízos qualitativos e quantitativos ainda é constante, no entanto, ainda não foi possível encontrar um substituto de igual patamar. Atualmente a indústria alimentícia tem analisado a possibilidade de substituir total ou parcialmente a manteiga de cacau na fórmula, a fim de contornar custos de produção. É prudente enfatizar o perigo de incompatibilidade lipídica, uma vez que ao se adicionar gorduras de composições diferentes à manteiga de cacau, resulta numa gordura com ponto de fusão e formas cristalinas alteradas e geralmente impróprias para o chocolate (RICHTER & LANNES, 2007).

Em temperatura ambiente, a manteiga de cacau se apresenta na forma sólida, de aspecto amarelado, com ponto de fusão próximo de 31°C, sendo o responsável pela conferência do aspecto de derretimento do chocolate na boca. Ela é também responsável pelo perfil sensorial do chocolate e por conferir características reológicas como estabilidade, maleabilidade, viscosidade e plasticidade.

Essa gordura é rica em triacilgliceróis, ácidos graxos monoinsaturados e saturados. Dos monoinsaturados destaca-se o ácido oleico, predominante também no azeite de oliva. Dos saturados, os ácidos palmítico e esteárico são majoritários. Convencionalmente, sabe-se que os ácidos graxos insaturados exercem efeito hipocolesterolêmico, em contraste com os ácidos graxos saturados, que tendem a

e elevar os níveis de colesterol total e LDL (o colesterol “ruim”) (TORRES-MORENO et al., 2015). Apesar dos ácidos graxos saturados serem comumente associados à aterosclerose (perda de elasticidade da parede arterial por acúmulo de gordura no lúmen) (DALLABRIDA, 2008), o ácido esteárico representa cerca de um terço do conteúdo lipídico da manteiga de cacau e ele não eleva os níveis lipídicos da mesma forma que os demais ácidos graxos saturados (KATZ; DOUGHTY; ALI, 2011): ele exerce um efeito neutro no metabolismo e aumento do colesterol LDL. Em chocolates escuros contendo mais de 40% de cacau há promoção do aumento de colesterol HDL (o colesterol “bom”) (DALLABRIDA, 2008). Naturalmente, não apenas o cuidado na dieta deve ser necessário para se evitar patologias como a aterosclerose, mas também o estilo de vida e a saúde da pessoa são importantes nesta prevenção.

Como mencionado anteriormente, a manteiga de cacau é determinante para a conferência de bom aspecto reológico e visual dos chocolates. Seus cristais podem assumir diversas formas polimórficas, rearranjadas durante o fundamental processo de temperagem (movimentação constante do chocolate fundido com resfriamento lento e gradual). São seis formas polimórficas possíveis (numeradas I – VI), nos quais as principais são alfa, gama, beta-prima e beta. As formas preferíveis são beta-V e beta-VI por serem as mais estáveis às oscilações da temperatura ambiente (sendo a forma VI a mais estável de todas) (RICHTER & LANNES, 2007). A beta-VI possui ponto de fusão de alta temperatura (36°C) em contraste das demais formas (de 16 a 35°C), no entanto ela é difícil de ser obtida (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). Chocolate fundido não temperado adequadamente enfrenta dificuldades durante sua moldagem devido ao mau arranjo dos cristais de manteiga de cacau, não promovendo estabilidade.

O aspecto visual, assim como o reológico dos chocolates é dependente direta e essencialmente do arranjo e da forma polimórfica que os cristais de manteiga podem assumir durante a temperagem. A temperagem inadequada exerce efeitos negativos na estabilidade e cor do chocolate, podendo ocorrer problemas estéticos: o “fat bloom” (relacionado à manteiga de cacau na formulação) e/ou o “sugar bloom” (relacionado ao açúcar).

“Fat bloom” é um problema ocasionado pelo fenômeno físico no qual formas polimórficas instáveis dos cristais de gordura se modificam para uma mais estável e que requerem maior temperatura de fusão. Assim, certa parte da gordura fundida acaba migrando para a superfície do chocolate, se recristaliza e confere um aspecto esbranquiçado e manchado, prejudicando a sua apresentação. As possíveis causas para o surgimento desse defeito estético no chocolate são a incompatibilidade entre as gorduras utilizadas; cristalização insuficiente durante a temperagem, recristalização sem temperagem adequada; condições inadequadas de resfriamento e de armazenamento. Esse defeito é reversível se o chocolate for novamente fundido e submetido a uma nova temperagem, rearranjando os cristais de maneira mais apropriada.

“Sugar bloom” é um defeito estético macroscopicamente diferente do “fat bloom”. Geralmente ocorre devido às más condições de armazenamento, como no caso de lugares com alta umidade ou devido à rápida transição dos produtos de uma área mais fria para uma mais quente. Condições inadequadas de armazenamento permitem a formação de água na superfície do chocolate que, conseqüentemente, dissolve parte dos açúcares e se acumula em grumos. Enquanto essa água é evaporada, os cristais permanecem na superfície do produto, conferindo-lhe aspecto manchado, poroso ou granulado, prejudicando suas propriedades visuais e reológicas (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007).

Do ponto de vista reológico, a gordura, assim como o tamanho de partícula, exerce efeito sobre a viscosidade e tensão de cisalhamento. Quanto mais gordura é adicionada à formulação, menor é a viscosidade plástica. Além disso, a tensão de cisalhamento decai conforme o aumento da maleabilidade e espalhabilidade desta suspensão. O teor de gordura, em comparação com a tensão de cisalhamento, é proporcionalmente mais influente na viscosidade (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007) pois a gordura livre auxilia no movimento das partículas na suspensão fluida. Enquanto a viscosidade é relacionada com a fluidez da suspensão, a tensão de cisalhamento pronuncia-se sobre as interações

entre as partículas sólidas, correlacionados com a distância absoluta e forças entre elas.

A manteiga de cacau é versátil e muito apreciada, possuindo diversas aplicações possíveis, não só em indústria alimentícia. Ela é utilizada também na indústria farmacêutica como base para loções e cremes medicinais, devido à sua qualidade de fundir-se à temperatura corporal. No ramo cosmético é utilizada como creme hidratante para a pele, protetores solares e cremes antienvelhecimento, ou indiretamente como alicerce para outros produtos cosméticos.

1.2. Chocolate

O chocolate é um derivado oriundo do processamento das sementes de cacau (*Theobroma cacao* L.). É chamada de chocolate a mistura homogênea de manteiga de cacau, líquido de cacau e açúcar. De acordo com a ANVISA, é necessário ter no mínimo 25% (g/100g) de sólidos de cacau em sua composição para receber a denominação chocolate (BRASIL, 2005). Já nos Estados Unidos, a legislação define o mínimo de 35% de sólidos de cacau secos totais (TALBOT, 2012). Uma formulação básica de chocolate é formada por líquido de cacau, manteiga de cacau, emulsificante e açúcar. Existem três tipos básicos de chocolate em vigência no mercado, categorizados por diferenças em sua quantidade de cacau, composição, quantidade de flavonoides e valor calórico:

- a. O chocolate amargo é preparado principalmente com maior proporção de sólidos de cacau e menos açúcar, junto de manteiga de cacau e um pouco de emulsificante. É considerado como benéfico à saúde devido ao seu maior teor de flavonoides, inerente dos sólidos de cacau.
- b. O chocolate ao leite é mais claro e adocicado devido à adição de leite à formulação. Perdem-se alguns efeitos benéficos defendidos pela Medicina pelo seu menor teor de sólidos de cacau e consequente menor teor de flavonoides, além de aumentar o teor calórico.

- c. Ao chocolate branco não é adicionado líquido de cacau em sua composição, apenas manteiga de cacau, leite e açúcar, não possui os flavonoides que estão presentes na massa de cacau. É o tipo de chocolate que possui maior quantidade de calorias.

O chocolate é um alimento consumido por prazer e por nutrição. O prazer que o consumo de chocolate proporciona pode ser relacionado às características organolépticas (pelo seu aroma, sabor e sensação de derretimento na boca) e com a capacidade de estimular a produção de serotonina (neurotransmissor que colabora com a elevação do humor). O conjunto de bem-estar e prazer desse consumo entrelaça o maior apetite por chocolates com uma psicologia de automedicação para casos de combate à ansiedade e depressão (DALLABRIDA, 2008).

1.2.1. Processamento do cacau ao chocolate (*bean to bar*)

O sabor do chocolate é específico e variável dependendo da natureza genética do cacau utilizado, assim como as condições de cultivo e processamento.

Após a colheita, a inspeção inicial dos frutos é um ponto importante para o controle e assegura uniformidade do processo produtivo, garantindo que não sejam utilizadas sementes que foram danificadas por insetos ou mofo e outros deteriorantes. Os frutos selecionados são abertos e postos para fermentar e posteriormente para a secagem. Os processos de fermentação e secagem pós-colheita são essenciais para a manutenção da qualidade do cacau e consequentemente do chocolate.

A fermentação é feita pela ativação de determinadas enzimas e com auxílio de certos microrganismos fermentadores. O cacau possui polpa naturalmente rica em açúcares, que são rapidamente convertidos em álcool e, finalmente, em ácido acético. O ácido acético e o calor gerados durante a fermentação penetram na casca do fruto, facilitando a remoção da polpa para o processo de secagem e desencadeiam mudanças químicas na amêndoa. Desta forma, a fermentação

enzimática e microbiana das sementes de cacau após a colheita é imprescindível para o desenvolvimento de precursores de cor e sabor nas sementes. Compostos químicos como proteínas, aminoácidos, taninos, ácidos orgânicos e açúcares reduzidos são alguns dos precursores de sabor identificados na maturação do cacau (ZOUMAS; AZZARA; BOUZA, 2000).

A secagem é importante por remover o conteúdo excessivo de água das sementes fermentadas e reduzir a umidade e a atividade de água, delimitando as condições de armazenamento e evitando assim uma fermentação prolongada e excessiva e a deterioração precoce.

O processamento das sementes de cacau se inicia com uma limpeza prévia. São removidos materiais estranhos grandes como pedras, metais, folhas, galhos, entre outros, em peneira vibratória, separando as sementes. Em seguida faz-se outra tamisação das sementes, removendo areias e outros tipos de sujeiras e contaminantes. Ímãs posicionados estrategicamente podem ser utilizados para remover pedaços pequenos de metal (ZOUMAS; AZZARA; BOUZA, 2000).

Após a colheita do cacau, fermentação e secagem dos frutos, as sementes são levadas para a torra. Torrefação é o primeiro processamento térmico envolvido e contribui na formação de aromas e sabor característicos do chocolate através da modificação dos precursores formados durante as etapas anteriores. O processo de torra e alcalinização da semente do cacau tem maior influência sob os compostos fenólicos e atividade antioxidante, apesar dos teores ainda serem significativos para a promoção dos benefícios relatados (MOSER, 2015). Os processos térmicos, que ocorrem em torrefação e conchagem, incluem reações de Maillard e redução de açúcares e aminoácidos. Regulação de temperatura, umidade e duração da torra determinam o padrão de sabor e cor das sementes de cacau. Torrefações muito longas produzem sementes mais escuras e com sabores mais fortes. Dentre alguns compostos voláteis e não-voláteis que contribuem positivamente para o sabor de chocolate podem-se citar hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, ésteres, álcoois, aminas e compostos sulfúricos. Em conjunto com a umidade natural da semente de cacau, outras reações químicas ocorrem, inclusive algumas de remoção de ácidos voláteis

indesejáveis, de compostos adstringentes, de taninos modificados e outros compostos não voláteis que causam o amargor. Tradicionalmente, a torrefação é feita na amêndoa inteira, sem descascá-la, necessitando de maiores temperaturas para torrará-la integralmente (ZOUMAS; AZZARA; BOUZA, 2000).

Tem-se em seguida o processo de moagem, no qual as sementes de cacau são moídas, sendo seu conteúdo lipídico extraído por prensagem, restando uma massa de baixa viscosidade (líquor ou massa de cacau). Grande parte da manteiga de cacau é obtida após essa prensagem, sendo destinada para diversas aplicações.

Na sequência ocorre a mistura dos ingredientes sólidos, líquido de cacau, parte da manteiga de cacau, açúcar e leite em pó, para chocolate ao leite.

Refino é a etapa no qual as partículas sólidas da mistura são reduzidas à um padrão, ficando idealmente entre 20 e 30 μm .

Conchagem é importante para o desenvolvimento final de sabor e textura, na qual os ácidos voláteis que possam diminuir o pH do chocolate e gerar um gosto desagradável são retirados, além de eliminar umidade. Há a adição de surfactantes para alterações na viscosidade e adstringência e remoção de mudanças na cor devido à emulsificação e oxidação de taninos. A conchagem consiste na agitação vigorosa da massa homogênea de chocolate. Nesta etapa ocorre a adição de emulsificante, aroma e parte restante da manteiga de cacau, sendo feito o acerto da reologia do chocolate.

Na fabricação de chocolate, a manteiga de cacau confere maior espalhabilidade, maciez e menor fraturabilidade ao chocolate moldado.

O açúcar (sacarose) fornece o dulçor e também proporciona volume à formulação. Uma má temperagem ou alta umidade pode gerar forma amorfa do açúcar, que tende a se ligar aos cristais de gordura, produzindo estruturas irregulares que aumentam a viscosidade do chocolate. A lecitina é um surfactante natural que reduz a viscosidade e eleva a resistência do produto aos altos níveis de umidade, mas para isso não deve ser adicionada mais do que 1,0% (idealmente de 0,3% a 0,5%) às formulações de chocolates. Sua adição é necessária para envolver as superfícies das partículas hidrofílicas de açúcar,

permitindo a mistura delas no meio lipofílico da suspensão (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). Essa capacidade de reduzir a viscosidade e tensão interfacial entre a manteiga de cacau e os componentes restantes do chocolate traz benefícios adicionais à cadeia produtiva, como a economia de quantidade de manteiga de cacau a ser utilizada.

1.2.2. Características do chocolate

O chocolate é um produto com alto teor energético, determinado principalmente pelo seu índice de carboidratos e lipídeos. Um alto teor de gordura pode afetar o aspecto visual do chocolate. O brilho e a cor são um parâmetro qualitativo importante para indicar a formação e compactação adequadas de cristais polimórficos estáveis no chocolate, além de influenciar na decisão de aceitação do produto pelo consumidor. A aceitabilidade é maior por chocolates cuja superfície não se encontra engrumada e com problemas de “bloom”, mas com aparência lisa e reluzente. Tais fatores desencadeiam maior expectativa de paladar e associa-se com dureza e quebra à temperatura ambiente mais sonora (o “snap”), indicando uma boa textura (OSTROWSKA-LIGEZA et al., 2019).

A escolha dos ingredientes do chocolate deve ser cuidadosa de forma que a formulação apresente parâmetros reológicos desejáveis durante a manufatura e a textura do produto final. As características reológicas do chocolate são influenciadas por diversos fatores, principalmente o tamanho de partícula, umidade, composição (miscibilidade e interação entre os ingredientes) e temperagem (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). O chocolate fundido exibe comportamento de fluido não-Newtoniano, caracterizado pela tensão de cisalhamento e viscosidade plástica. A tensão está relacionada à mínima quantidade de força necessária para o fluido começar a escoar e a viscosidade, com o esforço requerido para manter a fluidez durante a escoamento (FERNANDES; MÜLLER; SANDOVAL, 2013). A gordura livre diminui a viscosidade plástica por exercer maior movimentação das partículas na matriz

lipídica e conseqüentemente um grande efeito sobre o fluxo, conferindo lubrificação e facilitando o escoamento.

As intensidades de sabor e de aroma podem ser prejudicadas pelas tecnologias aplicadas e processamento dos chocolates. Uma má fermentação pode causar maior produção de ácidos láctico e acético e o pH do cacau pode baixar, tornando-o mais ácido, levando à perda de parte de seu sabor. Condições inapropriadas de torrefação podem acarretar em pouco desenvolvimento dos precursores do *flavour*. Pesquisas têm demonstrado uma correlação entre as características genéticas do cacau e seus teores de polifenóis, ácidos graxos orgânicos, açúcares e metilxantinas com características sensoriais (como adstringência, acidez, amargor, intensidade do sabor de cacau), tanto no cacau quanto no chocolate produzido (LUNA et al., 2002).

1.2.3. Cacau e chocolates finos

Atualmente, os consumidores demonstraram interesse especial em chocolates finos, ou considerados “premium”, os quais são confeccionados com uma variedade de ingredientes exóticos e de qualidade mais sofisticada, com cacau fino (os “*fine flavour cocoa*”). A demanda por cacau fino aumenta conforme os chocolates escuros amargos tem se tornado mais populares. Nisso, países como Equador, Gana e Venezuela podem ganhar destaque internacional devido ao cacau que produzem, com aromas cativantes e atrativos (TORRES-MORENO et al., 2012).

Contudo, não existe universalmente uma definição fixa para conceituar o cacau fino. É notável que são diferentes do cacau convencional, mas diversos fatores durante a produção do chocolate podem influenciar em suas qualidades aromáticas e sensoriais e com isso não é possível identificar apenas um critério para classificar se um cacau é fino ou não. Como já foi mencionado anteriormente, características morfológicas intrínsecas e as regiões e condições de cultivo do fruto interferem na maturação e formação de sabor e aroma no cacau, além do

tratamento pós-colheita também ser de grande influência (DANIELS; LADERACH; PASCHALL, 2012).

Pode ser considerado cacau fino aquele que possuir melhores características sensoriais e organolépticas qualitativas, disponibilidade sazonal, consistência nos volumes e qualidades dos produtos, bons parâmetros de fermentação, conteúdo de umidade apropriado, tamanho e cor do fruto, ausência de mofo e deteriorantes, ausência de danos por ataques de insetos. O preço do cacau fino é diretamente proporcional a quantas dessas características o fruto consegue atender. Seu valor agregado, em relação ao cacau comercial ordinário (“bulk”), é maior por sua genética e por ser submetido a tratamentos de cultivo e processamento pós-colheita (como fermentação e secagem) cuidadosamente gerenciados, para que rendam qualidades de sabor e aromas sofisticados e conseqüentemente preço superior nos mercados mundiais. Apesar de algumas exceções, geralmente as variedades de cacau Trinitario e Criollo produzem sementes com notas de cacau fino, tipicamente com aromas frutais, mas são menos vigorosas que o cacau Forastero, que é comumente classificado como cacau ordinário por suas notas achocolatadas e regulares (DANIELS; LADERACH; PASCHALL, 2012).

Em contraste com o cenário de crises devido a diversos fatores que prejudicam a produção cacaeira brasileira, o país permanece como um dos maiores produtores de amêndoas de cacau do mundo e a partir do século XXI, começa a ganhar destaque nos mercados de qualidade de cacau e chocolate. O Brasil é um dos principais produtores estimados no cultivo de cacau orgânico, o qual paga-se um preço “premium” pelo produto (ZOUMAS; AZZARA; BOUZA, 2000). Os cacaeiros da Bahia têm produzido amêndoas premiadas internacionalmente, colocando o Brasil no mapa dos países produtores de cacau fino, fato que abre a perspectiva de desenvolvimento de regiões e melhora da renda familiar (ESTIVAL & LAGINESTRA, 2015). A entrada de cacau peruano no mercado de cacau fino também promete a melhora de condições de vida de muitos peruanos (PERU, 2007).

1.2.4. Chocolate amargo

O organismo possui diversos mecanismos de defesa contra os danos oxidativos resultantes do excesso de radicais livres no corpo, que são formados normalmente durante respiração, situações de estresse por alguma condição patológica ou por atividades rotineiras. Radicais livres são espécies reativas e instáveis que trazem malefícios à saúde humana pois são capazes de causar câncer, doenças cardiovasculares, disfunções neuronais relacionadas ao envelhecimento, entre outros problemas que podem ser crônicos e contribuir para morte precoce. Compostos antioxidantes são capazes de prevenir ou retardar esses danos oxidativos (GENOVESE & LANNES, 2009). Vitamina C, vitamina E e flavonoides são exemplos de antioxidantes naturais que podem ser obtidos através da dieta alimentar.

O cacau e o chocolate amargo são fontes de energia que além de antioxidantes (LANNES, 2017) também fornecem minerais tais como magnésio, cálcio, ferro, cobre, zinco, potássio e as vitaminas B1, B2, B3, C, (DALLABRIDA, 2008) além de proteínas, gorduras e cafeína.

No chocolate amargo tem sido encontrada uma capacidade antioxidante extremamente alta, motivo pelo qual despertou o interesse de muitos cientistas e médicos e mais consumidores estão sendo atraídos pelo chocolate amargo por causa de seus benefícios para a saúde. Por ser majoritariamente composto por massa de cacau, possui uma carga natural de polifenóis inerente do fruto. Cacau em pó, líquor de cacau e chocolates possuem conteúdo variado de compostos fenólicos e alto poder antioxidante, podendo melhorar a memória e função cognitiva cerebral, inibir distúrbios neuronais por apoptose induzida por radicais livres, diminuir a pressão arterial, diminuir o LDL colesterol e ajudar a diminuir o risco de AVC (acidente vascular cerebral) e outros acidentes cardiovasculares em indivíduos propensos (GELEIJNSE & HOLLMAN, 2008). Apresentam ação anti-inflamatória e possuem capacidade de redução da glicemia (aumenta a sensibilidade à insulina), combate a ansiedade (reduz a excreção de cortisol e catecolaminas) e estimulação da liberação de endorfinas.

O conteúdo de compostos fenólicos em um chocolate depende de diversos fatores, dentre eles a porcentagem de sólidos de cacau desengordurados, ou seja, chocolate escuro possui um teor antioxidante maior do que o ao leite. O conteúdo também depende da origem regional das sementes de cacau e do tempo de produção, pois o teor total decresce conforme as etapas de processamento a chocolate. Uma etapa de torrefação a altas temperaturas por longa duração, ou a fermentação por um período de tempo longo ou inadequado, ou a secagem (natural ou artificial) demasiada procedem inevitavelmente na perda do teor de compostos fenólicos totais das sementes de cacau (EFRAIM et al., 2010). Essa quantidade apresenta correlação inversa com o pH, decrescendo à medida que o pH aumenta.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Analisar os compostos bioativos dos líquores de cacau brasileiros alcalinizado e orgânico, e do líquido de cacau peruano, bem como nos chocolates produzidos, agregados à formação estrutural e composição desses chocolates, a fim de obter dados que suportem o consumo de cada tipo de cacau.

2.2. Específicos

- Produzir chocolate amargo utilizando três tipos diferentes de líquores de cacau;
- Analisar a formação estrutural e composição dos líquores e seus chocolates produzidos, agregados ao teor de compostos bioativos;
- Conduzir ensaios físico-químicos e de compostos antioxidantes nos chocolates, bem como ensaios para verificação da estrutura como análises térmica, reológica e textura.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Fabricação do chocolate

Em um equipamento universal com moinho de bolas WA-FA 20, 220-60, série 2872, Mazzetti (Itália), com potencial para processar 10 kg, foi realizada a produção do chocolate padrão, batelada de 3 kg. Foram produzidos três lotes de chocolates, em duplicata, utilizando líquido de cacau: alcalinizado brasileiro, orgânico brasileiro e peruano Trinitário. Seguindo as proporções apresentadas na Tabela 2, a formulação base foi utilizada para o chocolate com líquido alcalinizado brasileiro e a recalculada, para os demais.

Tabela 2. Formulações do chocolate amargo padrão.

Ingredientes	Formulação base (%)	Formulação recalculada (%)
Líquor de cacau alcalinizado (Cargill, Brasil)	47,0	-
Líquor de cacau orgânico em pó (IBC, Brasil)	-	42,0
Líquor de cacau peruano Trinitário (região de Puno, Peru)	-	42,0
Açúcar refinado (União, Brasil)	42,3	42,3
Manteiga de cacau desodorizada (Cargill, Brasil)	10,0	15,0
Lecitina de soja (Tradal, Brasil)	0,5	0,5
Aroma vanilina (Mix, Brasil)	0,2	0,2

Para os chocolates com líquido de cacau peruano e com líquido orgânico foi adicionada uma maior quantidade de manteiga à formulação, pois a aferição prévia do teor de gordura deles indicou teores de gordura e umidade muito diferentes dos de líquido alcalino brasileiro, sugerindo a necessidade de recálculo da formulação. Para isso, os líquidos foram analisados previamente, determinando seu teor de gordura através da extração de Soxhlet. A forma do líquido orgânico utilizada foi em pó, tendo menor teor de lipídeo inerente, e isso dificultou sua solubilização na formulação.

A homogeneização e encerramento do processo totalizaram 2 horas de produção, em temperatura de 45°C.



Figura 1. Líquor de cacau peruano ainda se apresentava pastoso e pouco fluido durante o aquecimento, mesmo sob alta temperatura (quase 50°C).



Figura 2. Em moinho de bolas, o chocolate com líquido de cacau peruano apresentava aspecto de "farelo e massa de biscoito".

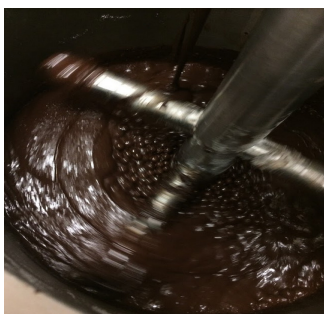


Figura 3. Em moinho de bolas, a manteiga adicional permitiu o líquido de cacau peruano ficar menos viscoso e sem aparência "farelo e massa de biscoito", resultando em aspecto fluidizado.

O líquido de cacau peruano, sendo o mais exótico dentre os três líquidos envolvidos, fez com que o seu comportamento nas produções de chocolates fosse desconhecido e imprevisível. Este líquido de cacau é de variedade Trinitário, apresentando um aroma notavelmente mais sofisticado do que os demais analisados. A ausência do seu laudo de análises do fornecedor para conferências se deveu pelo material ter sido fornecido diretamente de seu cultivo por agricultores locais da região nativa de Puno, no Peru. Por isso, não há análises laboratoriais prévias dele. Isso, em conjunto com a alta umidade que apresentou, mesmo com a aferição prévia de seu teor lipídico ainda foi necessária a adição de quantidades extras de manteiga de cacau no momento da fabricação. Essa

necessidade pode ser constatada pela consistência do chocolate que apresentava aspecto de farelo de biscoito (como mostrado nas Figuras 1 e 2) e após a adição de manteiga de cacau extra obteve-se uma consistência fluida (Figura 3).

Os chocolates foram moldados em formas de acetato com molde de barrinhas, embalados com papel alumínio após desenformar e conservados em câmaras climáticas a 20°C, após temperagem manual (Anexo I).

3.2. Análises físico-químicas

As avaliações físico-químicas seguiram metodologias da AOAC (2000) e Lannes (2008), sendo: pH, cinzas, lipídeos, proteínas, antioxidantes (fenólicos totais, DPPH e FRAP), atividade de água (em equipamento Novasina, EUA), análise térmica (DSC- Instrument Specialists Inc., EUA), reologia (reômetro - HaakeMars, Alemanha), tamanho de partícula (micrômetro – Digimatic Mitutoyo, USA), textura (Texturômetro - Stable Micro System, Reino Unido).

3.3. Determinação do índice de temperagem do chocolate

A determinação de índice de temperagem (TI) dos chocolates foram conduzidos em Temperímetro Multitherm TC (Buhler, Suíça).

3.4. Análise estatística

Os dados coletados foram computados em planilhas de Microsoft Excel e através do software Minitab 17 Statistical (MinitabInc,. StateCollege, Pensilvânia, EUA), foram submetidos à análise estatística de variância (ANOVA) de um fator, seguida de comparação múltipla por meio do Teste de Tukey ($p < 0,05$). Médias, seguidas de letras iguais, não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

3.5. Extração hidrometanólica 70%

A solução solvente é preparada em uma proveta de 50,0mL com mistura de 35,0mL de metanol e 15,0mL de água destilada. O peso das amostras raladas ou fracionadas foi 5,0g. Em um Erlenmeyer, foram postos 25,0mL de solução solvente, 5,0 de amostra e um agitador magnético por 1 hora. Montou-se um sistema de extração a vácuo com um kitassato com borracha e um funil de porcelana forrado com papel de filtro. A mistura, após agitação, foi filtrada nesse sistema, e repetiu-se o processo mais uma vez. O filtrado foi coletado em uma proveta de 25,0mL e completou-se com solvente. Após mistura e homogeneização, a solução foi colocada em um frasco de vidro etiquetado e posto para refrigerar à 20°C por um dia.

3.6. Análise de compostos fenólicos totais

A partir de extratos hidrometanólicos (70%) de licores e chocolates, foram obtidos os valores para conteúdo de fenólicos totais (mg EAG / g amostra). Foram preparadas 5 diluições de ácido gálico como solução padrão e as determinações foram realizadas em triplicatas e com branco (sem ácido gálico). O valor de absorvância foi obtido do complexo formado entre o flavonoide e alumínio do reagente Folin (que deixava a solução amarelada). Esse reagente permite determinar a concentração de substâncias redutoras, que não necessariamente são fenólicos, mas em sua maioria o são. A metodologia seguida foi similar à de Genovese & Lannes (2009).

3.7. Análise de DPPH

A partir de extratos hidrometanólicos (70%) de licores e chocolates, obtiveram-se os valores de capacidade antioxidante por radical DPPH (μ moles equivalente em Trolox / g produto). O Trolox é um análogo hidrossolúvel de vitamina E e foi utilizado como solução padrão, tendo sete diluições para a construção de sua curva de calibração. Todas as determinações foram realizadas

em triplicata e acompanhadas de um branco controle (sem Trolox antioxidante). A metodologia seguida foi similar à de Genovese & Lannes (2009).

3.8. Análise de FRAP

A análise de FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) foi medida a partir de extratos hidrometanólicos (70%) dos líquores e chocolates (em μ moles sulfato ferroso / 100 g) e seguiu metodologia da EMBRAPA (RUFINO et al., 2006). A redução do íon ferro em ferroso possibilita melhor absorção de ferro e diminuição de chances de anemia, uma vez que o organismo humano consegue absorver íons de ferro na forma ferroso e não férrico. Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de composição centesimal

A produção de chocolate através de um moinho de bolas fornece vantagens quando comparada à técnica convencional (utilizando rolos refinadores), combinando conchagem e refino em uma única etapa, economizando tempo e energia durante a produção. Além disso, constitui um método mais higiênico e seguro, uma vez que diminui a taxa de exposição do alimento ao ambiente e previne contaminações exógenas. No entanto, os moinhos de bolas requerem maiores teores de gordura nas formulações, conseqüentemente se torna mais difícil remover umidade e compostos voláteis que são geralmente eliminados durante a conchagem clássica. Desta forma, o teor de umidade nos chocolates produzidos pode se apresentar um pouco mais alto do que o esperado (SAPUTRO et al., 2019).

Tipicamente, sem que afete a fluidez, o chocolate fundido apresenta teor de umidade de 0,5-1,5%, principalmente nos sólidos de cacau (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). As sementes ganham mais umidade conforme

forem submetidas a maiores tempos de fermentação. Assim, exacerbada umidade é maléfica à estabilidade e ao tempo de vida de prateleira dos chocolates produzidos com essas sementes por influenciar em sua viscosidade, assim como na atividade de água. O alto teor de umidade no chocolate agrega as partículas de açúcar, intensifica as interações entre elas, formando grumos. Esses grumos podem ligar-se entre si e acumularem-se na superfície do chocolate, assim elevando as chances de ocorrer “sugar bloom”, aumentando a fricção e a viscosidade aparente. Observa-se pela Tabela 3 que o líquido peruano já apresentava teor de umidade mais alto, o que pode dar aos seus derivados um teor de umidade acima do normal. Isso pode ter sido ocasionado pela inadequada conservação do líquido, sendo ele exposto à umidade da geladeira sem ter sido corretamente embalado, ou exposto à temperatura ambiente por um longo tempo, ou eventual manipulação do chocolate com equipamentos ou moldes úmidos. Os chocolates geralmente possuem teores de umidade menores do que os dos líquidos, por eles terem sido reduzidos durante o processo de conchagem (NDIFE et al., 2013). Além dos fatores anteriores, a temperagem, quando má conduzida, pode prejudicar o chocolate conferindo-lhe um pouco mais de umidade.

A quantidade de cinzas é diretamente proporcional ao conteúdo de compostos não orgânicos, ou especificamente os minerais no alimento. O perfil nutricional inorgânico varia conforme o tipo genético da espécie e processos de transformação como fermentação. O teor de cinzas é maior nos líquidos do que em seus respectivos chocolates, em geral variando entre as faixas de 3-6% e 1-2%, respectivamente.

O teor de lipídeos nos líquidos e chocolates é conferido pela manteiga de cacau; varia com base no tipo de chocolate assim como no tipo e forma de cacau/líquor utilizado. O líquido orgânico brasileiro, na forma pó, indicou teor de gordura muito menor que os demais, por causa da remoção majoritária de manteiga dos sólidos de cacau (BORCHERS et al., 2000), o que explica a necessidade de adição extra durante a produção do chocolate. Em contraste, o líquido peruano já continha um considerável teor de manteiga inerente do próprio fruto, porém frente à formulação utilizada ainda foi necessária adição extra de

gordura para se criar compatibilidade e miscibilidade entre os ingredientes, e assim pode-se notar que o teor de gordura em seus chocolates foi maior (Tabela 4). Chocolates com alta viscosidade e apresentação mais pastosa requerem maior tempo para derretimento, possivelmente por conta de sua composição, distribuição e tamanho de partículas sólidas. No geral, líquidos possuem um teor lipídico por volta de 48-58% enquanto os chocolates escuros podem variar de 25-35% (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). Líquor/cacau em pó pode conter variações dentre 10 a 24% dependendo do tipo e da performance da extração de gordura (TALBOT, 2012). A gordura exerce influência em diversos aspectos do chocolate, inclusive na quantidade de carboidratos.

Tabela 3. Quadro comparativo entre os líquidos alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à composição físico-química.

	líquor alcalinizado brasileiro	líquor peruano	líquor orgânico brasileiro
Umidade (%)	1,42 ± 0,04 ^C	3,96 ± 0,48 ^A	3,05 ± 0,00 ^B
Cinzas (%)	5,06 ± 0,02 ^B	3,51 ± 0,01 ^C	5,60 ± 0,07 ^A
Lipídeos (%)	52,12 ± 0,35 ^A	50,48 ± 0,94 ^B	14,78 ± 0,15 ^C
Proteínas (%)	11,36 ± 0,33 ^C	15,21 ± 1,04 ^B	17,59 ± 0,09 ^A
Carboidratos (%)	30,04 ^B	26,84 ^B	58,98 ^A
valor energético (kcal / 100 g)	634,68 ^A	622,52 ^B	439,30 ^C

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 4. Quadro comparativo entre os chocolates com líquidos alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à composição físico-química.

	chocolate líquido alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate líquido orgânico brasileiro
Umidade (%)	1,52 ± 0,04 ^{AB}	1,69 ± 0,10 ^A	1,49 ± 0,07 ^B
Cinzas (%)	1,23 ± 0,03 ^C	1,57 ± 0,03 ^B	1,89 ± 0,01 ^A
Lipídios (%)	32,79 ± 2,06 ^B	37,91 ± 1,65 ^A	36,37 ± 0,21 ^{AB}
Proteínas (%)	8,52 ± 0,69 ^A	5,93 ± 0,08 ^B	7,78 ± 0,22 ^A
Carboidratos (%)	55,94 ^A	52,90 ^A	52,47 ^A
valor energético (kcal / 100 g)	552,95 ^B	576,51 ^A	568,33 ^{AB}

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

De acordo com as Tabelas 3 e 4, o líquido possui menor quantidade de carboidratos em comparação com o chocolate escuro amargo - porque o

chocolate contém açúcar na formulação. Ressalva-se também, através do Anexo II, que o líquor alcalinizado brasileiro se encontra conforme a especificação de seu laudo.

Em análise de proteínas dos chocolates, em geral os estudos indicam valores entre 5,00-8,00%. Os três lotes de chocolates, como indicado na Tabela 4, apresentaram teor condizente com a literatura. Os líquores de cacau fermentados costumam conter cerca de 15,00-22,00% de proteínas em peso seco (BORCHERS et al., 2000). Os valores nos chocolates são menores do que os apresentados nos líquores, em decorrência da diluição de seu conteúdo na mistura com os demais ingredientes.

4.2. Propriedades físico-químicas

A atividade de água é um parâmetro importante para avaliar a segurança de um alimento, cujo valor pode variar entre 0 a 1, e que está relacionada à quantidade de água livre disponível no alimento. Essa água livre pode ser utilizada para o metabolismo de microrganismos e realização de reações químicas. Desta forma, é imprescindível que em um alimento esse parâmetro se mantenha preferencialmente em valores baixos, passível de controle de crescimento microbiológico. O valor de atividade de água para chocolates deve ser entre um limite de 0,50-0,60 (LANNES, 1997). Conforme observado nas Tabelas 5 e 6, tanto os líquores como os chocolates escuros indicaram valores de atividade da água abaixo de 0,55 sendo propício para uso e consumo seguros.

Assim como aferido na Tabela 5, os tamanhos de partícula dos líquores brasileiros foram significativamente diferentes do líquor peruano pela forma dos primeiros líquores dispostos serem em pó, enquanto que o peruano estava sob forma sólida, em bloco grande, e foi necessário “quebrá-lo” um pouco, para poder dividir em pedaços menores e derretê-lo. O tamanho e a dificuldade de fracioná-lo pode ter prejudicado a conservação do líquor, influenciando diretamente nesse aumento na umidade. No entanto, apesar da umidade, a atividade de água ainda se manteve abaixo de 0,55.

O pH do chocolate próximo à neutralidade é devido ao pH menos ácido inerente do líquido. O líquido orgânico possui pH próximo ao indicado em seu certificado de análise (Anexo III). Chocolates feitos com líquidos não alcalinizados possuem notas mais ácidas e amargas, em contraste com os chocolates feitos com líquidos alcalinizados que possuem sabor menos adstringente. O uso de líquido alcalinado possibilita a redução de tempo para a conchagem, uma vez que muitos compostos voláteis já foram eliminados durante o processamento deste líquido (MOSER, 2015). A redução de duração de processamento pode interferir no conteúdo de agentes fenólicos, prevista de estar em maior quantidade do que em processamentos mais demorados.

Tabela 5. Quadro comparativo entre os líquidos alcalinado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação às propriedades físico-químicas.

	líquor alcalinado brasileiro	líquor peruano	líquor orgânico brasileiro
atividade de água	0,290 ± 0,008 ^C	0,512 ± 0,007 ^A	0,371 ± 0,010 ^B
pH	6,88 ± 0,03 ^A	6,44 ± 0,03 ^B	5,24 ± 0,03 ^C

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 6. Quadro comparativo entre os chocolates alcalinado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação às propriedades físico-químicas.

	chocolate alcalinado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate orgânico brasileiro
atividade de água	0,414 ± 0,017 ^A	0,388 ± 0,017 ^{AB}	0,377 ± 0,004 ^B
pH	7,11 ± 0,04 ^A	6,25 ± 0,06 ^B	5,53 ± 0,03 ^C

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

4.3. Análise térmica

A manteiga de cacau confere menor fraturabilidade, maior maciez e espalhabilidade ao chocolate. É diretamente responsável pelo ponto de fusão do chocolate, sendo verificado na Tabela 8 que se mantém em valor ideal próximo de 37°C, que é a temperatura corpórea saudável e condiz com o derretimento do chocolate na boca (OSTROWSKA-LIGEZA et al., 2019). Como mencionado anteriormente, na produção dos chocolates produzidos com líquido alcalinado

peruano e orgânico foi adicionada mais manteiga à formulação, mas a adição foi maior para a receita com o líquido do Peru. Desta forma, a manteiga muito influencia na reologia desses chocolates e em seu aspecto visual.

O açúcar é considerado um agente de corpo no chocolate, contribuindo para a doçura, sendo que o ponto de caramelização é devido ao seu teor na formulação. A presença de açúcar confere boas propriedades de textura e brilho (quando relacionada ao teor de umidade), mas também influencia no ponto de carbonização, que também está relacionado aos sólidos de cacau. O ponto de carbonização determina a temperatura no qual os compostos orgânicos do chocolate são carbonizados e evaporados, restando o teor de inorgânicos (os minerais). Os resultados obtidos de análise térmica estão expressos nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Quadro comparativo entre os líquidos alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à análise térmica.

	líquor alcalinizado brasileiro	líquor peruano	líquor orgânico brasileiro
Ponto de fusão (°C)	28,2 ± 0,1 ^B	30,2 ± 0,2 ^A	28,3 ± 0,1 ^B
Ponto de caramelização (°C)	177,5 ± 3,5 ^A	178,3 ± 0,8 ^A	176,3 ± 0,6 ^A
Ponto de carbonização (°C)	219,8 ± 0,2 ^A	219,3 ± 0,5 ^A	219,6 ± 0,3 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 8. Quadro comparativo entre os chocolates alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à análise térmica.

	chocolate alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate orgânico brasileiro
Ponto de fusão (°C)	31,6 ± 0,6 ^A	32,4 ± 0,1 ^A	30,2 ± 0,1 ^B
Ponto de caramelização (°C)	183,6 ± 3,2 ^A	182,8 ± 0,6 ^A	180,7 ± 0,9 ^A
Ponto de carbonização (°C)	237,1 ± 0,3 ^A	224,6 ± 1,1 ^B	219,8 ± 0,2 ^C

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

4.4. Índice de temperagem

Os chocolates fundidos foram temperados de forma manual, sem auxílio de máquina temperadeira. Os índices de temperagem (*tempering index* - TI) obtidos

estão descritos na Tabela 9. A temperagem de um chocolate fundido idealmente marca índice de temperagem (ou unidade de temperagem de chocolate (*chocolate tempering unit* – CTU)) no intervalo de 4,0-6,8 (AFOAKWA et al., 2008a); valores abaixo caracterizam uma destemperagem no qual há maior facilidade dos cristais de gordura se desarranjarem e assumirem formas polimórficas instáveis; valores acima caracterizam um chocolate supertemperado. Temperagem excessiva agrega aumento da dureza, da adesividade, do escurecimento e redução do brilho das superfícies do produto. Em contraste, a temperagem imperfeita induz o surgimento de defeitos de qualidade na cor, textura e brilho superficial – os “blooms” (“fat bloom” e “sugar bloom”. Nisso, observa-se que os chocolates não foram totalmente temperados de maneira adequada como deveriam, devido ao processo manual, e assim possuem maior predisposição a sofrerem algumas dessas desestabilidades estruturais.

Tabela 9. Quadro comparativo entre os chocolates alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação ao índice de temperagem.

	chocolate alcalinizado brasileiro	chocolate peruano	chocolate orgânico brasileiro
TI	2,00	2,41	2,95

4.5. Reologia

A manteiga de cacau fundida apresenta baixa viscosidade e exibe comportamento reológico de fluido Newtoniano enquanto o líquido de cacau fundido exibe comportamento pseudoplástico devido às partículas sólidas dispersas no meio lipídico. O chocolate fundido possui comportamento reológico pseudoplástico, dependente de conteúdo de água, emulsificante (no caso, lecitina), teor de gordura, granulometria, formulação do chocolate (se é com ou sem leite) e temperatura. Sua viscosidade diminui com o acréscimo de gordura e emulsificante, mas aumenta com a quantidade de água (LANNES, 1997). A incorporação de manteiga ao líquido permite uma diminuição da viscosidade por dispersar as partículas sólidas na mistura, mas a viscosidade no chocolate não

decai demasiadamente devido à presença de açúcar, que adiciona mais partículas e mantém a resistência de escoamento (tensão de cisalhamento). Ambas, tensão e viscosidade, atingem maiores valores quando em presença de menos sólidos dispersos na manteiga, devido à facilidade de movimentação e maior interação entre as partículas dos componentes. A tixotropia é um parâmetro utilizado para a aferição do comportamento reológico dependente do tempo e relaciona-se com a mudança da estrutura do material durante um intervalo de tempo. Por meio dela pode-se analisar o quanto de tensão de cisalhamento e de viscosidade, em uma determinada taxa de cisalhamento, o chocolate fundido pode apresentar e alternar durante um determinado período. Foi ajustado ao modelo de Casson ($r > 0,98$) para a análise dos chocolates, obtendo tensão de cisalhamento de Casson, viscosidade plástica de Casson, tixotropia e textura. Para cada finalidade de uso do chocolate, os seus valores de viscosidade e tensão de cisalhamento devem ser acertados e o planejamento prévio da formulação para que se atinjam os parâmetros é necessário. Os parâmetros são diferentes para cada indústria. De acordo com a Tabela 10, a viscosidade se manteve entre 1,3-2,5 Pa·s, e a tensão foi próxima dos valores de 5,0-9,0 Pa. Apesar desses intervalos serem descritos como parâmetros para coberturas de chocolates meio amargos e não em barra (LANNES, 1997), os chocolates produzidos mantiveram notável estabilidade por um período de tempo considerável (cerca de 3 meses) para a finalidade chocolate em barra, uma vez que se aproximam dos valores padrões da indústria. Como chocolate em barra, eles podem apresentar uma tensão de cisalhamento maior que a cobertura, geralmente por ser mais viscoso e cremoso. Pequenas diferenças nos valores podem ser devidas às variações de temperatura e ao tempo de armazenamento.

A gordura exerce efeito proporcionalmente maior para a viscosidade plástica do que a tensão, e está relacionada também ao ponto de fusão do chocolate.

O tamanho de partícula exerce influência nos valores reológicos e ponto de fusão (AFOAKWA et al., 2008b), nas propriedades sensoriais, atribuindo uma textura mais suave e cremosa, podendo afetar as características colorimétricas do

produto. Os valores obtidos de tamanho de partícula para chocolates se adequam aos ideais se mantendo abaixo de 0,035 mm (AFOAKWA; PATERSON; FOWLER, 2007). Os valores para chocolates foram menores do que de seus líquores (Tabelas 10 e 11), decorrente ao processo de refino, que diminui o tamanho das partículas. Isso contribui também para uma melhor incorporação da gordura e fluidez das partículas, atribuindo homogeneidade ao chocolate fundido.

Tabela 10. Quadro comparativo entre os líquores alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à reologia.

	líquor alcalinizado brasileiro	líquor peruano	líquor orgânico brasileiro
tamanho máximo de partícula (mm)	0,042 ± 0,005 ^B	0,432 ± 0,148 ^A	0,019 ± 0,03 ^B

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 11. Quadro comparativo entre os chocolates alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à reologia e tamanho de partículas.

	chocolate alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate orgânico brasileiro
tamanho máximo de partícula (mm)	0,025 ± 0,003 ^A	0,018 ± 0,001 ^B	0,015 ± 0,003 ^B
tensão de cisalhamento de Casson (Pa)	7,02 ± 0,40 ^A	6,19 ± 0,60 ^A	4,27 ± 0,81 ^B
viscosidade plástica de Casson (Pa·s)	2,01 ± 1,23 ^A	1,56 ± 0,21 ^A	1,66 ± 0,17 ^A
tixotropia (Pa·s⁻¹)	1131 ± 907 ^A	779 ± 232 ^A	718 ± 66 ^A
textura (N)	20,95 ± 1,10 ^B	24,29 ± 2,39 ^{AB}	28,38 ± 1,11 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

A textura de um alimento refere-se às suas propriedades reológicas, com abrangência de parâmetros como a dureza, adesividade, espalhabilidade e fraturabilidade. Tais características podem ser percebidas pelo sentido do tato, visão e audição. O tempo de armazenamento afeta a textura dos chocolates. O teor de gordura influencia diretamente na textura, que por sua vez é um dos indicativos de estabilidade e “shelf-life”.

O “shelf-life” (tempo de vida de prateleira) de um chocolate depende diretamente das condições nas quais é armazenado assim como fatores

intrínsecos como a atividade de água e pH. De aspecto sensorial, pode-se correlacionar a textura do chocolate com o “shelf-life”, que diminui conforme o amolecimento do produto sob condições ambiente (não se trata de um amolecimento devido ao fenômeno de fusão, mas geralmente por alto teor de umidade e acréscimo de atividade de água). O conteúdo lipídico, em especial as gorduras insaturadas, são passíveis de oxidação e também reduzem o tempo de vida de prateleira do chocolate (NDIFE et al., 2013). Os chocolates produzidos demonstraram “shelf-life” estável por um tempo com controle e verificação semanais (Tabela 12).

Tabela 12. Avaliação estrutural dos chocolates produzidos com relação à textura (N) ao longo dos dias (vida de prateleira).

Textura (N)	chocolate líquido alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate líquido orgânico brasileiro
1 dia	21,06 ± 1,74 ^B	22,45 ± 0,57 ^B	28,68 ± 1,87 ^A
7 dias	20,19 ± 1,05 ^B	20,63 ± 0,47 ^B	26,35 ± 0,99 ^A
14 dias	19,52 ± 1,90 ^B	22,08 ± 1,53 ^B	28,73 ± 2,80 ^A
21 dias	20,42 ± 0,43 ^C	25,24 ± 0,29 ^B	28,71 ± 2,03 ^A
28 dias	19,87 ± 1,00 ^B	25,24 ± 0,13 ^A	29,69 ± 3,44 ^A
35 dias	20,73 ± 0,35 ^C	23,63 ± 1,39 ^B	27,97 ± 0,76 ^A
49 dias	22,80 ± 1,05 ^B	29,32 ± 1,44 ^A	29,20 ± 0,43 ^A
63 dias	20,42 ± 0,43 ^B	26,37 ± 3,71 ^{AB}	27,86 ± 1,99 ^A
77 dias	22,94 ± 0,63 ^A	25,41 ± 2,38 ^A	27,05 ± 3,95 ^A
91 dias	21,57 ± 1,91 ^B	22,78 ± 3,19 ^B	30,13 ± 1,84 ^A
105 dias	21,00 ± 0,37 ^B	24,08 ± 1,07 ^{AB}	27,80 ± 2,38 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

É possível verificar que a textura dos chocolates escuros amargos apresentaram valores próximos aos da indústria em termos de chocolates (dureza entre 22,00-33,00 N) sob temperatura de 20°C (LANNES, 1997). O chocolate alcalinizado brasileiro apresentou maior maciez comparado aos demais lotes, cujos valores se aproximam da dureza de um chocolate branco (cerca de 22,00 N). Isso pode ser explicado por uma temperagem mais ineficiente (Tabela 9) e conseqüente estabilidade mais frágil. Nota-se uma correlação sutil entre a temperagem e a textura do chocolate, no qual o lote de chocolate com líquido orgânico ganha destaque com uma textura mais firme, com valor mais próximo ao

de um chocolate ao leite ou amargo (cerca de 30,00 N). Somado às análises anteriores, pode-se concluir que esses chocolates escuros produzidos são adequados para produção industrial.

4.6. Análise de cor

Os três lotes de chocolates possuem brilho em sua superfície, adicionalmente pode-se notar visualmente sutil diferença entre as barras de chocolates em relação à cor (Figuras 4, 5 e 6). Os chocolates produzidos com líquores alcalinizados apresentam-se mais escuros que o orgânico por conta do processo de alcalinização.

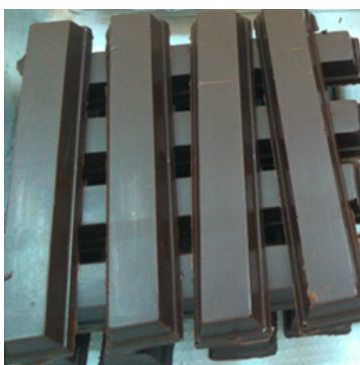


Figura 4. Chocolate amargo com líquor alcalinizado brasileiro



Figura 5. Chocolate amargo com líquor de cacau peruano Trinitário



Figura 6. Chocolate amargo com líquido orgânico brasileiro

O índice de brancura (WI) é um parâmetro utilizado para medir as propriedades colorimétricas no chocolate, afetadas pela perda de brilho e de aspecto com formação de manchas esbranquiçadas características do surgimento de “fat bloom”. O WI foi obtido através da equação (1) (DA SILVA; GRIMALDI; GONÇALVES, 2017), correlacionando-se os valores de L^* , a^* , b^* (Tabela 13):

$$WI = 100 - [(100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{0.5} \quad (1)$$

O parâmetro L^* refere-se à luminosidade e pode variar de 0 a 100, sendo que quanto mais os valores se aproximam de 100, mais claro é considerado o alimento. As coordenadas cromáticas a^* e b^* aferem dimensões de cores. O a^* está associado ao eixo verde-vermelho; valores positivos de a^* indicam amostras com tonalidades predominantemente vermelhas, enquanto valores negativos indicam amostras mais esverdeadas. O b^* está associado ao eixo azul-amarelo; $(+)b^*$ indicam amostras mais amareladas e $(-)b^*$ são amostras com regiões cromáticas predominantes de azul.

De acordo com a Tabela 13, os chocolates possuíam parâmetro de brilho adequados para chocolate amargo (sem adição de leite), dado os valores de L^* apresentados. Levando em conta os valores positivos de a^* e b^* , pode-se afirmar que os chocolates apresentam tonalidades predominantes de vermelho e amarelo, respectivamente. O índice de brancura manteve-se entre 20 a 40, sendo adequado para chocolate amargo com estabilidade a 20°C resistente à formação de “fat bloom” (DA SILVA; GRIMALDI; GONÇALVES, 2017). Nas Tabelas 14 a 17

estão expostos os resultados obtidos na evolução dos chocolates com relação à análise de cor.

Tabela 13. Quadro comparativo entre os chocolates com líqüores alcalinizado brasileiro, peruano e orgânico brasileiro; com relação à análise de cor.

	chocolate líqüor alcalinizado brasileiro	chocolate líqüor peruano	chocolate líqüor orgânico brasileiro
L*	24,89 ± 0,71 ^A	25,78 ± 0,79 ^A	25,16 ± 0,59 ^A
a*	4,20 ± 0,59 ^A	4,35 ± 0,49 ^A	4,00 ± 0,22 ^A
b*	10,45 ± 0,59 ^A	10,80 ± 0,71 ^A	9,88 ± 0,35 ^A
índice de brancura (WI)	24,59 ± 0,62 ^A	25,32 ± 0,88 ^A	24,40 ± 0,57 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 14. Avaliação estrutural do chocolate amargo produzido; com relação ao parâmetro L* da análise de cor.

L*	chocolate líqüor alcalinizado brasileiro	chocolate líqüor peruano	chocolate líqüor orgânico brasileiro
1 dia	24,13 ± 0,58 ^A	25,44 ± 1,04 ^A	24,23 ± 0,11 ^A
7 dias	24,10 ± 0,35 ^B	25,78 ± 0,95 ^A	24,13 ± 0,35 ^B
14 dias	24,41 ± 0,03 ^B	26,69 ± 0,34 ^A	24,74 ± 0,53 ^B
21 dias	25,98 ± 0,04 ^{AB}	27,06 ± 1,02 ^A	25,11 ± 0,28 ^B
28 dias	24,68 ± 1,30 ^A	26,73 ± 1,27 ^A	25,60 ± 0,63 ^A
35 dias	25,52 ± 0,25 ^A	26,35 ± 1,53 ^A	25,86 ± 0,28 ^A
49 dias	25,55 ± 0,08 ^A	25,01 ± 0,66 ^A	25,45 ± 0,61 ^A
63 dias	25,87 ± 0,13 ^A	25,51 ± 0,42 ^A	25,39 ± 0,56 ^A
77 dias	25,33 ± 0,27 ^A	25,13 ± 0,32 ^A	25,87 ± 0,43 ^A
91 dias	24,87 ± 0,90 ^A	24,83 ± 0,86 ^A	25,22 ± 0,78 ^A
105 dias	25,38 ± 0,79 ^A	25,09 ± 0,61 ^A	25,15 ± 0,31 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

No primeiro mês, os chocolates não apresentaram diferença visual significativa em relação à sua coloração. No entanto, na Tabela 14 observam-se maiores flutuações nos valores por volta dos dias 28 a 49, que coincidem com o período de notificação de “fat bloom” e “sugar bloom” em algumas barras de chocolates (evidenciados em Figuras 7 a 10).

Tabela 15. Avaliação estrutural do chocolate amargo produzido; com relação ao parâmetro a* da análise de cor.

a*	chocolate líquido alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate líquido orgânico brasileiro
1 dia	4,43 ± 0,32 ^A	4,29 ± 0,11 ^A	4,10 ± 0,22 ^A
7 dias	4,15 ± 0,33 ^A	4,39 ± 0,27 ^A	4,28 ± 0,13 ^A
14 dias	4,35 ± 0,29 ^A	4,36 ± 0,34 ^A	4,05 ± 0,18 ^A
21 dias	4,85 ± 0,39 ^A	4,54 ± 0,40 ^A	4,27 ± 0,18 ^A
28 dias	4,90 ± 0,44 ^A	4,36 ± 0,34 ^{AB}	3,78 ± 0,27 ^B
35 dias	4,25 ± 0,29 ^B	5,09 ± 0,35 ^A	4,11 ± 0,23 ^B
49 dias	4,74 ± 0,43 ^A	4,71 ± 0,40 ^A	3,97 ± 0,25 ^A
63 dias	4,46 ± 0,21 ^A	4,88 ± 0,55 ^A	4,20 ± 0,29 ^A
77 dias	3,53 ± 0,43 ^A	4,25 ± 0,20 ^A	3,74 ± 0,17 ^A
91 dias	3,24 ± 0,46 ^A	3,45 ± 0,18 ^A	3,80 ± 0,21 ^A
105 dias	3,31 ± 0,57 ^A	3,57 ± 0,35 ^A	3,67 ± 0,13 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 16. Avaliação estrutural do chocolate amargo produzido; com relação ao parâmetro b* da análise de cor.

b*	chocolate líquido alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate líquido orgânico brasileiro
1 dia	9,49 ± 0,55 ^A	10,09 ± 0,01 ^A	9,20 ± 0,44 ^A
7 dias	10,42 ± 0,24 ^{AB}	10,53 ± 0,01 ^A	10,14 ± 0,03 ^B
14 dias	10,61 ± 0,25 ^A	10,69 ± 0,16 ^A	9,94 ± 0,48 ^A
21 dias	11,14 ± 0,40 ^A	11,46 ± 0,36 ^A	10,21 ± 0,22 ^B
28 dias	11,10 ± 0,65 ^A	11,71 ± 1,02 ^A	9,89 ± 0,41 ^A
35 dias	10,11 ± 0,29 ^B	11,98 ± 0,89 ^A	9,90 ± 0,32 ^B
49 dias	10,95 ± 0,83 ^A	10,64 ± 0,38 ^A	9,77 ± 0,25 ^A
63 dias	11,21 ± 0,21 ^{AB}	11,33 ± 0,44 ^A	10,33 ± 0,37 ^B
77 dias	9,95 ± 0,55 ^A	10,39 ± 0,38 ^A	10,16 ± 0,21 ^A
91 dias	10,15 ± 0,26 ^A	9,85 ± 0,15 ^A	9,35 ± 0,74 ^A
105 dias	9,85 ± 0,33 ^A	10,15 ± 0,34 ^A	9,77 ± 0,37 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Tabela 17. Avaliação estrutural do chocolate amargo produzido; com relação ao parâmetro WI da análise de cor.

WI	chocolate líquido alcalinizado brasileiro	chocolate líquido peruano	chocolate líquido orgânico brasileiro
1 dia	23,41 ± 0,49 ^A	24,64 ± 1,72 ^A	23,56 ± 0,12 ^A
7 dias	24,64 ± 1,65 ^A	24,91 ± 0,73 ^A	23,34 ± 0,34 ^A
14 dias	24,12 ± 1,16 ^A	25,79 ± 0,33 ^A	23,97 ± 0,50 ^A
21 dias	24,74 ± 0,84 ^B	26,67 ± 0,98 ^A	24,30 ± 0,25 ^B
28 dias	23,63 ± 1,13 ^B	26,56 ± 1,06 ^A	24,85 ± 0,57 ^{AB}
35 dias	24,72 ± 0,22 ^A	26,50 ± 1,34 ^A	25,09 ± 0,26 ^A
49 dias	24,89 ± 0,30 ^A	24,64 ± 0,61 ^A	24,71 ± 0,61 ^A
63 dias	24,74 ± 1,13 ^A	24,92 ± 0,48 ^A	24,56 ± 0,54 ^A
77 dias	25,04 ± 0,50 ^A	24,58 ± 0,30 ^A	25,08 ± 0,43 ^A
91 dias	25,35 ± 1,56 ^A	24,71 ± 0,61 ^A	24,53 ± 0,77 ^A
105 dias	25,23 ± 0,77 ^A	24,59 ± 0,85 ^A	24,42 ± 0,29 ^A

Dados em uma mesma linha que não compartilham a mesma letra maiúscula são significativamente diferentes ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

Como mencionado anteriormente, algumas barras de chocolates com líquido de cacau peruano e com líquido orgânico sofreram modificações visuais de “fat bloom” (Figura 7) e “sugar bloom” (Figuras 8 a 10) em suas superfícies. A manteiga de cacau é uma gordura especial que confere boa resistência à formação de “fat bloom” e conseqüente melhores estabilidade e conservação do chocolate. Sabe-se que a esses lotes de chocolates necessitou de inclusão adicional de manteiga na formulação, e com isso a temperagem se tornou uma etapa ainda mais essencial para a estabilidade e aspectos reológicos deles. No entanto, apesar dessa adição, os teores lipídicos se mantiveram dentro dos valores esperados e isso não deve ter interferido como uma possível causa para o surgimento desses defeitos. Considerando a Tabela 9, o fator predominante para a formação desses defeitos e que também tenha tido influência sobre os outros fatores de estabilidade é a temperagem inadequada, que oferece baixa resistência para evitar os problemas de “bloom”. A maior dificuldade durante esta etapa foi o processo de temperagem manual do chocolate fundido, junto da habilidade do operador, que não era previamente experiente nisso.

Apesar do “fat bloom” não conferir risco à saúde do consumidor, sendo apenas uma desestruturação e podendo retornar ao normal após derretimento e

uma nova temperagem, o produto apresenta uma aparência pouco atrativa e mudanças da textura do chocolate, tornando o produto inaceitável para venda e consumo, assim como os produtos que sofreram “sugar bloom”, que pode ocorrer por causa de más condições de armazenamento em que ocorreram flutuações de umidade.



Figura 7. Chocolate amargo com líquido peruano com defeitos na aparência por “fat bloom”.



Figura 8. Chocolate amargo com líquido peruano com defeitos na aparência por “sugar bloom”.



Figura 9. Chocolates amargos com líquido peruano com defeitos na aparência por “sugar bloom”.



Figura 10. Chocolate amargo com líquido orgânico brasileiro com defeitos visuais por “sugar bloom”.

4.7. Análise de capacidade antioxidante

Chocolates escuros amargos são muito apreciados, como já dito anteriormente, pelo seu conteúdo de compostos bioativos. Os flavonoides do chocolate são termolábeis e são, portanto, destruídos durante os processos térmicos e outras condições comuns da cadeia produtiva (RICHTER & LANNES, 2007), desde a colheita do cacau até a fabricação do produto (LANNES, 2017). Este conteúdo é também reduzido conforme o passar do tempo. Desta forma, é comum e esperado que o teor inerente no cacau seja reduzido conforme o tempo e tratamentos industriais. Para comparar os teores entre os líquores peruano e orgânico brasileiro deve-se levar em conta duas principais considerações: o líquor peruano esteve armazenado em câmara climática por pouco tempo e maior tempo sob refrigeração em geladeira do que o líquor orgânico, que se manteve conservado em freezer; e a análise dos antioxidantes foi realizado após muito tempo (cerca de 9 meses depois) da produção dos chocolates com líquor peruano (e alcalinizado brasileiro), enquanto para os chocolates com líquor orgânico foram em um período de tempo menor e mais imediato (1 mês depois). Isso irá influenciar no teor dos antioxidantes retratados, no qual o líquor peruano pode na verdade se mostrar mais vantajoso do que os demais.

4.7.1. Análise de fenólicos totais

Assim como evidenciado na Tabela 18, o líquor peruano naturalmente é uma boa fonte de antioxidantes, que perde cerca de metade deles ao longo da cadeia produtiva, observado o teor em seu chocolate. Seu conteúdo é maior que o do líquor alcalinizado brasileiro. Apesar da perda devido à alcalinização, o líquor alcalinizado brasileiro pode chegar entre 7,8-13,8 mg de conteúdo fenólico por grama de produto (MOSER, 2015).

Tabela 18. Quadro comparativo com conteúdo de fenólicos totais de extratos hidrometanólicos das amostras de líquido e de chocolate amargo para análise de Fenólicos Totais.

Amostras	Fenólicos Totais (mg EAG/g de produto)
Líquor de cacau peruano	13,29 ^B
Líquor de cacau alcalinizado brasileiro	9,72 ^C
Líquor de cacau orgânico	16,48 ^A
Chocolate com líquido peruano	7,76 ^D
Chocolate com líquido alcalinizado brasileiro	5,10 ^E
Chocolate com líquido orgânico	8,63 ^{CD}

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

4.7.2. Análise de DPPH

O 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) é uma molécula de radical livre que se encontra relativamente estável e menos reativa, devido ao efeito de ressonância e grupos removedores de elétrons em sua estrutura. No caso, o DPPH agirá como um capturador de outros radicais livres capazes de estabilizá-lo e formar DPPH-H. Ocorrerá uma reação de redução cujo par de elétrons livres é capaz de capturar um próton e no qual altera a coloração da solução violeta para amarela.

O líquido peruano adquiriu visualmente uma coloração mais escura que as demais durante as leituras de absorvância, o que pressupõe seu maior poder antioxidante de capturar radicais livres e formar DPPH-H estável com maior eficácia. É novamente observado a perda de capacidade antioxidante pelo processo de produção de chocolate (Tabela 19).

Tabela 19. Quadro comparativo com capacidade antioxidante de extratos hidrometanólicos das amostras de líquido e de chocolate amargo para análise de DPPH.

Amostras	(mg equivalente em Trolox/g de produto)
Líquor de cacau peruano	116,90 ^B
Líquor de cacau alcalinizado brasileiro	54,86 ^{CD}
Líquor de cacau orgânico	143,56 ^A
Chocolate com líquido peruano	48,84 ^{DE}
Chocolate com líquido alcalinizado brasileiro	30,62 ^E
Chocolate com líquido orgânico	70,52 ^C

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

4.7.3. Análise de FRAP

A análise de FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) verifica a capacidade antioxidante através da remoção de radical livre na redução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} . Quando essa redução ocorre, observa-se uma alteração na tonalidade da mistura de reação, passando de arroxeadado claro a um arroxeadado intenso. Visualmente, espera-se que o potencial antioxidante seja maior quanto mais intensa a coloração e maior absorbância.

De acordo com a Tabela 20, observa-se que os altos valores de sulfato ferroso que reagiram e sofreram redução de íon ferroso a férrico dos líquores condizem com o fato de líquido ter maior capacidade antioxidante que um chocolate derivado, já que o líquido não sofre processamento industrial como o chocolate. Os chocolates produzidos com líquores peruano e orgânico demonstraram grande atividade, com sutil diferença que favorece o líquido orgânico - presume-se que o orgânico possua maior atividade e chance de manter seus antioxidantes no produto. No entanto, se ressalva que líquido peruano possui um forte odor aromático, além das considerações de diferenças na conservação e tempo de análise após manufatura do chocolate. Por isso, se especula que ele pode perder em termos qualitativos para o líquido peruano. Ainda assim, demonstraram não possuir diferenças significativas em Teste de Tukey, mas os respectivos chocolates divergiram entre si.

Tabela 20. Quadro comparativo com capacidade antioxidante de extratos hidrometanólicos das amostras de líquido e de chocolate amargo para análise de FRAP.

Amostras	(mg equivalente em Sulfato Ferroso /g de produto)
Líquor de cacau peruano	302,17 ^A
Líquor de cacau alcalinizado brasileiro	183,10 ^B
Líquor de cacau orgânico	302,80 ^A
Chocolate com líquido peruano	137,49 ^C
Chocolate com líquido alcalinizado brasileiro	92,00 ^D
Chocolate com líquido orgânico	167,92 ^B

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$) em Teste de Tukey.

5. CONCLUSÕES

Foi possível concluir que os resultados obtidos nas análises químicas dos chocolates produzidos se aproximam dos valores encontrados na legislação, demonstrando adequação para produção industrial. Apresentaram-se estáveis com relação à estrutura durante o armazenamento.

Tanto o teor de gordura quanto o tamanho de partícula das formulações colaboram para os valores reológicos com adequação do comportamento do chocolate apropriado para chocolate em barra.

O líquido de cacau orgânico e seu chocolate, em seguida do líquido de cacau peruano e seu chocolate, e por fim o líquido de cacau alcalinizado brasileiro e seu chocolate apresentaram nesta sequência maior para menor capacidade antioxidante e compostos fenólicos. Por causa de diferenças de tratamento das amostras, o líquido orgânico brasileiro apresentou maior atividade antirradicalar, porém o líquido de cacau Trinitario peruano demonstrou grandes potenciais que podem vir a se tornar vantagens e superar o líquido orgânico. O processo de alcalinização do líquido prejudica nutricionalmente os produtos obtidos.

6. BIBLIOGRAFIA

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate—a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 6, p. 290-298, 2007.

AFOAKWA, E. O. et al. Modelling tempering behaviour of dark chocolates from varying particle size distribution and fat content using response surface methodology. **Innovative food science & emerging technologies**, v. 9, n. 4, p. 527-533, 2008a.

AFOAKWA, E. O. et al. Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 2, p. 181-190, 2008b.

AGIBERT, S. A. C.; LANNES, S. C. DA S. Dark chocolate added with high oleic peanut oil microcapsule. **JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE**, v. 1, p. 1, 2018.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS-AOAC. **Official methods of analysis**, 17. ed. Washington, 2000.

AYRES, W. B. Modificações estruturais e reológicas em chocolate amargo devido à alteração do tipo de gordura utilizada. 105 p. **Dissertação de Mestrado FCF/USP**, São Paulo. 2019.

BORCHERS, A. T. et al. Cocoa and chocolate: composition, bioavailability, and health implications. **Journal of Medicinal Food**, v. 3, n. 2, p. 77-105, 2000.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. VisaLegis. Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005.

Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU". Brasil, 2005. Disponível em:
<http://www.aeap.org.br/doc/resolucao_rdc_264_de_22_de_setembro_2005.pdf>.
Acesso em: 03/02/2019.

DA SILVA, T. L. T.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G. Temperature, time and fat composition effect on fat bloom formation in dark chocolate. **Food Structure**, v. 14, p. 68-75, 2017.

DALLABRIDA, J. C. Antioxidantes do Chocolate e do Vinho Tinto. **Trabalho acadêmico apresentado ao Curso de Bacharelado em Química de Alimentos**. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2008.

DANIELS, S.; LADERACH, P.; PASCHALL, M. Reaching high-value markets: Fine flavor cocoa in Ghana. **International Institute for Environment and Development/Sustainable Food Lab**, London, 2012.

DE PERENY, S. G. L. The Peruvian Cocoa Value Chain's Success: Fostering sustainable entrepreneurship, innovation, and social inclusion. **The Routledge Handbook of Sustainable Food and Gastronomy**, p. 157, 2015.

EFRAIM, P. et al. Influence of cocoa beans fermentation and drying on the polyphenol content and sensory acceptance. **Food Science and Technology**, v. 30, p. 142-150, 2010.

ESTIVAL, K. G. S.; LAGINESTRA, A. M. A construção dos mercados de qualidade do cacau no Brasil. In: **XI Congresso Nacional de Excelência Em Gestão, ISSN 1984**. 2015.

FATSECRET BRASIL. Garoto Chocolate amargo 55% Cacau. Disponível em: <<https://www.fatsecret.com.br/calorias-nutri%C3%A7%C3%A3o/garoto/chocolate-amargo-55-cacau/1-por%C3%A7%C3%A3o>>. 2013. Acesso em: 29/05/2019.

FERNANDES, V. A.; MÜLLER, A. J.; SANDOVAL, A. J. Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 1, p. 97-108, 2013.

GELEIJNSE, J. M.; HOLLMAN, P. CH. Flavonoids and cardiovascular health: which compounds, what mechanisms?. **The American journal of clinical nutrition**, v. 88, n. 1, p. 12-13, 2008.

GENOVESE, M. I.; LANNES, S. C. S. Comparisson of total phenolic content and antiradical capacity of powders and “chocolates” from cocoa and cupuassu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 4, p. 810-814, 2009.

ICCO (THE INTERNATIONAL COCOA ORGANIZATION). Statistics - Production. **Production QBCS XLIV No. 3**. London, 2018. Disponível em<https://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat_view/30-related-documents/46-statistics-production.html>. Acesso em: 18/06/2019.

JAHURUL, M. H. A. et al. Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 467-476, 2013.

KATZ, D. L.; DOUGHTY, K.; ALI, A. Cocoa and chocolate in human health and disease. **Antioxidants & redox signaling**, v. 15, n. 10, p. 2779-2811, 2011.

KWIK-URIBE, C. Potential health benefits of cocoa flavanols. **The Manufacturing Confectioner**, Princeton, v. 85, n.10, p. 43-49, 2005.

LANNES, S. C. S. Chocolate and Cocoa Products as a Source of health and Wellness. **Global Food Security and Wellness**. Ed. Springer. New Yourk, USA. p. 175-194, 2017.

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

LANNES, S. C. S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates**. 1997. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LUNA, F. et al. Chemical composition and flavor of Ecuadorian cocoa líquor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 3527-3532, 2002.

MEDEIROS, M.L.; LANNES, S. C. S. Physical properties of cocoa substitutes. **Food Science and Technology**, v. 30, p. 243-253, 2010.

MOSER, A. Alkalizing cocoa and chocolate. **Manufacturing Confectioner**, p. 31, 2015.

NDIFE, J. et al. Production and quality evaluation of cocoa products (plain cocoa powder and chocolate). **American journal of food and nutrition**, v. 3, n. 1, p. 31-38, 2013.

ORACZ, J.; NEBESNY, E. Antioxidant properties of cocoa beans (*Theobroma cacao* L.): Influence of cultivar and roasting conditions. **International Journal of Food Properties**, v.19, n.6, p.1242-1258, 2016.

OSTROWSKA-LIGEZA, E. et al. A comparative study of thermal and textural properties of milk, white and dark chocolates. **Thermochimica acta**, v. 671, p. 60-

69, 2019. Disponível em
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603118305793>>. Acesso em: 29/07/2019.

PERU, Ministry of Foreign Trade and Tourism. Cacao in Peru – a Rising Star. 2007. Disponível em
<<http://www.peru.org.tw/web/data/file/userfiles/files/Cacao%20Peru%20Promperu.pdf>>. Acesso em: 27/04/2019.

RICHTER, M.; LANNES, S. C. da S. Ingredients used in chocolate industry. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 3, p. 357-369, 2007.

RUFINO, M. S. M. et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). **Comunicado Técnico on line 125**. Fortaleza: EMBRAPA. 2006. Disponível em
<<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/664098>>. Acesso em: 20/04/2019.

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

TALBOT, G. Chocolate and cocoa butter—Structure and composition. In: **Cocoa butter and related compounds**. AOCS Press, 2012. p. 1-33.

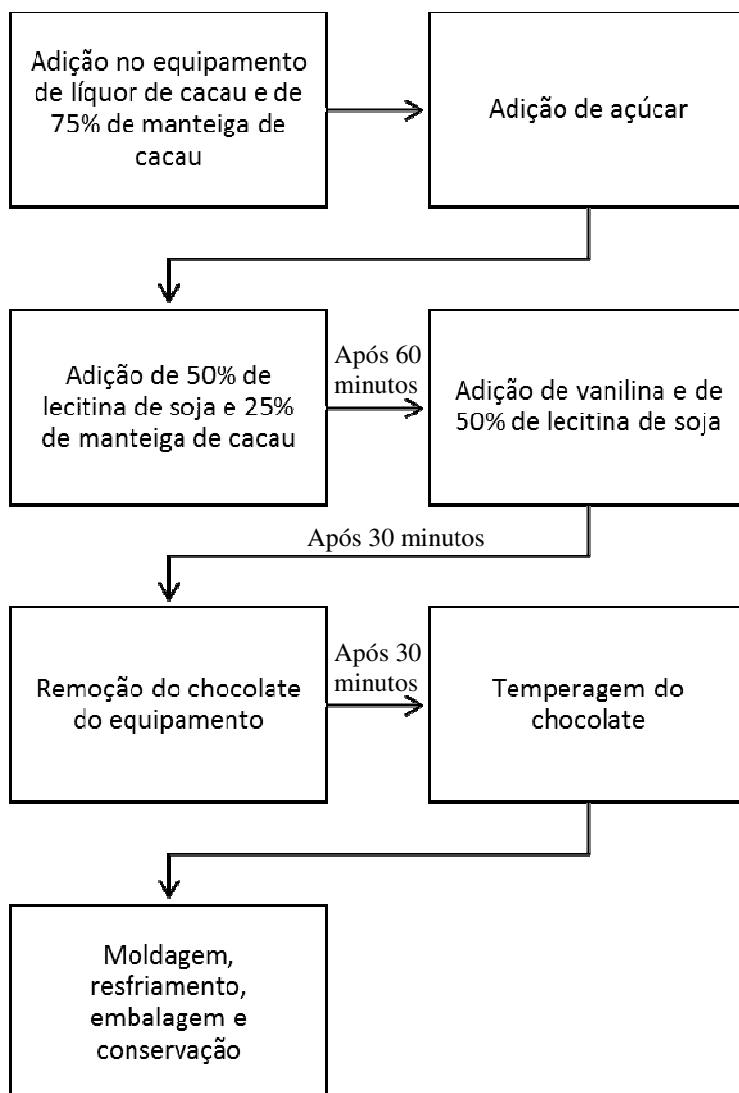
TORRES-MORENO, M. et al. Influence of label information on dark chocolate acceptability. **Appetite**, v. 58, n. 2, p. 665-671, 2012. Disponível em
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0195666311006659>>. Acesso em: 07/04/2019.

TORRES-MORENO, M. et al. Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. **Food chemistry**, v. 166, p. 125-132, 2015. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614008589>>. Acesso em: 08/04/2019.

ZOUMAS, B. L.; AZZARA, C. D.; BOUZAS, J. Chocolate and cocoa. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, p. 1-24, 2000.

7. ANEXOS

7.1. Anexo I – Fluxograma de produção de chocolate



7.2. Anexo II – Laudo do fornecedor para o líquido alcalinizado brasileiro



CERTIFICADO DE ANALISES

Cliente	CARGILL AGRICOLA SA PORTO FERR	
Destino	R RUDOLF STREIT	N55, CENTRO, PORTO FERREIRA, SP
Numero do Lote	111347502	
Data de Fabricação	20/11/13	
Data de Validade	20/11/14	
Data emissão Laudo	04/11/14	
Número do Contrato	CAS019157	- A - 00268518
Nota Fiscal	36669-50	
Container/Placa	AVJ8486	
Quantidade (kg)	2.000,000	

LA720EK - LIQUOR DE CACAU ALCALINO

Analises	Resultados	Especificação
Umidade(%)	0,49	Max: 1,75
Gordura(%)	53,67	Min: 50,00
Finura(pass#200mesh)	99,65	Min: 99,00
pH	7,15	6,8 a 7,30
Contagem Total(UFC/g)	< 100	Max: 10,000
Fungos(UFC/g)	< 10	Max: 100
Leveduras(UFC/g)	< 10	Max: 100
Enterobactérias(UFC/g)	Ausente	Ausente 2g
Salmonela 100g	Ausente	Ausente 100g

MARIA DE LOURDES MOTA BORGES

Gerente de C.Q

7.3. Anexo III – Laudo do fornecedor para o líquido orgânico brasileiro

	CERTIFICADO DE ANÁLISES
-----------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------

Cacau em Pó Natural IBB 1100 Orgânico	
Lote: 29314P026	
Data de Fabricação: 20/10/2014	Data de Validade: 12 meses

Características Sensoriais		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Cor	Marrom predominante	Marrom predominante
Sabor/Odor	Característico / Isento de Sabores e Odores Estranhos	Característico / Isento de Sabores e Odores Estranhos
Aspecto	Pó Fino	Pó Fino

Características Físico-Químicas		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Umidade	Máx. 4,5%	2,45
pH (Solução 10%)	5,00 – 5,99	5,12

Controle de Micotoxinas e Contaminantes Químicos - Análises Anuais		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Aflatoxina B1	Máx. 5,0 µg/kg	< 1,0 µg/kg
Aflatoxina B2	Máx. 5,0 µg/kg	< 1,0 µg/kg
Aflatoxina G1	Máx. 5,0 µg/kg	< 1,0 µg/kg
Aflatoxina G2	Máx. 5,0 µg/kg	< 1,0 µg/kg
Ocratoxina A	Máx. 5,0 µg/kg	< 1,0 µg/kg
Arsênio	Máx. 0,40 mg/kg	< 0,25 mg/kg
Cádmio	Máx. 0,30 mg/kg	< 0,05 mg/kg
Chumbo	Máx. 0,40 mg/kg	< 0,25 mg/kg

Características Microbiológicas		
Parâmetros	Especificação	Resultado de Análises
Coliformes 45°C/g	5x10 ³ máx	<10
Salmonella sp (em 25g)	Ausente	Ausente

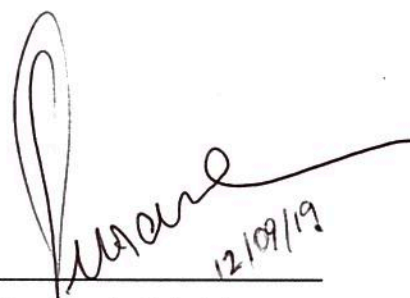
Dados referentes à média de análises químicas, físicas e microbiológicas do lote acima. O Relatório de Ensaio só pode ser reproduzido integralmente sem modificações.



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

 12/09/2019

Data e assinatura do aluno(a)

 12/09/19

Data e assinatura do orientador(a)