

SIMONE CRISTINA SANT'ANNA SAMPAIO

**CHOCOLATE MEIO AMARGO PRODUZIDO DE AMÊNDOAS DE CACAU
FERMENTADAS COM POLPA DE CAJÁ, CUPUAÇU OU GRAVIOLA:
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E SENSORIAIS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL

2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S192c
2011

Sampaio, Simone Cristina Sant'Anna, 1973-

Chocolate meio amargo produzido de amêndoas de cacau fermentadas com polpa de cajá, cupuaçu ou graviola: características físico-químicas, reológicas e sensoriais / Simone Cristina Sant'Anna Sampaio. – Viçosa, MG, 2011. ix, 80f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Valéria Paula Rodrigues Minim.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 67-80

1. Chocolate. 2. Chocolate - Análise sensorial.
3. Chocolate - Controle de qualidade. 4. Reologia. 5. Cacau.
6. Produtos novos. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

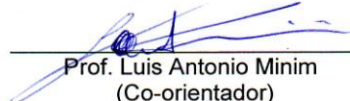
CDD 22. ed. 664.07

SIMONE CRISTINA SANT'ANNA SAMPAIO

**CHOCOLATE MEIO AMARGO PRODUZIDO DE AMÊNDOAS DE CACAU
FERMENTADAS COM POLPA DE CAJÁ, CUPUAÇU OU GRAVIOLA:
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, REOLÓGICAS E SENSORIAIS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Alimentos,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 03 de maio de 2011.


Prof. Luis Antonio Minim
(Co-orientador)


Prof. José Benício Paes Chaves
(Co-orientador)


Prof. Eduardo Basílio de Oliveira


Prof. Renato Souza Cruz


Profª. Valéria Paula Rodrigues Minim
(Orientadora)

Dedico esse trabalho aos meus queridos pais, Antonio e Terezinha, que lutaram tanto para nos proporcionar esse bem tão valioso: a educação.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado em conjunto com muitas pessoas e, por isso, agradeço:

Imensamente aos meus pais, Antonio e Terezinha, e as minhas irmãs, Gardênia, Geane e Taisy que acreditaram que essa conquista poderia ser alcançada e me incentivaram a buscá-la.

De forma também muito especial a Ivan, meu querido esposo, que esteve o tempo todo ao meu lado me dando o apoio que precisei.

Aos amigos Christiane, Elaine, Ludmilla, Janaína, Moysés, Fábio, Isadora, Marcela, Flávia, Márcia e Angélica.

A família linda que me acolheu em Viçosa em um momento tão delicado. Obrigada Marilú, Jardel e Nicollynha linda!

À Professora Valéria Paula Rodrigues Minim por ter acreditado no meu trabalho e pela forma tão nobre de nos orientar.

Aos professores José Benício Chaves, Eduardo Oliveira, Luis Minim e Renato Cruz pelas valiosas contribuições e participação como membros da banca que avaliou este trabalho.

Ao Senhor Raimundo Camelo Mororó e todos da Fazenda Riachuelo por ter nos recebido tão bem e pela oportunidade de desenvolver os nossos trabalhos.

À Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC) por ter disponibilizado a sua estrutura física e de pessoal para o processamento dos chocolates.

À equipe do laboratório: Rita, Naiara, Liliane, Márcia, Maria Patrícia, Érika, Ana Cristina, Jocielle, Aline, Andrea e Ana Paula. Especialmente a Márcia pelas valiosas contribuições feitas com tanta dedicação e boa vontade.

As queridas estagiárias Fernanda Torres e Ana Carolina pelas valiosas contribuições.

À equipe de julgadores: Maria Patrícia, Robledo, Mária, Jussara, Lucas, Cecília, Christiane, Angélica, Ceres e Isabella que se disponibilizaram a participar do trabalho e foram tão dedicados e responsáveis para com as análises sensoriais.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de Mestrado.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Tecnologia de Alimentos e seus funcionários, pela paciência e dedicação, muito obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Chocolate	3
2.1.1 Processos de Obtenção das Amêndoas de Cacau	4
2.1.2 Processamento do Chocolate.....	9
2.1.2.1 Pré – Processamento das Amêndoas de Cacau.....	11
2.1.2.2 Mistura dos ingredientes e Preparo da Massa de Chocolate	12
2.2 Propriedades Reológicas do Chocolate Fluido.....	18
2.3 Análise Descritiva Quantitativa	20
2.3.1 Análise Descritiva Quantitativa de Chocolate	21
2.4 Teste de Aceitação.....	22
2.4.1 Teste de Aceitação de Chocolate.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Planejamento Experimental.....	24
3.2 Processo de Obtenção das Amêndoas de Cacau	24
3.2.1 Determinação do Teor de Sólidos Solúveis (°Brix) das Polpas de Frutas Usadas na Fermentação das Sementes de Cacau.....	26
3.2.2 Avaliação da Evolução dos Processos de Fermentação e Secagem...26	
3.2.2.1 Avaliação da Massa de Sementes de Cacau em Fermentação	26
3.2.2.2 Caracterização das Sementes de Cacau Durante a Fermentação e das Amêndoas ao Término da Secagem.....	27
3.2.2.3 Avaliação da Qualidade das Amêndoas Fermentadas e Secas.....	27
3.3 Processamento do Chocolate.....	27
3.4 Caracterização dos Chocolates.....	30
3.4.1 Caracterização físico-química	30
3.4.2 Avaliação da Capacidade Antioxidante do Chocolate	32
3.4.2.1 Determinação do Teor de Compostos Fenólicos Totais.....	32
3.4.2.2 Determinação da Atividade Antioxidante <i>in vitro</i> dos Compostos Fenólicos Presentes nos Chocolates.....	33

3.4.3 Teor de Metilxantinas: teobromina e cafeína.....	35
3.4.4 Propriedades Reológicas do Chocolate: Viscosidade Aparente e Limite de Escoamento de Casson.....	36
3.4.5 Textura Instrumental dos Chocolates.....	37
3.5 Análise Descritiva Quantitativa do Chocolate.....	37
3.5.1 Recrutamento de julgadores.....	37
3.5.2 Pré-seleção.....	38
3.5.3 Levantamento dos termos descritivos.....	38
3.5.4 Treinamento e Seleção dos julgadores.....	39
3.5.5 Avaliação das Amostras de Chocolate.....	40
3.6 Teste de Aceitação dos Chocolates.....	40
3.7 Análises Estatísticas.....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Determinação do Teor de Sólidos Solúveis (°Brix) das Polpas de Frutas Usadas na Fermentação das Sementes de Cacau.....	42
4.2 Avaliação da Evolução dos Processos de Fermentação e Secagem.....	42
4.2.1 Avaliação da Massa em Fermentação.....	42
4.2.2 Caracterização das Sementes Durante a Fermentação e das Amêndoas ao Término da Secagem.....	45
4.2.2.1 Teor de Água das Sementes e Amêndoas de Cacau.....	45
4.2.2.2 pH e Acidez Total Titulável das Sementes e Amêndoas de Cacau.....	46
4.2.3 Avaliação da Qualidade das Amêndoas Fermentadas e Secas.....	48
4.3 Caracterização dos Chocolates.....	50
4.3.1 Caracterização Físico-Química dos Chocolates.....	50
4.3.2 Avaliação da Capacidade Antioxidante do Chocolate.....	51
4.3.2.1 Cinética da Reação dos Compostos Fenólicos das Amostras de Chocolate com o Radical DPPH [•]	51
4.3.2.2 Teor de Compostos Fenólicos Totais e Atividade Antioxidante das Amostras de Chocolate.....	52
4.3.3 Teor de Metilxantinas: teobromina e cafeína.....	53
4.4 Propriedades Reológicas dos Chocolates: Viscosidade Aparente e Limite de Escoamento de Casson.....	54
4.5 Textura Instrumental do chocolate.....	56
4.6 Análise Descritiva Quantitativa do Chocolate.....	57

4.6.1 Recrutamento e Pré-Seleção de Julgadores	57
4.6.2 Levantamento dos Termos Descritivos	57
4.6.3 Treinamento e Seleção dos julgadores	60
4.6.4 Avaliação Final das Amostras de Chocolate por meio da Análise Descritiva Quantitativa - ADQ	61
4.7 Teste de Aceitação dos Chocolates	64
5 CONCLUSÕES	65
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

RESUMO

SAMPAIO, Simone Cristina Sant'Anna, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2011. **Chocolate meio amargo produzido de amêndoas de cacau fermentadas com polpa de cajá, cupuaçu ou graviola: características físico-químicas, reológicas e sensoriais.** Orientadora: Valéria Paula Rodrigues Minim. Co-orientadores: José Benício Paes Chaves e Luis Antonio Minim.

A adição de polpa de frutas na fermentação das sementes de cacau constitui uma alternativa de obtenção de amêndoas com sabores diferenciados visando à elaboração de um chocolate com alta qualidade sensorial. Dentro desse contexto, o presente trabalho visou estudar a qualidade sensorial, bem como as características físico-químicas e reológicas, de chocolates meio amargo produzidos de amêndoas de cacau fermentadas com polpa de diferentes frutas. Quatro ensaios experimentais de fermentação foram conduzidos para a obtenção das amêndoas de cacau. Em três deles as sementes de cacau foram parcialmente despulpadas e misturadas com uma determinada polpa de fruta: graviola, cajá ou cupuaçu. O quarto ensaio foi conduzido sem o despulpamento das sementes e sem utilização de polpa de fruta, para que fosse o controle do experimento. Com as amêndoas fermentadas e secas, os chocolates meio amargo (controle, graviola, cajá e cupuaçu) foram processados a partir de uma mesma formulação. Uma equipe de dez julgadores caracterizou sensorialmente os chocolates por meio da Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) e os atributos levantados foram: cor marrom, aroma de manteiga de cacau, sabor característico de chocolate meio amargo, amargor residual, dureza e espalhabilidade. As amostras se diferiram ($p < 0,05$) apenas em relação à cor marrom, sendo que o chocolate controle apresentou a coloração mais intensa. A aceitação dos chocolates foi avaliada por 125 consumidores e o chocolate controle foi mais aceito ($p < 0,05$) do que os de graviola e cupuaçu, não diferindo do de cajá. Os chocolates dos quatro grupos obtiveram escores médios maiores que seis indicando que os quatro tipos de chocolates foram aceitos. Os chocolates não diferiram ($p > 0,05$) em relação à caracterização físico-química, bem como na avaliação da composição antioxidante e das propriedades reológicas. A amostra de chocolate controle

se diferenciou ($p < 0,05$) das demais quanto ao teor de teobromina e da amostra de cajá em relação textura instrumental. Chocolates produzidos com amêndoas de cacau fermentadas com adição de polpas de diferentes frutas apresentaram as características sensoriais, físico-químicas e reológicas semelhantes, evidenciando que o processamento diferenciado das amêndoas de cacau não proporcionou melhorias na qualidade sensorial do chocolate meio amargo.

ABSTRACT

SAMPAIO, Simone Cristina Sant'Anna, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2011. **Bittersweet chocolate produced of cocoa beans fermented with pulp of yellow mombin, cupuassu or soursop: physico-chemical, rheological sensory and characteristics.** Adviser: Valéria Paula Rodrigues Minim. Co-advisers: José Benício Paes Chaves and Luis Antonio Minim.

The addition of pulp fruits in the fermentation of cocoa seeds is an alternative to obtain cocoa beans with flavors differentiated, aiming to the elaboration of a chocolate with a higher sensory quality. In this context, the present study aimed to study the sensory quality, as well as the physico-chemical and rheological characteristics, of bittersweet chocolates produced of cocoa beans fermented in the presence of different fruit pulps. Four experimental trials of fermentation were carried out to obtain cocoa beans. In three of them, cocoa seeds had part of the removed pulp and mixed with a certain fruit pulp: soursop, yellow mombin and cupuassu. The fourth test was carried out without depulping the seeds and without using fruit pulp (control of the experiment). After the cocoa beans were fermented and dried, the bittersweet chocolates (control, soursop, yellow mombin and cupuassu) were processed according to the same formulation scheme. A team of testers characterized sensorially chocolates by means of Quantitative Descriptive Analysis (QDA). The attributes raised were: brown color, aroma of cocoa butter, characteristic taste of chocolate means bitter, bitter residual, hardness and to apply. The samples differed ($p < 0.05$) only with regard to brown color, and the control chocolate showed the more intense color. The acceptance of the chocolates was assessed by 125 consumers and the chocolate control was more accepted ($p < 0.05$) than those of soursop and cupuassu, not differing from that of yellow mombin. All the four chocolates average scores higher than six, indicating that the four types of chocolates were accepted. The chocolates did not differ ($p > 0.05$) regarding to the physicochemical characterization, neither in the evaluation of the composition antioxidant and rheological properties. The sample of chocolate control differed ($p < 0.05$) from

the other samples with regard to the content of theobromine and from the sample of yellow mombin for instrumental texture. Chocolates produced with cocoa beans fermented with the addition of different fruit pulps presented similar sensory, physicochemical and rheological characteristics, indicating that the processing of differentiated kernels of cocoa beans has not improved the sensory quality of bittersweet chocolates.

1 INTRODUÇÃO

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

Constitui-se num alimento de elevado valor calórico, com 100 gramas de chocolate fornecendo aproximadamente 550 kcal. Pesquisas recentes mostram as funções nutricionais do chocolate, particularmente sob o ponto de vista da sua contribuição como fonte de substâncias antioxidantes na dieta humana (LUCCAS, 2001).

A importância de compostos naturais com capacidade antioxidante para a medicina preventiva vem sendo amplamente reconhecida nos últimos anos. Acredita-se que alguns tipos de câncer, doenças cardiovasculares e cerebrovasculares, bem como diabetes e doenças reumáticas sejam causados ou acelerados por estresse oxidativo (WEISBURGER & WILLIAMS, 2000). A comunidade científica tem demonstrado a importância da ingestão de alimentos ricos em compostos naturais com capacidade antioxidante, como os polifenóis, na prevenção ou diminuição do risco de contrair essas doenças.

A demanda por chocolates de alta qualidade sensorial tem aumentado, sendo que os consumidores estão a cada dia se tornando mais exigentes e buscando novidades e sabores diferenciados. A qualidade das amêndoas de cacau é vista como pré-requisito de grande importância para a obtenção e comercialização desses chocolates com atributos diferenciados (EFRAIM, 2009).

Como resposta a essa exigência do mercado consumidor de chocolate os produtores de cacau estão buscando uma matéria-prima de alta qualidade sensorial para a elaboração desses chocolates com sabores diferenciados. Para isso é necessário correto manejo do cacau durante o seu beneficiamento, onde se destaca a etapa de fermentação, uma vez que durante essa etapa ocorre o desenvolvimento dos precursores de sabor e aroma que serão fundamentais para a obtenção das amêndoas de cacau sensorialmente qualificadas.

Diante dessa necessidade de obtenção das amêndoas de cacau com sabores e aromas diferenciados surgiu, na região cacauera da Bahia, a fermentação das sementes de cacau com polpa de frutas. As frutas mais comumente utilizadas nessa prática são cajá, graviola ou cupuaçu. Essas frutas são bastante saborosas e aromáticas e, além disso, existem em abundância na mesma região, descartando os custos de logística e aquisição das mesmas.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar as características físico-químicas, reológicas e sensoriais de chocolate meio amargo produzido de amêndoas de cacau fermentadas com polpa de cajá, cupuaçu ou graviola.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Chocolate

O chocolate é um alimento obtido a partir do cacau que, até meados do século XIX, era consumido exclusivamente na forma de uma bebida líquida, denominada chocolatl. Essa bebida era elaborada a partir da mistura entre amêndoas de cacau fermentadas, torradas e moídas com água, adicionada de algumas especiarias. Embora o valor comercial do cacau tenha sido reconhecido ainda no século XVI, o chocolate em barras começou a ser vendido apenas em 1861, na Suíça (BECKETT, 1994).

Chocolate em barra, ou simplesmente chocolate, pode ser definido como uma dispersão de partículas muito finas de cacau, leite e açúcar completamente envolvidas por uma fase gordurosa contínua, composta pela manteiga de cacau e gordura de leite (LUCCAS, 2001).

A composição do chocolate varia em todo o mundo devido à preferência dos consumidores e à legislação, que se preocupa com as porcentagens de cacau e sólidos do leite adicionais, quantidade e tipos de gorduras vegetais permitidas. As gorduras encontradas no chocolate incluem a manteiga de cacau, a gordura do leite e gordura vegetal (MARTIN, 1994).

No chocolate, a manteiga de cacau representa a fase contínua, responsável pela dispersão das partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. Pode constuir até mais de 1/3 da formulação, sendo responsável por diversas características de qualidade como dureza e quebra à temperatura ambiente (snap), rápida e completa fusão na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processo e está diretamente ligada à estabilidade do produto durante o armazenamento (LUCCAS, 2001).

O comportamento físico, químico e reológico do chocolate é determinado pelas suas propriedades de escoamento, teor de gordura, distribuição do tamanho das partículas, teor de água e equipamentos utilizados na sua produção. Para que um chocolate possa ser considerado de boa qualidade ele deve possuir uma superfície com bom brilho e ser duro

e quebradiço na temperatura de 20 a 25°C (snap). Deve fundir rápido e completamente na boca, acompanhado por uma sensação de frio e rápido desprendimento de aromas. Não deve apresentar residual ceroso e nem sensação de arenosidade durante a degustação. Em termos de processo, deve apresentar propriedades reológicas adequadas às linhas de produção e boas propriedades de contração durante o desmolde (LUCCAS, 2001).

Um dos atributos de maior importância do chocolate consiste em seu sabor, inigualável, conhecido e apreciado mundialmente. Tal sabor é constituído de inúmeros compostos cuja formação depende das características genéticas do cacau e do ambiente de cultivo, bem como das operações de processamento que se iniciam na propriedade agrícola, como a colheita, fermentação e secagem e continuam nas indústrias processadoras de cacau e de chocolate. Em relação à influência do processamento à formação do sabor característico de chocolate, destacam-se principalmente reações que ocorrem nas etapas de fermentação e secagem das sementes de cacau, torração das amêndoas, nibs ou massa de cacau e conchagem do chocolate (EFRAIM, 2009).

2.1.1 Processos de Obtenção das Amêndoas de Cacau

O fluxograma do processo de obtenção das amêndoas de cacau está apresentado na Figura 1. As etapas do processo serão detalhadas a seguir.

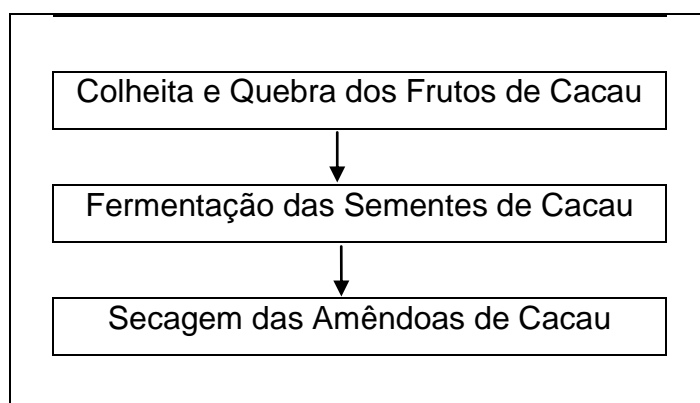


Figura 1: Fluxograma do processo de obtenção das amêndoas de cacau.

• **Colheita e Quebra dos Frutos de Cacau**

A colheita é a fase inicial do beneficiamento do cacau e deve ser planejada para colher exclusivamente frutos maduros, pois somente estes possuem açúcar em quantidade adequada para que se consiga uma boa fermentação. Após a colheita os frutos deverão ser juntados em montes para posteriormente se proceder a quebra que poderá ser realizada até o quinto dia após a colheita. Na quebra utiliza-se um pedaço de facão apropriado chamado cutelo que não deve ser amolado para não danificar as sementes (NETO, 2001).

• **Fermentação das Sementes de Cacau**

As sementes de cacau têm forma de amêndoas, sendo por esta razão denominadas amêndoas de cacau. Esta denominação é reservada às sementes que já perderam sua capacidade de germinação, o que ocorre durante a fermentação. A semente é composta de casca ou testa, dois cotilédones e o gérmen. Possui, em geral, 2,5 cm de comprimento em média (LAJUS, 1982, citado por EFRAIM, 2004). Segundo Braudeau (1970), o tecido dos cotilédones é constituído por dois tipos de células: o primeiro apresenta pigmentos compostos de polifenóis (taninos, catequinas, antocianinas e proantocianidinas) e metilxantinas (teobrominas e cafeína); já o segundo são células de reserva, que contêm amido, gorduras, proteínas e enzimas. As células de armazenamento de polifenóis na amêndoa representam entre 11 e 13% do total e as de reserva representam aproximadamente 90%, ocupando maior volume nos tecidos (BECKETT, 1988)

A fermentação é a etapa em que as sementes, já retiradas do fruto, sofrem a ação de micro-organismos presentes no meio ambiente, iniciando inúmeras reações físico-químicas e bioquímicas responsáveis pelo desenvolvimento de compostos precursores do sabor e aroma de chocolate, intensificados posteriormente na torração principalmente por meio da reação de Maillard. Dentre as modificações que ocorrem durante a fermentação

pode-se ressaltar a hidrólise específica de proteínas, especialmente da fração globulina, proporcionando a formação de peptídeos e aminoácidos e a hidrólise da sacarose em glicose e frutose (LOPES, GARCIA & VASCONCELOS, 2003).

A fermentação provoca a liquefação da polpa que envolve as sementes, bem como a perda do poder de germinação. Com isso, tornam-se viáveis uma série de reações bioquímicas como a complexação dos compostos fenólicos com proteínas que contribuem de forma significativa para a redução do amargor e da adstringência e permitem o desenvolvimento de precursores do sabor característico de produtos de cacau (EFRAIM, 2009).

Uma vez que a fruta é colhida, começam os mecanismos bioquímicos que contribuem com os precursores do sabor. Ainda que o processo de fermentação facilite a remoção da polpa e previna a germinação das sementes, ele tem como função primária o desenvolvimento dos precursores de sabor necessários. Entretanto, as sementes devem ter atingido a maturidade; de outra maneira, nenhum tipo de processamento conseguirá produzir o sabor desejado (HOSKIN; DIMICK, 1994).

O desenvolvimento dos micro-organismos que participam desta etapa é propiciado pela polpa mucilaginosa que envolve as sementes de cacau, que em geral é caracterizada por conter cerca de 80 a 90 % de água, 10 a 13 % de açúcares, sendo 1/3 sacarose e 2/3 manoses e pH variando entre 3,5 - 3,6 (FORSYTH & QUESNEL, 1963). Esse meio, associado ao baixo teor de oxigênio disponível devido à compactação da massa no interior dos montes ou cochos de fermentação, é excelente para o desenvolvimento de leveduras que se multiplicam rapidamente e são responsáveis pela fermentação alcoólica inicial (ROELOFSEN, 1958).

A polpa dos frutos de cacau sadios é isenta de micro-organismos, contaminando-se imediatamente durante a quebra dos frutos pelas mãos dos operadores e depois pela exposição ao ambiente (LAJUS, 1982). A atividade microbiana provoca aumento da temperatura da massa, que contribui para o término do poder germinativo da semente (EFRAIM, 2004). É a partir deste momento que as sementes podem ser chamadas de amêndoas de cacau (LAJUS, 1982).

O tempo requerido para a fermentação das sementes é variável, segundo o material genético. Para a ocorrência das reações que levam a formação dos principais precursores de sabor do chocolate, as sementes de cacau do grupo Forastero, tipo predominante em todo o mundo, inclusive no Brasil, devem ser, geralmente, fermentadas por períodos superiores a cinco dias (BECKETT, 1994).

No início da fermentação, devido à sua consistência física, a polpa ocupa os espaços vazios entre as sementes de cacau, não permitindo a presença de oxigênio. O baixo pH e o elevado teor de açúcares da polpa que envolve as sementes, associados à baixa concentração de oxigênio no meio, favorecem o desenvolvimento de leveduras, que convertem inicialmente o açúcar em álcool. Algumas linhagens de leveduras são capazes ainda de produzir enzimas que hidrolisam a polpa, tornando-a líquida. O ácido cítrico, principal ácido orgânico da polpa, é metabolizado pelos micro-organismos provocando o aumento do pH nas 48 horas iniciais da fermentação. A elevação do pH associada a um aumento da temperatura na presença de etanol que é produzido por leveduras, criam um ambiente pouco favorável a estes micro-organismos. Por outro lado, o desenvolvimento de bactérias produtoras de ácido láctico, que são tolerantes a essas condições e à baixa concentração de oxigênio, é favorecido. Dessa forma, para impedir o desenvolvimento massivo de bactérias lácticas que afetam de forma negativa o desenvolvimento dos precursores de sabor quando presentes em grande quantidade deve-se realizar a oxigenação da massa em fermentação por meio de seu revolvimento. Esse procedimento de mistura e homogeneização da massa em fermentação é de extrema importância na uniformização da fermentação, e, pelo contato com o oxigênio do ambiente favorece, principalmente, o desenvolvimento das bactérias acéticas, que produzem ácido acético a partir do álcool presente no meio (LOPEZ, 1974).

Mesmo com a produção de ácido acético durante a fermentação, o pH da massa continua aumentando pela volatilização desse ácido durante os sucessivos revolvimentos que são realizados, além de sua oxidação a gás carbônico e água e a metabolização do ácido cítrico durante essa etapa. A alta temperatura e a alta concentração de ácido acético que se difunde para

o interior dos cotilédones, juntamente com outras reações bioquímicas ocorrendo paralelamente, são os principais responsáveis pela morte das sementes (BAREL, 1987).

Esse processo contribui para modificações estruturais, como a remoção da compartimentação celular das enzimas e de seus substratos (proteínas, compostos fenólicos, entre outros) (WOLLGAST & ANKLAN, 2000). Segundo Brito (2000), líquidos celulares se movem através das paredes, se espalhando por todo o grão de cacau. Por volta do terceiro dia, a massa das amêndoas tem sua temperatura elevada entre 45 e 50 °C. Nessa fase, há uma difusão dos conteúdos celulares, iniciando-se uma série de reações relacionadas com as alterações de sabor, aroma e cor da semente. A difusão dos ácidos para o interior do cotilédone contribui para reações enzimáticas, propiciando ainda proteção contra bactérias putrefativas, evitando prejuízos ao sabor devido à produção de ácidos graxos voláteis C3 a C5 (QUESNEL, 1968; HARDY, 1961). Ressalta-se a oxidação dos polifenóis que formam ou não complexos com as proteínas e peptídeos levando a redução da adstringência e do amargor. A oxidação observada nesta fase continua na etapa de secagem até que o teor de água atinja um ponto mínimo no qual cessa a atividade da polifenoloxidase (FORSYTH & QUESNEL, 1963).

A fermentação das sementes de cacau pode ser realizada de várias formas. Os sistemas mais usados são os montes, cestos, caixas de madeira e bandejas. No Brasil, a CEPLAC – Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira recomenda o uso de caixas de madeira, conhecidas como cochos de fermentação. As caixas são dotadas de paredes divisórias removíveis no sentido da maior dimensão para facilitar o revolvimento da massa em fermentação. O fundo deve conter orifícios para a drenagem dos líquidos liberados durante o processo e aeração da massa (LOPES, GARCÍA & VASCONCELOS, 2003).

• **Secagem das Amêndoas de Cacau**

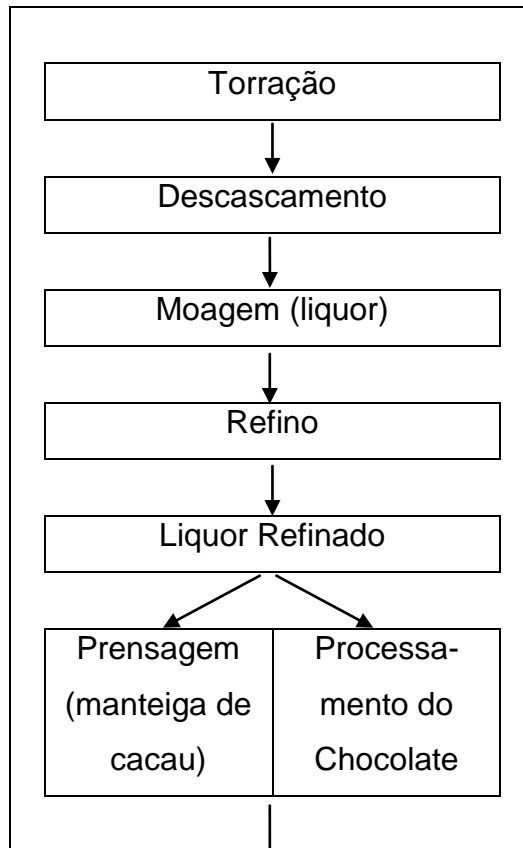
A finalidade principal da secagem é reduzir o teor de água que, na amêndoa de cacau ao final da fermentação contém mais de 50% b.u, teor que deve ser reduzido para menos de 8% para um armazenamento seguro do produto. A secagem do cacau pode ser realizada de forma natural por meio da ação direta dos raios solares e a artificial a partir da utilização de secadores (NETO, 2001).

A velocidade de secagem deve ser tal que permita a migração da água e de compostos voláteis, como o ácido acético formado na fermentação, do interior dos cotilédones para a superfície da amêndoa, de forma que sejam eliminados uniformemente. Quanto mais rápida a secagem, conforme geralmente ocorre em secadores nos quais as temperaturas alcançadas são superiores a 40°C, maior é a acidez final das amêndoas, pela dificuldade em se eliminar o ácido acético. Durante a etapa de secagem a volatilização do ácido faz com que o pH das amêndoas de cacau se eleve e permaneça entre 5,0 e 6,0. Dessa forma, cuidados são requeridos para evitar o desenvolvimento de fungos produtores de toxinas e de microorganismos putrefativos que afetam o sabor da amêndoa. Durante a secagem, deve-se ainda evitar o contato das amêndoas com a fumaça produzida pela combustão da madeira utilizada como fonte de aquecimento de secadores artificiais, pois essa afeta o sabor das amêndoas de cacau, bem como dos produtos obtidos (EFRAIM, 2009).

2.1.2 Processamento do Chocolate

O processo tradicional envolve duas etapas: a primeira é o pré-processamento das amêndoas de cacau para obtenção do liquor e da manteiga de cacau e a segunda etapa envolve a mistura final com os demais ingredientes e preparo da massa de chocolate (LUCCAS, 2001). O fluxograma de processamento do chocolate está apresentado na Figura 2.

**Pré-Processamento
das Amêndoas de
Cacau**



**Mistura dos
Ingredientes/Proces-
samento do
Chocolate**

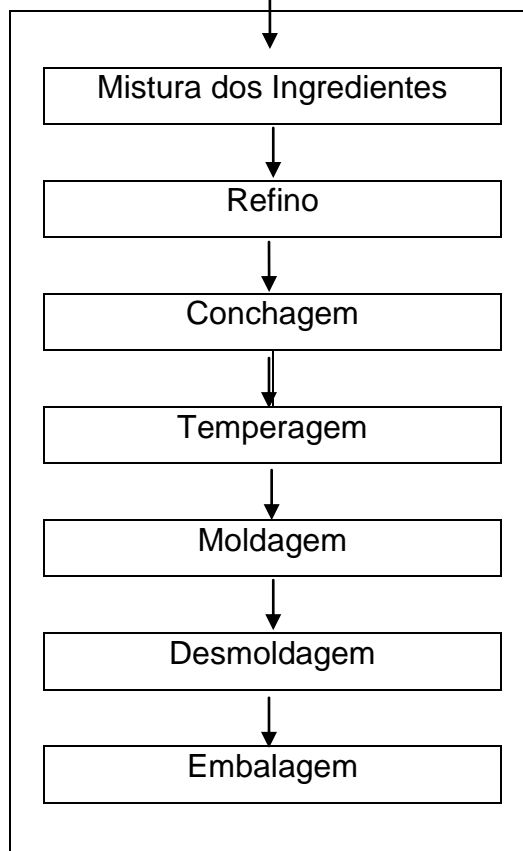


Figura 2: Fluxograma do processamento do chocolate.

2.1.2.1 Pré – Processamento das Amêndoas de Cacau

• Torração das Amêndoas de Cacau

Iniciando o processamento industrial, as amêndoas fermentadas e secas são submetidas à limpeza para remoção de sujidades como pedras, madeiras, metais ou outros materiais estranhos. Essa etapa é essencial para a proteção dos equipamentos envolvidos nos processos posteriores contra danos e também é de extrema importância ao pleno desenvolvimento de sabor. São utilizados equipamentos e técnicas combinados que permitem a remoção dos diferentes tipos de sujidades, como peneiras, mesas densimétricas, imãs e sistemas de vibração e aspiração (KLEINERT, 1994).

A torração é um tratamento térmico fundamental à obtenção das características de qualidade do chocolate (KLEINERT, 1994; LOPES, GARCÍA & VASCONCELOS, 2003). Em condições adequadas, há o desenvolvimento máximo do potencial aromático da amêndoa. Segundo Pezoa-Garcia (1989); Brito (2000); Lopes, García e Vasconcelos (2003) e Efraim (2009) as condições de torração dependem de vários fatores, como a origem e o tipo da amêndoa, período de colheita, tratamentos anteriores a torração, teor de água e tamanho das amêndoas ou dos nibs. Por sua vez, as reações químicas envolvidas são afetadas por tempo e temperatura de torração e fatores como pH, teor de água e de lipídios totais e a presença, o tipo e os teores de compostos aromáticos, açúcares redutores e aminoácidos livres. Durante a torração, a reação de Maillard é a principal responsável pela formação do sabor desejável do cacau. Compostos voláteis dos grupos pirazinas, carbonilas, hidrocarbonetos, cetonas, furanos, fenóis e outros compostos heterocíclicos são produzidos por interações com diferentes compostos oxigenados formados durante a torração (ROSLI et al., 1996).

Segundo Queiroz (1999), a operação térmica de torração caracteriza-se pelos seguintes fenômenos: desenvolvimento do aroma típico de chocolate principalmente pela reação de Maillard, a partir dos precursores formados durante a fermentação; desenvolvimento da cor típica do

chocolate; redução dos teores dos ácidos voláteis, principalmente ácido acético; inativação das enzimas capazes de degradar a manteiga de cacau; redução do teor de água das amêndoas, de 8% para 2% aproximadamente e mudança da textura dos cotilédones (mais quebradiça).

A eficiência do processo de torração é obtida pelo desenvolvimento máximo do potencial aromático das amêndoas utilizando tempos de processamento que podem ser mais curtos e, conseqüentemente, viabilizando uma redução de custo deste processo na indústria (LOPES, GARCÍA E VASCONCELOS, 2003).

Após a obtenção das amêndoas fermentadas, secas e torradas, já desprovidas das cascas, seguem-se a moagem e o refino para a obtenção do liquor. O liquor é prensado obtendo-se a manteiga de cacau natural, que é então filtrada. A desodorização é opcional e serve para remoção parcial de ácidos graxos livres e algumas substâncias voláteis. A torta resultante, com teor mínimo de gordura por volta de 10%, pode ser alcalinizada e lecitinada e utilizada na fabricação de diversos alimentos em pó tais como chocolates, achocolatados e cappuccinos, bem como na fabricação de chocolate composto ou fantasia (LUCCAS, 2001).

2.1.2.2 Mistura dos ingredientes e Preparo da Massa de Chocolate

As etapas de processamento do chocolate são: mistura que consiste em homogeneizar os ingredientes, nas proporções corretas da formulação, até a obtenção de uma massa uniforme; refino, onde se realiza a redução da granulometria da massa, de modo que 90% das partículas atinjam dimensões em torno de 20 μm ; conchagem, na qual o produto refinado é submetido por várias horas à agitação e cisalhamento, sob temperatura controlada (60° C a 70° C), removendo voláteis indesejáveis, promovendo a redução do teor de água e da viscosidade e desenvolvendo sabor; temperagem ou pré-cristalização, etapa responsável pela indução da cristalização da manteiga de cacau na forma mais estável, ou forma beta (β); moldagem e resfriamento, onde o chocolate líquido é depositado em moldes

e resfriado até a fase gordurosa atingir um grau de cristalização adequado. Posteriormente, o produto segue para as etapas de desmoldagem e embalagem. Dentre todas essas etapas, a temperagem é indispensável para a obtenção de um chocolate de alta qualidade, pois afeta significativamente suas propriedades físicas e sensoriais (COHEN, 2004).

• **Conchagem do Chocolate**

Esta etapa tem como principais objetivos a volatilização de compostos indesejáveis formados durante a fermentação das sementes de cacau (ácidos como o acético), a diminuição do teor de água proveniente dos ingredientes e, por outro lado, a formação de aromas desejáveis por reações como a de Maillard. A conchagem também é importante para a homogeneização dos ingredientes. Desta forma, são necessários, nesta etapa, o cisalhamento da massa, agitação e aquecimento entre 50 e 70°C, dependendo do tipo de chocolate desejado (ao leite, branco ou amargo). Quanto maior o tempo de conchagem, maior é a formação do sabor desejável do chocolate. Por isso, no método tradicional, esta etapa pode levar de 8 a 96 horas, dependendo do tipo de produto que se deseja e do equipamento que se dispõe (BECKETT, 1988).

Dependendo do equipamento a ser utilizado a conchagem pode ser realizada em três fases consecutivas, denominadas de fase seca, fase plástica e fase líquida. A fase seca é realizada com a massa proveniente do refino. O baixo teor de gordura e o atrito entre as partículas, devido às forças de compressão e cisalhamento da massa, favorecem a eliminação de substâncias voláteis, arrastadas juntamente com a água evaporada. Essas substâncias são compostos químicos, tais como ácidos graxos de cadeia curta e aldeídos de baixo ponto de ebulição, formados durante a fermentação, os quais podem causar gosto ácido e sabor adstringente indesejáveis no produto final. Na fase plástica é adicionada a gordura remanescente da formulação, proporcionando um maior envolvimento das partículas de cacau, açúcar e leite pela fase gordurosa, melhorando as características reológicas e de fusão do chocolate. É a fase mais longa da

conchagem, onde os aminoácidos presentes no leite e os açúcares redutores induzem a reação de Maillard, conferindo cor e sabor ao chocolate. A redução final da viscosidade do chocolate se dá na última fase, denominada de fase líquida, onde são adicionados os emulsificantes, momentos antes do fim da etapa de conchagem. O chocolate adquire características reológicas adequadas para ser trabalhado nas etapas posteriores de moldagem ou recobrimento (LUCCAS, 2001).

• **Temperagem do Chocolate**

A manteiga de cacau é composta, basicamente, por triacilgliceróis (aproximadamente 98 %), além de mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres e outros compostos minoritários como esteróis e tocoferóis. A composição em ácidos graxos tem grande importância devido aos seus aspectos nutricionais e funcionais (LIPP e ANKLAM, 1998).

Três principais ácidos graxos são encontrados na composição da manteiga de cacau: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1). Praticamente todo o ácido oléico encontra-se esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto os ácidos saturados são mais encontrados nas posições 1 e 3. Esta particularidade faz com que a manteiga de cacau apresente três principais triglicerídeos simétricos, POP (1,3-Dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-Palmito-2-óleo-3-estearo triacilglicerol) e SOS (1,3-Diestearo-2-óleo triacilglicerol), os quais, somados, podem representar mais de 75% da composição em triglicerídeos da gordura, ou cerca de 90% do total dos triglicerídeos monoinsaturados. Em razão dessa simetria, a manteiga de cacau cristaliza-se em diversas formas estruturais, responsável pelas suas propriedades únicas de fusão e cristalização bem definidas, similares aos de uma substância pura (NESARETNAN, 1992; ROSSEL, 1992; GUNNERDAL, 1994; LIPP; ANKLAM, 1998 e COHEN, 2004).

Para as diferentes formas possíveis de empacotamento molecular no cristal, dá-se o nome de polimorfismo (NARINE et al., 1999; HARTMAN; ESTEVES, 1982). Formas cristalinas com baixo ponto de fusão são menos

estáveis e tendem a se transformar em formas mais estáveis, com pontos de fusão mais altos. Com o empacotamento dos cristais há um decréscimo de volume, havendo uma contração da matriz de gordura, causando uma mudança na aparência física. A velocidade com que as mudanças polimórficas ocorrem depende da estabilidade relativa das formas cristalinas e das temperaturas a que são submetidas (TALBOT, 1994).

Devido à homogeneidade, composição e conformação dos triacilgliceróis, a manteiga de cacau se distingue das demais gorduras apresentando comportamento polimórfico complexo. Até seis formas polimórficas já foram observadas, sendo usualmente classificadas de I até VI. A Forma I (correspondente a Forma alfa) é a mais instável e a V (correspondente a Forma beta) a mais estável formada durante o processo de pré-cristalização. A Forma VI aparece durante a estocagem do produto. É conhecido que a forma induzida V é a mais desejável devido às suas características de qualidade, enquanto que problemas relacionados com a textura, falta de contração durante o desmolde e brilho inadequado, são atribuídos às formas polimórficas menos estáveis (MIQUEL et al., 2001; MACMILLAN et al., 2002).

Devido ao comportamento polimórfico da manteiga de cacau, ou seja, à sua capacidade de solidificar em diferentes formas cristalinas, dependendo da temperatura e do tempo de cristalização, agitação e da taxa de resfriamento, o chocolate deve ser pré-cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou recobrimento. A temperagem é uma etapa do processamento que consiste na indução à formação de núcleos de cristais do tipo beta (V), de maior estabilidade termodinâmica, influenciando de forma positiva as características de qualidade do produto final como dureza e quebra à temperatura ambiente (*snap*), completa fusão na boca, brilho, contração durante a desmoldagem e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação (EFRAIM, 2009).

A existência de duas ou mais formas cristalinas distintas em uma mesma substância, ou polimorfismo, é reconhecida desde o ano de 1820. Os estados polimórficos conferem propriedades físicas distintas e estão relacionados com os diferentes arranjos de empacotamento das cadeias

carbônicas presentes nas moléculas dos triglicerídios, durante a cristalização (LUCCAS, 2006).

O processo de temperagem do chocolate é essencialmente uma cristalização controlada em que, por meio de tratamentos térmicos e mecânicos, se produz uma porcentagem específica de cristais na forma mais estável da manteiga de cacau (HARTEL, 1991).

A cristalização da manteiga de cacau inicia-se durante a temperagem da massa de chocolate, prolongando-se até a etapa de resfriamento, daí a denominação de pré-cristalização para o processo de temperagem (COHEN, 2004).

Os principais objetivos da temperagem são: permitir rápida solidificação do chocolate no molde; induzir a um empacotamento adequado dos triglicerídeos e, conseqüentemente, maior contração de volume, facilitando a desmoldagem; evitar a formação do fat bloom no resfriamento e no armazenamento; obter um produto final com boas características de brilho, textura (snap) e fusão (COHEN, 2004).

Segundo LOISEL et al. (1997) o fat bloom é um defeito físico que aparece durante o armazenamento do chocolate, resultando na formação de grandes cristais de gordura na superfície do produto, dando uma aparência esbranquiçada. Seu mecanismo de formação não é claramente entendido, embora esteja relacionado com as formas cristalinas da manteiga de cacau. De acordo com os autores, o fat bloom é considerado como a migração da fração líquida da gordura dentro da matriz do chocolate e sua gradual recristalização não controlada na superfície. Esta recristalização é caracterizada ou acompanhada por uma transição polimórfica de uma fase menos estável para outra mais estável.

O processo de temperagem pode ser dividido em três etapas (Figura 3). Na primeira etapa o chocolate é derretido a 45-50°C com o objetivo de destruir qualquer forma cristalina presente. Na segunda etapa é realizado um resfriamento lento, sob movimentação constante da massa, até a temperatura de cristalização, que deve ser adequada para o crescimento de cristais do tipo β . Nesta etapa, também se forma cristais instáveis, ou metaestáveis. A terceira e última etapa consiste em elevar a temperatura do chocolate o suficiente para ocorrer a fusão dos cristais instáveis, conferindo

ao chocolate propriedades reológicas adequadas para moldagem ou recobrimento (LUCCAS, 2001). Esses cristais polimorfos estáveis vão “semeiar” a cristalização do chocolate como um todo na forma estável (TALBOT, 1994).

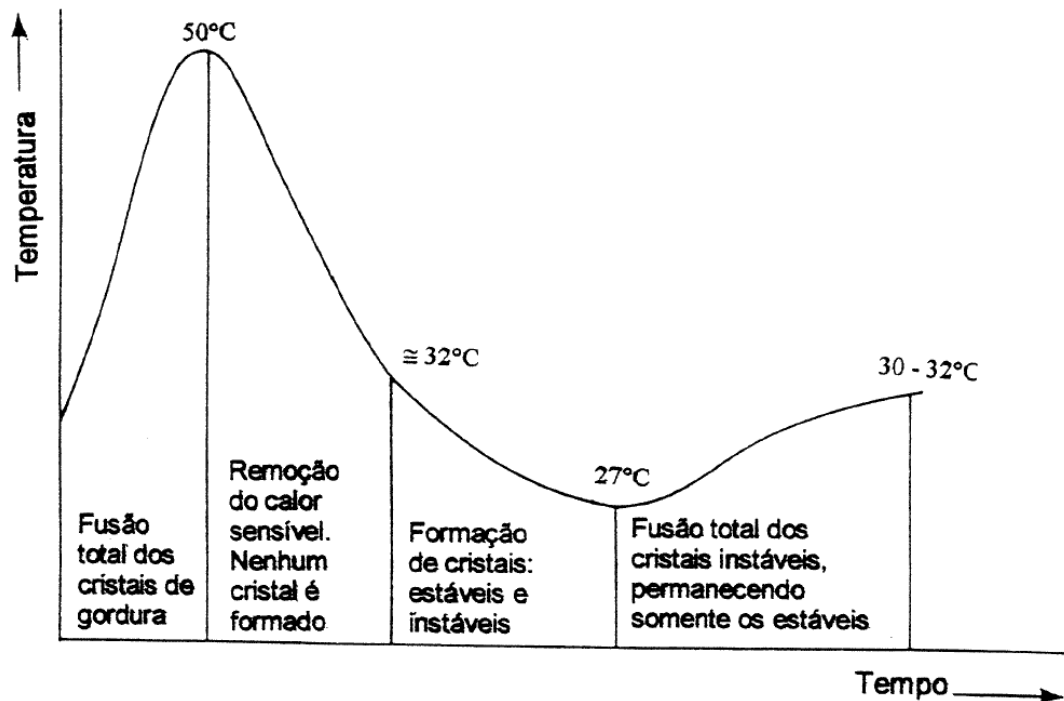


Figura 3: Temperagem do chocolate. Fonte: Luccas (2001).

Dentre os fatores importantes a serem considerados durante a temperagem de um chocolate, seja em escala artesanal ou industrial, tem-se: tempo de residência, devendo ser suficiente para que ocorra a formação e a multiplicação dos cristais estáveis; velocidade de agitação, para que ocorra boa transferência de calor e massa no produto; e temperatura, que afeta o sub-resfriamento que é a força propulsora da cristalização (HARTEL, 1991; NELSON, 1994; LAWLER & DIMICK, 1998; MELLO, 2005). Durante a temperagem, a quantidade de partículas sólidas aumenta ligeiramente e com ela também a viscosidade (BECKETT, 1994).

O processo de temperagem pode ser influenciado pelos diferentes tipos de formulações de chocolate. Os chocolates ao leite e branco requerem um regime de temperagem diferente do chocolate amargo devido às interações químicas entre a gordura do leite e a manteiga de cacau.

Devido a sua composição triacilglicerólica característica, a gordura do leite cristaliza-se mais lentamente que a manteiga de cacau e os chocolates formulados com essa gordura, necessitam de temperaturas mais baixas e tempos mais longos na cristalização. Assim como a gordura do leite, a utilização de outras gorduras substitutas à manteiga de cacau pode interferir nos parâmetros do processo de temperagem (COHEN, 2004).

2.2 Propriedades Reológicas do Chocolate Fluido

A massa de chocolate fluida é um sistema disperso, sendo a fase contínua principalmente manteiga de cacau, e a fase dispersa, partículas insolúveis de cacau e cristais de açúcar no chocolate escuro e, adicionalmente, proteínas, açúcar e minerais no chocolate ao leite (TSCHEUSCHNER & WÜNSCHE, 1978).

A massa de cacau é o componente mais importante do chocolate, tendo uma grande influência nas características reológicas, portanto, seu estudo é de grande relevância. As propriedades da massa que mais influenciam a viscosidade do chocolate são o teor de água, a distribuição do tamanho de partícula e o conteúdo de gordura (TSCHEUSCHNER & WÜNSCHE, 1978).

Segundo Lannes e Gioielli (1997), são utilizadas duas propriedades para definir a reologia de chocolates:

- “Yield value” (tensão inicial) que é a mínima quantidade de tensão necessária para produzir um escoamento ou como fazer o chocolate fluir;
- “Viscosidade plástica” (Pa.s), que descreve as características de escoamento tendo este iniciado ou é quando o chocolate flui.

Vários modelos matemáticos (Tabela 1) têm sido usados para descrever o comportamento reológico dos fluidos, tais como os modelos matemáticos lineares (Newtoniano e Bingham), o modelo Lei da Potência (Ostwald-de-Waele), o modelo Lei da Potência com tensão inicial (Herschel-Bulkley) e o modelo de Casson, (STEFFE, 1996).

Tabela 1: Equação constitutiva para alguns modelos reológicos e os valores de τ_0 , k e n .

Modelo	Equação	τ_0	K	n
Newton	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}$	0	>0	1
Pseudoplástico -Ostwald - de - Walle	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	0	>0	$0 < n < 1$
Dilatante - Ostwald - de - Walle	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$	0	>0	$1 < n < \infty$
Casson	$\tau^{0,5} = \tau_0^{0,5} + k \cdot \dot{\gamma}^{0,5}$	>0	>0	0,5
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}$	>0	>0	1
Herchel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k_H \cdot \dot{\gamma}^n$	>0	>0	$0 < n < \infty$

τ_0 : tensão inicial; k: índice de consistência, n: índice de comportamento ao escoamento. Fonte: Steffe (1996).

O chocolate é um fluido não-newtoniano, sendo considerado pseudoplástico. Em 1973 o IOCCC (International Office for Cocoa, Chocolate and Confectionary) recomendou o uso do modelo de Casson como método padrão para determinar as propriedades reológicas do chocolate. Esses fluidos em repouso apresentam um estado desordenado, e quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior a tensão aplicada, maior será a ordenação. Consequentemente, a viscosidade aparente será menor (VANDRESEN, 2007).

As propriedades reológicas não são apenas importantes industrialmente para o escoamento do chocolate nas tubulações, como também estão relacionadas ao derretimento e fluidez do chocolate na boca, influenciando a textura final do produto. Vários são os fatores que afetam as propriedades reológicas de chocolates, como a temperatura e o tempo de conchagem, o teor de água, o teor de gordura, a distribuição do tamanho das partículas e o teor de emulsificantes (EFRAIM, 2009).

Alguns estudos sobre caracterização reológica do chocolate foram realizados.

Vissoto, Gomes & Batista (2005) e Gomes et al. (2007) estudaram o comportamento reológico de chocolates sem sacarose e a influência de

diferentes agentes de corpo nas características reológicas e sensoriais de chocolates diet em sacarose e light em calorias, respectivamente, e verificaram que o modelo de Casson teve bom ajuste aos dados experimentais. Afoakwa et al. (2009) comparou alguns modelos reológicos para a determinação da viscosidade de chocolates escuros e também verificaram a relevância do modelo de Casson na determinação da viscosidade do chocolate. De acordo com Chevalley (1994), a viscosidade de casson (η_{ca}) apresenta valores de 1 a 20 Pa.s e valores de limite de escoamento (τ_{ca}) de 10 a 200 Pa para chocolate; em se tratando de chocolate para cobertura, o mesmo autor indica valores de viscosidade de casson (η_{ca}) variando entre 0,5 a 2,5 Pa.s e limite de escoamento (τ_{ca}) oscilando entre 0 e 20 Pa.

2.3 Análise Descritiva Quantitativa

Análise Descritiva Quantitativa é um método científico de análise que descreve e quantifica as características sensoriais de um determinado produto, utilizando terminologia gerada por julgadores sem experiência anterior em degustação qualitativa, o que resulta em uma linguagem próxima à do consumidor (STONE et al., 1974).

Esta técnica de análise fornece descrições qualitativas e quantitativas de produtos, baseadas nas percepções de indivíduos qualificados. Constitui-se numa descrição sensorial completa, levando em conta todas as sensações percebidas quando o alimento é avaliado: visual, auditiva, gustativa, olfativa e sinestésica (STONE e SIDEL, 1992).

As etapas que compõe a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) são: recrutamento de julgadores aptos a participar da análise, pré-seleção dos julgadores de acordo com sua capacidade de diferenciar amostras e repetir resultados, levantamento e conceituação dos atributos do produto estudado, algumas sessões de treinamento, seleção final dos julgadores e análise.

2.3.1 Análise Descritiva Quantitativa de Chocolate

Minim, Silva & Cecchi, (2000) utilizaram a ADQ para levantar atributos sensoriais em ovos de Páscoa (produto de chocolate no formato de ovo) produzidos com e sem adição de sucedâneos da manteiga de cacau. Os atributos sensoriais definidos pela equipe para caracterizar sensorialmente as amostras de ovos de Páscoa foram: cor marrom, brilho, aroma característico, aroma de massa de cacau, aroma de manteiga de cacau, aroma de bebida alcoólica, sabor característico, sabor de massa de cacau, gosto doce, sabor de bebida alcoólica, dureza, fraturabilidade, espalhabilidade e adesividade.

As amostras apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) em todos os atributos analisados. O ovo de Páscoa sem sucedâneo da manteiga de cacau apresentou maior intensidade dos atributos: cor marrom, aroma e sabor característico, aroma e sabor de massa de cacau, aroma de manteiga de cacau, dureza e fraturabilidade.

Mello (2005) caracterizou o chocolate meio amargo contendo substituintes da sacarose e redução do teor de gordura a partir da utilização da ADQ. O autor utilizou duas amostras comerciais de chocolate ao leite para comparar os resultados, pois não foram encontrados, no mercado, chocolates meio amargo sem adição de açúcar. A ADQ foi realizada por uma equipe de quinze provadores e os termos descritivos levantados para caracterizar as amostras de chocolate foram: brilho, cor, pontos brancos, aroma de chocolate, aroma doce, aroma de cacau, aroma de leite em pó, sabor de chocolate meio amargo, gosto doce, sabor de chocolate ao leite, residual amargo, residual doce, sabor de margarina, sabor de leite em pó, sabor de queimado, dureza, adesividade, derretimento na boca e arenosidade.

As médias geradas pela ADQ mostraram que para a maior parte dos atributos avaliados existiu diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre as amostras comerciais e as laboratoriais e, também, entre as diferentes amostras laboratoriais.

2.4 Teste de Aceitação

A análise da aceitação é de grande importância, por refletir o grau em que consumidores gostam ou desgostam de determinado produto. Podem ser realizadas em laboratório de Análise Sensorial, por uma equipe formada por um número de 25 a 50 pessoas, que sejam representativas do público que se deseja atingir (STONE & SIDEL, 1993).

Quando a intenção é avaliar se os consumidores gostam ou desgostam do produto utiliza-se teste de aceitação com escala hedônica. Esta escala varia gradativamente entre os termos hedônicos “gostei extremamente” e “desgostei extremamente”, permitindo que o julgador expresse sua aceitação pelo produto com base nos atributos gosta e desgosta; a qual pode variar em cinco, sete e nove pontos, sendo a escala hedônica de nove pontos a mais utilizada (MINIM, 2010).

2.4.1 Teste de Aceitação de Chocolate

Melo, Bolini & Efraim (2009) caracterizaram por meio da ADQ e determinaram a aceitação sensorial de chocolates ao leite convencional, dietéticos e dietéticos com redução parcial da gordura pela substituição do leite pelo concentrado protéico do soro (WPC). A análise foi realizada com a participação de 126 consumidores de chocolates que não foram informados sobre o processamento das amostras. A aceitabilidade foi maior para a substituição da sacarose por sucralose. Os atributos que foram cruciais para a aceitação das amostras de chocolates pelos consumidores foram aroma doce, velocidade de fusão e doçura.

Grunenvaldt (2009) determinou a aceitação de amostras de chocolate amargo produzidas com misturas binárias, em diferentes concentrações, de manteiga de cacau e gorduras alternativas. A análise foi realizada por 52 consumidores de chocolates e a avaliação foi baseada na aceitabilidade global e em particular do derretimento, do residual gorduroso

e do sabor por meio de escalas hedônicas de 9 pontos. A autora verificou que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras quanto aos atributos de aceitabilidade de modo global e em particular do sabor e do residual gorduroso, sendo que todas obtiveram médias entre nem gostei nem desgostei e gostei pouco na escala empregada na avaliação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Planejamento Experimental

O experimento foi realizado a partir de um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com quatro tratamentos e duas repetições realizadas em tempos diferentes. Os tratamentos consistem na produção de chocolates meio amargo de amêndoas de cacau fermentadas com adição de polpa de cajá (*Spondias mombin* L.), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e graviola (*Annona muricata* L.). O chocolate controle foi elaborado com amêndoas de cacau fermentadas naturalmente, ou seja, sem adição de polpa de frutas. Todos os chocolate (controle, cajá, graviola e cupuaçu) apresentaram no formato de uma barra retangular de 3,6 cm de comprimento, 3,1 cm de largura e 0,39 cm de altura com aproximadamente 6 g.

3.2 Processo de Obtenção das Amêndoas de Cacau

Esta etapa foi realizada na Fazenda Riachuelo localizada na rodovia Ilhéus-Uruçuca, km 20.

Inicialmente realizou-se a colheita dos frutos maduros nas fazendas e, em seguida, procedeu-se à quebra desses frutos para a retirada das sementes que foram encaminhadas para o despulpamento em uma máquina despulpadeira (Itametal). A operação foi conduzida em bateladas, em que se controlou a quantidade de polpa de cacau que estava sendo retirada das sementes com base na massa que entrava e saía da máquina. As sementes de cacau foram parcialmente despulpadas durante cinco segundos, retirando 10% da polpa.

Foram pesados três lotes de 34 kg de sementes despulpadas e, em cada lote, foi adicionado 3,4 kg de uma polpa de fruta: graviola, cajá ou cupuaçu. Essas polpas de frutas foram produzidas na própria fazenda e não

continham conservante químico adicionado para não comprometer o processo de fermentação. Uma porção de 37,4 kg de sementes de cacau sem despulpamento foi separada para servir como o tratamento controle.

Em seguida, os quatro lotes de sementes foram transferidos para caixas de madeira, cochos de fermentação, onde permaneceram durante os 7 dias do processo fermentativo. Essas caixas apresentam-se perfurados na sua parte inferior para facilitar o escoamento da polpa, que se liquefaz em função da fermentação (Figura 4). Foram realizados revolvimentos (movimentação) da massa em fermentação para homogeneização e oxigenação a partir de 48 horas do início do processo e a cada 24 horas até a finalização dessa etapa, conforme sugerido por Efraim (2009).

Decorridos os sete dias de fermentação as amêndoas foram transferidas para as barcaças (superfícies de madeira com teto móvel, Figura 5) para a secagem ao sol durante cinco dias quando atingiram o teor de água de 8% b.u.



Figura 4: Cochos de madeira para fermentação das sementes de cacau.



Figura 5: Barcaça para secagem ao sol das amêndoas de cacau.

3.2.1 Determinação do Teor de Sólidos Solúveis (°Brix) das Polpas de Frutas Usadas na Fermentação das Sementes de Cacau

Foram determinados os teores de sólidos solúveis (°Brix) das polpas de frutas usadas na fermentação (cacau, cajá, graviola e cupuaçu) com um refratômetro digital (marca Hanna modelo HI 96801).

3.2.2 Avaliação da Evolução dos Processos de Fermentação e Secagem

3.2.2.1 Avaliação da Massa de Sementes de Cacau em Fermentação

Durante a etapa de fermentação foram realizadas, diariamente, medidas de temperatura, com termômetro desenvolvido pela JAF INOX e de pH, com um pHmetro de bancada, marca HANNA. Essas medidas foram realizadas por meio de inserção direta da haste do termômetro e do eletrodo do pHmetro na massa de sementes de cacau em fermentação.

3.2.2.2 Caracterização das Sementes de Cacau Durante a Fermentação e das Amêndoas ao Término da Secagem

Durante a fermentação (início e a cada dois dias), bem como no final da secagem, foram realizadas as seguintes determinações, em duplicata:

- Teor de água, realizado em balança secadora infra-vermelho marca OHAUS, modelo MB 35 halogena;
- pH, em pHmetro de bancada (modelo HI 9916 da marca HANNA) e acidez total titulável. Essas análises foram conduzidas de acordo com as metodologias descritas no Manual de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

3.2.2.3 Avaliação da Qualidade das Amêndoas Fermentadas e Secas

Foi realizada a prova de corte (cut test) a partir de corte longitudinal na amêndoa para verificar a sua qualidade em função do grau de fermentação por meio da coloração e da compartimentação (BRASIL, 2008). Foram analisadas cem amêndoas fermentadas e secas de cada ensaio experimental e a avaliação foi realizada em triplicata.

3.3 Processamento do Chocolate

As amostras de chocolate dos quatro grupos (controle, cajá, graviola e cupuaçu) foram processadas na fábrica de chocolate do Centro de Pesquisa de Cacau (CEPEC) da Comissão Executiva para o Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC) em Itabuna - Bahia.

A formulação do chocolate foi constituída de 50% de massa de cacau, 6,6% de manteiga de cacau desodorizada da ADM (Joanes), 0,4% de lecitina de soja (Adicel®), 7% de leite em pó integral La Serenissima® e 36% de açúcar refinado União®.

O chocolate foi processado em uma linha de equipamentos desenvolvidos pela JAF INOX, com capacidade para processamento de 10 kg de chocolate.

O processamento foi iniciado com a pesagem de 8 kg de amêndoas de cacau que passaram por uma seleção manual para a retirada de algumas sujidades e, em seguida, foram torradas a 121°C em torrador circular por aproximadamente 1 hora e 45 minutos.

As amêndoas foram descascadas e quebradas em um descascador de 5 “Decks” para a obtenção do nibs de cacau (amêndoas quebradas). A partir do peso do nibs foi determinada a quantidade dos demais ingredientes que foram utilizados na formulação do chocolate. As etapas do processamento estão representadas no fluxograma da Figura 6.

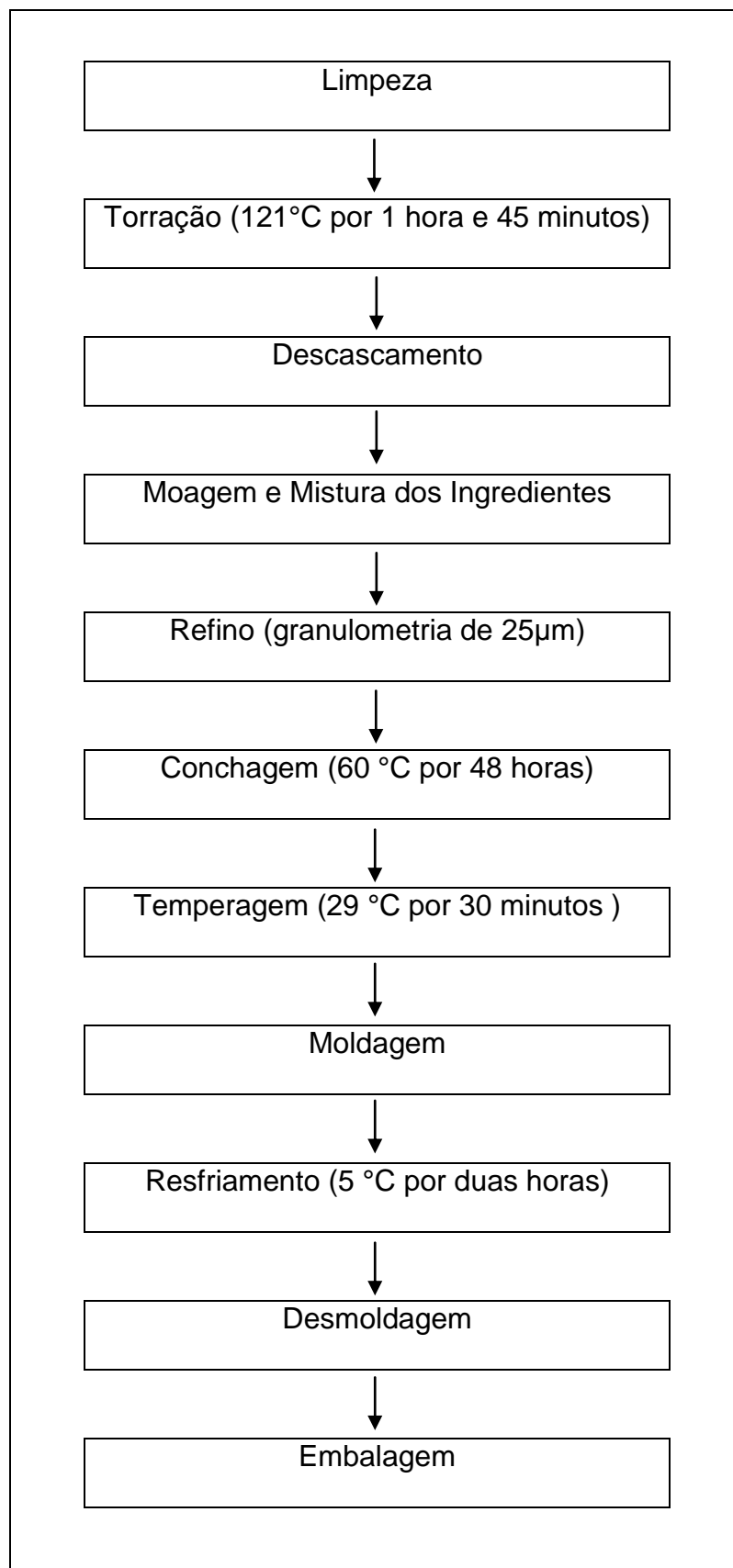


Figura 6: Fluxograma do processamento do chocolate.

O nibs foi moído em um moinho de facas para a obtenção da massa de cacau (liquor) e, em seguida, foi transferido para o moinho o açúcar e o leite em pó para serem misturados no liquor. Essa massa obtida foi refinada em refinador de 5 rolos para obtenção de uma granulometria aproximada de 25µm.

A massa refinada foi levada para a conchagem durante 48 horas a 60 °C numa concha de chocolate automática. Após 2 horas de movimentação da massa na concha adicionou-se ½ da manteiga de cacau da formulação e o restante após 24 horas do início da conchagem. A lecitina de soja foi adicionada 4 horas antes da finalização da conchagem.

O chocolate conchado foi levado para uma temperadeira de 3 estágios onde permaneceu sob movimentação por aproximadamente por duas 2 horas a 40 °C para garantia de que toda a manteiga se encontrava no estado líquido. Em seguida foi realizado o resfriamento até 29 °C, permanecendo por aproximadamente 30 minutos para que o chocolate fosse pré-cristalizado ou temperado. Após a temperagem o chocolate foi envasado manualmente em formas de acrílico específicas e as mesmas transferidas para o túnel de resfriamento a aproximadamente 5 °C durante duas horas. Decorrido esse período as formas foram retiradas do túnel para desmoldagem e embalagem manual do chocolate em papel metalizado da Cromus®.

3.4 Caracterização dos Chocolates

3.4.1 Caracterização físico-química

- Teor de água: determinado pela perda de peso em estufa, à temperatura de 105°C, até peso constante, de acordo com a metodologia descrita no Manual de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004);

- pH: medido por meio de um pHmetro de bancada (HI 223, Hanna instruments, Brasil), por leitura direta na amostra triturada e diluída, conforme metodologia descrita no Manual de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004);
- Lipídios: o percentual de lipídios das amostras foi determinado a partir da hidrólise prévia da amostra com a utilização de solução de ácido clorídrico 3 M sob aquecimento (refluxo), extração no extrator de Soxhlet e quantificação do resíduo obtido após a remoção do solvente de acordo com a metodologia descrita no Manual de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004);
- Acidez titulável total: determinada a partir da titulação das amostras de chocolate com soluções de álcali padrão (NaOH 0,1 N) conforme a metodologia descrita no Manual de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004);
- Tamanho médio das partículas: determinado por meio da utilização de um micrômetro digital MITUTOYO, com escala de 0-25 μm (LUCCAS, 2001). Uma pequena parte da amostra de chocolate foi fundida em placa de petri por meio de uma placa de aquecimento a uma temperatura de aproximadamente 40 °C e misturada a um óleo mineral antes de ser transferida com uma pequena espátula para leitura diretamente no equipamento.

As análises para caracterização físico-químicas de chocolate foram realizadas em duplicata para cada repetição.

3.4.2 Avaliação da Capacidade Antioxidante do Chocolate

A avaliação da composição antioxidante das amostras de chocolate foi estudada a partir da determinação do teor de compostos fenólicos totais e da atividade antioxidante *in vitro* desses compostos.

3.4.2.1 Determinação do Teor de Compostos Fenólicos Totais

A determinação do teor de compostos fenólicos totais do chocolate foi realizada com base nas metodologias desenvolvidas por Efraim (2006) e Silva (2003). Para essa análise foi necessária a realização de uma reação colorimétrica envolvendo os polifenóis da amostra e o reagente Folin-Ciocalteu e a construção de uma curva padrão de ácido gálico P.A. variando entre 0 e 200 mgL⁻¹.

Inicialmente as amostras de chocolate foram desengorduradas. Para isso uma porção de aproximadamente 1g de amostra triturada foi mantida sob agitação em agitador Kline modelo NT 151 (Nova Técnica) durante 15 minutos com hexano na proporção de 1:5 (amostra: solvente) e, em seguida, as amostras foram centrifugadas em centrífuga de mesa Eppendorf modelo 5804 R a 4200 g e 4°C por 5 minutos. Essa etapa foi repetida 5 vezes, pois esse produto tem alto teor de gordura.

Após a última centrifugação o solvente foi descartado e as amostras de chocolate foram mantidas à temperatura ambiente para secagem. Com as amostras secas e desengorduradas, realizou-se a extração dos compostos fenólicos. Para isso foram pesados, em tubos de centrífuga, 100 mg de amostra desengordurada, aos quais acrescentaram-se 5 mL de solução de acetona 70%. Os tubos vedados foram agitados em agitador Kline modelo NT 151 da Nova Técnica por 20 minutos a 4°C e, em seguida, centrifugados (5804R, Eppendorf, Alemanha) a 4200 g sob a mesma temperatura por 5 minutos.

Para proceder a reação colorimétrica, foi adicionado a tubos de ensaio 0,5 mL do sobrenadante devidamente diluído para cair na faixa da curva padrão (2:5 v/v), 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteau diluído 10% e 2 mL de uma solução 7,5% de carbonato de sódio (Na_2CO_3). Os tubos permaneceram em repouso por 2 horas, ao abrigo da luz à temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$), sendo em seguida realizada a leitura espectrofotométrica a 765 nm em espectrofotômetro UV-1601 PC Shimadzu. O equipamento foi zerado com água destilada.

A quantidade de polifenóis totais foi calculada com base na curva padrão de ácido gálico P.A. variando entre 0 e 200 mgL^{-1} . O conteúdo fenólico total foi obtido pela equação da reta dos padrões de ácido gálico, e o valor final foi expresso em mg AGE (ácido gálico equivalente) por g de chocolate.

As análises para determinação do teor de compostos fenólicos das amostras de chocolate foram realizadas em duplicata para cada repetição.

3.4.2.2 Determinação da Atividade Antioxidante *in vitro* dos Compostos Fenólicos Presentes nos Chocolates

O método utilizado para avaliar a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos dos chocolates foi o de sequestro de radicais livres, DPPH \bullet . Esse método se fundamenta na habilidade de antioxidantes, presentes na amostra, se ligarem com esse radical estável (ROGINSKY & LISSI, 2005). O princípio do ensaio do DPPH \bullet é a redução do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil, o qual apresenta o máximo de absorção a 515-520 nm. Ao abstrair um radical hidrogênio do antioxidante em estudo, observa-se uma diminuição da absorbância e da coloração (BERTOLDI, 2006).

A metodologia empregada avaliou a capacidade sequestrante do radical 2,2-difenil-1-picril hidrazina (DPPH \bullet), conforme Espin et al. (2000) e Pukalskas et al. (2002), com modificações.

Os procedimentos de preparo das amostras de chocolate (desengordurar e extrair os compostos fenólicos) foram os mesmos citados no item 3.4.3.1. Para proceder a reação o sobrenadante foi diluído na proporção de 1:10 (v/v) em etanol 80% e o DPPH• 0,1mM foi preparado com a mesma solução alcoólica.

Em um tubo de ensaio foi adicionado uma alíquota de 0,5 mL da amostra diluída e 3,5 mL da solução de DPPH•, a temperatura ambiente (25±1°C). Foram realizadas leituras de absorvância no comprimento de onda de 515 nm em espectrofotômetro UV-1601 PC Shimadzu. A solução etanólica de 80% foi utilizada para zerar o espectrofotômetro.

Inicialmente foi realizado um estudo cinético para determinar o tempo de estabilização da reação, sendo realizadas leituras a cada 5 minutos por 1 hora. Para a determinação da atividade antioxidante foram realizadas leituras no tempo zero e final na reação, após estabilização do valor da absorvância. Os resultados foram expressos em percentual de sequestro de radicais livres (%SRL), calculado em relação ao decréscimo da absorvância das amostras, conforme a Equação 1.

$$\% \text{ inibição (\%SRL)} = [(A_b - A_a) / A_b] \times 100 \quad (1)$$

em que: A_a: absorção da amostra aos 30 minutos de incubação.

A_b: absorção da solução de DPPH• (branco).

As análises para determinação da atividade antioxidante dos compostos fenólicos dos chocolates foram realizadas em duplicata para cada repetição.

3.4.3 Teor de Metilxantinas: teobromina e cafeína

A determinação do teor de metilxantinas dos chocolates foi baseada na extração desses compostos em meio aquoso por meio da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Padrões de cafeína e de teobromina para cromatografia da Sigma Chemical Company (St. Louis, EUA) foram utilizados. O método por CLAE otimizado foi baseado na ISO 10095 (1992), método para determinação de cafeína em café utilizando CLAE e Alves & Bragagnolo (2002).

Para a realização desta análise, foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu modelo 10A-VP (Kioto, Japan), com detector UV/VIS Photodiode Array Detector (SPD-M10Avp) ajustado em 273 nm. As condições cromatográficas foram às seguintes:

- Coluna Inertsil-5 ODS-3 (150 x 4,6 mm, 5 μ m) (Chrompack, Holanda)
- Temperatura da coluna: 30°C (forno de coluna – CTO-10ASVP);
- Vazão da fase móvel: 1 mL/min;
- Volume de injeção: 20 μ L;
- Fase móvel: ácido acético 1% + acetonitrila (90:10, v/v).

A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com os padrões analíticos. A quantificação foi realizada por padronização externa. A curva padrão foi construída com 5 pontos cujas concentrações variaram de 0,2 a 20,0 μ g mL⁻¹ para teobromina e cafeína.

3.4.4 Propriedades Reológicas do Chocolate: Viscosidade Aparente e Limite de Escoamento de Casson

Para determinação da tensão de cisalhamento (τ) e viscosidade aparente (η_{ap}) do chocolate foi utilizado um reômetro rotativo HAAKE MARS (Thermo Electron Corp., Alemanha) equipado com banho termostático (Phoenix 2C30P, Thermo Electron Corp., Alemanha). As medidas foram realizadas em sensor cilíndrico concêntrico (Z20 DIN, 20 mm de diâmetro) usando gap anular de 0,85 mm à temperatura de $40 \pm 0,5$ °C, em duplicata.

As amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro com tampa, e fundidas em estufa a 40 °C, sendo posteriormente transferidas para o sensor.

As medidas de tensão de cisalhamento (τ) e a viscosidade aparente (η_{ap}) foram realizadas aplicando uma rampa contínua de taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) (subida, descida e subida) na faixa de 0, 1 a 100 s⁻¹ durante 2,0 min para cada etapa. A área entre a primeira e segunda curvas foi utilizada para determinação da tixotropia.

Os dados experimentais da última curva foram utilizados para determinação dos valores de viscosidade aparente (η_{CA}) e tensão inicial a partir do modelo de Casson (equação 2) (Keogh et al., 2003):

$$\tau^{0,5} = \tau_0^{0,5} + \eta_{CA} \cdot \dot{\gamma}^{0,5} \quad (2)$$

em que: τ é a tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 é a tensão inicial, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s⁻¹) e η_{CA} é a viscosidade de Casson (Pa.s).

Os valores de tensão inicial, viscosidade aparente e área de histerese foram obtidos utilizando o software Haake RheoWin Data Manager.

3.4.5 Textura Instrumental dos Chocolates

A análise instrumental de textura foi conduzida em máquina universal de teste mecânico (Instron – Série 3367, Estados Unidos, 2005). As análises foram conduzidas com base nas condições de ensaios em alimentos no INSTRON, (BOURNE, 2002). Uma probe foi movida perpendicularmente (velocidade de $8,3 \times 10^{-4}$ m/s) sobre a barra de chocolate apoiada em duas células de apoio, separadas por uma distância de 2 cm para determinação da força (N) necessária para quebrá-las. Para cada repetição de cada tipo chocolate foram realizadas 5 análises.

3.5 Análise Descritiva Quantitativa do Chocolate

3.5.1 Recrutamento de julgadores

Foram distribuídos 50 questionários de recrutamento aos estudantes de graduação e pós-graduação da Universidade Federal de Viçosa que demonstraram interesse em participar da análise sensorial. Foram recrutados para a realização da pré-seleção aqueles que apresentaram disponibilidade de tempo, afinidade pelo produto, habilidade em trabalhar com escala não-estruturada, conhecimento sobre termos descritivos e condições de saúde que não comprometessem as análises.

3.5.2 Pré-seleção

A etapa de pré-seleção foi realizada utilizando os chocolates controle e o de cajá. Para verificar se os chocolates controle e o de cajá eram estatisticamente diferentes foi realizado um teste triangular com 30 julgadores. As amostras de chocolate de controle e de cajá diferiram entre si ao nível de 5% de probabilidade, sendo, portanto utilizados na etapa de pré-seleção dos julgadores.

Na pré-seleção foram realizadas quatro séries do teste triangular com os chocolates controle e o de cajá. Em cada sessão foram apresentadas três amostras, codificadas com números de três dígitos, sendo duas iguais e uma diferente. Foi solicitado aos candidatos que identificasse a amostra diferente, (MINIM, 2010). Junto com as amostras de chocolate foram servidos alguns biscoitos do tipo água e sal além da água á temperatura ambiente para os candidatos utilizarem entre as avaliações com o objetivo de minimizar um possível erro devido ao carry over (efeito residual), ao provar as amostras. Os triângulos foram apresentados em arranjos diferentes para evitar erros tendenciais (CHAVES, 2005).

Foram selecionados os candidatos que obtiveram no mínimo três respostas corretas.

3.5.3 Levantamento dos termos descritivos

O desenvolvimento da terminologia descritiva foi realizado pelos julgadores pré-selecionados a partir do método Rede (MOSKOWITZ, 1983). Foram realizadas três sessões e, em cada uma, o julgador recebia um par de amostras codificadas que era composto pela amostra de chocolate controle e uma das demais amostras (cajá, graviola ou cupuaçu). As sessões foram realizadas em cabines individuais e era solicitado aos julgadores que anotassem as similaridades e diferenças das amostras com relação a aparência, aroma, sabor e textura. Após o levantamento dos termos que apareceram com frequência maior foi elaborada uma lista e

apresentada aos julgadores para verificar se todos concordavam que as amostras estavam bem caracterizadas por aqueles atributos. A lista definitiva de avaliação foi formada pelos descritores mencionados com maior frequência e pelo consenso entre os julgadores. Também foram definidos, com o auxílio dos julgadores, padrões para ancorarem os extremos.

3.5.4 Treinamento e Seleção dos julgadores

Foram realizadas cinco sessões de treinamento, nas quais se apresentou a definição de cada atributo e os padrões de referência que ancoraram os extremos da escala não estruturada para cada atributo. Os julgadores foram orientados a ler a definição dos atributos e em seguida provar e memorizar os padrões referentes a cada atributo.

A seleção foi realizada com a utilização das amostras de chocolate de graviola e cupuaçu. As duas amostras foram apresentadas na mesma sessão, com três repetições. A lista de definição dos termos descritivos foi fixada nas cabines durante todo o período de análise a fim de auxiliar o julgador na avaliação. As análises foram realizadas utilizando a ficha definitiva da análise descritiva quantitativa.

Os julgadores foram selecionados pelo poder de discriminação e repetibilidade. Foram realizadas análises de variância (ANOVA) com duas fontes de variação (amostra e repetição) por atributo para cada provador. Foram selecionados para a etapa final da ADQ os julgadores que apresentaram probabilidade de Famostra $\leq 0,50$ e probabilidade de Frepetição $\geq 0,05$ em todos os atributos avaliados.

3.5.5 Avaliação das Amostras de Chocolate

A apresentação das amostras para a avaliação final seguiu um delineamento experimental de blocos incompletos balanceados, com os seguintes parâmetros (COCHRAN & COX, 1981):

- Número de tratamentos (t) = 4;
- Número de tratamento por bloco (k) = 2;
- Número de repetições de cada tratamento (r) = 3;
- Número de blocos (b) = 6;
- Número de vezes em que dois tratamentos aparecem juntos no mesmo bloco (λ) = 1.

A ordem de apresentação foi aleatorizada dentro de cada sessão e as amostras foram servidas uma por vez.

Os escores sensoriais obtidos para cada atributo foram analisados por meio da Análise de Variância (ANOVA), com as fontes de variação: amostra, julgador e interação julgador*amostra para cada atributo. A hipótese de nulidade (hipótese de que não há diferença entre os efeitos dos tratamentos) foi testada por meio de análises de variância.

3.6 Teste de Aceitação dos Chocolates

O teste de aceitação foi realizado no laboratório de Análise Sensorial da Universidade Federal de Viçosa, em cabines individuais, usando luz branca.

As quatro amostras de chocolate (controle, cajá, graviola e cupuaçu) foram avaliadas quanto à impressão global por 125 consumidores de chocolate meio amargo. Os consumidores que se prontificaram a participar do teste foram questionados antes da análise quanto à apreciação do chocolate meio amargo sendo dispensados da análise aqueles que demonstraram não apreciar o produto.

As quatro amostras foram codificadas com números aleatórios de três dígitos e servidas de forma monadica e aleatória, à temperatura ambiente. Junto com as amostras de chocolate foram servidos alguns biscoitos do tipo água e sal além da água filtrada à temperatura ambiente para os candidatos utilizarem entre as avaliações com o objetivo de minimizar um possível erro devido ao *carry over* (efeito residual), ao provar as amostras.

O julgador recebeu uma ficha de avaliação para cada amostra (Figura 14) onde foi solicitado que marcasse dentro daquela escala o seu julgamento em relação à aceitação (impressão global) do chocolate. Foi utilizada uma escala hedônica de nove pontos (MINIM,2010).

A análise dos resultados foi realizada por meio da análise de variância no modelo de delineamento inteiramente casualizado (ANOVA) e teste de média, Tukey.

3.7 Análises Estatísticas

Os resultados foram avaliados estatisticamente por meio análise de variância no modelo de delineamento inteiramente casualizado com 4 tratamentos e 2 repetições e comparação de médias pelo método de Tukey.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa estatístico SAS (Statistical Analysis System), versão 9.2, licenciado para a Universidade Federal de Viçosa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do Teor de Sólidos Solúveis (°Brix) das Polpas de Frutas Usadas na Fermentação das Sementes de Cacau

A concentração de sólidos solúveis das diferentes polpas variou de 12,36 a 14,51 °Brix. A polpa de cacau apresentou maior teor, diferindo significativamente ($p < 0,05$) das demais (Tabela 2). Todas as amostras estão com o teor de sólidos solúveis dentro do estabelecido, que é de 14°Brix para a polpa de cacau e 9 °Brix para as polpa de cajá, graviola e cupuaçu (BRASIL, 2000).

Tabela 2: Teores médios de sólidos solúveis das diferentes polpas frutas utilizadas na fermentação das sementes de cacau.

Polpas	° Brix
Cacau	14, 51 ^a
Graviola	12, 36 ^c
Cajá	12, 58 ^b
Cupuaçu	12, 61 ^b

Valores com a mesma letra na coluna não diferem significativamente entre si (Teste de média, Tukey a 5% de significância).

4.2 Avaliação da Evolução dos Processos de Fermentação e Secagem

4.2.1 Avaliação da Massa em Fermentação

A Figura 7 mostra a diferença marcante na evolução da temperatura das massas das sementes de cacau em fermentação. Houve a formação de dois blocos bem distintos: o primeiro corresponde às sementes de cacau do controle, ou seja, as sementes que não foram despulpadas, e o segundo

formado pelos tratamentos em que as sementes foram despulpadas e tiveram o acréscimo de diferentes polpas de frutas (graviola, cajá e cupuaçu). Cabe destacar que o ensaio correspondente ao controle teve o maior registro de temperatura com 72 horas, conforme deve ser observado em boas fermentações comerciais (ZAMALLOA, 1994). Os demais tratamentos registram um pequeno aumento de temperatura após 48 horas de fermentação, mas essa temperatura permaneceu, praticamente, constante até o final da fermentação.

O aumento da temperatura da massa em fermentação de todos os tratamentos depois de 48 horas de fermentação pode ter sido favorecido pelo seu revolvimento que proporciona a incorporação de oxigênio favorecendo o desenvolvimento das bactérias acéticas. Esses microorganismos convertem etanol produzido nas primeiras horas do processo fermentativo em ácido acético e água. Esta é uma reação exotérmica, que gera energia, aumentando a temperatura (DRUMMOND, 1998).

O despulpamento das sementes de cacau e a adição das polpas de frutas, possivelmente, dificultaram a ocorrência das reações relacionadas com as alterações de sabor, aroma e cor da semente. Essas reações são desencadeadas a partir da difusão do ácido acético para o interior dos cotilédones das amêndoas de cacau. Segundo Wollgast & Anklan (2000), a produção do ácido acético e a conseqüentemente morte do gérmen com a perda do poder de germinação da semente contribui para modificações estruturais, como a remoção da compartimentação celular das enzimas e de seus substratos (proteínas, compostos fenólicos, entre outros).

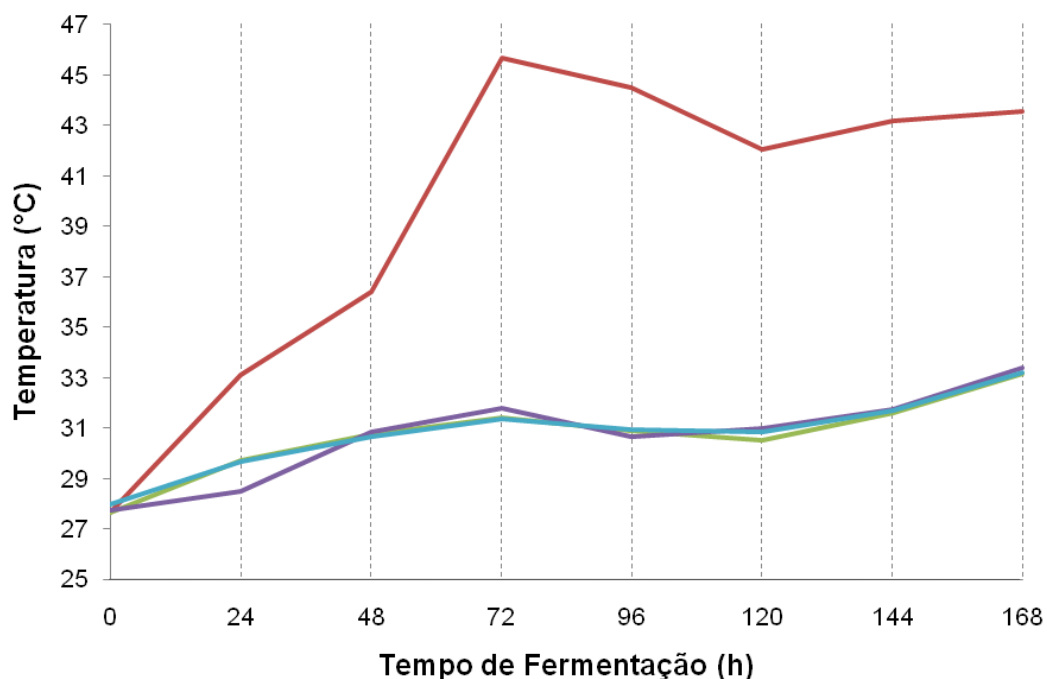


Figura 7: Variação da temperatura durante a fermentação em função do tempo (hora) das massas de sementes de cacau dos diferentes tratamentos (— controle, — graviola, — cajá e — cupuaçu).

A Figura 8 indica que o pH inicial da maioria dos materiais estava próximo de 3,5 e o ensaio com polpa de cajá apresentou o pH de 3,2. Segundo Mattietto (2001), valores de pH da polpa próximos de 3,6 são favoráveis ao desenvolvimento de leveduras, condição não observada no ensaio com polpa de cajá. Com 24 horas foi observado um leve aumento no pH dos ensaios com as diferentes polpas de frutas e um decréscimo no pH do controle, mas logo em seguida ocorre uma inversão onde com 72 horas de fermentação é observado o menor valor de pH para os ensaios com as polpas de frutas e o controle tem o maior valor observado em 144 horas. Neste momento ocorre um aumento de pH em todos os tratamentos o que pode ser um indicativo de finalização da etapa de fermentação e início imediato da secagem, de forma a impedir o desenvolvimento de micro-organismos e a ocorrência de reações bioquímicas indesejáveis (SHWAM & WHEALS, 2004).

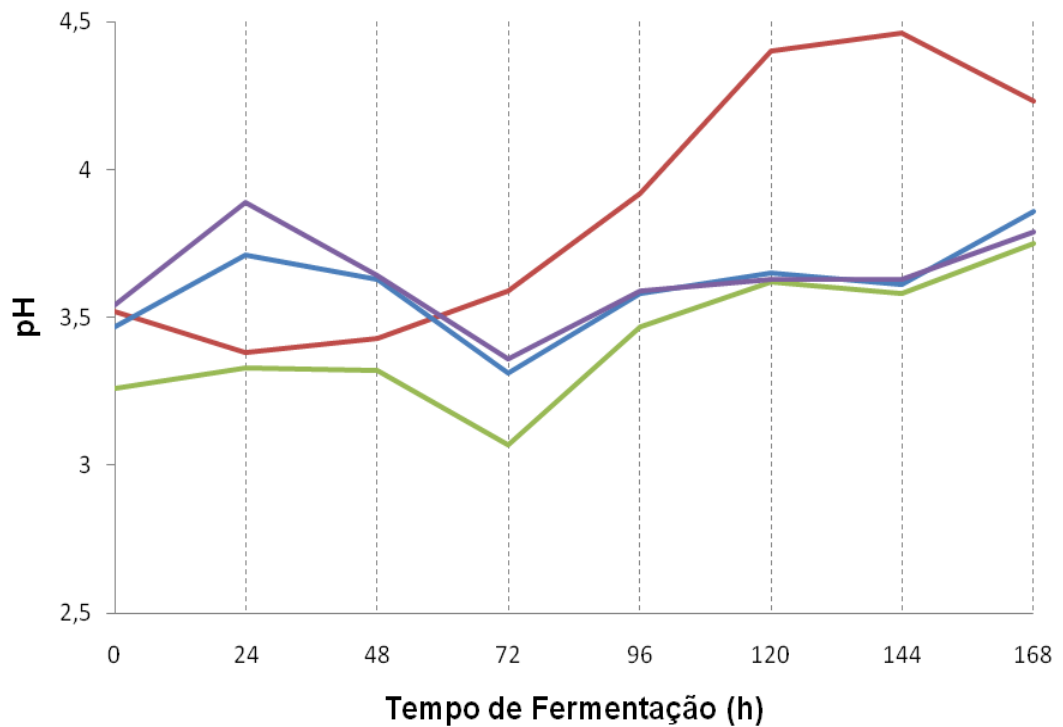


Figura 8: Variação do pH das massas de sementes de cacau durante a fermentação em função do tempo (hora) dos diferentes tratamentos (— controle, — cajá, — cupuaçu e — graviola).

4.2.2 Caracterização das Sementes Durante a Fermentação e das Amêndoas ao Término da Secagem

4.2.2.1 Teor de Água das Sementes e Amêndoas de Cacau

Durante a fermentação, o teor de água das sementes e amêndoas de cacau de todos os materiais estudados ficou entre 51,07 a 57,92% (Figura 9). Após a secagem as amêndoas apresentaram o teor de água abaixo de 6% estando dentro do limite recomendado para amêndoas secas de cacau que é de, no máximo, 8% (BRASIL, 2008).

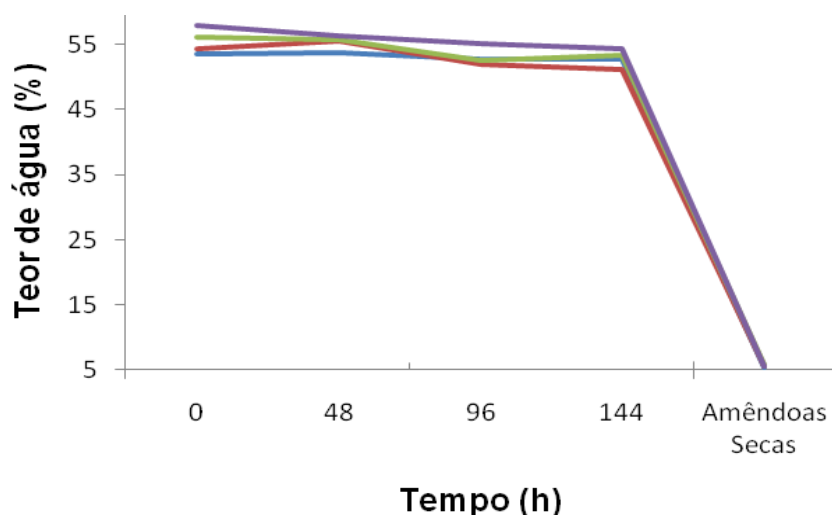


Figura 9: Teor de água das sementes e amêndoas de cacau dos diferentes ensaios no decorrer da fermentação e final da secagem (— controle, — cajá, — cupuaçu e — graviola).

4.2.2.2 pH e Acidez Total Titulável das Sementes e Amêndoas de Cacau

Durante a fermentação foi observada uma redução dos valores de pH e um aumento da acidez total titulável dos materiais em estudo (Figuras 10 e 11). No quarto dia da fermentação, o tratamento controle se destacou entre os demais em relação à redução no pH e aumento da acidez total titulável. Nesse momento ocorreu também um dos maiores registros de temperatura da massa de sementes em fermentação do tratamento controle (Figura 7). Segundo Drummond (1998), a reação de conversão do etanol, produzido nas horas iniciais da fermentação, a ácido acético e água é uma reação exotérmica. Dessa forma, é pertinente associar a elevação da temperatura da massa de sementes em fermentação do controle a uma maior concentração do ácido acético nas suas sementes de cacau evidenciada pela redução no pH e aumento da acidez total titulável. A secagem proporcionou um aumento no pH nas amêndoas de cacau de todos os tratamentos que está associado a eliminação de compostos voláteis, como o ácido acético formado na fermentação (Figura 10).

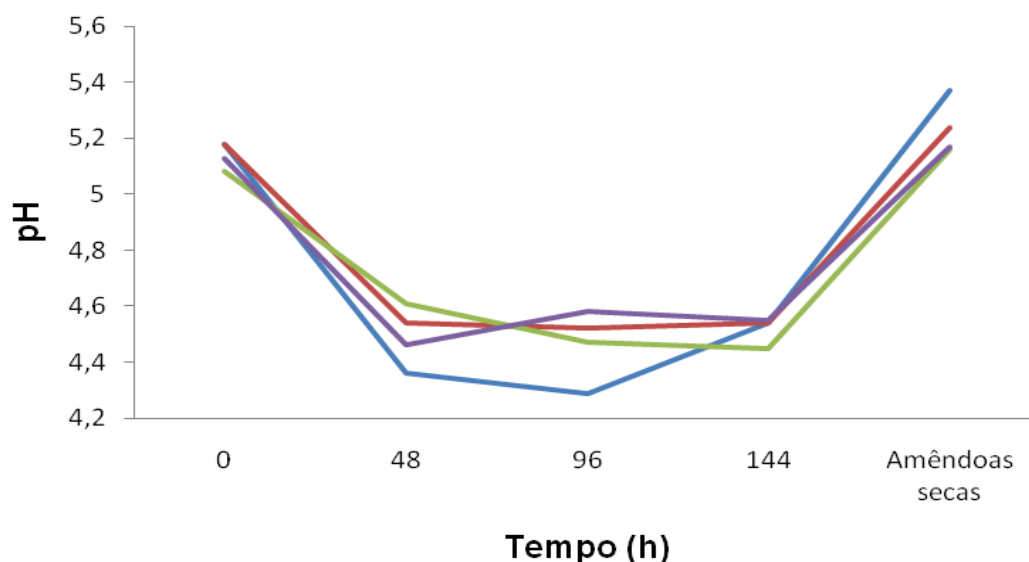


Figura 10: pH das sementes e amêndoas de cacau dos diferentes ensaios no decorrer da fermentação e final da secagem (— controle, — cajá, — cupuaçu e — graviola).

A acidez total titulável das sementes de cacau dos diferentes ensaios, no início da fermentação, apresentou valores próximos entre si (Figura 11). Durante a fermentação foi verificada uma maior acidez das amêndoas do tratamento controle em relação aos demais, principalmente no quarto dia. A elevada acidez do cacau não é própria da semente, mas adquirida durante a fermentação quando os tecidos dos cotilédones absorvem ácidos e outras substâncias produzidas por micro-organismos envolvidos no processo (DIAS & CASTRO-GOMES, 1988). Ao final da secagem as amêndoas ficaram com a acidez entre 14,43 a 15,66 meq NaOH/100g. De acordo com Cohen & Jackix (2005), para amêndoas de cacau fermentadas e secas, a faixa de acidez desejada pelas indústrias situa-se entre 12 e 15 meq NaOH/100g. Considerando esse aspecto, as amêndoas de cajá e cupuaçu apresentaram os valores de acidez total titulável pouco acima do limite recomendado.

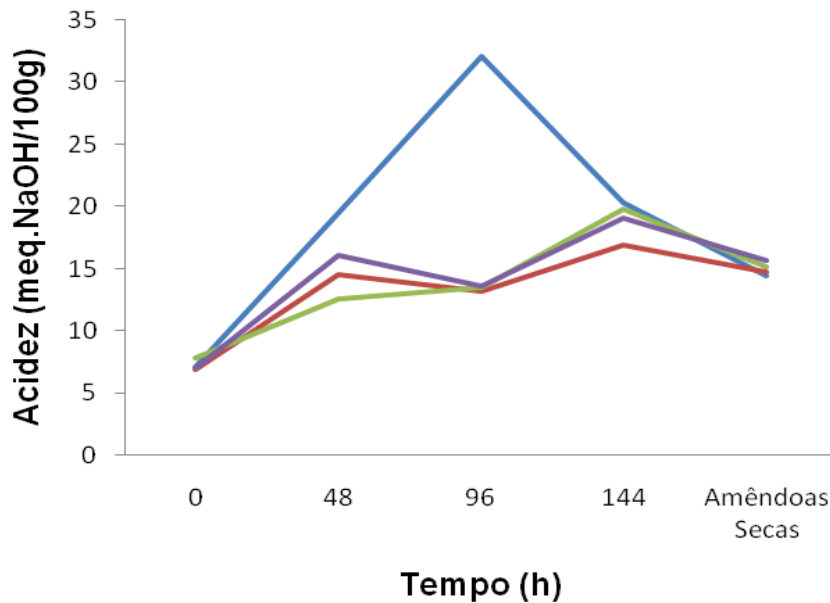


Figura 11: Valores de acidez total titulável das sementes e amêndoas de cacau dos diferentes ensaios no decorrer da fermentação e final da secagem (— controle, — cajá, — cupuaçu e — graviola).

4.2.3 Avaliação da Qualidade das Amêndoas Fermentadas e Secas




Os tratamentos controle e com polpa de cupuaçu apresentaram o maior e menor número de amêndoas marrons, respectivamente (Tabela 3). Isso indica que no tratamento controle a fermentação foi mais eficiente, uma vez que a compartimentação e a coloração marrom típica das amêndoas de cacau, geralmente indicam que houve uma boa fermentação (HANCOCK & FOWLER, 1994).

O número de amêndoas violáceas de todos os ensaios experimentais foi maior que o de amêndoas marrons, ficando entre 50,16 e 70,33 (Tabela 3). Previamente à fermentação, os cotilédones das sementes de cacau, principalmente do grupo Forastero, possuem coloração violácea intensa, devido à presença de compostos fenólicos da classe das antocianinas. Durante a fermentação e a secagem, as diversas reações bioquímicas que ocorrem no interior das sementes de cacau levam à oxidação dos compostos fenólicos e, conseqüentemente, ao escurecimento dos cotilédones, que passam a apresentar coloração marrom (EFRAIM et al., 2010). O elevado número de amêndoas com coloração violácea verificado

em todos os ensaios experimentais pode ser um indicativo de que algumas das reações bioquímicas responsáveis pela formação dos precursores do sabor característico de chocolate podem não ter ocorrido satisfatoriamente, possivelmente comprometendo a qualidade das amêndoas para a obtenção de produtos de cacau, como liquor, cacau em pó e chocolate (BECKETT, 1994; FERNANDÉZ-BARBERY, 1999; SOARES, 2001).

As amêndoas de todos os tratamentos apresentaram ausência de odores estranhos assim como de amêndoas mofadas, atacadas por insetos, ardósias e germinadas. A quantidade de amêndoas achatadas ou com outros defeitos foi menor que 2%. Portanto, pela prova de corte, as amêndoas dos quatro experimentos estudados foram classificadas como Tipo I, com qualidade superior (BRASIL, 2008).

Tabela 3: Valores médios da prova de corte efetuada nas amêndoas fermentadas com as diferentes polpas de frutas e secas.

	Marrons	Parcialmente Marrons	Violáceas
Amostras			
Controle	26,33	19,66	50,16
Graviola	15,16	17,66	63,33
Cajá	15,33	21,49	61,66
Cupuaçu	9,99	16,66	70,33

4.3 Caracterização dos Chocolates

4.3.1 Caracterização Físico-Química dos Chocolates

O teor de água das amostras de chocolate ficou entre 1,49 e 2,13% (Tabela 4). O chocolate controle apresentou o teor de água maior ($p < 0,05$) que o de graviola e de cupuaçu, não diferindo do de cajá. Essas diferenças nos teores de água dos chocolates podem ter sido em função dos diferentes valores de umidade relativa do ar, no ambiente de processamento, ao longo dos dias em que os chocolates foram produzidos (LUCCAS, 2001).

Não foram verificadas diferenças significativas ($p > 0,05$) entre os chocolates dos quatro tratamentos em relação ao percentual de lipídios, pH, acidez total titulável e tamanhos de partículas (Tabela 4). O tamanho das partículas, em conjunto com o teor de água, o percentual de gordura e a adição de emulsificantes afetam a viscosidade plástica de Casson do chocolate, o que pode afetar seu derretimento ao ser consumido (VOLTZ & BECKETT, 1997; LUCCAS, 2001).

Os valores de pH dos chocolates ficaram entre 5,48 e 5,62 (Tabela 4). Esses valores estão abaixo de 5,70 que é o pH considerado bom para chocolates (DIMICK & HOSKIN, 1981). Um baixo pH e um teor elevado de ácidos orgânicos, principalmente o acético, proveniente da fermentação das sementes de cacau, afetam de forma indesejável o sabor do chocolate (BRYSELBOUT & FABRY, 1995; BRITO & NORAIN, 2003 e EFRAIM, 2009).

A similaridade dos valores de acidez total titulável das amostras de chocolate sugere que, na etapa de conchagem, ocorreu uma boa volatilização dos ácidos formados durante a fermentação. Segundo Beckett (1988) a volatilização de compostos indesejáveis formados durante a fermentação das sementes de cacau, a exemplo do ácido acético, se constituem como um dos principais objetivos da conchagem. Ley (1994) ressalta que a etapa de conchagem não deve ser vista isoladamente, uma vez que completa processos e reações químicas e físicas que foram iniciadas, principalmente, nas etapas de fermentação, secagem e torração

Tabela 4: Teor de água, lipídios, pH e acidez titulável do chocolate

Amostras	Teor de água (%)	Lipídios (%)	pH	Acidez total titulável (meq NaOH/100g)	Tamanho das partículas (µm)
Controle	2,13 ^a	34,88 ^a	5,48 ^a	11,36 ^a	25,50 ^a
Graviola	1,66 ^b	36,03 ^a	5,53 ^a	9,23 ^a	25,00 ^a
Cajá	1,83 ^{ab}	32,92 ^a	5,62 ^a	8,99 ^a	32,50 ^a
Cupuaçu	1,49 ^b	34,98 ^a	5,49 ^a	9,70 ^a	23,50 ^a

Valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de média, Tukey a 5% de significância).

4.3.2 Avaliação da Capacidade Antioxidante do Chocolate

4.3.2.1 Cinética da Reação dos Compostos Fenólicos das Amostras de Chocolate com o Radical DPPH[•]

A partir do comportamento da curva cinética da amostra de chocolate verificou-se que após 30 minutos ocorreu a estabilização da reação do radical DPPH[•] com os compostos antioxidantes presentes na amostra, uma vez que a partir desse tempo os valores de absorvância se tornaram, praticamente, constantes (Figura 12).

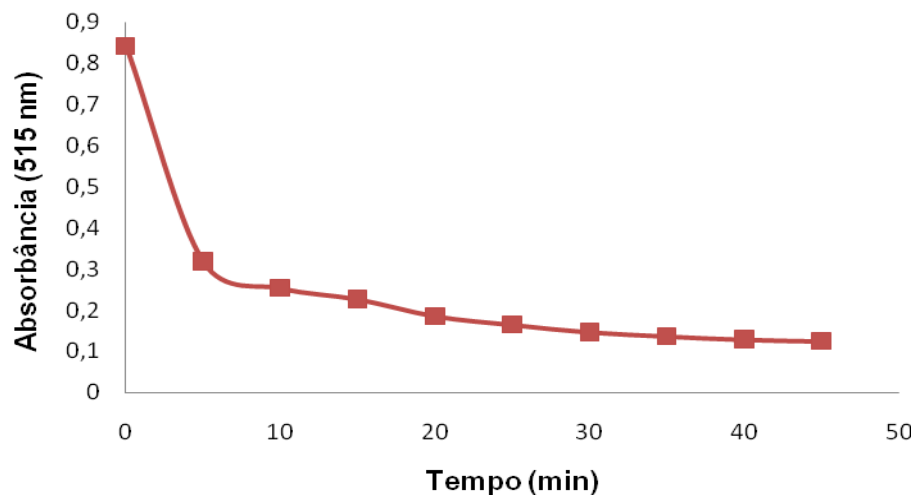


Figura 12: Cinética da reação do radical DPPH* com os compostos fenólicos presentes nas amostras de chocolate meio amargo na diluição 1:10.

4.3.2.2 Teor de Compostos Fenólicos Totais e Atividade Antioxidante das Amostras de Chocolate

Não foram observadas diferenças significativas ($P > 0,05$) no teor de compostos fenólicos totais e na atividade antioxidante desses compostos nos chocolates dos quatro grupos (Tabela 5).

O teor de compostos fenólicos totais das diferentes amostras de chocolates variou entre 21,50 a 23,55 mg/g. Considerando que os chocolates foram formuladas com 50% de massa de cacau, os valores encontrados para o teor de fenólicos totais estão coerentes com os apresentados por Efraim et al. (2010) que encontraram 43,1 mg/g destes compostos em amêndoas de cacau.

Waterhouse et al. (1996) e Vinson et al. (1999) determinaram o teor de compostos fenólicos em amostras de chocolate amargo e encontraram 8,5 e 36,5 mg/g de polifenóis totais, respectivamente. Vanzani et al. (2011) avaliaram duas amostras de chocolate com 100% de cacau encontrando 36,5 e 45,2 mg/g desses compostos. A variação entre os dados encontrado na literatura e neste trabalho pode ter origem na fermentação, uma vez que essa etapa é responsável pelas maiores perdas de compostos fenólicos considerando o processamento do cacau desde o fruto (KEALEY et al. 1998;

BRITO, 2000). É importante ressaltar que a composição em massa de cacau dos chocolates também pode estar influenciando o conteúdo de polifenóis totais que foi determinado.

A atividade antioxidante dos compostos fenólicos dos chocolates, expressa em percentual de inibição do radical DPPH[•], ficou entre 61,35 e 71,43 (Tabela 5). Não foram encontrados na literatura dados que mostrem a atividade antioxidante dos compostos fenólicos em chocolate, sendo utilizados para comparação desses dados trabalhos realizados com amêndoa de cacau. Os valores encontrados estão coerentes com os apresentados por Othman et al. (2007) que determinaram a atividade antioxidante dos compostos fenólicos presentes em amêndoas de cacau de diferentes países.

Tabela 5: Teor de compostos fenólicos das diferentes amostras de chocolate.

Amostras	Teor de compostos fenólicos totais (mg/g)	Atividade antioxidante (% inibição DPPH[•])
Controle	21,96 ^a	61,35 ^a
Graviola	21,50 ^a	66,07 ^a
Cajá	22,69 ^a	68,65 ^a
Cupuaçu	23,55 ^a	71,43 ^a

Valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de média, Tukey a 5% de significância).

4.3.3 Teor de Metilxantinas: teobromina e cafeína

As amostras de chocolate não apresentaram diferenças ($p > 0,05$) quanto ao teor de cafeína e se diferenciaram ($p < 0,05$) quanto ao teor de teobromina (Tabela 6). O chocolate controle apresentou menor teor de teobromina do que os demais. É importante observar que os chocolates dos quatro tratamentos apresentaram maior teor de teobromina quando comparado com o de cafeína. Isso também foi observado por Belscak et al. (2009).

Hurst et al. (2002) ressaltam que o cacau possui composição química única, com mais de 500 compostos, dentre os quais estão as metilxantinas, teobromina, principalmente, e menor concentração de cafeína.

A diminuição nos teores de metilxantinas nos cotilédones das amêndoas de cacau ocorre durante a fermentação devido à translocação desses compostos do interior para o exterior da amêndoa, ou seja, para a casca que envolve as amêndoas de cacau (SENANAYAKE & WIJESEKERA, 1971, citado por SPOLADORE ET AL., 1983). Essa afirmação sugere que as amêndoas de cacau do tratamento controle tiveram uma melhor fermentação, uma vez que os chocolates produzidos a partir delas apresentaram menor teor de teobromina.

Tabela 6: Concentração de teobromina e cafeína das amostras de chocolate

Amostras	Resultados (mg/g)	
	Cafeína	Teobromina
Controle	1,0	3,0 ^a
Graviola	1,0	4,0 ^b
Cajá	1,0	4,0 ^b
Cupuaçu	1,0	4,0 ^b

Valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de média, Tukey a 5% de significância).

4.4 Propriedades Reológicas dos Chocolates: Viscosidade Aparente e Limite de Escoamento de Casson

A variação da tensão de cisalhamento obtida experimentalmente em função da taxa de deformação para as quatro amostras de chocolate estudadas estão apresentadas na Figura 13. Os reogramas obtidos são típicos de um fluido pseudoplástico com tensão inicial (τ_0). Os chocolates caracterizaram-se como um fluido não-newtoniano com uma resistência inicial para escoar. Este comportamento também foi observado por outros autores (KEOGH, MURRAY & O'KENNEDY, 2003).

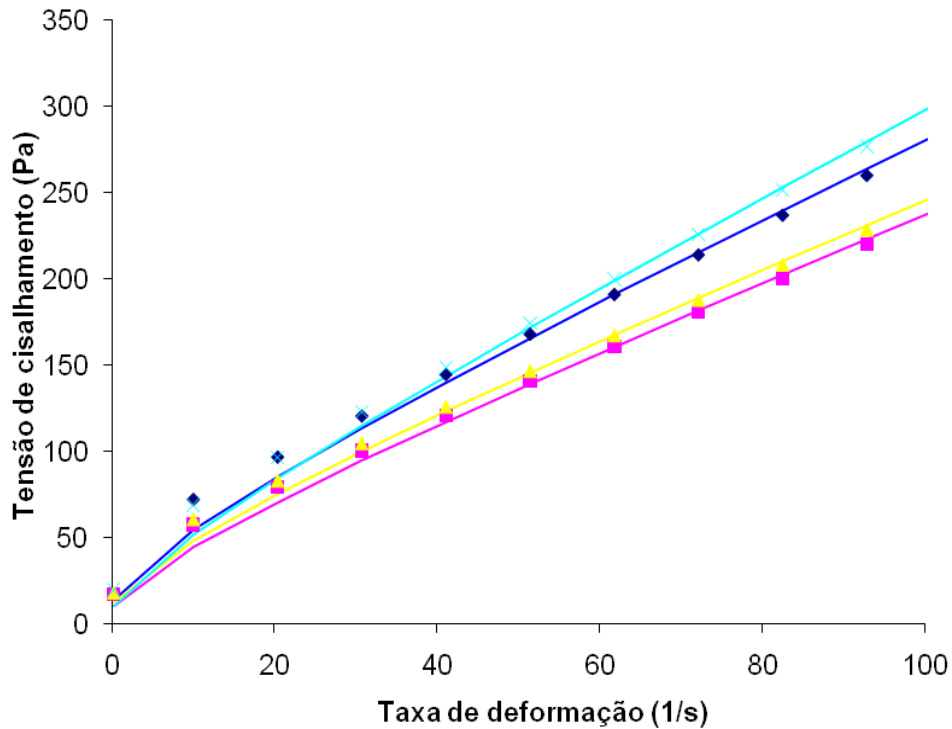


Figura 13: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação pelo modelo reológico de Casson para as quatro amostras de chocolate meio amargo. (♦ controle, ▲ cajá, ■ graviola, × cupuaçu).

Todas as amostras apresentaram comportamento tixotrópico. Os tratamentos não diferiram entre si em relação à área de histerese ($p > 0,05$).

O modelo de Casson proporcionou um bom ajuste dos dados experimentais ($R^2 > 0,999$) (Tabela 7). As amostras não diferiram entre si em relação à tensão inicial e viscosidade aparente ($p > 0,05$). Portanto, o tipo de fermentação assim como as etapas do processamento não influenciaram os parâmetros reológicos das amostras de chocolate meio amargo.

Tabela 7: Parâmetros reológicos para as quatro amostras de chocolate meio amargo segundo o modelo de Casson.

Amostras	Área de Histerese (Pa.s⁻¹)	Tensão Inicial (Pa)	Viscosidade Aparente (Pa.s)	R²
Controle	11459,5	9, 25	1, 8785	0, 9993
Graviola	7121,0	6, 91	1, 6305	0, 9993
Cajá	7746,0	8, 44	1, 6285	0, 9995
Cupuaçu	11475,0	6, 36	2, 1750	0, 9992

4.5 Textura Instrumental do chocolate

Os valores das forças de quebra das diferentes amostras de chocolate meio amargo estão apresentados na Tabela 8. Foi verificada diferença ($p < 0,05$) nos valores da força de quebra (dureza) entre as amostras de chocolate controle e a de cajá. A amostra controle mostrou-se mais resistente a quebra. Os fatores que afetam a textura do chocolate são: a composição e o tipo de gordura; a etapa de pré-cristalização ou temperagem; o tamanho das partículas e a eficiência da etapa de conchagem, Voltz & Beckett (1997). Considerando que todas as amostras de chocolate foram elaboradas utilizando os mesmos processos e condições de fabricação, seria pertinente a avaliação do grau de temperagem ou cristalização das amostras de chocolate com um temperímetro para verificar se todos foram uniformemente pré-cristalizados.

Tabela 8: Valores da força de quebra das amostras de chocolate meio amargo dos diferentes ensaios.

Amostras	Força de Quebra (N)
Controle	20,12 ^a
Graviola	17,50 ^{ab}
Cajá	14,04 ^b
Cupuaçu	15,49 ^{ab}

Valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

4.6 Análise Descritiva Quantitativa do Chocolate

4.6.1 Recrutamento e Pré-Seleção de Julgadores

Foram recrutados quarenta e três voluntários para compor a equipe sensorial e realizar os testes de pré-seleção. Destes, 22 acertaram pelo menos 75% dos testes triangulares e foram pré-selecionados para participar do levantamento dos termos descritivos para as diferentes amostras de chocolate meio amargo (controle, graviola, cajá e cupuaçu).

4.6.2 Levantamento dos Termos Descritivos

No levantamento dos termos descritivos seis termos foram selecionados pela equipe como sendo os que melhor caracterizavam as amostras de chocolate. Os atributos levantados para avaliação dos chocolates foram: cor marrom, aroma de manteiga de cacau, sabor de chocolate meio amargo, amargor residual, dureza e espalhabilidade.

Após a definição dos atributos foi confeccionada uma lista com os atributos, definições e padrões de referência para os chocolates avaliados por meio da ADQ (Tabela 9) e uma ficha de avaliação utilizada nos testes preliminares e finais (Figura 14).

Tabela 9: Atributos, definições e padrões de referência para os chocolates.

Termos Descritivos	Definição	Padrão/Extremo da Escala
Aparência		
Cor Marrom	Intensidade da cor marrom.	Fraco: Extrato de café na diluição 1:25 Forte: Extrato de café na diluição 1:6
Aroma		
Manteiga de cacau	Aroma característico da gordura pura extraída do cacau.	Fraco: A amostra de chocolate controle Forte: Nibs de cacau torrado
Sabor		
Característico de chocolate meio amargo	Sabor característico de chocolate meio amargo.	Fraco: Chocolate meio amargo da Lacta® Forte: A amostra de chocolate controle
Amargor residual	Permanência do gosto amargo na boca após deglutir a amostra.	Fraco: Chocolate Garoto® com 55% de cacau Forte: A amostra de chocolate de cupuaçu
Textura		
Dureza	Força necessária para quebrar o alimento com o dente molar.	Fraco: Chocolate meio amargo Arcor® Forte: A amostra de chocolate de cupuaçu
Espalhabilidade	Propriedade de derretimento na boca de forma homogênea.	Fraco: A amostra de chocolate de cajá Forte: Chocolate meio amargo Arcor®

Nome: _____
Data: __/__/__

ADQ

Por favor, prove a amostra e marque com um traço vertical nas escalas abaixo, a posição que identifique melhor a intensidade da característica avaliada.

Código da amostra _____

Cor marrom		_____	
	Claro		Escuro
Aroma de manteiga de cacau		_____	
	Fraco		Forte
Sabor característico de chocolate meio amargo		_____	
	Fraco		Forte
Amargor residual		_____	
	Fraco		Forte
Dureza		_____	
	Fraco		Forte
Espalhabilidade		_____	
	Fraco		Forte

Figura 14: Modelo da ficha da ADQ empregada no teste preliminar e na avaliação final das amostras.

4.6.3 Treinamento e Seleção dos julgadores

Após treinamento, avaliou-se o desempenho da equipe. Os julgadores foram selecionados de acordo com sua capacidade de discriminar as amostras e repetir os resultados. Por meio da ANOVA com duas fontes de variação (amostra e repetição) por julgador e para cada atributo sensorial, verificou-se o poder de discriminação (Tabela 10) e repetibilidade (Tabela 11) dos julgadores.

A partir da análise dos resultados, foram selecionados dez julgadores (1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 12, 13 e 16) para compor a equipe para avaliação final das quatro amostras de chocolate meio amargo.

Tabela 10: Níveis de probabilidade de Famostra dos julgadores para os atributos sensoriais dos chocolates meio amargo.

Julgador	Cor marrom	Aroma de manteiga de cacau	Sabor de chocolate meio amargo	Amargor residual	Dureza	Espalhabilidade
1	0,1848	0,4125	0,2697	0,0928	0,0251	0,0067
2	0,0323	0,0130	0,4479	0,0006	0,0012	0,4778
3	0,0984	0,0481	0,4778	0,2005	0,1930	0,1552
4	0,0118	0,2671	0,1392	0,1266	0,1809	0,2107
5*	0,4975	0,0234	0,8414	0,0056	0,6363	0,8855
6*	0,1876	0,8685	0,9192	0,0028	0,6265	0,3530
7	0,0204	0,0022	0,0025	0,0052	0,0006	0,0002
8*	0,1478	0,9171	0,3686	0,6684	0,1444	0,4982
9	0,3435	0,0108	0,0248	0,1768	0,0006	0,0006
10*	0,8658	0,1031	0,3253	0,4295	0,2005	0,1364
11	0,3784	0,3068	0,1150	0,4696	0,0018	0,5001
12	0,3311	0,0494	0,3356	0,0198	0,0044	0,4773
13	0,1732	0,1040	0,0072	0,0534	0,0695	0,0339
14*	0,3342	0,5724	0,5598	0,7418	0,6667	0,4226
15*	0,0382	0,6558	0,5935	0,6162	0,9533	0,9416
16	0,0964	0,3591	0,2029	0,0050	0,1472	0,3112

* Julgador dispensado por não discriminar as amostras.

Tabela 11: Níveis de probabilidade de Frepetição dos julgadores para os atributos sensoriais dos chocolates meio amargo.

Julgador	Cor marrom	Aroma de manteiga de cacau	Sabor de chocolate meio amargo	Amargor residual	Dureza	Espalhabilidade
1	0,5396	0,4099	0,0603	0,4814	0,3171	0,1797
2	0,5698	0,0313	0,8902	0,1875	0,7000	0,0550
3	0,4039	0,3753	0,3000	0,3404	0,3027	0,2992
4	0,8125	0,3083	0,3075	0,3084	0,3439	0,3548
5	0,9631	0,6129	0,9524	0,2975	0,9790	0,9327
6*	0,4954	0,4042	0,6786	0,0071	0,7460	0,6037
7	0,9188	0,3298	0,0577	0,0469	0,4750	0,1071
8	0,3113	0,2858	0,2763	0,9317	0,5328	0,4680
9	0,4257	0,5150	0,7806	0,3479	0,8750	0,5250
10	0,3893	0,7374	0,5378	0,0971	0,3301	0,2884
11	0,2004	0,0560	0,6737	0,4541	0,0769	0,7267
12	0,6621	0,5424	0,4746	0,0714	0,9737	0,6456
13	0,3146	0,2320	0,0930	0,1523	0,2981	0,2864
14*	0,4551	0,9994	0,2097	0,0429	0,0763	0,0496
15	0,2476	0,9415	0,9033	0,9893	0,8237	0,8252
16	0,3067	0,3355	0,1645	0,0027	0,1610	0,1638

* Julgador dispensado por não apresentar repetibilidade.

4.6.4 Avaliação Final das Amostras de Chocolate por meio da Análise Descritiva Quantitativa - ADQ

A avaliação dos resultados foi realizada por meio da ANOVA com duas fontes de variação (amostra e julgador) e interação amostra x julgador. Dos seis atributos avaliados, o sabor de chocolate meio amargo demonstrou haver efeito significativo ($p \leq 0,05$) da interação amostra*julgador (Tabela 12). O teste para efeito de amostras foi realizado novamente para esse atributo, utilizando o quadrado médio da interação amostra x julgador como

denominador (F versus interação), como proposto por STONE e SIDEL (1974). A existência de interação indica que há pelo menos um julgador avaliando as amostras de forma diferente da equipe. Esta ocorrência é comum e difícil de ser evitada na análise sensorial (SILVA & DAMASIO, 1994). As amostras se diferenciaram apenas em relação a um atributo avaliado (Tabela 13).

Tabela 12: Resumo da ANOVA dos atributos sensoriais de chocolate.

ATRIBUTO	FV	GL	QM	Versus resíduo p-valor	Versus interação p-valor
Cor Marrom	A	3	22,5815	<0,0001	
	J	9	11,8857	<0,0001	
	A*J	27	2,7363	<0,0673	
	Resíduo	80	1,7590		
Aroma de Manteiga de Cacau	A	3	1,4183	0,8054	
	J	9	33,5511	<0,0001	
	A*J	27	6,3884	0,0935	
	Resíduo	80	4,3288		
Sabor Característico de Chocolate Meio Amargo	A	3	12,2805	0,0069	0,1672
	J	9	15,3692	<0,0001	
	A*J	27	6,7444	0,0015	
	Resíduo	80	2,8242		
Amargor Residual	A	3	5,5238	0,4203	
	J	9	13,5939	0,0214	
	A*J	27	5,4304	0,5639	
	Resíduo	80	5,8112		
Dureza	A	3	8,1949	0,3248	
	J	9	16,8380	0,0178	
	A*J	27	3,5783	0,9736	
	Resíduo	80	6,9787		
Espalhabilidade	A	3	6,0694	0,4832	
	J	9	14,7645	0,0487	
	A*J	27	5,9063	0,7338	
	Resíduo	80	7,3455		

A = Amostra; P = Proveedor; A*P = Interação Amostra versus Proveedor.

A amostra do chocolate controle se diferenciou das demais amostras ($p < 0,05$) e apresentou maior intensidade da cor marrom (Tabela 13). A intensidade da coloração marrom da amostra de chocolate controle está relacionada com uma maior quantidade de amêndoas marrons do tratamento controle quando comparado aos demais (Tabela 3). As amêndoas marrons são provenientes das diversas reações bioquímicas que ocorrem no interior das sementes de cacau, durante as etapas de fermentação e secagem, levando a oxidação dos compostos fenólicos e, conseqüentemente, ao escurecimento dos cotilédones, que passam a apresentar coloração marrom (BECKETT, 1994; FERNANDEZ-BARBERY, 1999; SOARES, 2001, citado por EFRAIM, 2010). Portanto, os ensaios experimentais com polpa de frutas não apresentaram essas reações na mesma proporção que controle demonstrando ineficiência do processo de fermentação, uma vez que segundo Lopes, Garcia e Vasconcelos (2003) a característica de uma amêndoa de cacau bem fermentada é principalmente a coloração marrom e uma evidente formação de sulcos nos seus cotilédones. Amêndoas de cacau, que apresentem cor violeta ou púrpura em grande extensão da superfície exposta, sugerem uma fermentação insuficiente, sendo estas classificadas como parcialmente ou mal fermentadas, dependendo da intensidade desta coloração.

Tabela 13: Média do atributo sensorial que apresentou diferenças nas amostras de chocolate meio amargo.

Atributos	Chocolate Meio Amargo			
	Controle	Graviola	Cajá	Cupuaçu
Cor	7,33 ^a	5,92 ^b	5,46 ^b	5,56 ^b

Valores com a mesma letra não diferem significativamente entre si (Teste de média, Tukey a 5% de significância).

4.7 Teste de Aceitação dos Chocolates

O chocolate controle foi mais aceito ($p < 0,05$) pelos consumidores do que os de graviola e cupuaçu, não diferindo do de cajá (Tabela 14). As amostras de chocolate dos quatro tratamentos obtiveram escores médios de aceitação entre 6,3 e 7,0 situando-se entre os termos hedônicos “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente” correspondente a região de aceitação da escala hedônica.

Tabela 14: Médias da impressão global das amostras de chocolate meio amargo avaliadas pelo por meio da aceitação sensorial.

	Chocolate Meio Amargo			
	Controle	Graviola	Cajá	Cupuaçu
Impressão Global	7,0 ^a	6,5 ^{bc}	6,8 ^{ab}	6,3 ^c

Valores de uma mesma linha, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de média, Tukey a 5% de significância).

5 CONCLUSÕES

Os chocolates meio amargo produzidos de amêndoas de cacau fermentadas com polpas de cajá, graviola ou cupuaçu diferenciaram ($p < 0,05$) quanto ao teor de metilxantinas, sendo que o chocolate controle apresentou menor conteúdo de teobromina.

O chocolate controle também diferiu ($p < 0,05$) dos demais em relação à força de quebra apresentando-se mais resistente a quebra.

A adição de polpas de cajá, graviola ou cupuaçu não alterou significativamente ($p > 0,05$) as propriedades reológicas dos chocolates. O modelo de Casson proporcionou um bom ajuste dos dados experimentais.

Os chocolates meio amargo foram caracterizadas por seis atributos sensoriais: cor marrom, aroma de manteiga de cacau, sabor característico de chocolate meio amargo, amargor residual, dureza e espalhabilidade.

As amostras de chocolate se diferenciaram apenas em relação à cor. O chocolate controle se diferenciou dos demais ($p < 0,05$) e apresentou a coloração marrom mais intensa evidenciando maior eficiência da fermentação das amêndoas de cacau do tratamento controle.

Os chocolates controle e de cajá foram mais aceitos ($p < 0,05$) pelos consumidores do que os de graviola e cupuaçu. É importante ressaltar que os chocolates dos quatro tratamentos obtiveram escores médios de aceitação maior que seis, estando situados entre os termos hedônicos “gostei ligeiramente” e “gostei moderadamente” indicando que foram aceitos pelos consumidores.

De acordo com os resultados, verificou-se que da forma como foi conduzida a fermentação das sementes de cacau com as polpas de cajá, cupuaçu ou graviola não foi observado o desenvolvimento de sabores diferenciados nas amêndoas de cacau.

Diante disso, é importante destacar que a realização desse trabalho se constitui numa resposta científica significativa para os produtores da região cacaueira da Bahia, pois essa prática de fermentação não é uma alternativa para a obtenção de amêndoas especiais de cacau, ou seja, amêndoas com sabores e aromas diferenciados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALVES, A. B.; BRAGAGNOLO, N. Determinação simultânea de teobromina, teofilina e cafeína em chás por cromatografia líquida de alta eficiência. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. 2002, v. 38, n. 2, p. 237-243.

ARLORIO, M. et al. Roasting impact on the contents of clovamide (*N*-caffeoyl-*L*-DOPA) and the antioxidant activity of cocoa beans (*Theobroma cacao* L.), **Food Chemistry**. v. 106, p. 967–975, 2008.

BAREL, M. Délai d'écabossage: Influence sur les rendements et la qualité du cacao marchand et du cacao torréfié. *Café, Cacao, Thé*, v. 31, n.2, p. 141-150, 1987.

BECKETT, S. T. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**; trad. de Mariano González Alonso. 1 ed. Zaragoza: Acribia, 1988. 423 p.

BECKETT, S. T. *Fabricación y utilización industrial del chocolate*. Zaragoza: Acribia, 1994. 432 p.

BELSCAK, A. et al. Comparative study of commercially available cocoa products in terms of their bioactive composition. **Food Research International**, v.42, p. 707–716, 2009.

BERTOLDI, M. C. **Atividade Antioxidante *in vitro* da Fração Fenólica, das Oleorresinas e do Óleo Essencial de Pimenta Rosa (*Schinus terebinthifolius Raddi*)**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2006.

BOURNE, M. C. **Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement**. 2 ed. Elsevier Science & Technology Books, 2002. 423p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Instrução Normativa Nº 1, de 07 de Janeiro de 2000. **Diário Oficial da União de 10/01/2000**. Brasília-DF. Disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=7777> Acesso em 18 de março de 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. VisaLegis. Resolução RDC n.264, de 22 de setembro de 2005. Aprova Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Chocolate e Chocolate Branco. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18823&word=chocolate>>. Acesso em: 05 fevereiro 2011. (A)

BRASIL. Resolução CONCEX nº 160, de 28 de junho de 1988. Especificações da padronização do cacau em amêndoas (*Theobroma cacao L.*) visando a sua classificação e fiscalização na exportação. **Diário Oficial da União**, Brasília, 29 set. 1988. Seção I, 8p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Instrução Normativa nº 57, de 12 de nov. de 2008. Regulamento Técnico da Amêndoa de Cacau. **Diário Oficial da União**, Brasília, 13 nov. 2008. Seção I, pg.2.

BRAUDEAU, J. El cacao: técnicas agrícolas y producciones tropicales. Barcelona. Ed. Blume, 1970. 297p.

BRITO, E. S.; NARAIN, N. Effect of pH and distillate volume on monitoring aroma quality of bittersweet chocolate. **Food Quality and Preference**. v. 14, p. 219-226, 2003.

BRITO, E.S. **Estudo de mudanças estruturais e químicas produzidas durante a fermentação, secagem e torração de amêndoas de cacau (Theobroma cacao L.) e propostas de tratamento para o melhoramento de sabor**. 2000. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP. 2000.

BRYSELBOUT, P.; FABRY. Y. **Guide technologique de la confiserie industrielle**. Tome 1. Paris: Sepaic. 250 p.

CHAVES, J.B.P.; SPROESSER, R.L. **Práticas de Laboratório de Análise Sensorial de Alimentos e Bebidas**. Viçosa, MG. Editora da Universidade Federal de Viçosa, p. 63-80, 2005.

CHEVALLEY, J. (1994). Chocolate flow properties. In S. T. Beckett (Ed.), *Industrial chocolate manufacture and use* (2nd ed.) (pp. 150–151). London: Blackie Academic and Professional.

COCHRAN, W. G.; COX, G. M. *Diseños Experimentales*. 2 ed. México: Editorial Trillas, 661 p, 1981.

COHEN, K. O, LUCCAS, V., JACKIX, M.N.H. Revisão: Temperagem ou pré-cristalização do chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.7, n.1, p. 23-30, 2004.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Estudo do liquor de cupuaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n.1, 2005.

CROSS, E.; VILLENEUVE, F.; VINCENT, J. C. Recherche d'un indice de fermentation du cacau. **Café, Cacao Thé**, v. 16, n. 2, p. 109-113, 1982.

DIAS, J. C.; CASTRO-GOMES, R. J. H. Produção, absorção e retenção dos ácidos acéticos e livres totais durante o beneficiamento das sementes de cacau (*Theobroma cacao* L.). **Revista Ciência e Prática, Lavras**, v. 12, n.1, p. 44-54, 1988.

DIMICK, P. S.; HOSKIN, J. M. Chemicophysical Aspects of Chocolate Processing – A Review. **Journal of Canadian Institute of Food Science and Technology**. v.14, n.4. p. 269-282, 1981.

DRUMMOND, M.C.M. **Relação entre o grau de torração de cacau (*Theobroma cacao* L.), sua qualidade nutricional e atributos sensoriais**. Campinas, 1998. 127p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

EFRAIM, P. **Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de cacau para produção de chocolate**. Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

EFRAIM, P. et al. Teores de Compostos Fenólicos de Sementes de Cacaueiro de Diferentes Genótipos. **Braz. J. Food Technol.**, v.9, n.4, p.229-236, 2006.

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

EFRAIM, P. et al. Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 30(Supl.1): p. 142-150, maio 2010.

ENNEKING, U.; NEUMANN, C.; HENNEBERG, S. How important intrinsic and extrinsic product attributes affect purchase decision. **Food Quality and Preference**, v. 18, n.1, p. 133-138, 2007.

ESPIN, J. C.; SOLER-RIVAS, C.; WICHERS, H. J.; GARCIA-VIGUERA, C. Anthocyanin-based natural colorants: a new source of antiradical activity for foodstuff. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 48, n.5, p. 1588-1592, 2000.

FERNANDEZ-BARBERY, S. D. **Estudo do melhoramento do sabor de cacau (*Theobroma cacao* L.) utilizando polifenoloxidase E.C 1.1.0.3.1. extraída da pinha (*Annona squamosa* L.) e tratamento térmico não convencional**. 1999. 76 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas.

FORSYTH, W. G. C.; QUESNEL, V. C. Cocoa glycosidase and color changes during fermentation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 8, p. 505-509, 1958.

FORSYTH, W.G.C.; QUESNEL, V.C. The mechanism of cacao curing. **Advances in Enzymology and Related Subjects of Biochemistry**. New York, n. 25; p. 457- 459, 1963.

GOMES, C. R. et al. Influência de diferentes agentes de corpo nas características reológicas e sensoriais de chocolates diet em sacarose e light em calorias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, 27(3): 614-614 623, jul.-set. 2007.

GRUNENVALDT, F. L. **Avaliação de Propriedades Físicas e Sensoriais e do Desempenho Tecnológico de Chocolates Produzidos com Misturas de Manteiga de Cacau e Gorduras LOW / TRANS**. 2009, 151 p. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

GUNNERDAL, J. Cocoa butter alternatives in confectionary production. **Agro-Food-Industry**, Milano, v.3/4, p.28-32, 1994.

HARDY, F. **Manual de cacao**. Turrialba, Costa Rica: Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas. 1961. 439 p.

HARTEL, R. W. Crystallization process. **The Manufacturing Confectioner**. V. 71, n.8, p. 61-66, 1991.

HARTMAN, L.; ESTEVES, W. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. **Série Tecnologia Agroindustrial**, Governo do Estado de São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982.

HANCOCK, B. L. & FOWLER, M. S. Cocoa bean production and transport. In: BECKETT, S. T. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**, 2 ed. p. 8-25. London: Black Academic & Professional, 1994.

HOSKIN, J. C.; DIMICK, P. S. Chemistry of flavour development in chocolate. In: BECKETT, S. T. (Org.). *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. London: Black Academic & Professional, 1994. p. 102-116.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R.L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **J. Agric. Food. Chem.**, v. 53, p. 1814-1856, 2005.

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. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4.ed.São Paulo, 2004.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. ISO 10095: 1992 (E): Coffee – Determination of caffeine content - Method using high-performance liquid chromatography, 1992. p. 1-5. (MA-CQ.148)

IOCCC (1973) *Viscosity of chocolate. Determination of Casson yield value and Casson plastic viscosity*. London: OICC, p. 10.

ISO / TC34 / CS15 - DP4052 ASIC - 12^o Colloque Monreux, p. 169-178, 1987. (MA-CQ.148).

JAEGER, S. R. Non-sensory factors in sensory science research. **Food Quality and Preference**, v. 17, p. 132-144, 2006.

KEALEY, K. S. et al. Mars Incorporated. **Cocoa components, edible products having enhanced polyphenol content, methods of making same medical uses**. Patent Corporation Treaty (PCT) WO 98/09533, 1998.

KEALEY, K. S. et al. Mars Incorporated. **Method for producing fat and/or solids from beans and compositions containing polyphenols**. US Patent Application 2004/0058022, 2004.

KEOGH, M. K.; MURRAY, C. A.; O’KENNEDY, B. T. Effects of selected properties of ultrafiltered spray-dried milk powders on some properties of chocolate. **International Dairy Journal**, v. 13, p. 719–726, 2003.

KLEINERT, J. Cleaning, roasting and winnowing. In: BECKETT, S. T. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**, 2ed., p. 55-69. London: Black Academic & Professional, 1994.

LAJUS, B. **Estudo de alguns aspectos da tecnologia do cacau**. São Paulo, 1982. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 1982.

LANNES, S. C. S.; GIOIELLI, L. A. Estudo da viscosidade de chocolates. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS, 1., Campinas, 1995. *Proceedings*. Campinas, UNICAMP, 1997. v.1, p.52 .

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; AMARAL, R. L. Formulação de “chocolate” de cupuaçu e reologia do produto líquido. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. vol. 38, n. 4, out./dez., 2002.

LAWLER, P.J.; DIMICK, P.S. Crystallization and polymorphism of fats. *In: Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. Marcel Dekker, Inc., New York, 816p., 1998.

LEY, D. Conching. In: BECKETT, S. T. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**, 2ed. London: Black Academic & Professional, 1994. p.117-138.

LIPP, M., ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry**. v.62, n.1, p.73-97, 1998.

LOPES, A. S.; GARCIA, N. H. P.; VASCONCELOS, M. A. M. Avaliação das Condições de Torração Após a Fermentação de Amêndoas de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum) e Cacao (*Theobroma cacao* L.). **Braz. J. Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 309-316, jul./dez. 2003.

LOPEZ, A. S. The contribution of volatile compounds to the flavour of chocolate and their development during processing. 1974. 186p. Thesis (PhD) - Faculty of Agriculture. The University of West Indies. St. Augustine, 1974.

LOISEL, C.; LECQ, G.; PONCHEL, G.; KELLER, G.; OLLIVON, M. Fat Bloom and Chocolate Structure Studied by Mercury Porosimetry. **Journal of Food Science**; v.62, n.4, p.781-788, 1997.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

MACMILLAN, S.D., ROBERTS, K.J., ROSSI, A., WELLS, M.A., POLGREEN, M.C., SMITH, I.H. In situ small angle x-ray scattering (saxs) studies of polymorphism with the associated crystallization of cocoa butter fat using shearing conditions. **Crystal Growth & Design**. v.2, n.3, p.221-226, 2002.

MARTIN, A. V. Chocolate confectionery. In: MAN, C. M. D.; JONES, A. A., (Eds.). *Shelf life evaluation of foods*. London, New York: Blackie Academic, 1994. p.216-234.

MELO, L. L. M.; BOLINI, H. M. A.; EFRAIM, P. Sensory profile, acceptability, and their relationship for diabetic/reduced calorie chocolates. **Food Quality and Preference**. v.20. p.138–143, 2009.

MELLO, F. M. **Chocolate Meio Amargo Contendo Substituintes da Sacarose e Redução do Teor de Gordura: Caracterização Sensorial por Análise Descritiva Quantitativa e Análise Tempo-Intensidade**. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

MINIM, V.P.R. **Análise sensorial: estudos com consumidores**. 2 ed. Viçosa/MG. Ed. UFV. 2010.

MINIM, V. P. R.; SILVA, M. A.; CECCHI, H.M. Perfil sensorial de ovos de Páscoa. **Ciênc. Tecnol. Aliment**. Campinas, SP, vol.20, n.1, 2000.

MIQUEL, M.E., CARLI, S., COUZENS, P.J., WILLE, H.J., HALL, L.D. Kinetics of the migration of lipids in composite chocolate measured by magnetic resonance imaging. **Food Research International**. v.34, p.773-781, 2001.

MOSKOWITZ, H.R. Product testing and sensory evaluation of foods: marketing and R&D approaches. Westport: **Food and Nutrition**, 1983. 459p.

NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. **Food Research International**, Oxford, v. 32, p. 227-248, 1999.

NELSON, R.B. Pumps and tempering. *In: Industrial Chocolate Manufacture and Use*. Editado por Beckett, 2.ed. England: Clays Ltd., p.167-209, 1994.

NESARETNAN, K. Engkabang (Illipe) - an excellent component for cocoa butter equivalent fat. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.60, p.15-20, 1992.

OLIVEIRA, A. P. V. de & BENASSI, M. de T. Avaliação Sensorial de Pudins de Chocolate com Açúcar e Dietéticos por Perfil Livre. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 1, p. 146-154, 2010.

OTHMAN, A.; ISMAIL, A.; GHANI, N. A.; ADENAN, I. Antioxidant capacity and phenolic content of cocoa beans. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1523–1530, 2007.

PEZOA-GARCIA, N.H. **Contribution a l'a etude d'un capter por controller em continu procedé de torrefation**. France, 170p., 1989. Tese de doutorado. Université de Technologie de Compiégne, 1989.

PUKALSKAS, A. et al. Identification of radical scavengers in sweet grass (*Hierochioe odorata*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 50, n. 10, p. 2914 – 2919, 2002.

QUEIROZ, M. B. **Estudo dos parâmetros de torração de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)**. 1999. 109f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 1999.

QUESNEL, V. C. Fractionation and properties of the polymeric leucocyanidin of the seeds of *Theobroma cacao*. **Phytochemistry**, New York, v. 29; n.3; p. 1583-1592, 1968.

RIZO, D. C. Barry Callebaut confirma el poder de los polifenoles en El chocolate. **Dulcelandia**, v. 65, n. 789, p. 33-37, 2006.

ROELOFSEN, P.A. Fermentation drying and storage of cocoa beans. **Advances in Food Research**, San Diego, v. 8; p. 226-229, 1958.

ROGINSKY, V.; LISSI, E. A. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, v. 92, p. 235-254, 2005.

ROSLI, W. I. W.; JINAP, S.; RUSSLY, A. R. Effect of roasting time and temperature on volatile components profiles during nib roasting. In Proceedings of the 12th International Cocoa Research Conference. Salvador, Brasil, Cocoa Producers' Alliance. p. 977-991, 1996.

ROSSELL, B. Vegetable fats for chocolate, couvertures and coatings. **Lipid Technology**, Oxford, v.9/10, p.106-112, 1992.

SCHWAN, R. F.; WHEALS, A. E. The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, n.4, p. 205-221, 2004.

SENANAYAKE, V. M.; WIJESSEKERA, R. O. B. Theobromine and caffeine content of the cocoa bean during its growth. **Journal of Science of Food and Agriculture**, v. 22, p. 262-263, 1971.

SILVA, M. P. A.; DAMÁSIO, M. H. **Análise sensorial descritiva**. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia “André Tosello”. Campinas, 1994.58p.

SILVA, P.C.F.da. Propriedades Antioxidantes in vitro de Uva Branca e de Uva Tinta e de seus Respectivos Vinhos Elaborados. 2003. 159f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.

NETO, P. J. S; MATOS, P. G. G.; MARTINS, A. C. S.; SILVA, P. S. Sistema de Produção de Cacau para a Amazônia Brasileira. Belém, CEPLAC, 2001. 125p.

SIRIWOHARN, T.; WROLSTAD, R.E.; FINN, C.E.; PEREIRA, C.B. Influence of cultivar, maturity and sampling on blackberry (*Rubus* L. Hybrids) anthocyanins, polyphenolics and antioxidant properties. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, n. 26, p.8021-8030, 2004.

SOARES, M. S. **Estudo do melhoramento do sabor de cacau** (*Theobroma cacao* L.) **através de ação enzimática durante a fermentação**. 2001. 107 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, SP. 2001.

SPOLADORE, D. S. et al. Composição Química de Amêndoas Fermentadas de Cacau. **Revista Científica do Instituto Agrônomo, Campinas**. v. 42. p. 249-253, 1983.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman Press, 1996. 418p.

STONE, H.; SIDEL, J. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technology**, v. 11, p. 24-34, 1974.

STONE, H.; SIDEL, J. L. Sensory evaluation practices. 2 ed. San Diego: Academic Press, 1992. 308 p.

STONE, H.; SIDEL, J. The role of sensory evaluation in the industry. **Food Quality and Preference**, v.4, p. 65-73,1993.

SUMMA, C. et al. Effect of roasting on the radical scavenging activity of cocoa beans. **European Food Research and Technology**, v. 222, 368–375, 2006.

TALBOT, G. Chocolate temper. In: BECKETT, S.T. (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1994. cap. 11, p.156-166.

TSCHEUSCHNER, H. D., & WUNDSCHNE, D. Rheological properties of chocolate masses and the influence of some factors. In P. Sherman (Ed.), **Food texture and rheology**. p. 355–368. New York: Academic Press, (1979).

VANDRESEN, S. **Caracterização Físico-Química e Comportamento Reológico de Sucos de Cenoura e Laranja e suas Misturas**. 2007. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

VANZANI, P. et al. Efficiency and capacity of antioxidant rich foods in trapping peroxy radicals: A full evaluation of radical scavenging activity. **Food Research International**. v. 44, p.269–275, 2011.

VIDIGAL, M. C. T. R. **Caracterização Reológica e Sensorial de Sobremesa Láctea Diet Contendo Concentrado Protéico de Soro**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 2009.

VINSON, J. A., PROCH, J., & ZUBIRIK, L. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: cocoa, dark chocolate, and milk chocolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, 4821- 4824, 1999.

VISSOTTO, F. Z.; GOMES, C. R.; BATISTA, B. J. L. Caracterização do Comportamento Reológico e da Textura de Chocolates Sem Sacarose. **Braz. J. Food Technol.**, v.8, n.2, p. 107-111, 2005.

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

Waterhouse, A. L., Sirley, J. R., & Donovan, J. L. Antioxidants in chocolate. *The Lancet*, 348, 834, 1996.

WEISBURGER, J. H. & WILLIAMS, G. M. The distinction between genotoxic and epigenetic carcinogens and implication for cancer risk. **Toxicology Science**; v. 49, p. 231-246, 2000.

WOLLGAST, J., ANKLAN, E. Review in polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. **Food Research International**, Essex, n. 33, p. 423-447, 2000.

ZADERNOWSKI, R.; NACZK, M.; NESTEROWICZ, J. Phenolic acid in some small berries. **Journal of Agricultural of Food Chemistry**, v.53, p.2118-2124, 2005.

ZAMALLOA, W. A. C. **Caracterização físico-química e avaliação de metilpirazinas no desenvolvimento do sabor, em dez cultivares de cacau (*Theobroma cacao* L.) produzidos no Estado de São Paulo.** Campinas, 1994. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994.