UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

Caracterização de chocolates provenientes de variedades de cacau *Theobroma cacao* L resistentes a vassoura de bruxa

PAULA BACELAR LEITE

Salvador – BA

2012

PAULA BACELAR LEITE

Caracterização de chocolates provenientes de cultivares de cacau *Theobroma cacao* L resistentes a vassoura de bruxa

Orientadora: Profª Drª Eliete da Silva Bispo

Co-orientador: Prof° Dr. Sérgio Eduardo Soares

Dissertação apresentada à Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, para obtenção do título de Mestre.

Salvador –BA

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título: Caracterização de chocolates provenientes de cultivares de cacau *Theobroma cacao* L resistentes a vassoura de bruxa.
Autor: Paula Bacelar Leite
Orientadora: Profª Drª Eliete da Silva Bispo
Co-orientador: Prof° Dr. Sérgio Eduardo Soares

Aprovada em:

Banca Examinadora:

_____
Profª Drª Ligia Regina Radomille de Santana
Universidade do Estado da Bahia

_____
Profª Drª Suzana Caetano da Silva Lannes
Universidade de São Paulo

_____
Profª Drª Eliete da Silva Bispo
Orientadora FFAR – UFBA

Dedico

Aos meus pais;
Aos meus irmãos;
Aos meus sobrinhos;
E, ao meu noivo.

"Nem tão longe que eu não possa ver,
nem tão perto que eu possa tocar,
nem tão longe que eu não possa crer,
que um dia chego lá."

Humberto Gessinger

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família por estarem sempre presentes;

À Professora Drª. Eliete da Silva Bispo pela orientação, compreensão e ensinamentos;

Ao Prof° Dr. Sérgio Eduardo Soares, exemplo de ética, pela colaboração e paciência na corroboração dos resultados;

À Profª Drª. Ligia Regina Radomille de Santana e a Prof Dr. Suzana Caetano da Silva Lannes pelo apoio, presença e acompanhamento na realização das análises;

À minha grande colega e amiga Jaqueline Fontes Moreau Cruz pela amizade, companhia e parceria no desenvolvimento das atividades;

À FAPESB pela bolsa de estudos;

Á CAPES pelo apoio financeiro;

Aos amigos da Fazenda Lajedo do Ouro pelo fornecimento do material de estudo;

Aos amigos da Fazenda Riachuelo pelos conhecimentos e por nos permitir utilizar a sua planta piloto;

Aos Professores Alaíse, Celso, Janice, Maria Eugênia e Mara Spínola pelos conhecimentos que adquiri nas disciplinas e com a convivência;

Ao laboratório LAPAAC por acolher o projeto de pesquisa e desenvolvimento do trabalho;

Ao Laboratório LAPESCA pelo auxílio nas análises;

À Professora Rose Carvalho, Maria de Fátima, Wagner, Margarete e a todos do Laboratório de Bromatologia;

Aos amigos Leonardo Maciel, Jaff Ribeiro e Luciane Souza pelo apoio e colaboração no desenvolvimento das atividades;

Aos colegas e amigos que conheci na UFBA;

Aos provadores que gentilmente participaram da análise sensorial;

Enfim, a todos q contribuíram direta ou indiretamente na realização desse estudo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xii
LISTA DE TABELAS xiv
INTRODUÇÃO GERAL 18
OBJETIVOS 21
OBJETIVO GERAL 21
OBJETIVOS ESPECÍFICOS 21

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
1. CACAU - ASPECTOS GERAIS 22
1.1 O CACAU - *Theobroma cacao* L. 22
1.2 *Monilliophtora perniciosa* 27
1.3 COMPOSIÇÃO DA AMÊNDOA DE CACAU 30
2. PRÉ-PROCESSAMENTO DO CACAU 32
2.1 COLHEITA 32
2.2 QUEBRA 33
2.3 FERMENTAÇÃO 33
2.4 SECAGEM 34
3. OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE CACAU 36
3.1 LIMPEZA 37
3.2 TORRAÇÃO 37
3.3 MANTEIGA DE CACAU 39
3.3.1 Composição da manteiga de cacau 40
3.3.2 Polimorfismo da manteiga de cacau 41
3.4 PROCESSAMENTO DO CHOCOLATE 43
3.4.1 Refinação 43
3.4.2 Conchagem 43
3.4.3 Temperagem 44

3.5 CHOCOLATE 45
4. COMPOSTOS FENÓLICOS 49
5. METILXANTINAS 51
6. REOLOGIA 52
7. TEXTURA 55
8. ANÁLISE SENSORIAL 58
8.1 ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA (ADQ®) 58
8.1.1 Recrutamento de candidatos a provadores 58
8.1.2 Pré-seleção dos provadores 59
8.1.3 Levantamento dos atributos 60
8.1.4 Treinamento dos provadores 61
8.1.5 Teste preliminar 61
8.1.6 Seleção de provadores 62
8.1.7 Procedimentos do teste ADQ® 62
8.1.8 Tabulação e análise dos resultados 62
8.2 TESTES DE ACEITAÇÃO 63
8.3 MAPA DE PREFERÊNCIA 64
REFERÊNCIAS 66

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DE AMENDOAS, MASSA DE CACAU E CHOCOLATE PROVENIENTES DE VARIEDADES RESISTENTES A VASSOURA DE BRUXA 76
RESUMO 76
ABSTRACT 77
1. INTRODUÇÃO 78
2. MATERIAL E MÉTODOS 80
2.1 MATERIAL 80
2.2 MÉTODOS 81
2.2.1 Processamento de produtos de cacau 81
2.2.2 Caracterização físoco-química e química 82
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 88

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMÊNDOAS SECAS DE CACAU DOS MATERIAIS EM ESTUDO 88
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMÊNDOAS TORRADAS DOS MATERIAIS EM ESTUDO 91
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MASSA DE CACAU E DO CHOCOLATE 94
3.4 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS CHOCOLATES EM ESTUDO 99
3.5 PONTO DE FUSÃO 101
3.6 ANÁLISE DE COR 102
3.7 FENÓLICOS TOTAIS DAS MASSAS DE CACAU E DOS CHOCOLATES 103
3.8 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS 104
3.9 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE METILXANTINAS 107
3.10 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (EMAG) 110
4. CONCLUSÕES 112
REFERÊNCIAS 113

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA ESTRUTURA DE CHOCOLATES ELABORADOS COM DIFERENTES CULTIVARES DE CACAU RESISTENTES AO FUNGO *Moniliophtora perniciosa* 117
RESUMO 117
ABSTRACT 118
1. INTRODUÇÃO 119
2. MATERIAL E MÉTODOS 121
2.1 MATERIAL 121
2.1.1 Elaboração das formulações 121
2.2 MÉTODOS 121
2.2.1 Extração lipídica 121
2.2.2 Composição em triacilgliceróis 122
2.2.3 Reologia 122
2.2.4 Textura 123

2.2.5 Análise do tamanho de partículas 123
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 124
4. CONCLUSÕES 133
REFERÊNCIAS 134

CAPÍTULO 4

PERFIL SENSORIAL DE CHOCOLATES OBTIDOS A PARTIR DE VARIEDADES RESISTENTES AO FUNGO *Moniliophtora perniciosa*, PROVENIENTES DA REGIÃO SUL DA BAHIA - BRASIL 136
RESUMO 136
ABSTRACT 138
1. INTRODUÇÃO 139
2. MATERIAIS E MÉTODOS 141
2.1 MATERIAL 141
2.2 MÉTODOS 141
2.2.1 Processamento 141
2.2.2 Análise Descritiva Quantitativa 143
2.2.2.1 Pré-seleção dos provadores 143
2.2.2.2 Desenvolvimento de terminologia descritiva 144
2.2.2.3 Seleção dos provadores 147
2.2.2.4 Avaliação das amostras 147
2.2.3 Teste de aceitação e intenção de compra 147
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA 149
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 150
3.1 ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA 150
3.2 PERFIL SENSORIAL DAS AMOSTRAS 152
3.3 TESTE DE ACEITAÇÃO E INTENÇÃO DE COMPRA 158
3.4 MAPA DE PREFERÊNCIA 159
4. CONCLUSÕES 165
REFERÊNCIAS 166

CONCLUSÕES FINAIS 167

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 169

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1 - Zona de cultivo do cacau na cor laranja.....23
Figura 2 - Corte transversal de um fruto de cacau - A: cotilédone; B: placenta; C: polpa mucilaginosa.....24
Figura 3 - As variedades de cacau: *Criollo* e a semente oval (A), *Forastero* e a semente achatada (B), *Trinitário* (C) 25
Figura 4 - (A) Cacaueiro infectado pelo *Moniliophtora perniciosa*; (B) Cacaueiro não infectado; (C) e (D) Árvores com sintomas da doença vassoura-de-bruxa 28
Figura 5 -Corte longitudinal de semente de cacau. (a) casca; (b) cotilédone; (c) gérmen ou embrião 30
Figura 6 - Fluxograma do beneficiamento do cacau 32
Figura 7 - Fluxograma do processamento do chocolate 36
Figura 8 - Representação da produção, consumo aparente, exportação e importação durante o período de 2005 a 2010 46
Figura 9 - Curva típica de texturômetro.....57

CAPÍTULO 2

Figura 1 – Fluxograma do processamento de produtos de cacau.....81

CAPÍTULO 3

Figura 1 – Curvas da análise reológica do chocolate proveniente da amostra de cacau convencional.....128
Figura 2 – Curvas da análise reológica do chocolate proveniente da amostra da variedade de cacau SR162 129

Figura 3 – Curvas da análise reológica do chocolate proveniente da amostra da variedade de cacau PH16 129
Figura 4 – Curvas da análise de textura da amostra de chocolate proveniente da amostra de cacau convencional 131
Figura 5 – Curvas da análise de textura da amostra de chocolate proveniente da variedade de cacau SR162 131
Figura 6 – Curvas da análise de textura da amostra de chocolate proveniente da variedade de cacau PH16 132

CAPÍTULO 4

Figura 1 – Fluxograma do processamento dos chocolates 142
Figura 2 – Ficha utilizada pelos provadores na ADQ®..... 145
Figura 3 – Ficha utilizada pelos consumidores no teste de aceitação e intenção de compra 148
Figura 4 – Perfil sensorial das amostras de chocolates avaliados 153
Figura 5 – Projeção bidimensinal da Análise de Componente Principal dos termos descritores das amostras de chocolate 154
Figura 6 – Mapa de Preferência para as amostras de chocolate em relação a aparência (cor) 159
Figura 7 – Mapa de Preferência para as amostras de chocolate em relação ao aroma chocolate 161
Figura 8 – Mapa de Preferência para as amostras de chocolate em relação ao sabor chocolate 162
Figura 9 – Mapa de Preferência interno para as amostras de chocolate em relação a textura 163
Figura 10 – Mapa de Preferência interno para as amostras de chocolate em relação à avaliação global 164

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1 – Características das populações *Criollo, Forastero* e *Trinitário* 26
Tabela 2 – Classificação científica do fungo *Minilliophtora perniciosa* 27
Tabela 3 – Composição de sementes de cacau (*Forastero*) sem fermentar do Oeste Africano.....31
Tabela 4 – Principais triacilglicerídeos de manteigas de cacau de diferentes origens 41
Tabela 5 – Nomenclatura e ponto de fusão (℃) das diferentes formas cristalinas da manteiga de cacau, segundo diversos autores 43
Tabela 6 – Diferenças entre os tipos de chocolate mais comercializados 47
Tabela 7 – Estruturas químicas das metilxantinas: teobromina e cafeína.....51

CAPÍTULO 2

Tabela 1 – Formulação utilizada para produção dos chocolates.....82
Tabela 2 – Gradiente utilizado para separação de compostos fenólicos e metilxantinas por HPLC.....86
Tabela 3 – Valores médios e desvio padrão de umidade, pH, acidez total titulável (meqNaOH.100g^{-1}) em ácido acético e atividade de água das amêndoas fermentadas e secas 88
Tabela 4 – Valores médios e desvio padrão de umidade e atividade de água (aw) das amêndoas na 1ª e na 2ª hora da torração 91
Tabela 5 – Valores médios e desvio padrão de acidez total titulável (meq.NaOH.100g^{-1}) e pH das amêndoas na 1ª e na 2ª hora da torração 92
Tabela 6 – Valores médios e desvio padrão de umidade, cinzas, proteínas e lipídios das amêndoas torradas. Valores de proteínas e lipídios em base seca. 93
Tabela 7 – Valores médios e desvio padrão de umidade, pH, acidez total titulável (meqNaOH.100g^{-1}), atividade de água, cinzas, proteínas e lipídios da massa de cacau. Valores de proteínas e lipídios em base seca. 95

Tabela 8 – Valores médios com desvio padrão de umidade, pH, acidez total titulável (meqNaOH.100g^{-1}), atividade de água, cinzas, proteína e lipídios dos chocolates. Valores de proteínas e lipídios em base seca 97
Tabela 9 – Composição centesimal das amostras de chocolates estudadas em base seca (g/100g). 99
Tabela 10 – Composição centesilam de chocolates amargos comerciais em base seca (g/100g). 100
Tabela 11 – Valores dos pontos de fusão das amostras de chocolates 101
Tabela 12 – Valores médios e desvio padrão obtidos do parâmetro L* e das coordenadas cromáticas a* e b* da análise de cor das amostras de chocolate 102
Tabela 13 – Teor de compostos fenólicos totais (mg.g^{-1}) de massa de cacau e de chocolate (Média±Desvio Padrão) 103
Tabela 14 – Compostos fenólicos nas amostras de massa de cacau. (Média±Desvio Padrão). (-) Não Detectado 104
Tabela 15 – Compostos fenólicos nas amostras de chocolate. (Média±Desvio Padrão). (-) Não Detectado 105
Tabela 16 – Metilxantinas nas amostras de massa de cacau. (Média±Desvio Padrão) 107
Tabela 17 – Metilxantinas nas amostras de chocolate. (Média±Desvio Padrão) 108
Tabela 18 – Composição de ácidos graxos (em % de área) de manteiga de cacau oriunda de 3 diferentes amostras de cacau da região Sul da Bahia. (Média±Desvio Padrão). (-) Não detectado 110

CAPÍTULO 3

Tabela 1 – Ingredientes utilizados na formulação dos chocolates 121
Tabela 2 – Conteúdo de gordura dos chocolates provenientes das amostras convencional, SR162 e PH16.....124
Tabela3 – Composição em triacilgliceróis (g/100 g) das formulações de chocolates provenientes das amostras convencional, SR162 e PH16.....125
Tabela 4 - Parâmetros de Casson das análises reológicas e tamanho de partículas das amostras 128
Tabela 5 – Força máxima de ruptura das amostras 130

CAPÍTULO 4

Tabela 1 – Formulação utilizada na produção dos chocolates.....143
Tabela 2 – Termos descritores, definições e materiais de referência gerados pela equipe sensorial 146
Tabela 3 – Valores de p de $F_{amostra}$ da análise de variância para cada provador, por atributo 150
Tabela 4 – Valores de p de $F_{repetições}$ da análise de variância para cada provador, por atributo 151
Tabela 5 – Médias dos atributos sensoriais que caracterizaram as amostras de chocolate 152
Tabela 6 – Coeficientes de correlação encontrados na Análise de Componentes Principais entre os atributos sensoriais 156
Tabela 7 – Resultados médios (n=60) da aceitação sensorial das amostras de chocolates 158
Tabela 8 – Resultados do teste de intenção de compra dos chocolates.....159

RESUMO

A partir de 1989, com o primeiro relato, na região cacaueira baiana do fungo *Moniliophthora perniciosa*, causador da doença vassoura-de-bruxa, iniciou-se nessa região um processo de empobrecimento provocado pela redução de até 100% da produção de cacau, em diversas propriedades rurais. A vassoura de bruxa representa uma das mais importantes doenças do cacaueiro por sua grande capacidade destrutiva e pela grande velocidade com a qual se espalha. A planta do cacau é uma espécie nativa da floresta tropical úmida americana, provavelmente originária das bacias do Amazonas e Orinoco. É uma árvore que desenvolve em clima quente e úmido numa faixa geográfica compreendida entre os paralelos 20ºN e 20ºS. Entre os esforços encontrados no controle da vassoura de bruxa destacam-se as pesquisas sobre novas variedades de cacau resistentes, produtivas e que originem matérias primas de qualidade industrial. O chocolate é 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. A qualidade do chocolate é avaliada por meio de suas características químicas, físicas, físico-químicas e sensoriais. Com o objetivo de colaborar com o Programa Brasileiro de Melhoramento Genético foram caracterizadas amostras de cacau monitoradas durante o processo de fermentação e secagem das variedades resistentes à vassoura de bruxa denominadas SR162 e PH16 e uma amostra susceptível a doença denominado de cacau convencional. Foram processadas e caracterizadas as massa de cacau, manteiga de cacau e os chocolates quanto à composição físico-química e química, assim como a avaliação física através do estudo da estrutura dos chocolates e a avaliação sensorial através do teste de aceitação e análise descritiva quantitativa (ADQ®). Os resultados das análises físico-químicas realizadas mostraram que independente da resistência ou não à vassoura de bruxa as variedades estudadas apresentam características próprias. Entre as amostras dos materiais em estudo, não foram identificadas diferenças significativas nas análises de pontos de fusão e na composição de ácidos graxos. As análises colorimétricas mostraram que cada chocolate produzido possui uma cor específica, o que foi confirmado pelos provadores treinados na avaliação sensorial. No estudo das estruturas dos chocolates o menor conteúdo de gordura e o maior tamanho de partículas, encontrados na amostra da variedade PH16, levaram a um maior valor de tensão inicial e maior área de histerese. Para a viscosidade a variação da gordura e o tamanho das partículas não são interferentes. Na Análise Descritiva Quantitativa® realizada, as amostras de chocolates apresentaram diferenças significativas entre si ($p<0,05$), com referência aos termos descritores. No teste de aceitação os consumidores avaliaram os chocolates com notas que variaram de gostei muito a gostei moderadamente. Através das analises realizadas, verificou-se que as amostras de cacau resistentes à vassoura de bruxa, SR162 e PH16, e o cacau convencional apresentaram características particulares.

Palavras-chave: vassoura de bruxa, cacau, chocolate, qualidade.

ABSTRACT

The first report of *Moniliophtora pernicious* fungus in the cocoa region of Bahia was in 1989. The fungus cause a disease called witches' broom, which began a process of impoverishment of this region caused by a reduction of up to 100% of cocoa production in several farms. The witches' broom is an important disease of cocoa for its great destructive capacity and the great speed that it spreads. The cocoa plant is native from American tropical rainforest, probably from the Amazon and Orinoco basins. The cocoa tree grows in hot and humid conditions in a geographical belt between the parallels 20°N and 20°S. Among the efforts found in the control of witches' broom disease, stand out research on new cocoa resistant varieties, productive and that create quality raw materials for the industry. Chocolate is a product derived from a mixture of cocoa (*Theobroma cacao* L.), mass (paste or liquor), cocoa powder or cocoa butter, and with other ingredients, containing at least 25% ($g.100g^{-1}$) cocoa solids. The quality of chocolates is evaluated through their chemical, physical, physic-chemical and sensory characteristics. With the objective of collaboratind with the Brazilian Program for Genetic Improvement of Cocoa, samples of two varieties of cocoa, resistant to witches' broom disease denominated SR162 and PH16 and one susceptible to disease, called conventional cocoa were characterized and monitored during fermentation and drying process. All materials were processed and the cocoa mass, cocoa butter and chocolate were characterized on the physicochemical composition and chemistry, as well as physical evaluation by studying the structure and sensory evaluation of chocolate through the acceptance test and quantitative descriptive analysis (QDA®) The results of physicochemical analyses carried out, showed that regardless of whether or not resistance to witches' broom disease, varieties studied present individual characteristics. There were no significant differences in the analyses of melting points and fatty acid composition among the samples of the materials studied. The colorimetric analyses showed that each chocolate produced has a specific color, which was confirmed by judges trained in sensory evaluation> In the study of the structures of chocolate, lower fat content and the bigger particle size found in the PH16 sample, led to an increased value of initial stress and higher hysteresis area. Quantitative Descriptive Analysis® showed that the chocolate samples had significant differences between groups ($p<0.05$), with reference to the descriptors. In acceptance test, consumers evaluated the chocolates with notes ranging from "like very much" and "like moderately". Through the analysis performed, it was found that samples witches' broom disease resistant cocoa, SR162 and PH16, and conventional cocoa had particular characteristics.

Keywords: witches' broom, cocoa, chocolate, quality.

INTRODUÇÃO

O cacaueiro (*Theobroma cacao* L.) é uma planta pertencente à família Malvaceae, provavelmente originada da Bacia Amazônica e cultivada nas regiões tropicais do mundo. O interesse de cultivo desta espécie está no aproveitamento de suas sementes (amêndoas) para produção de manteiga de cacau e chocolate (ALVES, 2002).

A vassoura de bruxa é a doença mais destrutiva do cacaueiro, causando danos que afetam diretamente a produção, sendo o ataque, em alguns casos, tão severo que chega a dizimar totalmente as plantações (ALBUQUERQUE et al, 2005). Até meados da década de 20, o Brasil era o maior produtor de cacau do mundo. No final dos anos 80, ainda ocupava o segundo lugar, perdendo apenas para Costa do Marfin, na África. Atualmente, o Brasil contribui apenas com 4% da produção mundial, ficando em quarto lugar em produção e consumo. O Brasil, antes considerado um dos principais exportadores mundiais de cacau, com o advento da vassoura de bruxa, passou a importar cacau para manter o funcionamento de suas indústrias.

Uma das alternativas encontradas para se manejar a vassoura-de-bruxa é o emprego de variedades resistentes e de alta produtividade, desenvolvidas em programa de melhoramento genético do cacaueiro. Essa medida de controle é fundamental, tendo em vista que os controles químicos e culturais se mostram onerosos e ineficazes quando não executados rigorosamente e de acordo com as recomendações técnicas da pesquisa, e anti-econômicos, em se tratando de lavouras formadas por variedades de alta suscetibilidade e de baixa produtividade (PINTO, PIRES, 1998).

Em 1994, Clapperton et al, relatou que a falta de um método padronizado na avaliação do efeito genotípico do cacau restringia o processo de estudos, pois requeria sementes de um único genótipo. Com o desenvolvimento de um procedimento onde pequenas quantidades possam ser utilizadas na fermentação, um único genótipo poderia ser examinado quanto ao potencial do aroma.

O sabor ou aroma de chocolate é único e exclusivo, obtido somente de sementes fermentadas, secas e torradas de *T. cacao*, não podendo ser sintetizado artificialmente. O desenvolvimento desse aroma é influenciado pela constituição genética das sementes, processamento pós-colheita (fermentação e secagem) e torração. O sabor de chocolate é desenvolvido na etapa de fermentação e torração. O genótipo, variedade do cacau, influência tanto a qualidade quanto a intensidade do sabor no chocolate, pois possivelmente determina a quantidade de precursores do sabor e aroma formados na etapa da fermentação (POSSIGNOLO, 2010).

A conchagem é a etapa que assegura o desenvolvimento pleno do sabor pela eliminação dos ácidos voláteis, remoção da umidade, redução do tamanho dos cristais de açúcar, modificação da viscosidade e alteração da cor do produto. Já a temperagem é necessária para induzir a cristalização da manteiga de cacau em uma forma estável na massa de chocolate líquida (REINECCIUS, 2006; AFOAKWA et al, 2008a).

A manteiga de cacau é uma gordura valiosa devido ao alto conteúdo de ácido esteárico e conseqüente propriedades físicas singulares. É uma gordura sólida a temperatura ambiente, com perfil de derretimento acentuado entre 35-40℃. O comprimento da cadeia de ácidos graxos, grau de insaturação e posição do glicerol na cadeia principal determinam o perfil de fusão da manteiga de cacau (GILABERT-ESCRIVA, 2002a).

Os fatores como conteúdo de gordura, distribuição do tamanho de partícula, teor de umidade, emulsificantes, tempo de conchagem e temperatura afetam as propriedades reológicas. A determinação de propriedades reológicas de chocolates é importante no processo produtivo para a obtenção de produtos de alta qualidade com textura bem definida. O chocolate fundido é um fluido não Newtoniano com tensão de cisalhamento inicial (*yield stress* ou *yield value*) e pode ser descrito como um número, através de modelos matemáticos como o de Bingham, Herschel-Bulkley e o modelo de Casson (SOKMENS; GUNES, 2006).

O presente trabalho teve como objetivo analisar diferenças qualitativas e quantitativas através da caracterização física, química e físico-química de

variedades de cacau resistentes à vassoura-de-bruxa e de amostra de cacau convencional, susceptível à doença, assim como o desempenho tecnológico e sensorial na produção de chocolates desses mesmos materiais.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Caracterização física, físico-química de variedades de cacau resistentes à vassoura-de-bruxa, e avaliação do seu desempenho tecnológico e sensorial na produção de chocolates.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

Monitorar etapa de torração das amêndoas;

Realizar análise físico-química das amêndoas secas e torradas;

Obter e caracterizar através das análises física, química e físico-química a massa de cacau, manteiga de cacau e chocolates das variedades em estudo;

Realizar estudo das estruturas dos chocolates através de reologia e textura;

Realizar teste de aceitação dos chocolates obtidos;

Análise descritiva quantitativa dos chocolates obtidos das variedades de cacau selecionadas;

Comparar a qualidade dos produtos oriundos das variedades de cacau (resistentes à vassoura-de-bruxa) com amostra de cacau comum (susceptível à doença).

CAPITULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. CACAU – ASPECTOS GERAIS

1.1 O CACAU – *Theobroma cacao* L

O cacaueiro pertence à ordem Malvales, família *Malvaceae*, gênero *Theobroma*, espécie *Theobrom cacao* L., única utilizada comercialmente para a produção de chocolate. Os astecas e outros grupos de língua nahuatl denominavam o cacaueiro de "cacaohoaquahuitl", os frutos de "cachocentli" e suas sementes de "cacaoatl", nome utilizado atualmente para a espécie. Em 1737, Lineu denomina o gênero de *Theobroma*, que significa alimento dos deuses, em referência à origem divina atribuída ao cacaueiro pelos povos mesoamericanos (LOPES et al, 2011; EFRAIM, 2009).

A árvore do cacau é uma espécie nativa da floresta tropical úmida americana, provavelmente originária das bacias do Amazonas e Orinoco. É uma árvore que se desenvolve em clima quente e úmido numa faixa geográfica compreendida entre os paralelos 20ºN e 20ºS (BATALHA, 2009).

O cacau é normalmente cultivado nos trópicos, por pequenos agricultores em países do terceiro mundo (Figura 1). Seu cultivo estende-se da Colômbia, para a Venezuela, América Central e México. Ao dispersar-se ao longo do rio Amazonas, alcança também as Guianas. Saindo das Américas e com cerca de 70% da produção mundial proveniente da África Ocidental, principalmente da Costa do Marfim (40%), Gana (20%), Nigéria (5%) e Camarões (5%). O Brasil, até a chegada da vassoura de bruxa (*Moniliophtora perniciosa*) em 1989, era o segundo maior produtor de cacau do mundo caindo para a quarta posição, responsável por 4% do total mundial depois do aparecimento desta doença. A Bahia ainda é o maior produtor de cacau no Brasil, com 64% do total produzido, seguido por Pará (25%), Rondônia (8%) e Espírito Santo (3%) (MARTINI, 2004, LOPES, 2011).

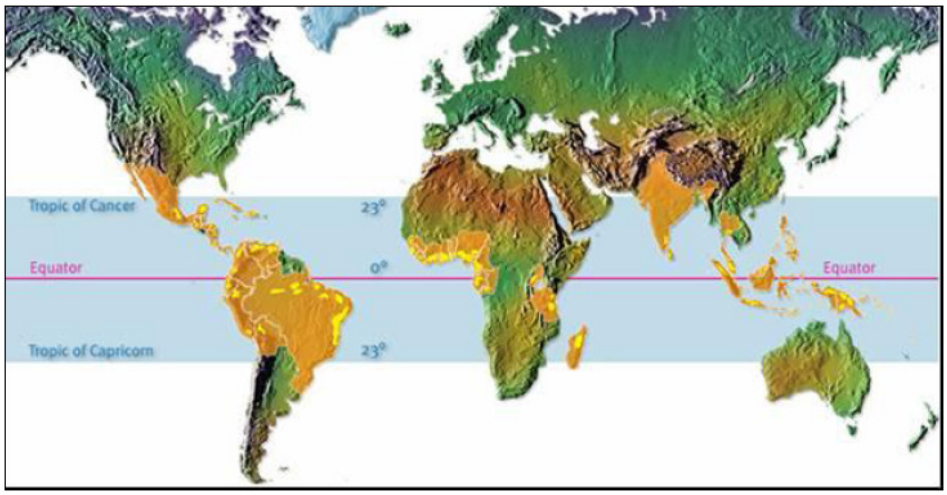


Figura 1. Zona de cultivo do cacau na cor laranja. FONTE: SAINATO et al, 2004.

De acordo com o ICCO (International Cocoa Organization), os maiores produtores mundiais de cacau são a Costa do Marfim com 1.242 mil toneladas na safra 2009/10, seguida por Gana (632 mil toneladas), Indonésia (550 mil toneladas), Nigéria (240 mil toneladas), Camarões (205 mil toneladas), Brasil (161 mil toneladas), Equador (160 mil toneladas) e Papua Nova Guiné (50 mil toneladas) (ICCO, 2011).

Ao lado da indiscutível importância econômica, o cacau tem um grande valor ecológico. Cultivado racionalmente, em condições que se assemelham às do seu "habitat" natural, em florestas, com um sombreamento permanente de árvores de maior porte, o cacaueiro protege o solo dos efeitos da erosão e da lixiviação (carreamento de elementos nutritivos pelas águas). Suas plantações substituem a floresta original sem destruir o ambiente ecológico existente, preservando a heterogeneidade e com ela o micro-clima e a vida das espécies vegetais e animais das áreas cultivadas (EFRAIM, 2004).

O cultivo do cacau necessita de chuvas regulares, temperatura média de 25ºC e precipitação anual entre 1500 e 2000 mm. O solo deve ser profundo e fértil, sendo muito susceptível a pragas e fungos. Atinge entre 5 a 10 metros de altura, e os primeiros frutos são colhidos cerca de 5 anos após a plantação. O fruto do cacaueiro tem forma oval com 15 a 20 cm de comprimento do eixo maior, e cor amarela quando maduro. O cotilédone e um pequeno gérmen de planta embrionária são recobertos por uma película denominada testa, e a semente é

revestida por uma polpa branca com tons rosados, mucilaginosa e adocicada (MARTINI, 2004; BATALHA, 2009; BECKETT, 1994).

A polpa do cacau é constituída por um conjunto de células esponjosas mucilaginosas contendo água, frutose, glicose, sacarose, ácido cítrico e vários sais inorgânicos (Figura 2). A testa secreta a mucilagem e atua como via de transporte entre os cotilédones e a polpa mucilaginosa. O cotilédone apresenta células contendo reservas protéicas, lípides, amido e células polifenólicas. No tecido fresco predominam células contendo numerosos e regulares glóbulos lipídicos que revestem ordenadamente a face interna da membrana celular. As células polifenólicas apresentam um grande e único vacúolo preenchido por polifenóis sendo responsáveis pela cor dos cotilédones (MARTINI, 2004).

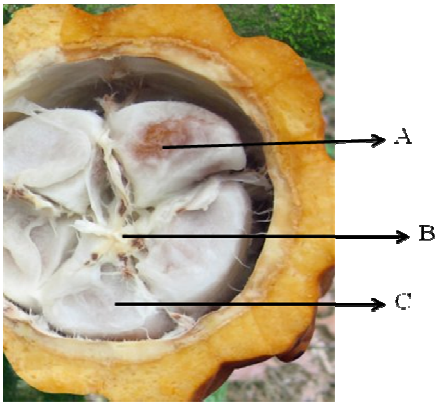


Figura 2. Corte transversal de um fruto de cacau - A: cotilédone; B: placenta; C: polpa mucilaginosa.

Os frutos do cacaueiro encontram-se divididos em três grupos: *Criollo, Forastero e Trinitário* (Figura 3).

Os termos *Forastero* e *Criollo* foram aplicados, inicialmente, na Venezuela, para distinguir o material nativo (*Criollo*) de material introduzido (*Forastero*). Todos os tipos têm ampla variabilidade, sendo reconhecidos pelo conjunto geral de características. Há, no entanto, algumas distinções mais claras: os *Criollos* possuem sementes brancas ou de coloração rósea clara e frutos com casca vermelha ou verde, quando imaturos; *Forasteros* possuem sementes intensamente pigmentadas e frutos verdes, quando novos; e *Trinitários* são

identificados pela associação de caracteres de ambos os tipos anteriores, com coloração de frutos e sementes variáveis (PIRES, 2003).

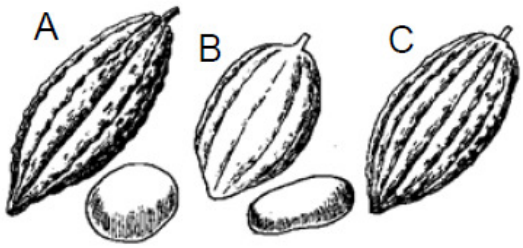


Figura 3. As variedades de cacau: Criollo e a semente oval (A), Forastero e a semente achatada (B), Trinitário (C).
FONTE: SOUZA, 2010.

O fruto do cacau *Criollo* foi cultivado na América Latina durante o período pré-colombiano e colonial, caracteriza-se pela forma alongada, com uma ponta proeminente. Sua superfície externa é enrugada, possuindo sulcos longitudinais profundos. As sementes são ovais e relativamente soltas na ponta, apresentam seus cotilédones de coloração branca, pois não possuem células pigmentadas. Têm sabor e aroma agradáveis, sendo considerados os cacaus mais finos. As plantas e os frutos desse grupo são menos resistentes aos ataques de pragas e infecções, e são cultivadas nos países da América Central. Na América do Sul existem plantações na Venezuela, Colômbia, Equador e Peru (MOTAMAYOR et al, 2002; BATALHA, 2009; VILLEGAS, ASTORGA, 2005).

O grupo *Forastero* responde por 80% da produção mundial, sendo este predominante nas plantações da Bahia, Amazônia, e nos países produtores da África. Esse grupo é amplamente cultivado na zona cacaueira da Bahia, onde houve uma mutação genética natural, originando o cacau *Catongo e Almeida,* que se caracterizam por possuírem sementes brancas (LEMUS et al, 2002; MARITA et al, 2001).

Composto por populações diversas, o cacau *Forastero* possui diferentes origens geográficas: Alto Amazonas, Baixo Amazonas, Orinoco e Guianas. O fruto do cacau nesse grupo tem forma mais arredondada, possui casca dura de superfície quase lisa. As sementes são achatadas e estão firmemente alojadas na

polpa. Possui cotilédones de cor violeta, sabor mais ácido e amargo e maior adstringência que o cacau *Criollo* (EFRAIM et al, 2010; MOTAMAYOR et al, 2002; BATALHA, 2009).

O fruto do cacau *Trinitario* é resultante da hibridação entre o grupo *Criollo* e *Forastero* (Tabela 1). Pode apresentar características tanto do grupo *Criollo* como do *Forastero*, porém evidências bioquímicas sugerem que o cacau *Trinitario* seja mais próximo do cacau *Criollo*. É considerado por muitos como um híbrido de alta qualidade (BATALHA, 2009).

Os cacaueiros do grupo *Trinitario* tanto podem ser variedades obtidas do cruzamento entre os *Criollos e Forasteros* quanto reproduzidos assexuadamente a partir do enraizamento de estacas, ou enxertia, denominando-se "clones". Estes clones são muito cultivados na América Central, principalmente em Trindad e Costa Rica, países de onde se originaram, e foram introduzidos em outros países e na zona cacaueira da Bahia pela Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira - CEPLAC, através do Centro de Pesquisa do Cacau - CEPEC para os programas de melhoramento genético dos cacaueiros baianos (CEPLAC, 1998).

Tabela 1 - Características das populações *Criollo, Forastero* e *Trinitário*.

	Criollo	***Forastero***	***Trinitário***
		Casca	
Textura	Mole	Dura	Geralmente dura
Cor	Por vezes vermelho	Variável	Variável
		Semente	
N° médio/fruto	20-30	30 ou mais	30 ou mais
Cor dos cotilédones	Branco, marfim ou violeta muito pálido	Violeta pálido a carregado	Variável, raramente ocorre sementes brancas
Variedades	Seleção Mexicana - RIM Seleção da Guatemala - SGU Seleção da Venezuela - Chuao, Choroni, Ocumare	Pará, Parazinho, Comum, Maranhão Alto Amazônicos Mutações da Variedade Comum: Catongo e Almeida	Imperial College Selection - ICS - Trindad Seleção United Fruit - UF - Costa Rica.

Fonte: BATALHA, 2009; CEPLAC, 1998.

1.2 *Monilliophtora perniciosa*

Monilliophtora perniciosa (Tabela 2) é o agente etiológico da doença vassoura-de-bruxa do cacaueiro (*Theobroma cacao* L.) o qual se constitui na principal limitação para a produção de cacau na América do Sul, Panamá e nas ilhas do Caribe, tem sido considerado com um dos patógenos mais importantes para a cultura do cacau. No Brasil é encontrada em toda a bacia amazônica e no sul da Bahia, onde tem causado sérios problemas econômicos, sociais e ecológicos, principalmente na região sul da Bahia, onde perdas ocasionadas pelo fungo chegaram a atingir 100% em algumas fazendas (FALEIRO et al, 2004; RUBINI et al, 2005; SCARPARI, 2005).

Tabela 2 - Classificação científica do fungo *Monilliophtora perniciosa.*

Super-reino	Eukaryota
Reino	Fungi
Filo	Basidiomycota
Subfilo	Agaricomycotina
Classe	Agaricomycetes
Subclasse	Agaricomycetidae
Ordem	Agaricales
Família	Marasmiaceae
Gênero	*Moniliophthora*
Espécie	*Monilliophtora perniciosa*

FONTE: MEINHARDT, 2008.

O primeiro foco conhecido de vassoura-de-bruxa no sul da Bahia foi encontrado em 1989 no município de Uruçuca, na ocasião a segunda maior concentração de cacaueiros do mundo. Apesar de originário da Amazônia, *M. perniciosa* encontrou nessa região condições adequadas para infecção das plantas praticamente durante todo o ano. Além de possuir 700 mil hectares contínuos de cacaueiros suscetíveis, a chuva é distribuída uniformemente durante o ano nessa região, apenas com estiagens curtas, condição essencial para a proliferação (SCARPARI, 2005).

A partir de 1990, por causa do declínio da produção de cacau ocasionada pelo avanço da vassoura-de-bruxa, o plantio de clones resistentes foi adotado. Muitos desses clones consistiram em seleções locais, feitas em condições de fazenda pelos agricultores, extensionistas e pesquisadores de instituições governamentais dessa região (LEAL et al, 2008).

Na Figura 4 é mostrado um cacaueiro infectado, um não infectado e exemplos de sintomas da doença. Nos brotos vegetativos das árvores infectadas surgem grupamentos de flores anormais hipertrofiadas que originam frutos deformados, com aspecto de "morango", os quais morrem prematuramente. Os frutos infectados ainda jovens tomam aspecto de "cenoura", enquanto que os mais desenvolvidos, ao atingirem a fase adulta, exibem uma mancha negra e dura, denominada "podridão negra". As vassouras formadas que, de início são verdes, após 4 a 6 semanas morrem, adquirindo coloração castanha escura (SCARPARI, 2005).

Figura 4. (A) Cacaueiro infectado pelo *Monilliophtora perniciosa*; (B) Cacaueiro não infectado; (C) e (D) Árvores com sintomas da doença vassoura-de-bruxa.
Fonte: MEINHARDT, 2008.

Clones de *Theobroma. cacao* estão sendo recomendados pelo Centro de Pesquisas do Cacau (CEPEC), unidade de geração de tecnologia da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC), aos cacauicultores baianos objetivando a formação de novas lavouras mais produtivas e com maior uniformidade. Nesse sentido, a CEPLAC vem ampliando a variabilidade genética requerida, criando a fundamentação necessária ao programa de melhoramento genético, com estudos das características individuais dos genótipos, identificando novas fontes e genes de resistência estabelecendo populações base para o melhoramento. Através de parcerias entre os agricultores, trabalhadores rurais, extencionistas e pesquisadores são feitas as seleções de clones resistentes à vassoura de bruxa com boas características gerais para a inclusão em ensaios de larga escala e a identificação de genótipos promissores para a constituição de populações para os ciclos seguintes de seleção (REHEM, 2006; CEPLAC, 2010).

Trata-se, na realidade, de clones resistentes ao *Monilliophtora perniciosa*, agente causal da vassoura-de-bruxa do cacaueiro, que infecta as regiões de crescimento vegetativo e, ou reprodutivo, promovendo modificações fisiológicas e anatômicas nas plantas. O controle da vassoura-de-bruxa consiste na utilização de cacaueiros geneticamente resistentes, associados às medidas de controle cultural e químico (REHEM, 2006).

Os métodos de controle da vassoura-de-bruxa incluem o controle químico, podas fitossanitárias e resistência genética (LANA, 2004). Dentre os produtos químicos utilizados no controle químico, o óxido cuproso é o que apresenta resultados mais positivos em condições de campo, além de ser recomendado para o controle da podridão parda. O principal objetivo desse fungicida é a proteção de frutos jovens, porém sua eficiência não é total, pois há rápida expansão da superfície do fruto nos primeiros três meses, não permitindo boa cobertura dos mesmos (ALVES, BRAGAGNOLO, 2002).

A poda fitossanitária (remoção dos tecidos infectados) só é efetiva quando realizada regularmente de forma extensiva. Embora seja eficaz em reduzir fontes do inóculo, as infecções observadas em áreas onde foi realizado esse tipo de

controle são provenientes das fontes não removidas ou daquelas localizadas em outras áreas (LANA, 2004).

Outro método que tem sido avaliado é o uso do fungo antagonista *Trichoderma viride* como controle biológico da doença. Este antagonista demonstra eficiência, reduzindo a incidência de frutos infectados pelo fungo, possivelmente devido à colonização das vassouras, reduzindo a fonte de inóculo, e causando a perda de viabilidade do patógeno. Este método necessita ainda de estudos para viabilizar sua aplicação no campo, como por exemplo, o cultivo do antagonista em larga escala e os métodos para a aplicação do produto. Após anos de convivência com a vassoura-de-bruxa, a lavoura cacaueira começou a dar sinais de recuperação devido à utilização de cultivares resistentes (SCARPARI, 2005; DANTAS NETO, 2005).

1.3 COMPOSIÇÃO DA AMÊNDOA DE CACAU

As amêndoas de cacau, assim como todo produto vegetal, são afetadas em seu desenvolvimento e constituição química pelas condições ambientais e tratos culturais. No processo de industrialização, a amêndoa não é aproveitada integralmente, havendo a eliminação da casca (testa) e do embrião (Figura 5) (AFOAKWA, 2010).

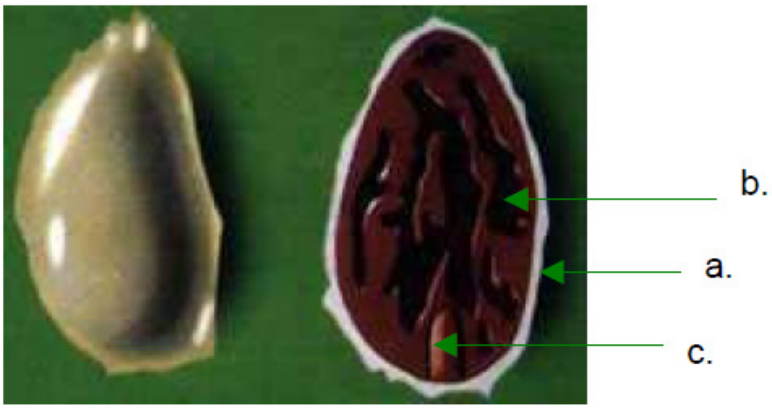


Figura 5. Corte longitudinal de semente de cacau. (a) casca; (b) cotilédone; (c) gérmen ou embrião.
Fonte: GRAPIUNAMENTE, 2002 citado por EFRAIM, 2004.

Na Tabela 3 é mostrada a composição química da amêndoa de cacau sem fermentar.

Tabela 3. Composição de sementes de cacau (*Forastero*) sem fermentar do Oeste Africano.

Constituintes	Peso seco (%)
Cotilédones	89,60
Testa	9,63
Embrião	0,77
Lipídios	53,05
Umidade	3,65
Cinzas	2,63
Nitrogênio	
Nitrogênio total	2,28
Nitrogênio protéico	1,50
Teobromina	1,71
Cafeína	0,085
Carboidratos	
Glicose	0,30
Sacarose	1,58
Amido	6,10
Pectina	2,25
Fibras	2,09
Pentosanas	1,27
Polifenóis	7,54
Ácidos	
Acético	0,014
Oxálico	0,29

Fonte: AFOAKWA, 2010.

2. PRÉ-PROCESSAMENTO DO CACAU

A qualidade dos grãos de cacau depende de muitos fatores como a variedade do cacaueiro, manejo agronômico, fatores do solo, condições climáticas, e a tecnologia pós-colheita. Desta forma, a qualidade dos grãos de cacau, sabor e aroma, dependerão das habilidades e bons cuidados tomados pelos técnicos responsáveis. Por causa disso, é necessária a avaliação dos parâmetros físicos, químicos e organolépticos que permitem determinar a qualidade em relação à variedade e ao meio ambiente (BRUNETTO et al, 2007).

Na Figura 6 está representado o fluxograma do processo de beneficiamento do cacau.

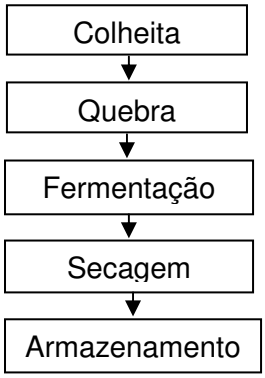


Figura 6. Fluxograma do beneficiamento do cacau.

2.1 COLHEITA

O desenvolvimento do fruto, desde a fecundação até a maturação, demanda o tempo de cerca de seis meses. Na prática, a maturidade do fruto é reconhecida geralmente pela mudança da cor do mesmo. Por ocasião da colheita, é essencial colher apenas frutos maduros, pois somente estes possuem açúcar e outros substratos em quantidade adequada para uma boa fermentação (LOPES, 2000; CRUZ, 2002).

A época de colheita depende das condições climáticas de cada região. No Brasil o cacau é colhido praticamente durante o ano inteiro, distinguindo-se dois

períodos de safra: o principal de outubro a janeiro e o secundário de maio a agosto. O cacau colhido no segundo período da safra é conhecido como cacau temporão (CRUZ, 2002).

2.2 QUEBRA

Após a colheita, os frutos devem ser quebrados e deles retiradas as sementes com a polpa aderida, que serão submetidas à fermentação. O período entre a quebra e o início da fermentação não deve ser superior a 24 horas para que não ocorram reações químicas indesejáveis. Sementes provenientes de quebras em dias diferentes não devem ser fermentadas juntas, pois isso conduz a uma fermentação desigual (BECKETT, 1994).

2.3 FERMENTAÇÃO

A fermentação apresenta duas fases. A primeira etapa é desenvolvida principalmente por leveduras. Há uma diminuição do pH, que em conjunto com o aumento da temperatura (45-50℃) são responsáveis pela morte do gérmen, ou seja, elimina o poder de germinação da semente, a à partir desse momento, os grãos passam e se denominar amêndoas (CRUZ, 2002, AFOAKWA, 2010).

A morte da semente resulta em mudanças de estruturas subcelulares que são importantes para a produção de precursores do sabor, como a hidrólise das proteínas, originando aminoácidos livres. A geração de precursores de sabor é um importante resultado da fermentação. Amêndoas mal fermentadas ou sementes não fermentadas apresentam uma coloração marrom-violeta ou de madeira acinzentada, que permanece no chocolate e desenvolve sabor aparente de chocolate (BECKETT, 1994).

Na segunda fase da fermentação ocorre uma condensação oxidativa. Tem como principal característica a redução da adstringência e amargor devido à oxidação dos compostos fenólicos, formando complexos com proteínas e peptídeos, traduzindo-se, entre outras, na transformação da cor púrpura a marrom

dos cotilédones, com o aumento da concentração de ácido acético e oxidação das antocianinas (CRUZ, 2002).

Uma amêndoa de cacau bem fermentada apresenta cotilédones de coloração marrom. Quando há mistura de coloração marrom com violeta, roxo ou púrpura, a amêndoa é classificada como parcialmente fermentada. Caso esta apresente coloração de violeta a púrpura, em grande parte de sua extensão, é considerada como mal fermentada (COHEN, JACKIX, SOUSA 2004).

A fermentação é um procedimento importante para reduzir a acidez, adstringência e amargor em sementes de cacau. É também um passo fundamental na formação de açúcares redutores e aminoácidos, que são os precursores da reação de Maillard durante a torração (HUANG, BARRINGER, 2010).

2.4 SECAGEM

Para a secagem do cacau utilizam-se duas técnicas: a secagem natural e a secagem artificial. A natural ou secagem ao sol é uma operação simples e muito utilizada, é realizada em barcaças (espécies de bandeja de madeira fixas com teto móvel) ou bações (bandejas móveis com teto fixo). Quando a colheita coincide com um período chuvoso, ou quando o espaço disponível nas barcaças não é suficiente para comportar o volume da produção, a secagem é realizada em secadores especiais, através do calor da queima de madeira ou outro combustível, ou ainda através de coletores solares (CRUZ, 2002).

Considera-se como fator essencial, durante a secagem, a velocidade de remoção da água. Uma secagem rápida acarreta perda de umidade na superfície da amêndoa, deixando o interior úmido, o que deprecia o produto, e proporciona condições de aparecimento de fungos internos, produzindo manchas brancas, durante o período de armazenamento. Apenas 3% de amêndoas contaminadas já proporcionam sabor desagradável ao *liquor* ou massa de cacau, impossível de ser eliminado em processos posteriores. Além disso, ocorre o endurecimento com

eventual ruptura da testa. No caso da secagem excessiva, ocorre perda de peso, tornando as sementes quebradiças (SOARES, 2001; EFRAIM et al, 2006).

Além da eliminação da água, a secagem do cacau dá continuidade às mudanças bioquímicas, iniciadas na fermentação, que vão contribuir para o sabor e aroma característicao do chocolate. A secagem é também responsável pela redução da acidez das amêndoas e deve ser conduzida de tal maneira a se obter um teor de umidade em torno de 7%. Secagem excessiva torna a casca quebradiça, enquanto que excesso de umidade favorece o desenvolvimento de fungos (LOPES, 2000).

3. OBTENÇÃO DE PRODUTOS DE CACAU

O processo tradicional de obtenção de produtos de cacau envolve as etapas descritas na Figura 7.

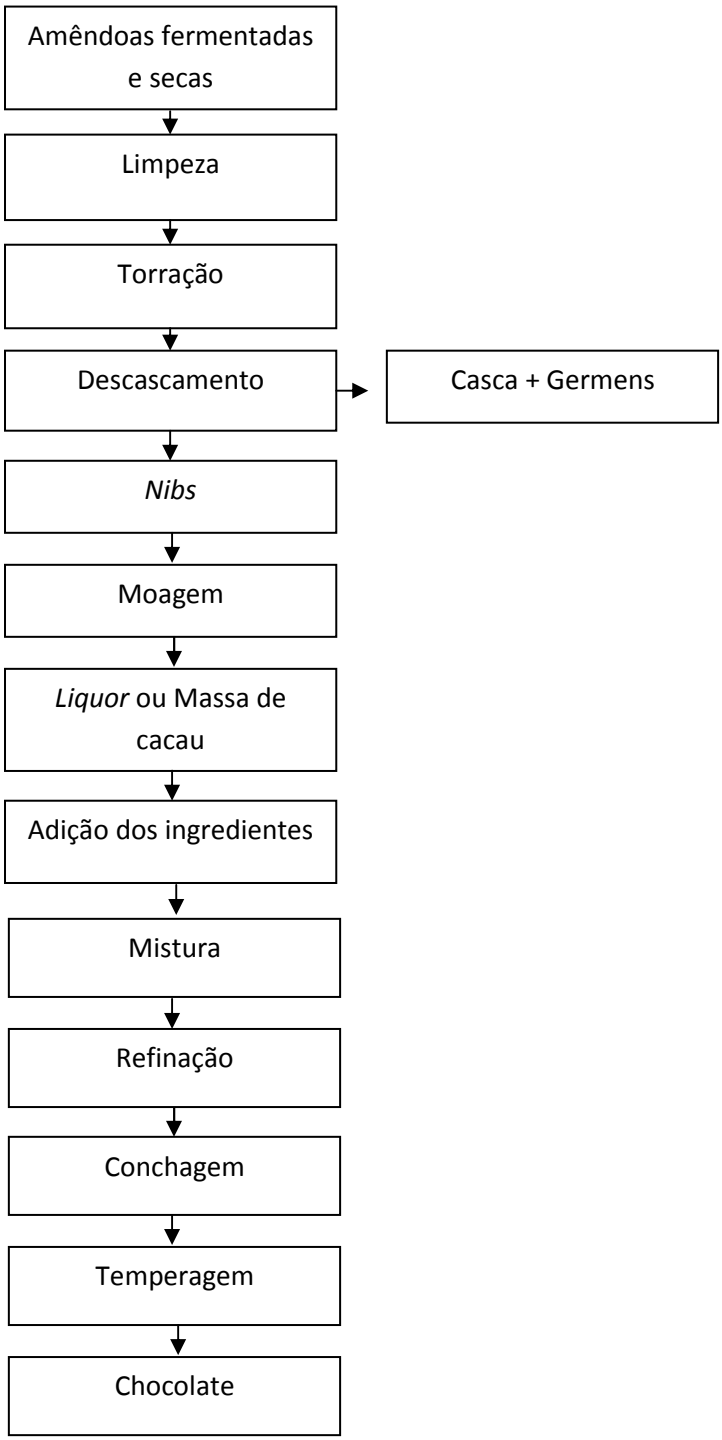


Figura 7. Fluxograma do processamento do chocolate.

3.1 LIMPEZA

As amêndoas fermentadas e secas são submetidas à etapa de limpeza para remoção de sujidades mais grosseiras.

3.2 TORRAÇÃO

Depois de fermentadas e secas, as amêndoas estão prontas para entrarem no processo de torração. A torração é um tratamento térmico fundamental no processamento de chocolate e suas condições dependem de fatores como: variedade do cacau, tratamentos anteriores à torração, umidade e características de sabor desejadas. Em condições ótimas, na torração há o desenvolvimento máximo do potencial aromático da amêndoa. É uma operação térmica caracterizada pelos seguintes fenômenos: perda do teor de água; diminuição dos ácidos voláteis indesejáveis (principalmente acético); inativação de enzimas que podem degradar a manteiga de cacau; desenvolvimento de aromas desejáveis através da Reação de Maillard partindo dos precursores formados na etapa de fermentação e o desenvolvimento da coloração típica do chocolate (DRUMMOND, 1998; LOPES et al, 2003; EFRAIM, 2004).

Estes precursores-chave de compostos de sabor durante a torração interagem e desenvolvem compostos heterocíclicos voláteis. A formação destes compostos heterocíclicos não é totalmente compreendido e levam à formação de pirazinas. As pirazinas são compostos aromáticos que aumentam de concentração gradualmente com o decorrer da torração, sendo que a diminuição do teor de algumas delas nas amêndoas de cacau é coincidente com o início da sobretorração, devido possivelmente a uma volatilização, dado ao aumento de temperatura (AFOAKWA et al, 2008a; QUEIROZ, GARCIA, 1999).

O sabor do chocolate é o resultado de uma mistura complexa de um grande número de compostos, cerca de 400-500 compostos combinados,

incluindo pirazinas, aldeídos, éteres, tiazóis, fenóis, cetonas, alcoóis, furanos e ésteres, sendo assim impossível caracterizá-lo por um único componente, otimizar as condições de torração do cacau significa desenvolver ao máximo o potencial aromático das amêndoas. Esses compostos são formados através da reação de Maillard e degradação de Strecker de aminoácidos e açúcares durante a torrefação (QUEIROZ, GARCIA, 1999; RAMLI, 2006, FRAUENDORFER, SCHIEBERLE, 2008).

O processo de torra não apenas gera novos compostos voláteis de aromas específicos, por meio da pirólise de açúcares, mas também gera perda de compostos secundários que afetam o sabor final do chocolate. (NAZARUDDIN et al. 2000).

Para ser torrado, o cacau pode se apresentar de diferentes formas: como amêndoas inteiras, como *nibs* (amêndoas fragmentadas em pedaçoes menores) e em alguns casos como massa de cacau. Na utilização do *nibs*, a diferença de intensidade de torração é diminuída, conseguindo-se melhor transferência de calor e, por conseqüência, redução do consumo de energia. A massa de cacau tem a vantagem de ter uma estrutura homogênea, particularmente no que diz respeito à granulometria das partes sólidas, podendo-se evitar aquelas diferenças de intensidade de tostado devido à heterogeneidade das dimensões dos nibs e das amêndoas de cacau (LOPES, 2000).

O método convencional de torração em amêndoas inteiras seja por processo continuo ou batelada, apresenta algumas desvantagens criticas. A primeira delas seria a grande demanda de energia necessária para penetrar a testa e atingir o cotilédone. Outra desvantagem é que a torração nunca é uniforme devido à variação nos tamanhos dos grãos, alguns podem ser sobretorrados ou então sofrer uma torração insuficiente (FADINI, 1998). A vantagem de torrar amêndoas inteiras, entretanto, é que facilidade de remoção da casca (CRUZ, 2002).

Após a torração, o material é moído para a obtenção da massa de cacau, também conhecida como *liquor* podendo ser comercializada para a fabricação de chocolates e prensada para a obtenção de manteiga e torta de cacau, sendo que

esta última pode ser moída em moinho de pinos originando o cacau em pó natural (BECKETT, 1994; COHEN, JACKIX, SOUSA, 2004).

3.3 MANTEIGA DE CACAU

A manteiga de cacau é uma gordura sólida a temperatura ambiente, com perfil de derretimento acentuado entre 35-40°C. O comprimento da cadeia de ácidos graxos, grau de insaturação e posição do glicerol na cadeia principal determinam o perfil de fusão da manteiga de cacau (GILABERT-ESCRIVA, 2002a).

A manteiga de cacau é uma das matérias-primas do chocolate mais importantes e com maior valor econômico. Representa a fase contínua, responsável pela dispersão das partículas sólidas de cacau, açúcar e leite, pode constituir até mais de 1/3 da formulação. É responsável por diversas características de qualidade, como dureza e quebra à temperatura ambiente, fusão rápida e completa na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processamento e está diretamente relacionada à estabilidade do produto, durante o armazenamento (LUCCAS, KIECKBUSCH, 2006; QUAST, 2008).

3.3.1 Composição da manteiga de cacau

A composição da manteiga de cacau varia em função da temperatura, pluviometria, luminosidade, extração, genética, período de maturação e geografia (GILABERT-ESCRIVA, 2002a).

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. Três principais ácidos graxos são encontrados na manteiga de cacau, o palmítico (P), o esteárico (S) e o oléico (O). Praticamente todo o ácido oléico encontra-se esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto que os ácidos saturados são frequentemente encontrados nas posições 1 e 3. A manteiga de cacau possui três principais triacilgliceróis 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 da gordura (QUAST et al, 2011).

A manteiga de cacau contém aproximadamente 20% de triacilgliceróis que estão líquidos à temperatura ambiente e possui faixa de fusão de 32℃ a 35℃ e de amolecimento ao redor de 30℃ a 32℃. Os ácidos graxos majoritários da manteiga de cacau são o palmítico (25,2 – 29,6%), esteárico (31,7 – 36,6%), oléico (31,7 – 37,1%) e linoléico (1,3 – 4,0%). (LANNES, GIOIELLI, 1998; GILABERT-ESCRIVA et al, 2002b).

Ácidos graxos voláteis têm um importante papel no desenvolvimento de precursores essenciais do *flavour* durante a fermentação de sementes de cacau. Seu conteúdo deve ser reduzido durante o subseqüente processo de secagem porque elevadas concentrações destes ácidos graxos podem determinar a qualidade de produtos de cacau. Evidências experimentais têm provado que durante a secagem artificial os ácidos graxos não são reduzidos ao mesmo nível que durante a secagem natural, e, portanto, na secagem artificial os grãos de cacau apresentam maior acidez (PÁRAMO et al, 2010).

Comparando com a manteiga de cacau produzida na Malásia e em Gana, as variedades brasileiras, possuem menor conteúdo de triacilgliceróis monoinsaturados e maiores quantidades de outros triacilgliceróis insaturados (Tabela 4) (LANNES, GIOIELLI, 1998).

Tabela 4. Principais triacilglicerídeos de manteigas de cacau de diferentes origens.

Origem	Triacilglicerídeos					
	SSS	SOS	SSO	SLnS	SOO	OOO
Brasil (%)	1,0	63,7	0,5	8,9	17,9	8,0
Ghana (%)	1,4	76,8	0,4	6,9	8,4	6,1
Malásia (%)	2,3	84,0	0,5	6,8	5,1	1,3

S: ácidos graxos saturados (principalmente palmítico e esteárico); O: ácido oléico; Ln: ácido linoléico.
Fonte: HARGREAVES, 1989 citado por GILABERT-ESCRIVA, 2002a.

O principal problema para a conservação do chocolate é decorrente do seu alto conteúdo de gordura e do seu baixo ponto de fusão. A proporção entre os teores de ácidos graxos saturados e insaturados da manteiga de cacau é de fundamental importância na consistência do produto, um maior percentual de ácidos graxos saturados, em relação aos insaturados, contribui positivamente para a elevação da consistência da gordura do cacau e da elevação do ponto de fusão e, conseqüentemente, da estabilidade do chocolate em barra, o que eleva a sua qualidade e aumenta a manutenção de suas características originais. (MELLO, CHITARRA, 1999)

3.3.2 Polimorfismo da manteiga de cacau

A manteiga de cacau apresenta um forte polimorfismo, extremamente importe na fabricação do chocolate. Em geral, a quantidade e exposição dos ácidos graxos na molécula de glicerol afetam as características químicas e físicas de gorduras e óleos, como o ponto de fusão, índice de iodo, e o índice de saponificação. Na manteiga de cacau essas características fornecem evidências importantes sobre suas propriedades funcionais, bem como a sua conveniência

quando utilizados em determinados produtos nas indústrias farmacêutica, cosmética e de chocolate (PADILLA et al, 2000).

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. Enquanto alguns autores indicam a presença de seis formas cristalinas distintas na manteiga de cacau, outros consideram a existência de apenas três, sendo as demais consideradas fases metaestáveis, ou estados de transição em que coexistem duas formas cristalinas (LUCCAS, KIECKBUSCH, 2006).

A forma α é a menos estável e de menor ponto de fusão, é formada durante o resfriamento rápido, e transforma-se com rapidez para a forma β'. A forma β é a mais estável e de maior ponto de fusão, formada por cristais largos com maior grau de compactação, o que provoca uma aparência granulosa na gordura (Tabela 5). O cristal formado no produto gorduroso solidificado exerce grande influência nas propriedades de textura. Gorduras cristalizadas na forma β' são mais macias, fornecem boa aeração e possuem excelentes propriedades de cremosidade na elaboração de tortas e produtos de panificação (GILABERT-ESCRIVA, 2002a).

Em função das características de polimorfismo dos triglicerídeos presentes na manteiga de cacau, o chocolate fabricado com ela precisa ser pré cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou recobrimento (PADILLA et al, 2000).

Tabela 5. Nomenclatura e ponto de fusão (°C) das diferentes formas cristalinas da manteiga de cacau, segundo diversos autores.

VAEK (1951)	VAEK (1960)	DUCKE (1964)	WILLE e LUTTON (1966)	CHAPMAN et al (1971)	LOVE GREN et al (1976)	DAVIS e DIMICK (1986),	LUCCAS (2001)
γ 18,0	γ 17	γ 18,0	I 17,3	I	VI 13,0	I 13,1	I 13,6
α 23,5	α 21-24	α 23,5	II 23,3	II	V 20,0	II 17,7	II 15,8
			III 25,5	III	IV 23,0	III 22,4	III 20,6
β''28,0	β' 28	β'' 28,0	IV 27,3	IV 25,6	III 25,0	IV 26,4	IV 23,3
β 34,5	β 34-35	β' 33,0	V 33,8	V 30,8	II 30,0	V 30,7	V 29,0
		β 34,4	VI 36,3	VI 32,2	I 35,5	VI 33,8	

Fonte: DIMICK, DAVIS, 1996, citado por COHEN, JACKIX, SOUSA, 2004.

3.4 PROCESSAMENTO DO CHOCOLATE

3.4.1 Refinação

O refino promove a redução do tamanho das partículas dos ingredientes tornando-os imperceptíveis na boca durante a degustação do produto final. O tamanho das partículas da massa refinada não deve ser superior a 25µm para que o consumidor não perceba arenosidade ao degustar o chocolate (LUCCAS, 2001).

3.4.2 Conchagem

A conchagem é um processo geralmente dividido em duas etapas: conchagem seca, quando a umidade é reduzida e a reologia melhorada; conchagem úmida, quando a lecitina é adicionada (COUNET et al, 2002).

A conchagem se constitui como a última etapa de importância na formação do sabor característico e desejável do chocolate. É uma etapa de mistura que envolve a redução da umidade, volatilização dos ácidos graxos e aldeídos, o desenvolvimento da textura uniforme e a mudança da cor devido à emulsificação e oxidação de taninos. A volatilização reduz o amargor e desenvolve o sabor do chocolate. As partículas sólidas, tais como o açúcar e o cacau, são revestidas com gordura, dissociadas pelo atrito tornam-se arredondadas. O envolvimento

das partículas sólidas pela gordura (principalmente pela manteiga de cacau) associados ao cisalhamento e movimentação da massa de chocolate contribuem para a textura do chocolate, que também exerce grande influência ao sabor global do chocolate. Além disso, ocorre a formação de compostos por meio da reação de Maillard. (EFRAIM, 2009; AFOAKWA et al, 2008b; PRAWIRA, 2009).

Nesta etapa, são necessários o cisalhamento, a agitação e o aquecimento da massa 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 utilizado (BECKETT, 1994; AFOAKWA et al, 2007).

3.5.3 Temperagem

A agitação, o tempo e a temperatura de cristalização são os parâmetros do processo de temperagem. A velocidade de agitação tem que proporcionar boa transferência de calor e massa no produto. O tempo de cristalização deve ser o suficiente para que ocorra a formação e o amadurecimento dos cristais estáveis. De todos, a temperatura exerce uma função essencial no processo, em face de ser a força propulsora de cristalização. Dos diversos fatores que afetam o processo de temperagem, a formulação tem destaque especial, pois para cada tipo há uma determinada condição de temperagem, devendo-se ajustar os parâmetros do processo, de modo a obter produto de qualidade (COHEN, JACKIX, SOUSA, 2004).

O processo de temperagem para o chocolate inicia-se com a fusão completa da fase gordurosa do chocolate em 40-50°C. Em seguida é feito um resfriamento controlado, para 28-29°C, sob agitação, para induzir à cristalização da gordura, seguido de aquecimento a 30-32°C para derreter os cristais instáveis, mas ainda formando novos cristais estáveis tipo V. A taxa de resfriamento deve ser próxima a 2,0°C/min. O chocolate temperado é, então, depositado em moldes, onde é resfriado a 18°C, para desenvolver os cristais e formar uma massa

quebradiça, brilhante, estável e homogênea (BRIGGS, WANG, 2004; QUAST et al, 2007).

A temperagem influência 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 a rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação (QUAST, 2008).

Há, ainda, a utilização de uma mesa vibratória para retirada de bolhas de ar da massa do chocolate antes da etapa de resfriamento, para evitar a formação de espaços vazios no chocolate pronto.

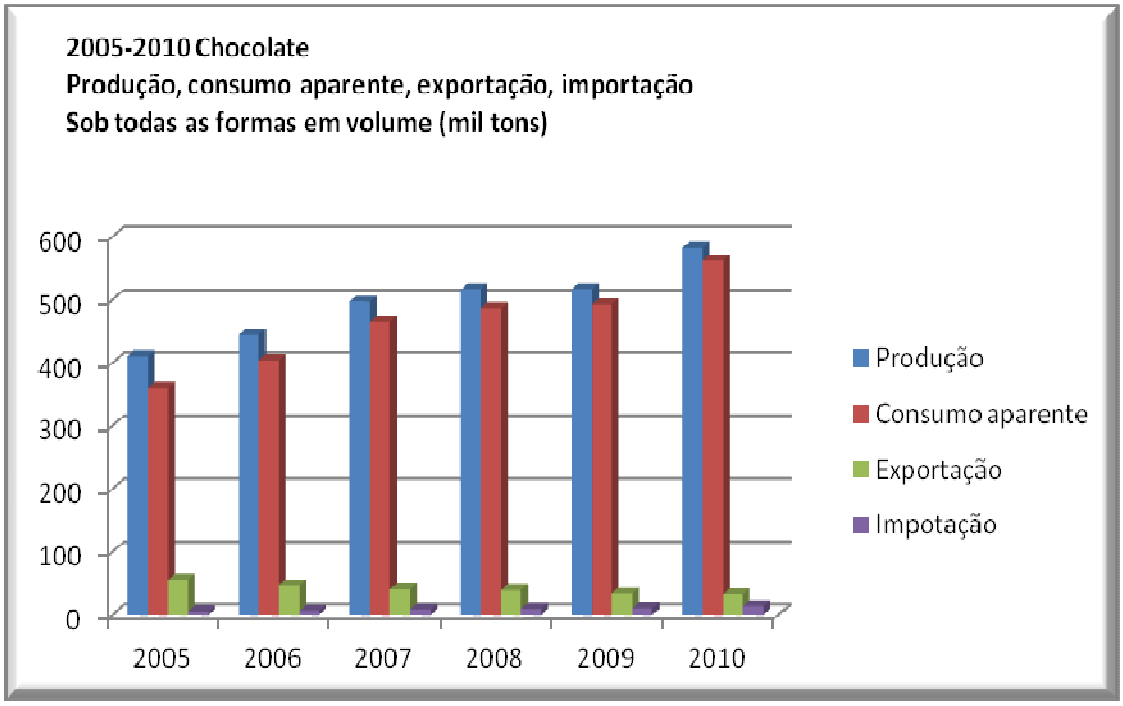
3.5 CHOCOLATE

A legislação brasileira define chocolate como 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. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados. Chocolate branco é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 20% (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados (BRASIL, 2005).

Chocolate varietal é aquele produzido com sementes de cacau oriundas de regiões geográficas e populações varietais (cultivares) específicas, sendo que o sabor destas sementes é fortemente influenciado pelo meio ambiente onde é produzido, o que imprime a todos esses produtos uma verdadeira identidade de origem (LUNA et al, 2002).

Em 2010, o Brasil produziu 582 mil toneladas de chocolate com amento de 13% em relação ao ano de 2009, é o terceiro maior produtor mundial ficando atrás dos Estados Unidos e Alemanha. A variação do consumo aparente (soma da produção com a importação menos a exportação) no mesmo período foi de 14%,

a variação da exportação -3% e a variação da importação com aumento de 35% (Figura 8) (ABICAB, 2011).



Firgura 8. Representação da produção, consumo aparente, exportação e importação durante o período de 2005 a 2010.
Fonte: ABICAB, 2011.

O chocolate é consumido em todo o mundo, em todos os segmentos sociais e por pessoas de todas as idades. Hoje em dia, o consumidor é mais e mais preocupado com o estado nutricional de alimentos e, considerando que o chocolate é uma fonte extremamente rica de muitos minerais essenciais, podendo contribuir para uma dieta saudável (IEGGLI et al, 2011).

A composição do chocolate varia em todo o mundo devido às diferenças culturais e de legislação em relação às concentrações de cacau e sólidos do leite e as quantidades e tipos de gorduras vegetais permitidas. O percentual de cada ingrediente depende da variedade e do tipo de chocolate, sendo os principais produtos comercializados o chocolate meio amargo, chocolate ao leite e o chocolate branco (Tabela 6) (CARNEIRO et al, 2011).

Tabela 6. Diferenças entre os tipos de chocolate mais comercializados.

Tipo de chocolate	Ingredientes utilizados	Teor de massa de cacau (%)
Branco	Açúcar, manteiga de cacau, leite em pó e lecitina	--
Ao leite	Açúcar, massa e manteiga de cacau, leite em pó e condensado	20 a 39
Meio amargo	Massa e manteiga de cacau, pouco açúcar	40 a 55
Amargo	Massa e manteiga de cacau, pouco açúcar	56 a 85

FONTE: FARAH, 2008 citado por SOUZA, 2010.

O chocolate se comporta como uma fase contínua de lipídios e açúcar, contendo o grupo hidrofílico e o grupo hidrofóbico (portanto, não solúvel). Como a interação entre o grupo hidrofílico e a parte hidrofóbica não ocorre espontaneamente, o agente emulsificante torna-se o responsável por essa interação (CUNHA, QUAST, LUCCAS, 2010).

Emulsificantes têm sido muito utilizados para modificar as propriedades reológicas das massas de chocolates. Devido à sua estrutura molecular especial, estes ingredientes tensoativos diminuem a tensão interfacial e o atrito, entre as fases dispersa e contínua, facilitando a formação e estabilização da emulsão. Além da reologia, afetam um número de propriedades, tais como a sensibilidade à umidade e a temperatura (SCHANTZ, ROHM, 2005; NEBESNY, ZYZELEWICZ, 2005).

A lecitina de soja é um emulsificante que é comumente adicionado em chocolate. Ele é adicionado entre 0,3 - 0,5% para reduzir a viscosidade durante o processamento, aumentando a eficiência da conchagem. A adição de lecitina reduz a quantidade de manteiga de cacau necessária para atingir a textura desejada. Assim, a adição de lecitina pode reduzir o custo da produção. Adição

de lecitina em 0,3% reduz a viscosidade do chocolate e aumenta a tolerância à umidade. No entanto, o excesso de lecitina causa off-flavours e aumenta a viscosidade do chocolate (PRAWIRA, BARRINGER, 2009; AFOAKWA, 2007) .

4. COMPOSTOS FENÓLICOS

Os polifenóis ou compostos fenólicos que ocorrem em frutas, hortaliças, nozes, sementes e flores, constituem um dos mais numerosos e largamente distribuídos grupos de compostos do reino vegetal. Podem ser divididos em pelo menos 10 diferentes classes, dependendo de sua estrutura básica, sendo os flavonóides uma das mais importantes. As proantocianidinas ou taninos condensados são polímeros de alto peso molecular que têm como precursores unidades monoméricas de flavan-3-óis (catequinas e epicatequinas) em união com flavan-3,4-dióis ou leucoantocianidinas. Quando as moléculas que se condensam são catequinas ou epicatequinas, as proantocianidinas são denominadas procianidinas (EFRAIM et al, 2006).

Os produtos derivados do cacau são conhecidos por serem ricos em polifenóis, especialmente procianidinas, as concentrações variam dependendo da origem do cacau e das condições de processamento. As procianidinas identificadas no cacau podem variar de tamanho, desde monômeros até polímeros de cadeia longa, como os taninos (ORTEGA et al, 2010).

No cacau os polifenóis são componentes importantes do sabor, responsáveis principalmente pelo amargor e adstringência. Apesar do amargor ser atribuído em parte às purinas, ambas as características são causadas principalmente por compostos fenólicos. Segundo alguns autores, os produtos da reação de substâncias fenólicas estão entre os componentes mais importantes do sabor do cacau, e os produtos da condensação de compostos fenólicos gerados durante a fermentação e secagem são responsáveis pela cor marrom do cacau e do chocolate (ELWERS et al, 2009).

Compostos fenólicos são armazenados em células de pigmentos dos cotilédones, também chamadas células de armazenamento de polifenóis, e a quantidade de antocianinas nessas células de pigmentos dão aos grãos coloração que variam de branco a vinho. Quando os grãos de cacau passam pelos processos de fermentação e secagem, que são passos críticos no processamento do cacau, as membranas das células de pigmento se rompem e o seu conteúdo é

exposto a outros componentes no grão. Com isso, os polifenóis passam por uma série de reações, como a difusão da epicatequina pela membrana da célula de armazenamento, ficando exposta e reações de oxidação e polimerização, formando taninos complexos (RUSCONI, CONTI, 2010).

O cacau e os seus derivados, tais como o pó de cacau e chocolate, são importantes fontes de polifenóis. O *nibs* de cacau possui alto teor de compostos fenólicos, cerca de 12-18% (peso seco) e 95% desses são monômeros (epicatequina e catequina) e oligômeros de procianidina. Os polifenóis de grãos de cacau têm atraído muita atenção devido a sua atividade antioxidante e possíveis implicações benéficas à saúde humana, particularmente em relação a alguns tipos de câncer, doenças cardiovasculares e outras patologias (GENOVESE, LANNES, 2009; MISNAWI et al, 2004).

Os antioxidantes são compostos que inibem ou retardam os processos oxidativos no organismo. O estresse oxidativo é causado pelo excesso de radicais livres, devido ao estilo de vida e situações patológicas, e tem-se relacionado às doenças cardiovasculares, câncer e outras doenças crônicas (GENOVESE, LANNES, 2009).

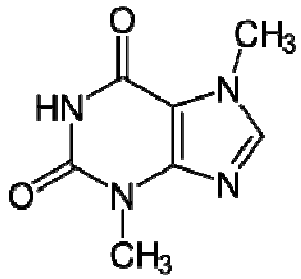
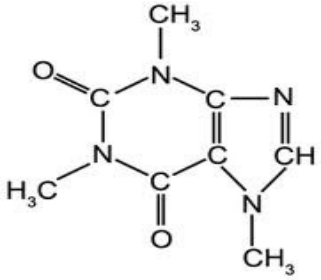
As propriedades antioxidantes dos compostos fenólicos ocorrem principalmente, devido ao seu potencial de oxirredução, que os permitem atuar como agentes redutores, doando hidrogênio e neutralizando radicais livres. Uma substância polifenólica pode ser definida como um antioxidante unicamente se preencher as duas condições: (a) ser eficiente numa concentração bem inferior ao substrato oxidável; (b) que os radicais formados após a reação sejam estáveis (KAUER, KAPOOR, 2002).

5. METILXANTINAS

O cacau possui uma composição química única, com mais de 500 compostos, dentre os quais merecem destaque as metilxantinas. Classificadas como alcaloides purínicos, são consideradas substâncias estimulantes, e as encontradas no cacau são: teobromina, em maior concentração, seguida da cafeína (BORCHERS et al, 2000).

Teobromina e cafeína são alcalóides da família das metilxantinas (Tabela 7). A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é o mais comum dentre os três, sendo encontrada principalmente em chás, cafés, produtos de cacau e bebidas à base de cola. Seus efeitos fisiológicos na saúde humana incluem estimulação do sistema nervoso central, dos músculos cardíacos, do sistema respiratório e da secreção de ácido gástrico. Também é considerada como um diurético fraco e relaxante muscular. A teobromina (3,7-dimetilxantina), encontrada sobretudo, em produtos de cacau, tem ação diurética (ALVES, BRAGAGNOLO, 2002).

Tabela 7. Estruturas químicas das metilxantinas: teobromina e cafeína.

Teobromina	Cafeína
	

Matissek (1997) apontou as razões de interesse no grupo das metilxantinas: contribuem com o sabor amargo do chocolate, juntamente com compostos formados durante a torração; sendo utilizados como parâmetro de qualidade, pois atestam a presença de cacau (o cacau é a única planta americana que possui teobromina como alcalóide principal). Ainda, possuem efeitos farmacológicos sobre os sistemas: nervoso, cardiovascular, gastrintestinal, respiratório e renal (CAUDLE, BELL, 2000).

6. REOLOGIA

Reologia é o estudo da deformação e fluxo de materiais (STEFFE, 1996). As propriedades reológicas de um material são definidas pela temperatura, pressão e a tensão e taxa de cisalhamento. Conhecendo a magnitude destes parâmetros (em processos industriais) a viscosidade e as propriedades elásticas podem ser estudadas num ambiente laboratorial usando instrumentos reológicos fundamentais tais como reômetros. Os resultados podem ser usados para estudar as diferentes propriedades dos materiais como: estabilidade, consistência, temperatura de fusão, temperatura de endurecimento, estabilidade a tensões e peso molecular. Podem ser usados também para aperfeiçoar a qualidade de um produto e para predizer o impacto de uma formulação específica de um produto num processo industrial (MÜLLER, 1973).

A caracterização reológica de materiais como suspensões coloidais, emulsões, espumas, ou sistemas poliméricos é complicada pelo fato de serem viscoelásticos, ou seja, suas propriedades mecânicas estão no intervalo entre um sólido elástico e um líquido viscoso. Usando a reologia oscilatória, que é uma ferramenta valiosa para compreender as propriedades estruturais e dinâmicas, é possível quantificar as propriedades viscosas e elásticas de um material em diferentes escalas temporais (STEFFE, 1996).

Em um teste oscilatório o rotor do reômetro gira alternativamente à esquerda e à direita com um pequeno ângulo φ em uma função-tempo senoidal. A amostra é tensionada similarmente de modo senoidal, provocando tensões de deformação na mesma. Estas tensões de deformação seguem um padrão senoidal, cuja amplitude e o ângulo de defasagem δ entre a tensão aplicada e a tensão provocada, estão relacionados com a natureza da amostra testada. Quando as tensões aplicada e provocada estão em fase, a tensão de deformação é chamada de elástica; quando estão defasadas em 90º, a tensão de deformação é chamada de viscosa; e quando estão em um ângulo dentro dos limites $0<\delta<90º$, a tensão de formação é chamada de viscoelástica (SCHRAMM, 1998).

A determinação de propriedades reológicas de chocolates é importante no processo produtivo para a obtenção de produtos de alta qualidade com textura bem definida. Fatores como o conteúdo de gordura, distribuição do tamanho de partícula, teor de umidade, emulsificantes, tempo de conchagem e temperatura afetam as propriedades reológicas e o custo da produção de chocolates. O chocolate fundido é um fluido não Newtoniano com tensão de cisalhamento inicial (*yield stress* ou *yield value*) e pode ser descrito como um número, através de modelos matemáticos como o de Bingham, Herschel-Bulkley e o modelo de Casson (SOKMENS, GUNES, 2006).

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

A reologia de chocolates é geralmente quantificada durante a produção usando-se 2 parâmetros: tensão inicial (*yield stress*) e viscosidade aparente (plástica). A tensão inicial é uma propriedade material que denota a transição entre comportamentos pseudo-sólidos e pseudo-líquidos – correlacionado a uma mínima tensão de cisalhamento na primeira evidência de fluxo – ou transição de deformações elásticas para viscosas. A viscosidade plástica, por sua vez, determina as características de bombeamento, preenchimento ou recobrimento de superfícies, além de características sensoriais da massa de chocolate (RAO, STEFFE, 1992).

É sugerido que chocolates com alta viscosidade apresentam palatabilidade pastosa, maior tempo para derretimento, e sugere-se que isso está relacionado com à distribuição do tamanho de partículas, composição e processamento. Propriedades reológicas são principalmente influenciadas pela distribuição do tamanho de partículas e composição (ingredientes), que afetam a textura final e o perfil de derretimento, sendo também crucial para a indústria (AFOAKWA et al., 2008b).

Assim, a composição do chocolate com suas propriedades reológicas são comumente encontrados devido às fontes de novas gorduras e substitutos de

manteiga de cacau, que afetam os parâmetros reológicos durante a manufatura e a textura do produto final. Ainda, adaptações no processo produtivo podem ser feitas para manter as características sensoriais desejadas no produto final e a reologia é o principal instrumento para a realização desses ajustes.

7. TEXTURA

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

A textura é uma combinação da estrutura física do material e suas propriedades mecânicas e de superfície. O chocolate tem um paladar único, porque a manteiga de cacau apresenta ponto de fusão próximo à temperatura corporal. O tamanho da partícula de chocolate também é extremamente importante para a sensação do chocolate na boca (ANDRAE-NIGHTINGALE, LEE, ENGESETH, 2009).

Os parâmetros de textura são dureza, fraturabilidade, coesividade, adesividade, gomosidade e elasticidade, que podem ser definidos mecânica e sensorialmente como (BOURNE, 2002):

- Dureza: a força máxima na primeira compreensão, representada pela altura do primeiro pico, ou seja, a primeira mordida. Ela relaciona-se com a força dentro da boca requerida para comprimir uma substância entre os dentes molares ou entre a lingua e o palato;

- Fraturabilidade: um parâmetro que foi inicialmente chamado de fragilidade. É a força pelo qual o material fratura, e a força de uma inflexão na curva na primeira mordida, por exemploo amendoim requer maior força para quebrar do que biscoitos,ou seja, é a força em que a amostra quebra ou racha (produto com alto grau de dureza e baixo grau de coesividade). Para avaliar sensorialmente a fraturabilidade de um alimento, este é colocado entre os dentes molares dos provadores que mordem uniformemente até que o alimento se desintegre, apresente rachaduras ou quebre. O grau de

fraturabilidade de um alimento é medido como a força horizontal com que um alimento se afasta do ponto onde a força vertical é aplicada.

- Coesividade: razão entre a área do segundo pico e a área do primeiro, ou a atxa da área de força positiva sob a primeira e a segunda compressão. É a extensão até a qual o material pode ser distendido antes de romper irreversívelmente;

- Adesividade: representada pela área negativa após o primeiro pico. É a energia necessária para superar as forças atrativas entre a superfície do alimento e a de outros materiais em contato com o mesmo. Sensorialmente, é a força requerida para remover o material que adere ao palato durante a mastigação, e está relacionada com propriedades de superfície;

- Elasticidade: dimensão que a amostra recupera após a primeira compressão antes da segunda, ou a velocidade na qual um material deformado volta à condição não deformada depois que a força de deformação é removida. É a extensão em que o alimento recobra a sua altura durante o tempo entre o fim da primeira mordida e o início da segunda;

- Gomosidade: densidade que persiste ao longo da mastigação ou a energia necessária para desintegrar um alimento semi-sólido para um estado a ser deglutido (é o produto de baixo grau de dureza x alto grau de coesividade).

A Figura 9 mostra uma curva típica obtida nas análises de textura em equipamento texturômetro.

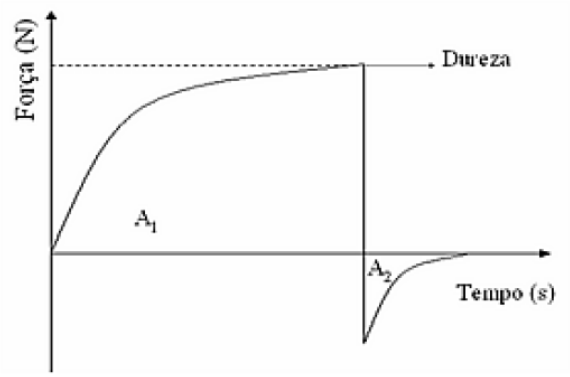


Figura 9. Uma curva típica de texturômetro. (A1) compressibilidade; (A2) adesividade.
Fonte: BOURNE, 2002.

8. ANÁLISE SENSORIAL

8.1 ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA (ADQ®)

É um método de avaliação sensorial que identifica, descreve e quantifica os atributos sensoriais de um produto, isto é, ele descreve as propriedades sensoriais dos produtos e mede a intensidade em que elas foram percebidas pelos provadores. Permite a descrição das características sensoriais com precisão em termos matemáticos (GILLETTE, 1984).

Segundo Stone e Sidel (2004), a Análise Descritiva Quantitativa (ADQ®), possui as seguintes vantagens sobre os outros métodos de avaliação: confiança no julgamento da equipe composta por provadores treinados, ao invés de alguns poucos especialistas; o desenvolvimento de uma linguagem descritiva objetiva, mais próxima à linguagem do consumidor; o desenvolvimento consensual da terminologia descritiva a ser utilizada, o que implica em maior concordância de julgamentos entre os provadores; e os produtos são analisados com repetições por todos os julgadores em testes às cegas e os resultados estatisticamente analisados.

O método para ADQ® possui, basicamente, as seguintes etapas: recrutamento de provadores, pré-seleção de provadores, levantamento dos atributos, treinamento, testes preliminares, seleção de provadores, procedimento do teste ADQ® e tabulação e análise dos resultados.

8.1.1 Recrutamento de candidatos a provadores

O uso de degustadores como dispositivo de medida da qualidade de produto é análogo ao uso de um instrumento. O instrumento é selecionado pela sua capacidade de elaborar medidas precisas, tão acuradas e consistentes quanto possível. Da mesma forma, um critério rigoroso deverá ser adotado para a

seleção dos membros de uma equipe sensorial (TEIXEIRA, MEINERT e BARBETTA, 1987).

Para maximizar a eficácia do treinamento, deve ser elaborado um histórico de cada candidato, onde as informações básicas podem ser adquiridas através de um questionário ou entrevista, ou ambos. Através dessas informações, o orientador do painel poderá determinar: o interesse, a disponibilidade, saúde normalidade na percepção fisiológica, habilidade discriminatória e articulação do candidato. Outros fatores: ainda que não essenciais, devem ser levados em consideração para a seleção dos candidatos, como: instrução (deve ser diversificada para que o painel seja estatisticamente representativo), sexo (geralmente as mulheres apresentam um paladar mais acurado), idade (faixa etária ideal é de 15 a 50 anos) (MONTEIRO, 2002).

8.1.2 Pré-seleção dos provadores

Vários testes são recomendados para a seleção de um painel sensorial, onde os provadores são avaliados quanto à capacidade de discriminar uma amostra, para isso são aplicados métodos sensoriais discriminatórios como os testes duo-trio e triangular. Teste de ordenação também pode ser usado para pré-seleção dos provadores, em que é solicitado que os mesmos ordenem as amostras em função de determinado atributo (MONTEIRO, 2002; MATOS, 2009).

Os candidatos são selecionados por meio de uma porcentagem de respostas corretas previamente definida. Candidatos com no mínimo 75% de respostas corretas são selecionados, dependendo da complexidade do produto-teste. Para o teste triangular, exige-se um mínimo de 60% de respostas corretas. É essencial que cada candidato realize todos os testes (ou quase todos), caso contrário, a porcentagem de respostas corretas pode não ser uma base válida de comparação, uma vez que os testes são semelhantes, variando apenas o grau de dificuldade (MATOS, 2009).

8.1.3 Levantamento dos atributos

De acordo com Damásio e Costell, (1991), os termos descritivos podem ser obtidos empregando os métodos de discussão aberta com moderador, descrição entrecruzada (Kelly's Repertory Grid), associação controlada e lista prévia. O levantamento de termos para identificar os atributos na análise de um produto não é fácil, já que as pessoas percebem de forma distinta os estímulos e, além disso, tendem a sintetizar ou integrar a percepção de vários deles, tornando difícil sua descrição fracionada (DAMÁSIO e COSTELL, 1991).

Entre os métodos para obtenção de termos descritivos os mais importantes são discussão aberta com o moderador, discrição entrecruzada (Kelly's Repertory Grid), associação controlada e lista prévia. O método de discussão aberta é usado com maior freqüência. Os provadores avaliam várias amostras e indicam os termos que consideram mais adequados para descrevêlas (DAMÁSIO e COSTELL, 1991).

O método de descrição entrecruzada foi descrito por Moskowitz, 1983 e citado por Monteiro 2002. Essencialmente, consta da seleção de uma ou mais tríades de amostras, que são apresentadas aos provadores de duas em duas, formando todos os pares possíveis. Solicita-se aos provadores que indiquem similaridades e diferenças entre as amostras. A vantagem desse método é facilitar a descrição comparativa entre as amostras. O método de associação controlada solicita ao provador a confecção de uma lista de palavras, as quais estejam associadas às características ou atributos de um produto. No método da lista prévia ("check list method"), o qual dispõe de uma lista prévia de descritores já elaborada para um determinado produto, pode-se obter outra mais reduzida e de mais fácil manuseio. Neste método, é fornecida aos provadores uma lista de termos e amostras e pede-se que marquem para cada descritor a classificação de "crítico" ou "não-crítico". No fim, somente os termos classificados como "críticos" por uma percentagem de provadores, previamente estabelecida, passarão a fazer parte da lista definitiva.

8.1.4 Treinamento de provadores

Os treinadores são selecionados a partir de um grande grupo de candidatos de acordo com sua capacidade de discriminar diferenças nas propriedades sensoriais entre as amostras do tipo de produto específico para o qual eles devem ser treinados (MEILGAARD et al, 1999).

A seleção apropriada de candidatos para participação no painel treinado é essencial para o desempenho efetivo da equipe. O treinamento realizado no laboratório pode ser por testes de sensibilidade para determinar o reconhecimento de gostos primários; testes de diferença para determinar a habilidade do provador em detectar variações específicas do produto-teste e reproduzir os resultados; e testes descritivos para determinar a habilidade do provador em mensurar diferenças e reproduzir resultados (MONTEIRO, 2002).

A formação de painéis ADQ® requer o uso de referências de produtos e ingredientes, para estimular a geração de terminologia. Caso necessário é possível utilizar sistemas modelos com o intuito de aumentar o poder de memorização dos provadores. O líder do painel age como um facilitador, e não como um instrutor, e abstém-se de influenciar o grupo, quando este sentir que todos os atributos estão adequadamente definidos e memorizados pelos provadores, será aplicado o teste preliminar (MEILGAARD et al, 1999; MONTEIRO, 2002).

8.1.5 Teste preliminar

De posse da ficha de respostas definitiva (Figura 15), o líder da equipe simulará um teste, em cabines individuais, para averiguar o desempenho dos provadores. Depois dos dados originados deste teste, ele poderá providenciar se julgar necessário, mais sessões para que qualquer dúvida possa ser eliminada, ou selecionar a equipe sensorial definitiva. Este é um procedimento ideal para melhorar a precisão da descrição (MAGALHÃES, 1996).

8.1.6 Seleção de provadores

Após o treinamento, através do teste preliminar é feita uma seleção final dos provadores considerando: o poder de discriminação das amostras, a reprodutibilidade e a coerência dos resultados a todos os membros da equipe (DAMASIO, COSTELL, 1991).

8.1.7 Procedimentos do teste ADQ®

É feito o teste desejado, em condições que garantam a individualidade e os demais requisitos de uma boa análise. Quando o número de amostras é pequeno, permitindo a apresentação, aos provadores, todas as amostras em uma mesma seção, se usa o delineamento em blocos completos. Se não for possível servir todas as amostras em uma mesma seção, se usa o delineamento em blocos incompletos (MONTEIRO, 2002).

8.1.8 Tabulação e análise dos resultados

De posse de todas as fichas de respostas já preenchidas pelos provadores, estas devem ser organizadas e separadas por provador. A obtenção dos escores é feita, medindo-se a distância que vai desde a extremidade esquerda até a marca feita pelo provador. Os resultados são tabulados em forma de escores para cada característica sensorial avaliada, para cada tratamento (CARNEIRO, 2001).

Uma das principais características da metodologia ADQ® foi o uso da análise estatística dos dados, o que representou uma evolução significativa para a avaliação sensorial. Com a disponibilidade de pacotes estatísticos, os líderes do painel possuem recursos ilimitados e de baixo custo, proporcionando uma capacidade online para obtenção de médias, medidas de variância, análise fatorial, regressão múltipla, análise de cluster, análise discriminante e assim por diante (STONE e SIDEL, 2004).

A hipótese de nulidade (hipótese de que há diferença entre os efeitos dos tratamentos) é testada por meio de análise de variância, seguida de comparação de médias. Para melhor visualização dos resultados, pode ser feita uma representação gráfica dos resultados (gráfico teia de aranha), ou utilizar uma Técnica Multivariada, como por exemplo, Análise de Componentes Principais (CARNEIRO, 2001).

8.2 TESTES DE ACEITAÇÃO

Testes de aceitação são definidos como uma experiência que se caracteriza por uma atitude positiva, medida através do consumo real de um alimento. Expressa algum grau de gostar. Sua aplicação em geral se dá para melhorar a aceitação dos produtos, tornando-os mais competitivos; otimizar processamentos, formulações e custos. As variáveis com a aceitação e o consumo dos alimentos relacionam se com características do indivíduo, do alimento e do ambiente onde o consumidor se insere (MONTEIRO, 2002).

De acordo com Minim (2006) os testes de aceitação são usados quando se deseja avaliar se os consumidores gostam ou desgostam do produto. As escalas utilizadas nestes testes podem ser balanceadas ou não balanceadas. As escalas balanceadas são as mais empregadas, sendo consideradas mais discriminativas e questionadoras por apresentarem mesmo numero de categorias positivas e negativas e termos igualmente espaçados, ao contrario das não-balanceadas, que apresentam mais termos positivos do que negativo, e os termos são mais espaçados. Existem várias escalas para medir aceitação, sendo as mais utilizadas a escala hedônica, a escala de atitude e a do ideal.

A escala hedônica é facilmente compreendida pelos consumidores, sendo utilizada por muitas empresas que obtiveram resultados válidos e confiáveis. Nela o consumidor expressa sua aceitação pelo produto, seguindo uma escala previamente estabelecida que varia gradativamente, com base nos atributos “gosta” e “desgosta”. Há diferentes tipos de escalas hedônicas, como as verbais (de cinco, sete ou nove pontos), as faciais e a não estruturada. A avaliação da

escala hedônica é convertida em escores numéricos, sendo estes analisados estatisticamente para determinar a diferença no grau de preferência entre amostras (MATOS, 2009).

8.3 MAPA DE PREFERÊNCIA

Uma área importante para o desenvolvimento estratégico de um produto é a identificação da possível segmentação dos consumidores, e o sucesso do alimento no mercado depende de seu desempenho junto ao consumidor. Os testes afetivos são uma importante ferramenta na análise sensorial de alimentos, pois acessam diretamente a opinião sobre a preferência e/ou aceitação do consumidor sobre as características específicas do produto (MEILGAARD et al, 1999).

Determinar a qualidade de um produto, a partir de informações obtidas junto a consumidores, requer uma análise estatística que permita segmentar os consumidores em função de suas preferências. O simples cálculo da média de aceitação, quando existem duas ou mais opiniões diferentes a respeito do produto em questão, reduzirá a validade dos resultados e conclusões obtidas (MacFIE, 1990).

O Mapa de Preferência é freqüentemente empregado com o objetivo de identificar grupos de consumidores que respondam uniformemente e que diferem de outros grupos pela idade, sexo, atitude, necessidade, hábitos alimentares e/ou respostas para os atributos do produto (CARVALHO et al, 2006).

O Mapa de Preferência é essencialmente uma representação gráfica das diferenças de aceitação entre as amostras, que permite a identificação de cada indivíduo e suas preferências em relação a tais amostras. É dividido em duas categorias: o Mapa de Preferência Interno (MDPREF), quando se realiza a análise apenas sobre o conjunto de dados de aceitação/preferência gerados a partir de testes afetivos, e o Mapa de Preferência Externo (PREFMAP), que é a análise realizada sobre medidas descritivas (como percepção de coçura, intensidade de

cor, intensidade de aroma floral, etc.), relacionando-os com dados de aceitação/preferência dos produtos avaliados (MacFIE, 1990).

O MDPREF baseia-se num modelo vetorial e resolve uma matriz com os dados de aceitação de um painel de provadores, sobre um mesmo conjunto de amostras, ou seja, uma matriz dos produtos (colunas) x provadores (linhas). Assim como em uma análise de componentes principais, o MDPREF identifica a maior variação dentro do conjunto de dados de preferência e a extrai como a primeira dimensão de preferência. Em seguida, o procedimento identifica a segunda dimensão de preferência, ortogonal à primeira, e assim por diante até que toda a variação em aceitação seja explicada. De forma similar, o PREFMAP utilizará dados sobre a aceitação, juntamente com dados sensoriais descritivos ou medidas químicas/físicas (GREENHOFF, MacFIE, 1994)

A determinação da aceitação e/ou preferência do produto se torna indispensável no processo de desenvolvimento de novos produtos, bem como no melhoramento de processos e na substituição de ingredientes (SALES et al, 2008).

REFERÊNCIAS

ABICAB. 2010. **Associação Brasileira da Industria de Chocolate, Cacau, Balas e Derivados.** Disponível em: http://www.abicab.org.br. Acesso dia 11 de outubro de 2011.

AFOAKWA, E. O., PATERSON, A., FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. Trends in Food **Science & Technolology**, v. 18, p. 290–298, 2007.

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. Flavor formation and character in cocoa and chocolate: A critical review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition,** v. 48, p. 840–857, 2008.

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Relationship between rheological, textural and melting properties of dark chocolate as influenced by particle size distribution and composition. **European Food Research Technology,** v. 227, p. 1215–1223, 2008.

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. **International Journal of Food Science and Technology,** v. 44, p. 111–119, 2009.

AFOAKWA, E. O. Chocolate Science and Technology. England: Wiley-Blackwell, 2010, 234 p.

ALBUQUERQUE, P. S. B.; BASTOS, C. N.; LUZ, E. D. M. N.; SILVA, S. D. V. M. Doenças do cacaueiro. In: KIMATI, H.; AMORIM, L.; REZENDE, J. A. M. BERGAMIN, A. F.; CAMARGO, L. E. A. **Manual de fitopatologia: Doenças de plantas cultivadas.** 4 ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 2005, cap. 18, p. 151-163.

ALVES, S. A. M. **Epidemiologia da vassoura de bruxa (Crinipellis perniciosa (STAHEL) SINGER) em cacaueiros enxertados em Uruçuca, Ba.** 2002. 70 p.Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba – SP.

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**, v. 38, n. 2, 2002.

ANDRAE-NIGHTINGALE, L. M.; LEE, S. Y.; ENGESETH, N. J. Textural changes in chocolate characterized by instrumental and sensory techniques. **Journal of Texture Studies**, v. 40, p. 427–444, 2009.

BATALHA, P. G. Caracterização do cacau catongo de São Tomé e Príncipe. Lisboa. 2009. Mestrado (Mestre em Engenharia de Alimentos – Tecnologia de Produtos vegetais) Universidade Técnica de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa – Portugal.

BECKETT, S.T. **Fabricación y utlización industrial del chocolate**. Zaragoza: Editorial Acribica, 1994, 432p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Área de Atuação. Alimentos. Legislação. Legislação Específica da Área por Assunto. Regulamento Técnico por Assunto. REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU. Resolução de diretoria colegiada - RDC Nº 264, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. Disponível em: http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18823&word=. Acesso em: 22 mar. 2011.

BORCHERS, A. T.; KEEN, C. L.; HANNUM, S. M.; GERSHWIN, M. E. Cocoa and Chocolate: Composition, Bioavailability, and Health Implications. **Journal of Medicinal Food,** v. 3, n. 2, 2000.

BOURNE, M. C. **Food Texture and Viscosity**. Elsevier Science & Technology Books. 2 ed, 2002, 421 p.

BRIGGS, J. L.; WANG, T. Influence of shearing and time on the rheological properties of milk chocolate during tempering. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** v. 81, n. 2, 2004.

BRUNETTO, M. R.; GUTIÉRREZ, L.; DELGADO, Y.; GALLIGNANI, M.; ZAMBRANO, A., GÓMEZ, A.; RAMOS, G.; ROMERO,C. Determination of theobromine, theophylline and caffeine in cocoa samples by a high-performance liquid chromatographic method with on-line sample cleanup in a switching-column system. **Food Chemistry**, v. 100, p. 459–467, 2007.

CARNEIRO, A. P. G.; FONTELES, T. V.; COSTA, M. G. M.; ROCHA, E. M. F. F.; RODRIGUES, M. C. P. Parâmetros de textura em barras de chocolate ao leite. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 22, n. 2, p. 259-264, 2011.

CARNEIRO, J. C. S. **Processamento industrial de feijão, avaliação sensorial, descritiva e mapa de preferência.** 90p. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

CARVALHO, J. M.; SOUSA, P. H. M.; MAIA, G. A.; PRADO, G. M.; GONÇALVES, M. C. Nota Prévia – Mapa de Preferência Interno de Bebida Energética Elaborada com Água de Coco e Suco de Caju Clarificado. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 3, p. 171-175, 2006.

CAUDLE, A. G.; BELL, L. N. Caffeine and theobromine contents of ready-to-eat chocolate cereals. **Journal of the American Dietetic Association**, v. 100, n. 6, p. 690-692, 2000.

CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira). Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Enxertia do Cacaueiro: Manual Técnico**, p. 01-42, 1998.

CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira). Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Indicação de variedades de cacau para cultivo comercial** – Rede de avaliação de clones em larga escala. Material cedido pela CEPLAC, 2010.

CLAPPERTON, J. F. et al. Effects of planting materials on flavour. **Cocoa Growers' Bulletin**, London, v. 48, p.47-63, 1994.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H.; SOUSA, M. V. Otimização do processo de temperagem de produto análogo de chocolate ao leite elaborado com amêndoas de cacau e de cupuaçu. **Brazilian Journal Food Technology,** v. 7, n. 2, p. 115-127, 2004.

COUNET, C.; CALLEMIEN, D.; OUWERX, COLLIN, C. S. Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of samples before and after conching. **Journal Agriculture Food Chemistry,** v. 50, p. 238$\tilde{5}$2391, 2002.

CRUZ, C. L. C. V. **Melhoramento do sabor de amêndoas de cacau através de tratamento térmico em forno convencional e de microondas.** Campinas, 2002. 101p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP.

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

DAMASIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis Sensorial Descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista Agroquímica de Tecnologia de Alimentos**, v. 31, n. 2, p.165-178, 1991.

DANTAS NETO, A., CORRÊA, R.X., MONTEIRO, W.R., LUZ, E.D.M.N., GRAMACHO, K.P. & LOPES, U.V. Caracterização de uma população de cacaueiro para mapeamento de genes de resistência à vassoura-de-bruxa e podridão parda. **Fitopatologia Brasileira,** v. 30, p. 380-386, 2005.

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

EFRAIM, P. **Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de sementes de cacau para produção de chocolate.** 2004. 126p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas – SP.

EFRAIM, P.; TUCCI, M. L.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N. Teores de Compostos Fenólicos de Sementes de Cacaueiro de Diferentes Genótipos. **Brazilian Journal Food Technology,** v. 9, n. 4, p. 229-236, 2006.

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

EFRAIM, P.; PEZOA-GARCÍA, N. H.; JARDIM, D. C. P.; NISHIKAWA, A.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N. Influência da fermentação e secagem de amêndoas de cacau no teor de compostos fenólicos e na aceitação sensorial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** Campinas, v. 30, n. 1, p. 142-150, 2010.

ELWERS, S.; ZAMBRANO, A.; ROHSIUS, C.; LIEBEREI, R. Differences between the content of phenolic compounds in Criollo, Forastero and Trinitario cocoa seed (*Theobroma cacao* L.). **European Food Research and Technology,** v. 229, p. 937–948, 2009.

FADINI, A. L. **Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau frente ao processo por microondas.** Campinas, 1998. 139p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP.

FALEIRO F. G.; NIELLA G. R.; CERQUEIRA, A. R. R.N.; DAMACENO V. O.; GOMES L. M.C;. FALEIRO A. S.G. Produção de Micélio de *Crinipellis perniciosa* em Quatro Meios de Cultura, Visando Extração de DNA. **Revista Fitopatologia Brasileira**, n. 29, 2004.

FRAUENDORFER, F.; SCHIEBERLE, P. Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting. **Journal Agriculture Food Chemistry,** v. 56, p. 10244–10251, 2008.

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

GILLETE, M. Applications of descriptives analysis. **Journal of Food Protection**, v. 47, n. 5, p. 403-409, 1984.

GILABERT-ESCRIVA, M. V. L. **Caracterização e seleção de gorduras de sementes do gênero Theobroma para aplicação tecnológica.** 2002a. 218 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas – SP.

GILABERT-ESCRIVA, M. V. L.; GONÇALVES, A. G.; SILVA, C. R. S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behaviour of fats from seeds of Brazilian *Theobroma* Amazonian species. **Journal of the Science of Food and Agriculture,** v. 82, p. 1425-1431, 2002b.

GREENHOFF, K.; MacFIE, H. J. H. Preference mapping in practice. In: MacFIE, H. J. H., THOMSON, D. M. H. (editors). **Measurement of food preferences**, Blackie Academic and Professional, p. 137-165, 1994.

HUANG, Y.; BARRINGER, S. A. Alkylpyrazines and Other Volatiles in Cocoa Liquors at pH 5 to 8, by Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS). **Journal of Food Science,** v. 75, n. 1, 2010.

ICCO International Cocoa Organization), **Produção Mundial de cacau.** Disponível em: http://www.icco.org/. Acesso em 16 de outubro de 2011.

IEGGLI, C.V.S.; BOHRER, D.; NASCIMENTO,P.C.; CARVALHO, L.M.; Determination of sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc and iron in emulsified chocolate samples by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry,** v. 124, p. 1189–1193, 2011.

KAUER, C.; KAPOOR, H. C. Antioxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. **International Journal Food Science Technology**, v. 37, p. 153-161, 2002.

LANA, T. G. **Caracterização genética e fisiológica de *Crinipellis perniciosa*.** 2004. 91 pag. Tese (Doutorado em Microbiologia Agrícola). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo. Piracicaba – SP.

LANNES, S. C. S., GIOIELLI, L. A. Uso de gorduras vegetais hidrogenadas na indústria de chocolates. **Óleos & Grãos**. São Paulo, p. 44-46, 1998.

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

LEAL; J. B.; SANTOS, L. M.; SANTOS, C. A. P.; PIRES, J. L.; AHNERT, D.; CORREA, R. X. Diversidade genética entre acessos de cacau de fazendas e de banco de germoplasma na Bahia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 7, 2008.

LEMUS, M.; FARIÑAS, L. G.; BERTORELLI, L. O.; LEAL, A. T. Efecto del mezclado de cacaos tipos criollo y forastero de la localidad de cumboto sobre algunas características físicas de los granos durante la fermentación. **Agronomía Tropical,** v. 52, n. 1, p. 45-58, 2002.

LOPES, A. S. **Estudo químico e nutricional de amêndoas de cacau (Theobroma cacao L.) e cupuaçu (Theobroma grandiflorum Schum) em função do processamento.** Campinas, 2000. 130p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

LOPES, A. S.; GARCÍA, N. H. P.; VASCONCELOS, M. A. M. Avaliação das condições de torração após a fermentação de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum* Schum) e cacau (*Theobroma cacao* L.). **Brazilian Journal Food Technology**. v. 6, n. 2, p. 309-316, 2003.

LOPES, U. V.; MONTEIRO, W. R.; PIRES, J. L.; CLEMENT, D.; YAMADA, M. M.; GRAMACHO, K. P. Cacao breeding in Bahia, Brazil - strategies and results. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 1, p. 73-81, 2011.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas a manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate.** 2001. 188p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

LUCCAS, V.; KIECKBUSCH, T. G. Estudo comparativo do polimorfismo da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau por calorimetria diferencial de varredura (DSC). **Braz. J. Food Technol.,** v.9, n.1, p. 63-68, 2006.

LUNA, F.; CROUZILLAT, D.; CIROU, L.; BUCHELI, P. Chemical composition and flavor of Ecuadorian cocoa liquor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 12, p. 3527-3532, 2002.

MacFIE, H. J. H. Assessment of the sensory properties of food. **Nutrition Reviews**, v. 48, n.2, p. 87-93. 1990.

MAGALHÃES, F.A.R. **Métodos descritivos e avaliação sensorial de doce de leite pastoso.** 1996. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

MARITA, J. M.; NIENHUIS, J.; PIRES, J. L.; AITKEN, W. M. Analysis of genetic diversity in *Theobroma cacao* with emphasis on witches' broom disease resistance. **Crop science**, v. 41, 2001.

MARTINI, M. H. **Caracterização das sementes de seis espécies de *Theobroma* em relação ao *Theobroma cacao* L.** 2004. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP.

MATOS, R. A. **Desenvolvimento e mapa de preferência externo de bebida láctea à base de soro e polpa de graviola (*Annona muricata).*** 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T**. Sensory evaluation techniques.** 3 ed. Boca Raton: CRC. 1999. 390 p.

MEINHARDT, L. W.; RINCONES, J.; BAILEY, B. A.; AIME, M. C.; GRIFFITH, G. W.; ZHANG, D.; PEREIRA, G. A. G. *Moniliophthora perniciosa*, the causal agent of witches' broom disease of cacao: what's new from this old foe? **Molecular Plant Pathology,** v. 9, n. 5, 577–588, 2008.

MELO, G. R. P.; CHITARRA, A. B. Características qualitativas de importância na gordura da amêndoa em nove híbridos de cacaueiro (*Theobroma cacao* L.). **Ciências e Agrotécnica**, v. 23, n. 1, p.161-169, 1999.

MINIM, Valéria Paula Rodrigues. **Análise Sensorial: estudos com consumidores**. Viçosa-MG: Ed. UFV, 2006, 225p.

MISNAWI; JINAP, S.; JAMILAH, B.; NAZAMID, S. Sensory properties of cocoa liquor as affect by polyphenol concentration and duration of roasting. **Food Quality and preference**, v. 15, p. 403-409, 2004.

MONTEIRO, M. A. M. **Caracterização sensorial da bebida de café (*Coffea arabica* L.): análise descritiva quantitativa, análise tempo-intensidade e testes afetivos.** 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

MOTAMAYOR, J. C.; RISTERUCCI, A. M.; LOPEZ, P. A.; ORTIZ, C. F.; MORENO, A.; LANAUD, C. Cacao domestication I: the origin of the cacao cultivated by the Mayas. **Heredity,** v**.** 89, p. 380–386, 2002.

MÜLLER, H. G. **Introducción a la reologia de los alimentos.** Editorial Acribia. Zaragoza, Espana. 1973. 147p.

NAZARUDDIN, R., SURIAH, A.R., OSMAN, H., AYUB, M.Y., MAMOT, S., LIM, L.S. and NG, W.F. 2000. Caffein and theobromine levels in chocolate couverture and coating products. **Malasya Journal Nutrition**, v. 6, p. 55–63, 2000.

NEBESNY, E.; ZYZELEWICZ, D. Effect of lecithin concentration on properties of sucrose-free chocolate masses sweetened with isomalt. **European Food Reserch Technologycal,** v. 220, p. 131–135, 2005.

ORTEGA, N.; ROMERO, M. P.; MACIA,A.; REGUANT, J.; ANGLES, N.; MORELLO, J. R.; MOTILVA,M. J. Comparative study of UPLC–MS/MS and HPLC–MS/MS to determine procyanidins and alkaloids in cocoa samples. **Journal of Food Composition and Analysis,** v. 23, p. 298–305, 2010.

PADILLA, F. C.; LIENDO, R.; QUINTANA, A. Characterization of cocoa butter extracted from hybrid cultivars of *Theobroma cacao* L. **ALAN**, v.50, n. 2, 2000.

PÁRAMO, D.; GARCÍA-ALAMILLA, P.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; ROBLES-OLVERA, V. J.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Mass transfer of water and volatile fatty acids in cocoa beans during drying. **Journal of Food Engineering,** v. 99, p. 276–283, 2010.

PEREZ, J. R. **Vassoura-de-bruxa: organização genômica, variabilidade de isolados e análise da identidade e expressão de genes ligados à patogenicidade do fundo Crinipellis perniciosa.** 2006. 166 p. Tese (Doutorado em Biologia Funcional e Molecular). Instituto de Biologia. Universidade Estadual de Campinas. Campians – SP.

PINTO, L. R. M.; PIRES, J. L. Seleção de plantas de cacau resistentes à vassoura de bruxa. CEPLAC/CEPEC. **Boletim Técnico n. 181**, 35p. 1998.

POSSIGNOLO, A. A. **Perfil protéico de sementes de acessos de cacaueiro no desenvolvimento do sabor de chocolate.** 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba – SP.

PRAWIRA, M.; BARRINGER, S. A. Effects of conching time and ingredients on preference of milk chocolate. **Journal of Food Processing and Preservation,** v. 33, p. 571–589, 2009.

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

QUAST, L. B.; LUCCAS, V.; DEMIATE, I. M.; SANTOS, R. D.; QUAST, E.; KIECKBUSCH, T. G. Avaliação de propriedades térmicas de manteiga de cacau e gorduras alternativas. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 5, p. 387 – 397, 2011.

QUAST, L. B.; LUCCAS, V.; ROTH, T. C. W.; KIECKBUSCH, T. G. Influência da incorporação de gordura de cupuaçu na temperagem da manteiga de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology,** v. 10, n. 2, p. 130-136, 2007.

QUEIROZ, M. B.; GARCIA, N. H. P. Avaliação da Torração de Amêndoas de Cupuaçu (Theobroma grandiflorum). **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, p. 167-173, 1999.

RAMLI, N.; HASSAN, O.; SAID, M.; SAMSUDIN, W.; IDRIS, N. A. Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted malaysian cocoa beans. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 30, p. 280–298, 2006.

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

REHEM, B. C. **Respostas fisiológicas de clones de *Theobroma cacao* L. ao alagamento do substrato.** 2006. 79p. Dissertação (Mestre em Produção Vegetal). Universidade Estadual de Santa Cruz. Ilhéus – Ba.

REINECCIUS, G. **Flavor chemistry and technology.** 2. ed Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 489 p.

RUBINI, M. R.; SILVA-RIBEIRO, R. T.; POMELLA, A. W. V.; MAKI, C. S.; ARAÚJO, W. L.; SANTOS, D. R.; AZEVEDO, J. L. Diversity of endophytic fungal community of cacao (*Theobroma cacao* L.) and biological control of *Crinipellis perniciosa,* causal agent of Witches' Broom Disease. **International Journal Biological Science**, v. 1, n. 1, p. 24–33, 2005.

RUSCONI, M.; CONTI, A. *Theobroma cacao* L., the Food of the Gods: A scientific approach beyond myths and claims. **Pharmacological Research**, v. 61, p. 05–13. 2010.

SAINATO, A. B.; RIVERA, D. M. O; MESÉN, J. R. H.; ROJAS, J. C. Q. **Micropropagación de *Theobroma cacao* L.** Instituto Tecnológico de Costa Rica. Escola de Biologia. Engenharia e Biotecnologia: Cultivo de Tecidos. 2004. 23 p.

SALES, R. L.; VOLP, A. C. P.; BARBOSA, K. B. F.; DANTAS, M. I. S.; DUARTE, H. S.; MINIM, V. P. R. Mapa de preferência de sorvetes ricos em fibras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, p. 27-31, 2008.

SCARPARI, L. M.; MEINHARDT, L. W.; MAZZAFERA, P.; POMELLA, A. W. V.; SCHIAVINATO, M. A.; CASCARDO, J. C. M.; PEREIRA, G. A. G. Biochemical changes during the development of witches' broom: the most important disease of cocoa in Brazil caused by *Crinipellis perniciosa*. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 413, p. 865–877, 2005.

SCHANTZ, B.; ROHM, H. Influence of lecithin–PGPR blends on the rheological properties of chocolate. **Lebensm.-Wiss. u.-Technol**, v. 38 p. 41–45, 2005.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** São Paulo: Artliber, 2006. 160 p.

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

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

SOUZA, A. S. L. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de chocolates amargos.** 2010. 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, 2 ed. Freeman Press, East Lansing, MI, EUA, 1996.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices**. 3.ed. (Food science and technology. International series). Elsevier Academic Press, 2004. 377p.

SUZUKI, R. M. **Composição química e quantificação de ácidos graxos em chocolates, achocolatados em pó, bebidas achocolatadas e sorvetes de chocolate.** 2009. 130p. Tese (Doutorado em Ciências). Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá. Maringá – PR.

TEIXEIRA, E.; MEINERT, E. A.; BARBETTA, P. A. **Análise sensorial de alimentos**. Editora da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1987. 180p.

VILLEGAS, R. C.; ASTORGA, C. D. Caracterización morfológica del cacao Nacional Boliviano, Alto Beni, Bolivia. **Agroforestería en las Américas**. nº 43-44, 2005.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DE AMENDOAS, MASSA DE CACAU E CHOCOLATE PROVENIENTES DE VARIEDADES RESISTENTES A VASSOURA DE BRUXA

RESUMO

A vassoura de bruxa, causada pelo fungo *Moniliophtora perniciosa*, é uma das doenças mais importantes do cacau (*Theobroma cacao* L.) devido às perdas que causam a diminuição da produção. A qualidade dos grãos de cacau depende de muitos fatores como a variedade do cacaueiro, manejo agronômico, fatores do solo, condições climáticas e tecnologia pós-colheita. Variedades de *T. cacao* estão sendo recomendadas aos cacauicultores baianos para plantações de cacau monovarietal objetivando a formação de novas lavouras resistentes à vassoura de bruxa, com maior produtividade e uniformidade. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi caracterizar duas variedades de cacau resistentes à vassoura de bruxa e o cacau convencional, susceptível à doença, produzidos na região Sul da Bahia, contribuindo para produção de chocolate monovarietal. Foram realizadas análises físico-químicas e químicas para a caracterização das amostras de cacau. Os resultados encontrados nas análises físico-químicas do cacau e do chocolate (umidade, pH, acidez titulável em ácido acético, atividade de água, cinzas, proteínas e lipídios) para as variedades resistentes foram próximos aos encontrados para a amostra de cacau convencional. Na análise de ponto de fusão não houve diferença significativa em nível de 5% entre as amostras. Na análise de cor no sistema L* a* b* houve diferença significativa em nível de 5% entre as amostras. Quanto aos teores de compostos fenólicos a epicatequina mostrou-se predominante tanto nas amostras da massa de cacau como nas amostras de chocolate, seguido da catequina, ácido gálico, e com menor quantidade o ácido cafeíco. Na análise de metilxantinas verificou-se que o teor de teobromina é superior ao de cafeína nas três amostras.

Palavras-chave: cacau, chocolate, vassoura de bruxa.

ABSTRACT

The witches' broom disease, caused by the fungus *Moniliophtora pernicious* is one of the most important disease of cacao (*Theobroma cacao* L.) due to losses in production. The quality of cocoa beans depends on many factors such as the variety of cacao, agronomic management, soil factors, climatic conditions and post-harvest technology. Some varieties of T. cacao have been recommended for farmers in Bahia in order to obtain new crops resistant to witches' broom disease, with higher productivity and uniformity. In this sense, the objective of this study was to characterize two cocoa varieties resistant to witches' broom disease and conventional cocoa, susceptible to the disease, produced in southern Bahia, contributing to the production of varietal chocolate. Physicochemical and chemical characterization of cocoa were carried out. The findings of the physical-chemical analysis of cocoa and chocolate (moisture, pH, titratable acidity, acetic acid, water activity, ash, protein and lipids) for resistant varieties were similar to those found for the sample of conventional cocoa. There was no significant difference at 5% between samples concerning the melting point. In the analysis of color, the L* a* b* coordinates showed significant difference at 5% between samples. About phenolic compounds, epicatechin was show to be predominantly in both the samples of cocoa mass and in the chocolate samples, followed by the catechins, gallic acid, and caffeic acid. In the analysis of methylxanthines was found that the level of theobromine was higher than caffeine to the three samples.

Keywords: characterization, cocoa, chocolate, witches' broom.

1. INTRODUÇÃO

A vassoura de bruxa, doença causada pelo fungo *Moniliophtora perniciosa*, é uma das doenças mais importantes do cacau (*Theobroma cacao* L.) na América Latina e Ilhas do Caribe, causando perdas em grande escala. No Brasil, é encontrada em toda a bacia do Rio Amazonas e no sul da Bahia, onde é uma das doenças mais destrutivas da cultura. Nos brotos vegetativos dos cacaueiros infectados surgem grupamentos de flores anormais hipertrofiadas que originam frutos deformados, com aspecto de "morango", os quais morrem prematuramente. Os frutos infectados ainda jovens tomam aspecto de "cenoura", enquanto que os mais desenvolvidos, ao atingirem a fase adulta, exibem uma mancha negra e dura, denominada "podridão negra". As vassouras formadas que, de início são verdes, após 4 a 6 semanas morrem, adquirindo coloração castanha escura (SCARPARI et al, 2005).

Recentemente, variedades de *T. cacao* estão sendo recomendadas pelo Centro de Pesquisas do Cacau (CEPEC), unidade de geração de tecnologia da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC), aos cacauicultores baianos objetivando a formação de novas lavouras resistentes à vassoura de bruxa, mais produtivas e com maior uniformidade (CEPLAC, 2010).

A qualidade dos grãos de cacau depende de muitos fatores como a variedade do cacaueiro, manejo agronômico, fatores do solo, condições climáticas e a tecnologia pós-colheita. Desta forma, a qualidade dos grãos de cacau, sabor e aroma, dependerão das habilidades e bons cuidados tomados pelos técnicos responsáveis (BRUNETTO et al, 2007).

O chocolate apresenta um caráter distinto de sabor, com notas específicas relacionadas com a variedade do cacau, e as características de solo e clima onde é cultivado. Na torrefação, modificações importantes ocorrem devido às reações térmicas, incluindo reações de Maillard, com contribuições dos açúcares redutores e aminoácidos. A conchagem, também, é importante para o desenvolvimento do sabor e da textura final no chocolate, com a eliminação dos

ácidos voláteis, a dimunuição de umidade, modificação na viscosidade e na cor devido à emulsificação e oxidação de taninos (AFOAKWA et al, 2008).

As amêndoas de cacau e seus derivados são ricos em antioxidantes, incluindo catequinas, epicatequinas – polifenóis semelhantes aos encontrados no vinho e chá, que contribuem como precursores para a formação de sabor no cacau e no chocolate (AFOAKWA et al, 2008).

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar duas variedades de cacau resistentes à vassoura de bruxa e uma amostra de cacau convencional susceptível à vassoura de bruxa, produzidas na região Sul da Bahia, através de análises físico-químicas e químicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Foram avaliadas duas variedades de cacau resistentes a doença vassoura de bruxa, denominadas de SR162 e PH16 e uma amostra de cacau convencional susceptível à doença.

A variedade SR162 é proveniente da mutação genética do cacau Catongo que é caracterizado por possuir sementes brancas, recebeu esse nome por ser oriunda da Fazenda São Roque, situada na cidade de Itagibá – BA. O cultivar PH16 foi identificado em uma população de cacaueiros híbridos da Fazenda Porto Híbrido, no município de São José da Vitória – BA, a amostra de cacau convencional é composta por uma mistura de sementes sadias e doentes das variedades Pará, Parazinho e Maranhão.

As amêndoas fermentadas e secas foram recebidas após monitoramento das etapas de colheita, fermentação e secagem.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Processamento de produtos de cacau

Os chocolates foram produzidos na Fazenda Riachuelo localizada na Estrada Ilhéus-Uruçuca, Estado da Bahia, Brasil, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 1.

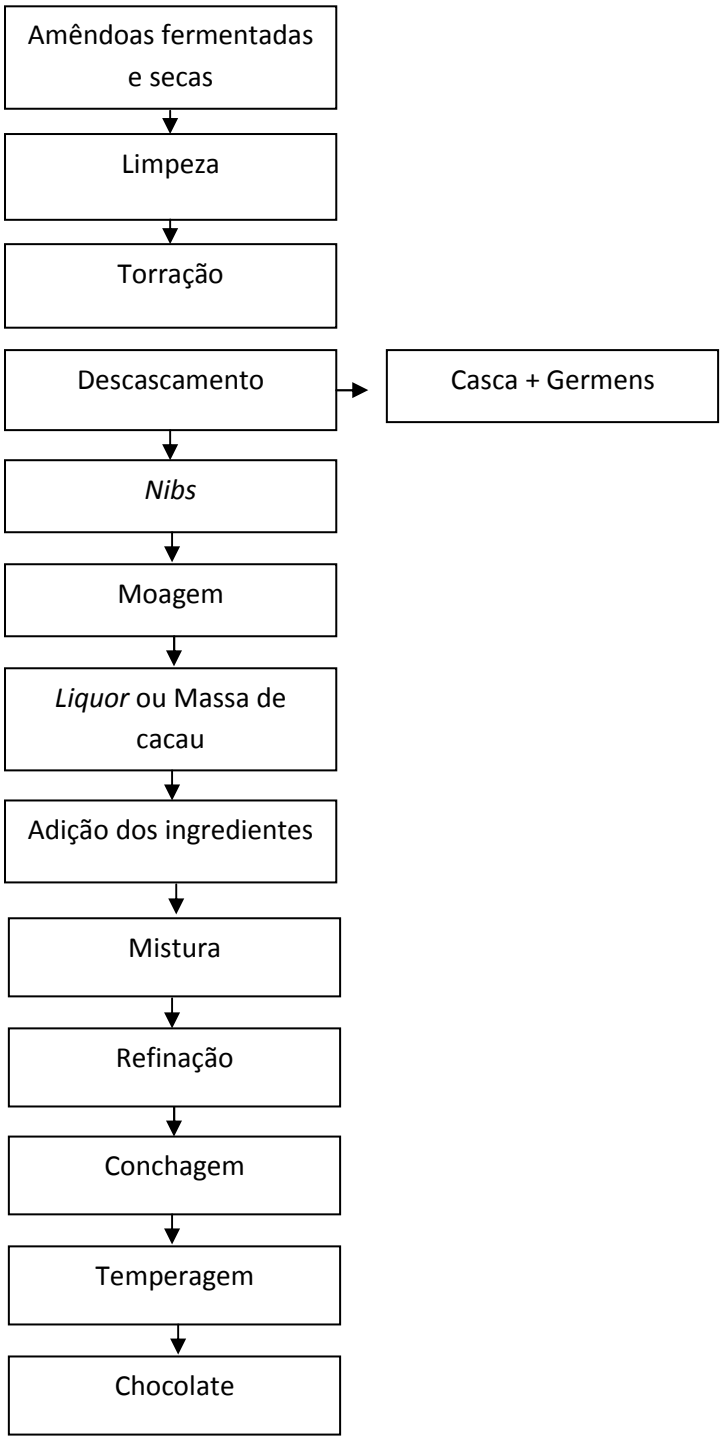


Figura 1. Fluxograma do processamento de produtos de cacau.

As amêndoas fermentadas e secas foram torradas em um torrador circular (Jaf Inox, São Paulo, Brasil), a uma temperatura de 120℃ durante 2 horas, sendo retiradas amostras da primeira hora da torração e na segunda hora. Em seguida, as amêndoas torradas foram trituradas, sendo removidos a casca e o gérmen originando os *nibs* de cacau. Os *nibs* foram triturados em moinho de facas, sendo que, neste momento, foi adicionado o açúcar. Posteriormente, a massa de cacau foi refinada em moinho de cinco rolos, obtendo-se uma granulometria ideal para o chocolate. A massa refinada seguiu para a conchagem, que foi realizada em concha horizontal (Jaf Inox, São Paulo, Brasil), à temperatura de 60℃ por 48 horas. Nesta etapa, foram adicionadas a manteiga de cacau e a lecitina. O chocolate foi conduzido para o processo de temperagem, em temperadeira com mesa vibratória (Jaf Inox, São Paulo, Brasil), para a formação de cristais estáveis da manteiga de cacau, seguindo-se para a moldagem em forma de polietileno, no formato de barras de 5 gramas. O produto final foi resfriado e embalado, e permaneceu à temperatura de 18ºC.

As formulações dos chocolates, provenientes das variedades de cacau em estudo, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Formulação utilizada para produção dos chocolates.

Ingredientes	Quantidade (%)
Massa de cacau	67,0
Manteiga de cacau	6,6
Açúcar	30,0
Lecitina	0,4

2.2.2 Caracterização físico-quimica e química das amostras

a. Umidade

O teor de umidade foi determinado por gravimetria, utilizando estufa com circulação de ar a temperatura de 105℃ até peso constante de acordo com o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

b. Acidez titulável

A acidez titulável foi determinada através da titulação com NaOH 0,1M, de acordo com o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

c. Atividade de água

A atividade de água foi determinada através da quantificação da fugacidade de água, através da constate dielétrica em equipamento AQUALAB Lite, com exatidão ±0,015 e resolução 0,001.

d. pH

A análise de pH foi feita através de leitura direta em pHmetro digital PHTEK de acordo com as instruções do INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

e. Cinzas

O teor de cinzas foi determinado por método gravimétrico de acordo com o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008), usando forno mufla a 550°C.

f. Proteínas

A determinação de proteínas foi realizada através do método Kjeldahl clássico, segundo o INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008).

g. Lipídios

Os lipídios totais foram extraídos com refluxo de éter etílico por 48 horas para maior eficiência na extração da gordura, em uma bateria de extração

Soxhlet. de acordo com a metodologia preconizada pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (2008),

h. Cor

A cor das amostras de chocolate foi determinada no sistema L*, a*, b* em colorímetro modelo CR-410 (Konica Minolta, Japão), o qual foi calibrado utilizando placa de porcelana branca. Nesse sistema de cores L* representa a luminosidade (L*=0 – preto e L*=100 – branco) e a* e b* são as coordenadas de cores responsáveis pela cromaticidade: (+a* = vermelho e – a* é o verde, +b* é o amarelo e –b* é o azul). Foram realizadas três leituras em pontos distintos na barra de chocolate.

i. Pontos de fusão

A determinação dos pontos de fusão foi realizada em aparelho digital da marca Microquímica Equipamentos Ltda, modelo MQAPF-302. A razão de aquecimento utilizada foi 2°C min^{-1}, na faixa de temperatura de 10 a 50°C. As determinações foram realizadas em triplicata.

j. Fenólicos totais

As amostras de cacau e chocolate foram trituradas e desengorduradas com éter de petróleo na proporção 1:10 (amostra:solvente) durante 30 minutos por três vezes de acordo com Fantozzi e Montedoro (1978). A quantificação de compostos fenólicos foi realizada por Folin-Ciocalteu, método que envolve a redução do reagente pelos compostos fenólicos das amostras com concomitante formação de um complexo azul cuja intensidade aumenta linearmente a 760 nm, conforme descrito por Gutfinger (1981).

Para a extração dos fenólicos, foram pesados 2,5 g de amostra desengordurada aos quais acrescentaram-se 100 mL de solução aquosa metanol água (80:20). Os erlenmeyers vedados foram agitados em agitador tipo *shack* por 1 hora, seguido de filtração. O extrato foi armazenado em frasco âmbar sob

atmosfera inerte (N_2). A quantidade total de fenóis de cada extrato foi quantificada por meio de uma curva padrão preparada com catequina. Para a reação colorimétrica, uma alíquota de 0,1 mL da solução aquosa de extrato (concentração 10 $mg.mL^{-1}$) foi adicionada de 0,5 mL de solução aquosa do reativo Folin-Ciocalteau e 1,0 mL de carbonato de sódio a 35%. A mistura foi incubada ao abrigo da luz durante 1 hora, posteriormente, a absorbância foi medida a 725 nm usando-se o branco como referência em espectrofotômetro modelo Lambda 20 marca Perkin Elmer. A quantificação dos compostos fenólicos nos extratos das amostras foi realizada em triplicata.

k. Identificação e quantificação dos compostos fenólicos

As determinações dos compostos fenólicos individuais (ácido gálico, catequina, ácido cafeíco e epicatequina) foram realizadas de acordo com o método descrito por Elwers et al. (2009). Dez microlitros de cada amostra em solução metanólica foi analisada por sistema HPLC (Perkin Elmer Model Flexar) equipado com injector VI Flow, coluna C_{18} (100 mm x 4.6 mm O.D.S.-2, 3 µm). Os solventes utilizados foram: (A): ácido acético 2% em água e (B): mistura de acetonitrila, água e ácido acético concentrado (400:90:10 v/v/v). A eluição feita em gradiente está mostrada na Tabela 2. Os componentes foram monitorados por detector UV no comprimento de onda de 280nm, o que facilitou a determinação simultânea de todos os analitos. O tempo total de execução da corrida foi de 20 minutos e a temperatura de 26°C. Todos os padrões utilizados para as determinações quantitativas foram Sigma-Algrich, St. Louis, MO.

k. Identificação e quantificação das metilxantinas

A determinação das metilxantinas (teobromina e cafeina) seguiu as mesmas condições de identificação e quantificação dos compostos fenólicos.

Tabela 2. Gradiente utilizado para separação de compostos fenólicos e metilxantinas por HPLC.

Tempo (min)	Fluxo ($mL.min^{-1}$)	A (%)	B (%)
2	0,4	90	10
3	0,3	88	12
3	0,4	86	14
2	0,4	84	16
2	0,5	82	18
10	0,5	90	10

I. Transesterificação e Análise cromatográfica dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EmAG)

A extração de lipídios foi realizada pelo método de Bligh-Dyer (1959). Uma alíquota da fração lipídica extraída foi submetida ao processo de transesterificação para preparação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (JOSEPH e ACKMAN, 1992). Ambas as determinações foram realizadas em triplicatas.

Os EmAG foram analisados em um cromatógrafo gasoso CP 3800 (Varian), utilizando uma coluna capilar CP-WAX 58 (FFAP) CB (25m x x 0,2 µm) e detector de ionização de chama (CG-DIC). Os fluxos dos gases foram de 30 mL.min-1, 1,3 $mL.min^{-1}$ para o gás de arraste H_2 e 30 e 300 $mL.min^{-1}$ para os gases de chama H_2 e ar sintético, respectivamente, com *split* de 1: 100. A coluna foi programada a 150°C por 16 minutos, sendo elevada para 180°C a uma taxa de 2°C. min^{-1}, permanecendo por 20 minutos. Depois foi elevada para 210°C a 5°C.min^{-1}, permanecendo por 20 minutos. O injetor e detector foram mantidos a 250°C e 280°C, respectivamente. Foi injetado 1 µL em triplicata para cada amostra. A quantificação foi realizada por normalização das áreas dos picos e a identificação dos picos foi obtida por comparação dos tempos de retenção das amostras com os dos padrões de EmAG (Sigma 189-19 USA).

n. Tratamento estatístico dos dados

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com subseqüente teste de Tukey em nível de significância de $p < 0,05$, realizada com programa STATISTICA (versão 7, StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMÊNDOAS SECAS DE CACAU DOS MATERIAIS EM ESTUDO

A Tabela 3 apresenta os valores encontrados nas análises de umidade, pH, acidez total titulável e atividade de água nas amêndoas fermentadas e secas. Observa-se que houve diferença significativa em nível de 5% entre a amostra de cacau convencional e SR162 e a amostra de cacau da variedade PH16. A amostra de cacau convencional apresentou menor porcentagem de umidade (6,95%), seguido da amostra de cacau da variedade SR162 (7,38%) e a amostra de cacau da variedade PH16 com maior porcentagem (8,30%).

Tabela 3. Valores médios e desvio padrão de umidade, pH, acidez titulável (meq.NaOH.100g^{-1}) e atividade de água das amêndoas fermentadas e secas.

	Convencional	**SR162**	**PH16**
Umidade (%)	6,95±0,22^{b*}	7,38±0,19^{b}	8,30±0,06^{a}
pH	5,20±0,00^{a}	4,90±0,00^{c}	5,10±0,00^{b}
Acidez total titulável	8,76±0,21^{b}	14,19±2,11^{a}	11,97±0,27^{ab}
Atividade de água	0,566±0,00^{c}	0,591±0,00^{b}	0,604±0,00^{a}

*Valores médios assinalados com a mesma letra, na mesma linha, não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Cruz (2002) encontrou para amêndoas secas, do grupo *Forastero* 5,07% de umidade. Efraim (2009) analisando 10 variedades de cacau encontrou para amêndoas fermentadas e secas, percentuais de umidade que variaram de 5,80% a 6,78%. Os diferentes teores de umidade citados são decorrentes dos tempos de fermentação e secagem aplicados que variam conforme quem a realizou. No estudo realizado por Cruz (2002) esses períodos não são mencionados; no estudo realizado por Efraim (2009) o período do processo fermentativo foi de 6

dias e o da secagem de 5 a 7 dias até umidade inferior a 8,0%. O processo fermentativo das amostras de amêndoas de cacau utilizadas nesse estudo tiveram duração de 6 dias e o processo de secagem 3 dias, a secagem natural realizada permitiu que a umidade fosse reduzida uniformemente do interior à parte externa das amêndoas.

O pH da amostra da variedade SR162 apresentou o menor valor de 4,90, seguido da amostra da variedade PH16, com valor de 5,10 e na amostra de cacau convencional apresentou valor de 5,20, com diferença significativa de 5% entre as amostras. Cruz (2002) encontrou para amêndoas secas, da variedade *Forastero* um pH de 5,4. Zamalloa (1994) citado por Lopes (2000) encontrou uma variação no pH de 5,05 a 5,40 em amêndoas fermentadas e secas em dez cultivares de cacau produzidos no Estado de São Paulo. Soares (2001) analisando oito amostras de amêndoas de cacau fermentadas e secas do grupo *Forastero* encontrou valores de pH que variaram de 4,81 a 5,95. Lopes (2000) encontrou para amêndoas fermentadas e secas de cacau valor de pH 5,42 e relata que amêndoas de cacau cujo pH é inferior a 4,50 apresentam um baixo potencial na formação do sabor do chocolate; enquanto que em valores de pH acima de 5,00 esse potencial é aumentado significativamente, devido à menor concentração de ácido acético produzido durante a fermentação.

Essas diferenças nos valores de pH encontrados entre os estudos é justificada por diversos fatores, entre eles as diferentes variedades de cacau estudadas e, os tempos de fermentação e secagem.

Os resultados encontrados na análise de acidez total titulável foram de 8,76meq.NaOH.100g^{-1} para amostra de cacau convencional, 11,97meq.NaOH.100g^{-1} para a amostra de cacau da variedade PH16 e 14,19meq.NaOH.100g^{-1} para a amostra de cacau da variedade SR162.

Cruz (2002), em estudo com amêndoas fermentadas e secas encontrou valores para acidez total titulável de 16,6meqNaOH.100g^{-1}; Lopes (2000) nas amêndoas de cacau fermentadas e secas encontrou para acidez total titulável 18,5meqNaOH.100g^{-1} e relata que a faixa de acidez desejada pela industria situa-se entre 12meqNaOH.100g^{-1} e 15meqNaOH.100g^{-1} que abrange os resultados

encontrados no material em estudo. De acordo com Biehl e Voigt (1996) amêndoas de cacau que adquirem acidez elevada durante a fermentação levam a produtos sem o aroma característico de chocolate. Fatores como variedade, maturação do fruto, época da colheita, região de plantio e, principalmente, a condução do processo de fermentação provocam variações na acidez do cacau.

Dias (1998) citado por Lopes (2000) sugere que a diferença de acidez tem relação com a quantidade de polpa em torno da semente de cacau. Uma maior quantidade de polpa na semente contribui para aumentar a acidez, pois além da influência da aeração durante a fermentação, a quantidade de elementos nutritivos à disposição dos microrganismos, também, influencia a acidez. O autor encontrou valores de acidez que variam de 19,27meqNaOH.100g^{-1} a 25,65meqNaOH.100g-1, de acordo com os meses do ano, utilizando cacau da Amazônia.

Os valores encontrados na análise de atividade de água para as amêndoas fermentadas e secas variaram entre as amostras, de 0,566, na amostra de cacau convencional, a 0,604, na amostra de cacau da variedade PH16, e foram inferiores aos encontrados por Efraim (2009) em 10 variedades de cacau que encontrou valores de 0,631 a 0,692 e destaca que a atividade de água deve ser inferior a 0,7 para que seja mantida a qualidade das amêndoas, para evitar o crescimento de fungos produtores de toxinas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMÊNDOAS TORRADAS DOS MATERIAIS EM ESTUDO

Os resultados das análises físico-químicas de umidade e atividade de água das amêndoas na primeira e, na segunda hora da torração encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Valores médios e desvio padrão de umidade e atividade de água (aw) das amêndoas na 1ª e na 2ª hora da torração.

	Umidade (%)		**aw**	
	1ª hora	2ª hora	1ª hora	2ª hora
CONVENCIONAL	4,77± 0,13[a]	3,34±0,07[b]	0,428±0,00[a]	0,286±0,00[b]
SR162	5,09± 0,12[a]	2,87±0,13[b]	0,453±0,00[a]	0,285±0,00[b]
PH16	4,19± 0,10[a]	2,66±0,06[b]	0,365±0,00[a]	0,239±0,00[b]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha, na mesma análise, entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Durante a torração há diminuição no percentual de umidade para as três amostras analisadas, o que já era esperado devido à temperatura aplicada de 120°C durante 2 horas. Na amostra de cacau convencional a redução da umidade foi de 4,77% para 3,34%, na amostra da variedade SR162 de 5,09% para 2,87%, e na amostra da variedade PH16 de 4,19% para 2,66%. Fadini (1998) analisando amêndoas de cacau do grupo *Forastero*, torradas por 45 minutos a 150°C encontrou valores de umidade que variaram de 1,70% a 1,88%, percentuais de umidade mais baixos que os encontrados no presente estudo devido à maior temperatura utilizada.

Na análise da atividade de água foi observado que as três amostras apresentaram redução da primeira para segunda hora da torração. Na amostra de cacau convencional a redução foi de 0,428 para 0,286, na amostra da variedade SR162 a redução foi de 0,453 para 0,285 e na variedade PH16 de 0,365 para 0,239. Essa redução é conseqüência da temperatura aplicada durante o processo que volatiliza a água livre presente nas amêndoas e de importância na

conservação da matéria-prima seja no aspecto biológico ou nas transformações físico químicas.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das análises físico-químicas de acidez total titulável e pH das amêndoas na primeira e segunda hora da torração.

Tabela 5. Valores médios e desvio padrão de acidez total titulável (meq.NaOH.100g^{-1}) e pH das amêndoas na 1ª e na 2ª hora da torração.

	Acidez total titulável		**pH**	
	1ª hora	2ª hora	1ª hora	2ª hora
CONVENCIONAL	10,44±0,50^{a}	10,71±1,62^{a}	5,10±0,00^{a}	5,00±0,00^{b}
SR162	13,24±0,99^{a}	13,14±1,25^{a}	4,90±0,00^{a}	4,90±0,00^{a}
PH16	12,74±1,15^{a}	11,48±1,07^{a}	5,00±0,00^{a}	5,00±0,00^{a}

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha, na mesma análise, entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

O processo de torração não altera a acidez total titulável, visto que não foram identificadas diferenças estatísticas ($p<0,05$) entre os tempos de torração. A amostra de cacau convencional apresentou acidez total titulável de 10,44meqNaOH.100g^{-1} na primeira hora da torração e 10,71meqNaOH.100g^{-1} na segunda hora; a amostra da variedade SR162, na primeira hora da torração apresentou acidez de 13,24meqNaOH.100g^{-1} e na segunda hora 13,14meqNaOH.100g^{-1}; e a amostra da variedade PH16 apresentou 12,74meqNaOH.100g^{-1} na primeira hora e 11,48meqNaOH.100g^{-1} na segunda hora da torração.

Soares (2001) na análise dos *nibs* de cacau (amêndoas fermentadas, secas, torradas e trituradas) de oito amostras encontrou acidez total titulável variando entre 11,59meq.NaOH.100g^{-1} e 27,30meq.NaOH.100g^{-1} e pH entre 4,81 e 5,95, valores divergentes aos encontrados no presente trabalho.

Os valores encontrados na análise de pH nas amêndoas de cacau convencional sofreram diminuição, de 5,10 a 5,00, nas amêndoas da variedade

SR162 o pH não variou durante o processo de torração, manteve-se 4,9, e na variedade PH16 o pH manteve-se 5,00, sem apresentar variação.

As análises de umidade, cinzas, proteínas e lipídios das amêndoas após a torração estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores médios e desvio padrão de umidade, cinzas, proteínas e lipídios para as amêndoas torradas. Valores de proteínas e lipídios em base seca.

	CONVENCIONAL	**SR 162**	**PH 16**
Umidade (%)	3,34±0,07[a]	2,87±0,13[b]	2,66±0,06[b]
Cinzas (%)	3,66±0,05[a]	3,78±0,19[a]	3,89±0,06[a]
Proteínas (%)	14,61±0,13[a]	14,25±0,89[a]	14,73±0,03[a]
Lipídios (%)	36,52±1,56[a]	32,60±2,17[a]	33,66±1,27[a]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

A umidade nas amêndoas após a torração apresentou maior valor para a amostra de cacau da convencional (3,34%) que diferenciou significativamente ($p<0,05$) em relação às outras amostras que apresentaram valores de 2,87% e 2,66% para variedade SR162 e PH16, respectivamente.

Nas determinações de cinzas foram encontrados para a amostra de cacau convencional 3,66%, para a amostra de cacau da variedade SR162 3,78% e para a amostra de cacau da variedade PH16 3,89%, valores que não diferenciaram estatisticamente entre si em nível de 5%. As análises de cinzas em alimentos têm como objetivo determinar o teor de minerais presentes, como nas amêndoas de cacau não houve diferença significativa de cinzas entre as amostras espera-se que também não haja diferenças no teor de minerais entre elas.

O maior teor de nitrogênio total (proteínas) nas amêndoas torradas foi encontrado na amostra de cacau da variedade PH16 (14,73%), seguido da amostra de cacau convencional (14,61%) e o menor teor encontrado na amostra da variedade SR162 (14,25%). Não foi identificada diferença estatística ($p<0,05$) entre as amostras.

Nos teores de lipídios identificados nas amostras não foram verificadas diferenças estatísticas em nível de 5% entre si. O maior teor foi encontrado na amostra de cacau convencional, 36,52%, na amostra de cacau da variedade PH16, 33,66%, e na amostra de cacau da variedade SR162 o menor teor de 32,60%.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MASSA DE CACAU E DO CHOCOLATE

Na Tabela 7 estão apresentados os valores obtidos nas determinações de umidade, pH, acidez total titulável, atividade de água, cinzas, proteínas e lipídios na massa de cacau (*liquor*).

Na massa de cacau a umidade apresentou diferença estatística em nível de 5% entre as três amostras, com valores de 3,15% para a amostra de cacau convencional, 2,88% para a amostra de cacau da variedade SR162 e 3,64% para a amostra de cacau da variedade PH16. Em estudo realizado em dez variedades de cacau Efraim (2009) encontrou valores de umidade entre 0,99% e 1,18% nas massas de cacau analisadas, essas porcentagens são inferiores às encontradas no presente estudo. Taneri (1976) citado por Efraim (2009) cita que um aumento de 1,0% para 2,9% da umidade pode levar a um aumento de 200% da viscosidade no chocolate, sendo então a umidade um interferente nos atributos sensoriais de derretimento e textura, visto que estes estão relacionados com os parâmetros reológicos do chocolate.

Tabela 7. Valores médios e desvio padrão de umidade, pH, acidez total titulável (meqNaOH.100g^{-1}), atividade de água, cinzas, proteínas e lipídios da massa de cacau. Valores de proteínas e lipídios em base seca.

	CONVENCIONAL	SR 162	PH 16
Umidade (%)	3,15±0,11^{a}	2,88±0,07^{b}	3,64± 0,13^{c}
pH	5,10±0,00^{a}	5,00±0,00^{b}	5,10±0,00^{a}
Acidez total titulável	10,15±0,56^{b}	16,57±0,60^{a}	10,83±0,97^{b}
Atividade de água	0,375±0,00^{a}	0,287±0,00^{b}	0,346±0,00^{c}
Cinzas (%)	2,76±0,02^{a}	2,88±0,04^{b}	3,40±0,03^{c}
Proteínas (%)	13,79±0,22^{a}	13,99±0,23^{a}	13,74±0,22^{a}
Lipídios (%)	58,17 ±2,13^{a}	55,92 ±1,60^{a}	52,95 ±0,48^{b}

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

O pH da amostra de massa de cacau da variedade SR162 foi 5,00, enquanto que nas amostras de massa de cacau convencional e de massa de cacau da variedade PH16 foi de 5,10. COHEN, JACKIX (2004) analisando massa de cupuaçu e massa de cacau encontrou valores de 5,57 e 4,99 para pH, respectivamente em massa de cupuaçu e massa de cacau que apresentou valor equivalente aos encontrados no presente trabalho.

A acidez total titulável não apresentou diferença estatística entre as amostras de massa de cacau convencional (10,15meqNaOH.100g^{-1}) e a amostra da massa de cacau da variedade PH16 (10,83meqNaOH.100g^{-1}), ambas diferiram estatisticamente ($p<0,05$) da amostra de massa de cacau da variedade SR162 (16,57meqNaOH.100g^{-1}). Em estudo realizado por Cohen, Jackix (2004), na analise de acidez total titulável foi encontrado para massa de cupuaçu 10,83meqNaOH.100g^{-1} e para massa de cacau 15,08meqNaOH.100g^{-1}. Efraim (2009) na análise de acidez total titulável na massa de cacau de 10 variedades encontrou valores de acidez total titulável variando de 3,89meqNaOH.100g^{-1} a 5,53meqNaOH.100g^{-1}, valores inferiores aos aqui encontrados, mostrando que o processo de secagem realizado por Efraim que durou entre 5 e 7 dias é mais eficiente que o processo utilizado de 3 dias.

A atividade de água apresentou valores de 0,287, 0,346 e 0,375 para amostra da variedade SR162, amostra da variedade PH16 e amostra de cacau convencional, respectivamente. Efraim (2009) quantificou a atividade de água das massas de cacau das 10 amostras de variedades entre 0,414 a 0,517, valores esses superiores aos encontrados no presente estudo.

Na análise de cinzas a amostra de massa de cacau da variedade PH16 apresentou maior quantidade (3,40%), seguida da amostra de massa de cacau da variedade SR162 (2,88%) e com menor quantidade a amostra de massa de cacau convencional (2,76%), as amostras apresentaram diferença significativa entre si. Observa-se que durante o processamento da amêndoa torrada para a massa de cacau o perfil do teor de cinzas apresentou variação, então é esperado que o teor de minerais também varie durante esse processamento.

As quantidades de proteínas nas amostras não diferenciaram entre si em nível de 5%, 13,79% para a amostra de massa de cacau convencional, 13,99% para a amostra de massa de cacau da variedade SR162 e 13,74% para a amostra de massa de cacau da variedade PH16.

Os lipídios foram quantificados em 58,17% para a amostra de massa de cacau convencional, 55,92% para a amostra de massa de cacau da variedade SR162 e 52,95% para a amostra de massa de cacau da variedade PH16.

Cohen, Jackix (2004) encontraram para massa de cacau umidade de 1,67%, cinzas 2,13%, proteína 12,27% e lipídios 54,20%, com exceção do teor de umidade que foi menor, os valores são similares aos do material em estudo.

Na Tabela 8 encontram-se os resultados das análises físico-quimicas de umidade, cinzas, proteínas e lipídios, realizados nos chocolates.

Tabela 8. Valores médios e desvio padrão de umidade, pH, acidez total titulável (meqNaOH.100g^{-1}), atividade de água, cinzas, priteínas e lipídios dos chocolates. Valores de proteínas e lipídios em base seca.

	CONVENCIONAL	SR 162	PH 16
Umidade (%)	1,33±0,02^{a}	1,32±0,03^{a}	1,62±0,11^{b}
pH	5,20±0,00^{a}	5,20±0,00^{a}	5,30±0,00^{b}
Acidez total titulável	4,46±1,05^{a}	8,20±0,80^{b}	6,04±0,40^{a}
Atividade de água	0,446±0,02^{a}	0,464±0,01^{a}	0,456±0,01^{a}
Cinzas (%)	1,80±0,02^{a}	1,78±0,03^{a}	2,10±0,02^{b}
Proteínas (%)	8,26±0,08^{a}	8,82±0,41^{b}	8,06±0,30^{a}
Lipídios (%)	43,04±3,28^{a}	45,50±0,29^{b}	37,87±0,48^{c}

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

No chocolate a umidade apresentou valores próximos para a amostra de cacau convencional e a amostra da variedade SR162, 1,33%, e 1,32%, respectivamente, a amostra da variedade PH16 apresentou 1,62% de umidade. Efraim (2009) encontrou na análise de 10 chocolates produzidos a partir de diferentes variedades de cacau valores de 0,95% a 1,09% de umidade; Lannes (1997) realizando análises em chocolate meio amargo da marca Garoto encontrou percentual de umidade de 1,1%. Todos os teores de umidade mencionados estão de acordo com a legislação brasileira que permite no máximo 3% de umidade nos chocolates (BRASIL, 1978).

O pH apresentou valor de 5,20 para as amostras de chocolate produzidos a partir da amostra de cacau convencional e da amostra de cacau da variedade SR162 e 5,30 para a amostra de cacau da variedade PH16. Efraim (2009) analisando 10 chocolates produzidos a partir de 10 variedades de cacau identificou pH variando de 5,14 a 5,54. Um baixo valor de pH (abaixo de 4,50) representa um teor elevado de ácidos orgânicos, principalmente o ácido acético

produzido durante a etapa da fermentação das sementes de cacau, afetando de forma indesejável o sabor do chocolate.

A acidez total titulável entre os chocolate provenientes das amostras de cacau convencional (4,46meqNaOH.100g^{-1}) e de cacau da variedade PH16 (6,04meqNaOH.100g^{-1}) não apresentaram diferença significativa entre si, mas diferiram significativamente da amostra da variedade SR162 (8,20meqNaOH.100g^{-1}), seguindo o mesmo perfil de acidez encontrado na analise realizada na massa de cacau. Efraim (2009) na análise dos 10 chocolates produzidos a partir de 10 variedades de cacau encontrou acidez total titulável entre 3,62meqNaOH.100g^{-1} e 4,81meqNaOH.100g^{-1}.

Os valores encontrados nas análises de atividade de água foram na amostra de chocolate proveniente de cacau convencional 0,446; na amostra de chocolate proveniente da variedade PH16 0,456; e, na amostra de chocolate proveniente da variedade SR162 0,464. Efraim (2009) na análise de 10 chocolates produzidos a partir de 10 variedades de cacau quantificou a atividade de água entre 0,41 a 0,49. Lannes (1997) analisando chocolate meio amargo da marca Garoto encontrou atividade de água igual a 0,519. Os resultados dos três trabalhos encontram-se numa faixa de atividade de água em que poucas reações de deterioração podem ocorrer, indicando sua estabilidade química e física, caso sejam armazenados em condições adequadas de umidade e temperatura (EFRAIM, 2009).

Os teores de cinzas variaram de 1,78% na amostra de chocolate proveniente da variedade SR162 com menor valor, a 2,10% na amostra de chocolate da variedade PH16 com maior valor.

A quantidade de proteína na amostra de chocolate proveniente da variedade SR162 foi de 8,82%, na amostra de chocolate proveniente da variedade PH16 8,06% e para a amostra de chocolate proveniente do cacau convencional 8,26%. Os lipídios apresentam valores de 45,50% na amostra de chocolate proveniente da variedade SR162, 43,04% na amostra de chocolate proveniente do cacau convencional e 37,87% na amostra de chocolate proveniente do cacau da variedade PH16.

3.4 COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DOS CHOCOLATES EM ESTUDO

Na Tabela 9 estão apresentadas as composições centesimais dos chocolates em estudo.

Tabela 9. Composição centesimal das amostras de chocolates estudadas em base seca (g/100g).

	Convencional	**SR162**	**PH16**
Umidade	1,33±0,02ª	1,32±0,03ª	1,62±0,11[b]
Cinzas	1,80±0,02ª	1,78±0,03ª	2,10±0,02[b]
Proteínas	8,26±0,08ª	8,82±0,41[b]	8,06±0,30ª
Lipídios	43,04±3,28ª	45,50±0,29[b]	37,87±0,48[c]
Carboidrato*	45,57	42,58	50,35
Valor calórico (kcal)**	602,68	588,50	574,47

Resultados expressos como Média±Desvio padrão. Letras diferentes em uma mesma linha indicam diferença significativa pelo teste Tukey em nível de 5% de confiança.*Os carboidratos totais foram calculados por diferença: 100-(% umidade +% cinzas + % proteína bruta + % L.T.). **O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteína bruta e carboidratos totais multiplicados pelo fator 4 (Cal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicados pelo fator 9 (Cal/g).

Em estudo realizado por Suzuki (2009) foram avaliadas as composições centesimais de chocolates amargos de marcas comerciais, a porcentagem de massa de cacau nos chocolates não é mencionada. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Composição centesimal de chocolates amargos de marcas comerciais em base seca (g/100g).

	Marcas Comerciais de Chocolates		
	A	**B**	**C**
Umidade	1,03±0,05ª	0,74±0,03[b]	1,15±0,11[a]
Cinzas	1,46±0,02ª	1,07±0,03[b]	1,75±0,02[c]
Proteínas	5,67±0,08ª	4,69±0,41[b]	5,51±0,30ª
Lipídios	27,15±3,28ª	30,00±0,29[a]	23,45±0,48[b]
Carboidrato*	64,69	63,50	68,14
Valor calórico (kcal)**	525,79	542,76	505,65

Resultados expressos como Média±Desvio padrão. Letras diferentes em uma mesma linha indicam diferença significativa pelo teste Tukey em nível de 5% de confiança. *Os carboidratos totais foram calculados por diferença: 100-(% umidade +% cinzas + % proteína bruta + % L.T.). **O valor calórico da amostra foi calculado pela soma das porcentagens de proteína bruta e carboidratos totais multiplicados pelo fator 4 (Cal/g) somado ao teor de lipídios totais multiplicados pelo fator 9 (Cal/g).

Comparando os valores dos dois estudos observa-se que os teores de umidade e cinzas de todos os chocolates analisados estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação, sendo que para a umidade, o limite máximo é de 3% e para cinzas de 2,5% (BRASIL, 1978).

Os teores de proteínas dos chocolates em estudo são superiores aos encontrados por Suzuki (2009) que por trabalhar com chocolates comercias não cita as formulações, onde possivelmente está a justificativa para tal, assim como os valores encontrados para lipídios.

3.5 PONTO DE FUSÃO

Na Tabela 11 encontram-se as medidas de temperatura dos pontos de fusão das manteigas de cacau dos materiais em estudo.

Tabela 11. Valores dos pontos de fusão das amostras de chocolates.

	Ponto de fusão °C
CONVENCIONAL	30,43±0,06[a*]
SR162	29,63±0,21[a]
PH16	30,43±0,25[a]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma coluna entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Gilabert-Escrivá (2002) encontrou 30,57°C de ponto de fusão para a manteiga de cacau pura, sem adição de outras gorduras, valor esse similar aos encontrados no presente trabalho. Os triacilgricerídeos puros apresentam pontos de fusão bem definidos, porém os óleos e gorduras naturais, misturas complexas de triacilglicerídeos, apresentam uma faixa de fusão (GILABERT-ESCRIVA et al, 2002b).

Padilla et al (2000) encontraram, valores de pontos de fusão de 5 híbridos de cacau, entre 35°C e 36°C e relata que o derretimento da manteiga de cacau ocorre em uma ampla faixa de temperatura: a fusão inicia à temperaturas entre 31,2°C e 32,7°C e se completa entre 32°C e 34°C.

A temperatura de fusão da manteiga de cacau é um importante fator para a indústria de chocolate. A manteiga de cacau é uma gordura sólida em temperatura ambiente, com ponto de fusão próximo à temperatura do corpo humano. Sua dureza está relacionada ao comprimento da cadeia, grau de insaturação e posição dos ácidos graxos na molécula de glicerol (EFRAIM, 2009).

3.6 ANÁLISE DE COR

Na Tabela 12 encontram-se os valores do parâmetro L* e das coordenadas cromáticas a* e b* da análise de cor das amostras de chocolate. Entre as variedades analisadas foram verificadas diferenças estatísticas entre si ($p<0,05$) em nível de 5%.

Tabela 12. Valores médios e desvio padrão obtidos do parâmetro L* e das coordenadas cromáticas a* e b* da análise de cor das amostras de chocolate.

	L*	a*	b*
CONVENCIONAL	5,72±0,01[a]	5,17±0,01[a]	4,37±0,01[a]
SR 162	6,94±0,01[b]	6,10±0,01[b]	4,61±0,01[b]
PH 16	6,08±0,01[c]	5,59±0,01[c]	4,78±0,01[c]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma coluna entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Pelos resultados apresentados na Tabela 12, tem-se que a amostra de cacau convencional possui uma coloração mais escura, visto que o valor do parâmetro L* é menor que os valores para as amostras SR162 (6,94) e PH16 (6,08), sendo que a variedade SR162 é a mais clara e a PH16 com coloração intermediária. A cor identificada nos chocolates tem forte influencia da cor do cacau, já que a amêndoa da variedade SR162 apresenta cor mais clara que as outras amêndoas estudadas e o chocolate intensidade de marrom mais claro do que o das outras duas amostras.

Cohen, Jackix (2004) analisando a cor da massa de cacau encontrou para luminosidade (L*) valor de 44,67, no parâmetro de cromaticidade a* 4,85 e no parâmetro b* 7,10.

Os valores baixos de L* indicam menor reflectância da luz e para os parâmetros de cromaticidade (a* e b*), é possível afirmar que todas as amostras se apresentaram nas regiões do vermelho e do amarelo já que a leitura do colorímetro demonstrou valores positivos para estas coordenadas. Silva (2007) menciona que a combinação dos cromos positivos a* e b* resulta na coloração

marrom, cor característica de produtos elaborados com chocolate e seus derivados (PADILHA, 2010).

3.7 FENÓLICOS TOTAIS DAS MASSAS DE CACAU E DOS CHOCLATES

As quantidades de compostos fenólicos totais na massa de cacau não apresentaram diferenças significativas entre as amostras analisadas, sendo que os valores variaram de 23,95mg.g^{-1} a 25,03mg.g^{-1} (expresso em catequina) (Tabela 13). Ao comparar estes compostos no chocolate, a amostra proveniente de cacau convencional (19,11mg.g^{-1}) apresentou maior quantidade de fenólicos totais, em seguida, a amostra proveniente de cacau da variedade SR162 e da PH16 com 16,08 mg.g^{-1} e 15,46 mg.g^{-1}, respectivamente.

Tabela 13. Teor de compostos fenólicos totais (mg.g^{-1}) de massa de cacau e de chocolate (Média±Desvio Padrão).

	Massa de cacau	**Chocolate**
CONVENCIONAL	25,78±1,40^{a}	19,11±0,14^{a}
SR 162	25,03±0,76^{a}	16,08±0,79^{b}
PH 16	23,95±1,58^{a}	15,46±1,02^{b}

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma coluna entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

A amostra de massa de cacau convencional apresentou maior teor de compostos fenólicos que as outras amostras e este resultado é devido à presença de cacau infectado pela vassoura de bruxa na mistura de cacaus que compõe essa amostra. Quando uma planta é atacada por um patógeno potencial, há a elicitação de respostas complexas de defesa, com ativação de vários genes, resultando na síntese e acumulação de metabólitos secundários como os compostos fenólicos (SOUZA et al, 1999).

Os resultados obtidos no presente estudo foram inferiores que o relatado por Vinson (2006) nos EUA que ao determinar o conteúdo de fenólicos totais em chocolates amargos encontrou 23,8 mg.g^{-1} (expresso em catequina). Na Suiça, Cooper (2008) encontrou 23,4 mg.g^{-1}; na Malasia 5,78 mg.g^{-1} por Meng (2009).

Os valores relatados reafirmam que cada região apresenta características edafoclimáticas distintas resultando em frutos com características próprias.

3.8 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Nas amostras de massa de cacau os compostos analisados não apresentaram diferença estatística em nível de 5% entre as amostras (Tabela 14). Entre os compostos fenólicos o predominante é a epicatequina (1,618mg.g^{-1}), seguido da catequina (1,095mg.g^{-1}), ácido gálico (0,124mg.g^{-1}) e ácido cafeíco (0,012mg.g^{-1}).

Tabela 14. Compostos fenólicos nas amostras de massa de cacau. (Média±Desvio Padrão). (-) Não Detectado.

	Compostos Fenólicos (mg.g^{-1})		
	Convencional	**SR162**	**PH16**
Àcido gálico	0,124±0,007^{a}	-	0,132±0,010^{a}
Catequina	1,095±0,023^{a}	1,734±0,033^{a}	0,950±0,012^{a}
Acido Cafeíco	0,012±0,002^{a}	0,034±0,006^{a}	0,043±0,006^{a}
Epicatequina	1,618±0,031^{a}	1,852±0,030^{a}	1,552±0,014^{a}
Total	2,85	3,62	2,68

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Os monômeros de compostos fenólicos identificados e quantificados estão presentes em maior quantidade na amostra de massa de cacau da variedade SR162 com total de 3,62mg.g^{-1} representando 14,46% dos fenólicos totais, e com as maiores quantidades de catequina e epicatequina, seguido da amostra de massa de cacau convencional, 2,85mg.g^{-1} que representa 11% dos fenólicos totais; e da amostra de cacau da variedade PH16 com 2,68mg.g^{-1} que representa 11,19% dos fenólicos totais.

Natsume et al (2000) analisaram 6 amostras de massas de cacau de países diferentes, Equador, Venezuela, Gana, Colômbia, Costa Rica e Brasil. A amostra de cacau do Equador apresentou percentual de 4,11% de polifenóis totais, sendo 0,37% monômeros, 0,30% dímeros, 0,34% trímeros e 0,26%

tetrâmeros. A amostra de cacau venezuelana apresentou 1,55% de polifenóis totais com 0,11% de monômeros, 0,09% de dímeros, 0,19% de trímeros e 0,1, de tetrâmeros. Na amostra de cacau de Gana o teor de polifenóis totais foi de 2,93%, sendo 0,25% de monômeros, 0,19% de dímeros, 0,22% de trimeros e 0,18% de tetrâmeros. Na amostra colombiana o total de polifenóis encontrado foi de 1,20%, com 0,11% de monômeros, 0,08% de dímeros, 0,10% de trímeros, e 0,04% de tetrâmeros. Na Costa Rica o cacau apresentou um total de compostos fenólicos de 3,13%, sendo 0,23% de monômeros, 0,18% de dímeros, 0,23% de trímeros e 0,24% de tetrâmeros. A amostra de cacau brasileira apresentou maior teor de compostos fenólicos em relação aos outros países com 6,04%, 1,13% de monômeros, 0,79% de dímeros, 0,79% de trímeros, e 0,58% de tetrâmeros.

Na Tabela 15 têm-se os monômeros de compostos fenólicos identificados e quantificados presentes no chocolate.

Tabela 15. Compostos fenólicos nas amostras de chocolate. (Média±Desvio Padrão). (-) Não Detectado.

	Compostos Fenólicos ($mg.g^{-1}$)		
	Convencional	**SR162**	**PH16**
Ácido galico	0,030±0,00[a*]	-	0,014±0,010[a]
Catequina	0,845±0,016[a]	0,928±0,019[a]	0,767±0,044[a]
Acido Cafeíco	-	-	0,026±0,002
Epicatequina	1,107±0,031[a]	1,161±0,037[a]	0,991±0,061[a]
Total	1,98	2,09	1,80

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Na amostra de chocolate proveniente de cacau da variedade SR162 não foram detectados os ácido cafeíco e o ácido gálico, apesar disso, essa amostra possui a maior quantidade de monômeros de compostos fenólicos (2,09$mg.g^{-1}$) com 13,0% dos compostos fenólicos totais, devido à sua maior concentração de catequina e epicatequina. No chocolate proveniente do cacau convencional, entre os compostos analisados, o ácido cafeíco não foi detectado e o total dos monômeros identificados foi de 1,98$mg.g^{-1}$ representando 10,36% dos compostos fenólicos totais, enquanto que no chocolate proveniente de cacau da variedade

PH16 todos os compostos analisados foram detectados com total de 1,80mg.g^{-1} que equivalem a 11,64% dos compostos fenólicos totais para o chocolate.

Gu et al (2006) analisando três amostras de chocolate ao leite encontrou valores de catequina de 0,12mg.g^{-1}, 0,05 mg.g^{-1} e 0,08mg.g^{-1}; valores de epicatequina de 0,18mg.g^{-1}, 0,18mg.g^{-1} e 0,24mg.g^{-1}; em 5 amostras de chocolate amargo encontraram valores de 0,25mg.g^{-1}, 0,40mg.g^{-1}, 0,12mg.g^{-1}, 0,11mg.g^{-1} e 0,33mg.g^{-1} para catequina e 0,52mg.g^{-1}, 0,64mg.g^{-1}, 0,75mg.g^{-1}, 1,06mg.g^{-1} e 1,25mg.g^{-1} para epicatequina. Observa-se que a quantidade de catequina e epicatequina nas amostras de chocolate ao leite são inferiores aos encontrados nas amostras de chocolate amargo, isso é devido à maior quantidade de massa de cacau utilizada na formulação do chocolate amargo.

Langer et al (2011), estudando flavonóis em 14 amostras de chocolate amargo, com o conteúdo de cacau variando entre 39% e 100%, quantificou a catequina encontrando valores de 0,034mg.g^{-1} e 0,87mg.g^{-1} (expresso em epicatequina), e a epicatequina entre 0,10mg.g^{-1} e 2,70mg.g^{-1}. Todos os chocolates amargos testados continham maiores níveis de flavonóis totais (0,94mg.g^{-1} a 6,51mg.g^{-1}) que o chocolate ao leite ou branco (0,41mg.g^{-1} e 0,00mg.g^{-1}, respectivamente). A quantidade e a integridade dos compostos fenólicos sofrem redução na fabricação do chocolate, principalmente devido à oxidação.

3.9 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE METILXANTINAS

Na Tabela 16 são mostrados os resultados da identificação e quantificação das metilxantinas.

Tabela 16. Metilxantinas nas amostras de massa de cacau. (Média±Desvio Padrão).

	Metilxantinas ($\mu g.g^{-1}$)		
	Convencional	**SR162**	**PH16**
Cafeína	1,98±0,01[a]	1,01±0,20[b]	3,02±0,20[c]
Teobromina	6,57±0,03[a]	7,23±1,32[a]	6,67±0,30[a]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Foram detectadas diferenças significativas em nível de 5% entre as amostras de massa de cacau analisadas para a cafeína. A amostra de massa de cacau da variedade PH16 apresentou maior concentração de 3,02$\mu g.g^{-1}$, seguida pela amostra de massa de cacau convencional 1,98$\mu g.g^{-1}$ e com menor concentração a amostra de massa de cacau da variedade SR162 1,01$\mu g.g^{-1}$.

Na quantificação da teobromina não foi identificada diferença estatística ($p<0,05$) entre as amostras analisadas. Para a amostra de massa de cacau da variedade SR162 encontrou-se valor de 7,23$\mu g.g^{-1}$, na amostra de massa de cacau da variedade PH16 encontrou-se valor de 6,67$\mu g.g^{-1}$ e na amostra de massa de cacau convencional valores de 6,57$\mu g.g^{-1}$.

Nuñez, Macías (2011) no México, analisando duas amostras de sementes de cacau, duas amostras de casca de cacau e duas amostras de cacau em pó comercial quantificaram a concentração de teobromina e cafeína. Nas amostras das sementes de cacau foram detectadas 0,021$\mu g.g^{-1}$ de teobromina e 0,020$\mu g.g^{-1}$ de cafeína, nas amostras da casca de cacau foram detectadas 0,008$\mu g.g^{-1}$ de teobromina e 0,007$\mu g.g^{-1}$ de cafeína, e, nas amostras de cacau em pó comerciais 0,022$\mu g.g^{-1}$ de teobromina e 0,022$\mu g.g^{-1}$ e cafeína.

Medeiros, Lannes (2009) analisando o extrato total de metilxantinas em substitutos de cacau, além de cacau em pó, encontrou para o cacau 1,09% de metilxantinas, no aroma de chocolate 0,05%, no aroma idêntico ao natural de

cacau 0,28%, no cupuaçu em pó 0,46%, na fibra de cacau natural 0,54% e na fibra de cacau preta 0,32%. Os autores concluem que por se tratar de compostos que possuem atividades farmacológicas (aumento da diurese, estímulo do sistema nervoso central e circulatório, entre outros), a baixa concentração das metilxantinas nos substitutos de cacau apresenta mais uma vantagem de utilização quando se deseja diminuir o valor desses compostos em formulações sabor chocolate.

Os resultados da quantificação dos alcalóides cafeína e teobromina nas amostras de chocolate são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Metilxantinas nas amostras de chocolate. (Média±Desvio Padrão).

	Metilxantinas ($\mu g.g^{-1}$)		
	Convencional	**SR162**	**PH16**
Cafeína	0,90±0,36[a]	0,62±0,07[b]	0,84±0,05[c]
Teobromina	2,21±0,11[a]	3,00±0,27[a]	2,01±0,10[a]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.

Observa-se que a concentração de cafeína diferencia estatisticamente em nível de 5% entre as amostras analisadas enquanto que nas concentrações de teobromina não foram observadas diferenças significativas. Na amostra de chocolate proveniente de cacau convencional a concentração de cafeína foi 0,90$\mu g.g^{-1}$ e a de teobromona 2,21$\mu g.g^{-1}$, na amostra de chocolate proveniente de cacau da variedade SR162 a concentração de cafeína foi 0,62$\mu g.g^{-1}$ e a de teobromina 3,00$\mu g.g^{-1}$ e, na amostra de chocolate proveniente da variedade PH16 as concentrações foram 0,84$\mu g.g^{-1}$ e 2,01$\mu g.g^{-1}$, respectivamente para cafeína e teobromina.

Meng, Jalil e Ismail (2009) na Malasia, analisando teobromina em chocolates amargos comerciais encontrou 0,009$\mu g.g^{-1}$, valor inferior aos encontrados no presente trabalho. Essa diferença é devido às diferenças de variedades e cultivo, clima e condições do processamento do cacau e do chocolate.

Ainda na Malasia Ramli et al (2000), analisram 8 amostras de chocolates divididas em dois grupos: chocolates locais e chocolates importados. Os chocolates amargos do grupo importado apresentaram maior nível de teobromina e cafeína que foram de 0,83mg.g^{-1} e 0,058mg.g^{-1}, respectivamente, quando comparados com os chocolates locais foram de 0,75mg.g^{-1} e 0,041mg.g^{-1}, respectivamente. O autor conclui que esse resultado é devido ao chocolate amargo importado conter maior quantidade de massa de cacau que o chocolate local.

3.10 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (EMAG)

A Tabela 18 apresenta a composição de ácidos graxos das três variedades de chocolate analisadas. Foram identificados 11 ácidos graxos e os majoritários, nas três amostras, foram o ácido palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e oléico (C18:1ω9c). Os percentuais de ácidos graxos quantificados neste estudo não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre si.

Tabela 18. Composição de ácidos graxos (em % de área) dos chocolates oriundos de 3 diferentes amostras de cacau da região Sul da Bahia. (Média±Desvio Padrão). (-) Não detectado.

Ácido graxo		Convencional	SR162	PH16
Misrístico	**C 14:0**	0,07±0,0[a*]	0,08±0,00[a]	0,09±0,01[a]
Palmítico	**C 16:0**	25,54±0,44[a]	25,23±0,23[a]	25,76±0,21[a]
Margárico	**C 17:0**	0,24±0,00[a]	0,22±0,00[a]	0,20±0,00[a]
Esteárico	**C 18:0**	33,83±0,37[a]	33,38±0,24[a]	34,03±0,17[a]
Araquídico	**C 20:0**	1,04±0,22[a]	1,11±0,00[a]	1,25±0,03[a]
Behênico	**C 22:0**	-	0,10±0,14[a]	0,10±0,14[a]
Palmitoleico	**C 16:1ω-7**	0,22±0,02[a]	0,23±0,01[a]	0,19±0,01[a]
Oleíco	**C 18:1ω-9 c**	35,04±0,52[a]	35,83±0,03[a]	34,44±0,24[a]
Linoléico	**C 18:2ω-6 c**	3,13±0,02[a]	3,22±0,01[a]	3,07±0,05[a]
Linolênico	**C 18:3ω-3**	0,23±0,01[a]	0,24±0,02[a]	0,25±0,00[a]
	NI	0,70±0,52[a]	0,37±0,37[a]	0,61±0,09[a]
	ΣAGS	60,72	60,11	61,43
	ΣAGI	34,60	36,06	34,63
	ΣAPI	3,36	3,46	3,32

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey. NI: não identificados; AGS: ácidos graxos saturados; AGI: ácidos graxos monoinsaturados; API: ácidos graxos poliinsaturados.

Os percentuais obtidos para os ácidos graxos majoritários são similares aos encontrados por Efraim (2009) para diferentes variedades de cacau resistentes a vassoura de bruxa, estes variaram de 25,49% a 25,73% para o ácido palmítico, de 33,69% a 34,34% para o ácido esteárico e de 35,06% a 35,33% para o ácido oléico.

As médias encontradas para os somatórios de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados do presente estudo foram de 60,72%, 34,60% e 3,36% para a amostra convencional, de 60,11%, 36,06% e 3,46% para a amostra SR162 e de 61,43%, 34,63% e 3,32% para a amostra PH16, respectivamente. Esses valores são similares aos encontrados por Quast (2008) que foram de 62,56% para os ácidos graxos saturados, de 34,29% para os ácidos graxos monoinsaturados e de 3,15% para os ácidos graxos poliinsaturados. Esses teores de ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados caracterizam a manteiga de cacau como uma gordura macia (COHEN, JACKIX, 2005).

GILABERT-ESCRIVA (2002a) estudando a composição em ácidos graxos de dez espécies de *Theobroma* detectou para a amostra de *Theobroma cacao* os seguintes ácidos graxos majoritários: o ácido palmítico (30,60%), o ácido esteárico (33,90%) e o ácido oléico (31,40%), totalizando 95,90%.

COHEN, JACKIX (2004) ao determinar a composição percentual de ácidos graxos da manteiga de cacau detectou os mesmos ácidos graxos majoritários que os detectados no presente estudo. Foram eles o ácido palmítico (38,32%), o ácido esteárico (33,54%) e o ácido oléico (24,67%). No somatório dos ácidos graxos saturados o valor encontrado foi de 72,66%, 25,39% para o somatório dos ácidos graxos monoinsaturados e 1,94% para os ácidos graxos poliinsaturados.

4. CONCLUSÕES

- Nas análises físico-químicas e químicas realizadas foi verificado que cada amostra de cacau apresenta algumas características próprias de composição, como teores de umidade, cinzas, proteínas e lipídios.
- As variações das quantificações e identificações dos compostos fenólicos detectados nas amostras estudadas podem influenciar nos atributos sensoriais dos chocolates.
- Os processos tecnológicos utilizados neste trabalho para a produção de chocolate reduziram as concentrações acidez, umidade, atividade de água, compostos fenólicos e metilxantinas nas amostras estudadas.
- Os resultados apresentados para os ácidos graxos indicam que a manteiga de cacau não sofreu danos físicos ou químicos significativos, provocados pela vassoura de bruxa, que poderiam impactar tecnologicamente na fabricação de chocolate.

REFERÊNCIAS

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. Flavor formation and character in cocoa and chocolate: A critical review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition,** v. 48, p. 840–857, 2008.

BLIGH, E.G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Phisiology,** v. 37, p. 911-917, 1959.

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

BRUNETTO, M. R.; GUTIÉRREZ, L.; DELGADO, Y.; GALLIGNANI, M.; ZAMBRANO, A., GÓMEZ, A.; RAMOS, G.; ROMERO,C. Determination of theobromine, theophylline and caffeine in cocoa samples by a high-performance liquid chromatographic method with on-line sample cleanup in a switching-column system. **Food Chemistry**, v. 100, p. 459–467, 2007.

BIEHL, B.; VOIGT, J. Biochemistry of chocolate flavour precursors. **Proceedings of 12th International Cocoa Research Conference.** Salvador – Brasil, p. 929-938, 1996.

CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira). **Indicação de variedades de cacau para cultivo comercial** – Rede de avaliação de clones em larga escala. Material cedido pela CEPLAC, 2010.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Obtenção e Caracterização Física, Química e Físico-Química de Liquor de Cupuaçu e de Cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.7, n.1, p.57-67, 2004.

COHEN, K. O.; JACKIX, M. N. H. Estudo do liquor de cupuaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 1, p. 182-190, 2005.

COOPER, K. A.; CAMPOS-GIMÉNEZ, E.; ALVAREZ, D. J.; RYTZ, A.; NAGY, K.; WILLIAMSON, G. Predictive relationship between polyphenol and nonfat cocoa solids content of chocolate. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 56, p. 260–265, 2008.

CRUZ, C. L. C. V. **Melhoramento do sabor de amêndoas de cacau através de tratamento térmico em forno convencional e de microondas.** 2002. 101p.Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

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

ELWERS, S.; ZAMBRANO, A.; ROHSIUS, C.; LIEBEREI, R. Differences between the content of phenolic compounds in Criollo, Forastero and Trinitario cocoa seed (*Theobroma cacao* L.). **European Food Reserch Technology**, v. 229, p. 937–948, 2009.

FADINI, A. L. **Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau frente ao processo por microondas.** 1998. 139p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP.

FANTOZZI, P.; MONTEDORO, G. Dosage dês composés phénoliques dans drupes d'olives récoltés à differents stades de maturation. **Industries alimentaires et agricoles**, p. 1335-1339, 1978.

GILABERT-ESCRIVA, M. V. L. **Caracterização e seleção de gorduras de sementes do gênero Theobroma para aplicação tecnológica.** 2002a. 218 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas – SP.

GILABERT-ESCRIVA, M. V. L.; GONÇALVES, A. G.; SILVA, C. R. S.; FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behaviour of fats from seeds of Brazilian *Theobroma* Amazonian species. **Journal of the Science of Food and Agriculture.** 82: 1425-1431. 2002b.

GUTFINGER, T. Polyphenolsin Olive Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** p. 966-968, 1981.

GU, L.; HOUSE, S. E.; WU, X.; OU, B.; PRIOR, R. L. Procyanidin and catechin contents and antioxidant capacity of cocoa and chocolate products. **Journal of Agriculture Food Chemistry.** v. 54, p. 4057-4061, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, v. 1, 3. ed. São Paulo: IMESP, 2008.

JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: collaborative study. **AOAC** Int, v. 75: p. 488-506, 1992

LANGER, S.; MARSHALL, L. J.; DAY, A. J.; MORGAN, M. R. A. Flavanols and methylxanthines in commercially available dark chocolate: A study of the correlation with nonfat cocoa solids. **Journal Agriculture Food Chemistry,** v. 59, p. 8435–8441, 2011.

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

LOPES, A. S. **Estudo químico e nutricional de amêndoas de cacau (Theobroma cacao L.) e cupuaçu (Theobroma grandiflorum Schum) em função do processamento.** Campinas, 2002. 130p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

MEDEIROS, M. L.; LANNES, S. C. S. Avaliação química de substitutos de cacau e estudo sensorial de achocolatados formulados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 29, n. 2, p. 247-253, 2009.

MENG, C. C.; JALIL, A. M. M.; ISMAIL, A. Phenolic and theobromine contents of commercial dark, milk and white chocolates on the Malaysian market. **Molecules**, v. 14, p. 200-209, 2009.

NUÑEZ, L. N. G.; MACÍAS, M. P. C. Focused microwaves-assisted extraction of theobromine and caffeine from cacao. **Food Chemistry**, v.129, p. 1819–1824, 2011.

NATSUME, M.; OSAKABE, N.; YAMAGISHI, M.; TAKIZAWA, T.; NAKAMURA, T.; MIYATAKE, H.; HATANO, T.; YOSHIDA, T. Analyses of polyphenols in cacao liquor, cocoa, and chocolate by Normal-Phase and Reversed-Phase HPLC. **Bioscience Biotechnology Biochemistry,** v. 64, n. 12, p. 2581-2587, 2000.

PADILLA, F. C.; LIENDO, R.; QUINTANA, A. Characterization of cocoa butter extracted from hybrid cultivars of *Theobroma cacao* L. **ALAN**, v.50, n. 2, 2000.

PADILHA, V. M.; ROLIM, P. M.; SALGADO, S. M.; LIVERA, A. S.; ANDRADE, S. A. C.; GUERRA, N. B. Perfil sensorial de bolos de chocolate formulados com farinha de yacon (*Smallanthus sonchifolius*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 30, n. 3, 2010.

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

RAMLI, N.; RAHMAN, S. A.; HASSAN, O.; YATIM, A. M.; SAID, M.; SIANG, L. L.; FONG, N. W. Caffeine and theobromine levels in chocolate couverture and coating products. **Malaysian Journal of Nutrition**, v. 6, p. 55-63, 2000.

SCARPARI, L. M.; MEINHARDT, L. W.; MAZZAFERA, P.; POMELLA, A. W. V.; SCHIAVINATO, M. A.; CASCARDO, J. C. M.; PEREIRA, G. A. G. Biochemical changes during the development of witches' broom: the most important disease of cocoa in Brazil caused by Crinipellis perniciosa. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 413, p. 865–877, 2005.

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

SOUZA, A. L. B.; CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B.; MACHADO, J. C. Resistência pós-colheita do pêssego (*Prunus persica* cv. biuti) a *Monilinia fructicola:* indução de respostas bioquímicas pela aplicação do cacl2 no local da injúria. **Ciência e Agrotecnica**, Lavras, v. 23, n. 4, p. 864-874, 1999.

VINSON, J. A.; PROCH, J.; BOSE, P.; MUCHLER, S.; TAFFERA, P.; SHUTA, D. Chocolate is a powerful ex vivo and in vivo antioxidant, an anti-atherosclerotic agent in an animal model, and significant contributor to antioxidants in European and American diets. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 54, p. 8071–8076, 2006.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA ESTRUTURA DE CHOCOLATES ELABORADOS COM DIFERENTES CULTIVARES DE CACAU RESISTENTES AO FUNGO *Miniliophtora perniciosa*

RESUMO

O chocolate pode ser definido como uma suspensão de partículas sólidas (açúcar, sólidos de cacau e sólidos de leite) em uma fase gordurosa contínua, que contribui para o aroma, sabor, cor, além de promover forma ao produto final. A reologia de chocolates é geralmente quantificada durante a produção usando dois parâmetros: tensão inicial (*yield stress*) e viscosidade aparente (plástica), geralmente utilizando-se o modelo de Casson. A análise de textura pode apontar a força necessária para ruptura de uma barra do produto. O objetivo deste estudo foi obter os parâmetros de Casson e de tixotropia, bem como a textura, na avaliação de chocolates produzidos a partir de variedades de cacau resistentes ao fungo *Moniliophtora perniciosa* (vassoura de bruxa) e, como parâmetro de comparação chocolate proveniente de cacau convencional, não resistente à doença com diferentes tamanhos de partículas e de teor lipídico. As amostras de chocolate foram formuladas com 67% de cacau por processo tradicional em equipamento piloto. Foram realizadas análises de determinação do teor de lipídeos, composição em triacilgliceróis, testes reológicos, ensaios de fraturabilidade e análise do tamanho de partículas. Os resultados do estudo reológico mostraram a interferência do conteúdo de gordura e do tamanho de partículas na tensão inicial dos produtos, entretanto na textura, através de ensaios de fratura, a interferência não foi observada.

Palavras-chave: chocolate, reologia, textura.

ABSTRACT

Chocolate can be defined as suspension of solid particles (sugar, cocoa solids and milk solids) in a continuous fat phase, which contributes to the aroma, flavor, color, besides promoting form to the final product. The rheology of the chocolates is generally quantified during production using two parameters, initial tension (yield stress) and apparent viscosity (plastic), usually using the Casson model. The texture analysis can define the force required to rupture a bar of the product. The objective of this study was to obtain the Casson parameters and thixotropy, as well as texture, to evaluate chocolates made from cocoa varieties resistant to Moniliophtora perniciosa (witches' broom disease) comparing to chocolate from conventional cocoa, non-resistant to the disease, with different particle sizes and lipid content. The chocolates were formulated with 67% of cocoa solids using a conventional process, in pilot scale equipment. Analyzes were performed to determine the content of lipids, triacylglycerol composition, rheological tests, tests of brittleness and analysis of particle size. The results of the rheological studies showed the interference of the fat content and particle size in the initial tension of the products, but texture, through fracture tests, the interference were not observed.

Key Words: chocolate, rheology, texture.

1. INTRODUÇÃO

O cacaueiro (*Theobroma cacao* L.), descrito por Lineu em 1737, pertence à ordem malvales, família Malvaceae e gênero *Theobroma* (SOUNIGO *et al*., 2003). É nativo da floresta tropical úmida americana, com principal origem nas nascentes dos rios Amazonas e Orinoco (GRAMACHO *et al*., 1992).

De acordo com o ICCO (International Cocoa Organization), os maiores produtores mundiais de cacau são a Costa do Marfim com 1242 mil toneladas na safra 2009/10, seguida por Gana (632 mil toneladas), Indonésia (550 mil t), Nigéria (240 mil t), Camarões (205 mil t), Brasil (161 mil t), Equador (160 mil t) e Papua Nova Guiné (50 mil t) (ICCO, 2011).

A partir de 1989, com o primeiro relato na região cacaueira baiana do fungo *Moniliophthora perniciosa*, causador da doença vassoura-de-bruxa, iniciou-se nessa região um processo de empobrecimento provocado pela redução de até 100% da produção de cacau, em diversas propriedades rurais (PEREIRA *et al*., 1989).

Uma das alternativas encontradas para se manejar a vassoura-de-bruxa é o emprego de variedades resistentes e de alta produtividade, desenvolvidas no programa de melhoramento genético do cacaueiro. Essa medida de controle é fundamental, tendo em vista que os controles químicos e culturais se mostram onerosos e ineficazes quando não executados rigorosamente e de acordo com as recomendações técnicas da pesquisa, e anti-econômicos, em se tratando de lavouras formadas por variedades de alta suscetibilidade e de baixa produtividade (PINTO, PIRES, 1998).

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

Chocolate é 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. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados. Chocolate branco é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 20% (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados (BRASIL, 2005). Sendo assim, a manteiga de cacau é um dos principais ingredientes responsáveis pelo comportamento reológico de chocolates.

Reologia é o estudo da deformação e fluxo de materiais (STEFFE, 1996). As propriedades reológicas de um material são definidas pela temperatura, pressão e a tensão e taxa de cisalhamento. Conhecendo a magnitude destes parâmetros (em processos industriais) a viscosidade e as propriedades elásticas podem ser estudadas num ambiente laboratorial usando instrumentos reológicos fundamentais tais como reômetros. Os resultados podem ser usados para estudar as diferentes propriedades dos materiais como: estabilidade, consistência, temperatura de fusão, temperatura de endurecimento, estabilidade a tensões e peso molecular. Podem ser usados também para aperfeiçoar a qualidade de um produto e para predizer o impacto de uma formulação específica de um produto num processo industrial (MÜLLER, 1973).

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

O objetivo do estudo é obter os parâmetros de Casson e de tixotropia, bem como a textura na análise de dois chocolates produzidos a partir de cultivares de cacaus resistentes ao fungo *Moniliophtora perniciosa* (vassoura de bruxa) e, usando como parâmetro de comparação chocolate proveniente de cacau convencional, não resistente à doença, formulados com variação no tamanho das partículas e do teor lipídico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

2.1.1 Elaboração das formulações

Foram preparadas, por processo tradicional em equipamento piloto universal (aqui não se leva em consideração o processamento), três formulações de chocolates com variação no tamanho de partículas e do teor lipídico contido na massa de cacau (Tabela 1).

Tabela 1. Ingredientes utilizados na formulação dos chocolates.

Ingredientes	Percentual
Massa de cacau	67,0%
Manteiga de cacau	6,6%
Açúcar refinado	30,0%
Lecitina de soja	0,4%

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Extração lipídica

A extração e determinação do teor de lipídeos foram feitos com tratamento ácido e posterior lavagem com água, seguido de extração em Soxhlet. O ensaio foi feito em triplicata (LANNES, 1997).

2.2.2 Composição em triacilgliceróis

As anállses de triacilgliceróis foram realizadas em cromatógrafo a gás (modelo CGC, Agilent 6850 Series CG System, Santa Clara, USA). Coluna capilar (50% fenilmetilpolisiloxane, 15m de comprimento x 0.25 mm de diâmetro interno) DB-17HT da marca Agilent (Santa Clara, CA, USA) foram utilizadas. As condições cromatográficas foram as seguintes: injeção split, taxa de 1:100, temperatura da coluna: 250℃, programada para elevar até 350℃ a 5 ℃/min; gás de arraste: hélio, taxa de fluxo de 1.0 mL/min; temperatura do injetor: 360 ºC; temperatura do detetor: 375 ºC; volume injetado: 1.0 µL; concentração da amostra: 100 mg/5 mL de hexano. A identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada por comparação com os tempos de retenção (ANTONIOSI FILHO, MENDES & LANÇAS, 1995).

2.2.3 Reologia

Os ensaios foram realizados em um Reômetro MARS, Haake, à temperatura de 40ºC, segundo método da IOCCC (2000). Usou-se o sensor cone placa (C35/1 Ti polido), com gap de 0,024 mm, ensaio rotacional com taxa controlada (CR), em três passos: (1) 0,00 1/s a 65,00 1/s, t = 180 s; (2) 65,00 1/s, t = 60 s; (3) 65,00 1/s a 0,00 1/s, t = 180 s. A quantidade de amostra colocada sobre a placa fixa do equipamento, suficiente para cobrir uma área de aproximadamente 2 cm^2. A quantidade de amostra foi suficiente para preencher o espaço ente as placas. As análises foram realizadas em duplicata (LANNES, 2008).

2.2.4 Textura

Os ensaios de fratura foram conduzidos com probe HDP/3PB, ambos os ensaios com as amostras condicionadas a 25 ˚C. Parâmetros: velocidades pré-teste, teste e pós-teste: 2,0 m/s; distância 10 mm; célula de carga 25 kg; Trigger Force: 0,05 N; força em compressão - *return to start.* Análise em triplicata. Amostra: barrinha de chocolate 9,0 cm x 2,5 cm x 1,3 cm (LANNES, 2008).

2.2.5 Análise do tamanho de partículas

Micrômetro Digimatic Mitutoyo. Determinação feita com auxílio de parafina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta o conteúdo de gordura das três formulações de chocolates e a Tabela 3 a composição em triacilgliceróis das gorduras extraídas das três formulações.

Tabela 2. Conteúdo de gordura dos chocolates provenientes dos cultivares convencional, SR162 e PH16.

AMOSTRAS	Convencional	SR162	PH16
Média	41,65[a*]	41,76[a]	36,53[b]
Desvio padrão	0,14	0,13	0,16

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey.n=3.

Tabela 3. Composição em triacilgliceróis (g/100 g) das formulações de chocolates provenientes dos cultivares convencional, SR162 e PH16.

Amostra	Convencional	SR162	PH16
PoPP	0,65±0,05[a]	0,65±0,09[a]	0,66±0,03[a]
PPP	0,70±0,01[a]	0,75±0,06[a]	0,70±0,09[a]
POP	21,10±0,26[a]	20,34±0,27[a]	21,26±0,11[a]
POO	0,17±0,05[a]	0,21±0,02[a]	0,17±0,06[a]
POS	46,65±0,53[a]	46,30±0,41[a]	46,72±0,15[a]
SOS	29,60±0,30[a]	30,62±0,41[a]	29,46±0,20[a]
SSS	1,11±0,37[a]	1,15±0,42[a]	1,06±0,03[a]

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma linha entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey. n =3.

A determinação de propriedades reológicas de chocolates é importante no processo produtivo para a obtenção de produtos de alta qualidade com textura bem definida. Fatores como o conteúdo de gordura, distribuição do tamanho de partícula, teor de umidade, emulsificantes, tempo de conchagem e temperatura afetam as propriedades reológicas e o custo da produção de chocolates. O chocolate fundido é um fluido não Newtoniano com tensão de cisalhamento inicial (*yield stress* ou *yield value*) e pode ser descrito como um número, através de modelos matemáticos como o de Bingham, Herschel-Bulkley e o modelo de Casson (SOKMENS; GUNES, 2006).

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

A reologia de chocolates é geralmente quantificada durante a produção usando-se 2 parâmetros: tensão inicial (*yield stress*) e viscosidade aparente (plástica). A tensão inicial é uma propriedade material que denota a transição entre comportamentos pseudo-sólidos e pseudo-líquidos – correlacionado a uma mínima tensão de cisalhamento na primeira evidência de fluxo – ou transição de deformações elásticas para viscosas. A viscosidade plástica, por sua vez, determina as características de bombeamento, preenchimento ou recobrimento

de superfícies, além de características sensoriais da massa de chocolate (RAO; STEFFE, 1992).

É sugerido que chocolates com alta viscosidade apresentam palatabilidade pastosa, maior tempo para derretimento, e sugere-se que isso está relacionado com à distribuição do tamanho de partículas, composição e processamento. Propriedades reológicas são principalmente influenciadas pela distribuição do tamanho de partículas e composição (ingredientes), que afetam a textura final e o perfil de derretimento, sendo também crucial para a indústria (AFOAKWA et al., 2008).

Assim, a composição do chocolate com suas propriedades de textura ou reológicas são comumente encontradas devido às fontes de novas gorduras e substitutos de manteiga de cacau, que afetam os parâmetros reológicos durante a manufatura e a textura do produto final. Ainda, adaptações no processo produtivo podem ser feitas para manter as características sensoriais desejadas no produto final e a reologia é o principal instrumento para a realização desses ajustes. Praticamente não se observou diferença na composição em triacilgliceróis das três formulações, não sendo fator de influência para este estudo (Tabela 3).

O efeito de 1% a mais de gordura na formulação sobre a viscosidade depende da quantidade já presente. Para teor de gordura acima de 32% há pouca mudança na viscosidade com qualquer acréscimo de gordura. Um aumento de 1% para um teor de 28% de gordura tem um efeito realmente dramático, especialmente na viscosidade plástica. A mudança se torna mais dramática com menor teor de gordura como "chocolates" de gordura abaixo de 23% (BECKETT, 2000).

A amostra proveniente do cultivar PH16, com menor conteúdo de gordura e maior tamanho de partículas apresentou maior valor de tensão inicial e maior área de histerese, com mais ampla tixotropia (Figuras 1, 2 e 3), apontando a relação desses parâmetros com os itens mencionados. A viscosidade sofreu apenas pequeno aumento, não sendo esta diferença fator relevante na prática, apontando que tanto a variação da gordura como o tamanho das partículas não foram interferentes nesse parâmetro (Tabela 4).

Beckett (2000) explicou que este fenômeno não é uma surpresa, visto que a gordura extra só aumenta a movimentação livre das partículas quando estas fluem no sistema. A maioria das gorduras é parcialmente ligada à superfície de partículas. A gordura livre tem um grande efeito sobre a lubrificação do fluxo quando este ocorre, diminuindo a viscosidade plástica. A tensão inicial é mais pronunciada quando as forças de ligação entre as partículas sólidas é maior, gerando menor efeito com adições de gordura.

Karnjanolarn, Mccarthy (2006) estudaram a reologia de diferentes formulações de chocolate ao leite variando as concentrações do emulsificante lecitina de soja. Na formulação contendo 0,4% do emulsificante, para moagem grossa (maior tamanho da partícula), o valor da tensão inicial de cisalhamento foi de 4,19Pa e o da viscosidade plástica 1,63Pa.s. Para o chocolate produzido com moagem fina (menor tamanho de partícula), a tensão inicial de cisalhamento foi de 10,4Pa e a viscosidade plástica 2,26Pa.s.

Tabela 4. Parâmetros de Casson das análises reológicas e tamanho de partículas das amostras

Amostra	ζ_{ca} (Pa)	η_{ca} (Pa.s)	Tamanho de partícula (µm)
Convencional	6,64±0,44ª*	1,63±0,44ª	17
SR162	5,41±0,54ª	1,36±0,06ª	17
PH16	20,91±4,37^{b}	1,79±0,07ª	21

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma coluna entre as médias não diferem significativamente (p<0,05), segundo o teste de Tukey. n =3.

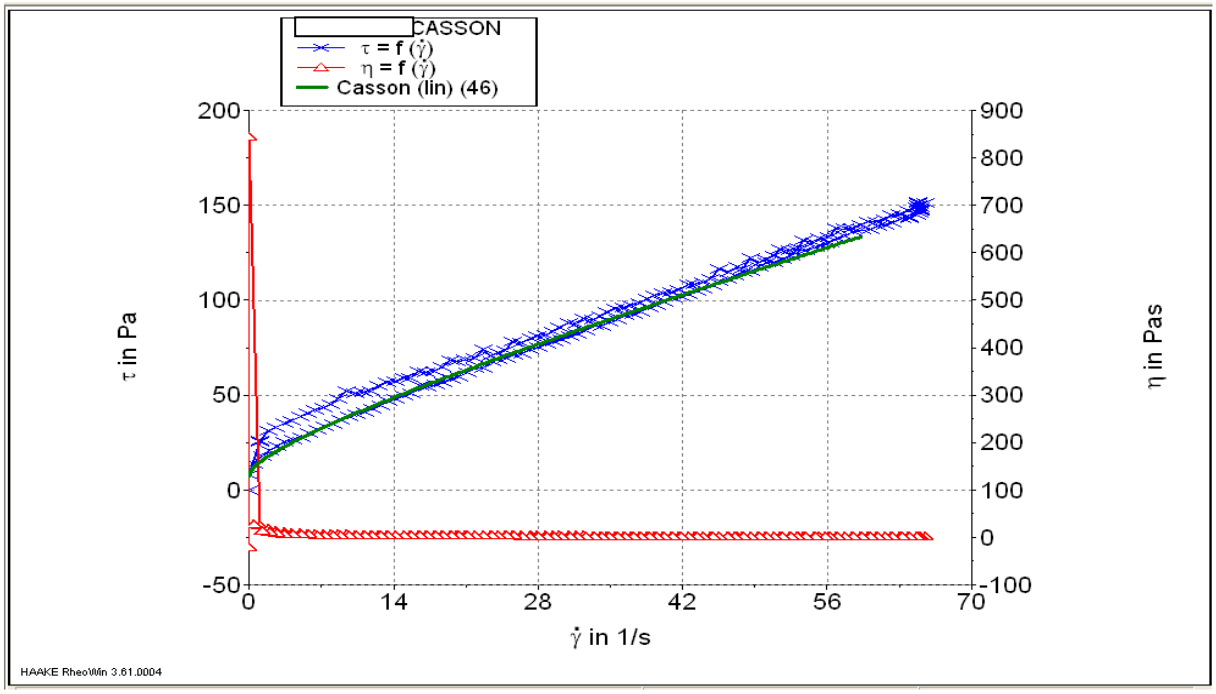


Figura 1. Curvas da análise reológica do chocolate proveniente da amostra de cacau convencional.

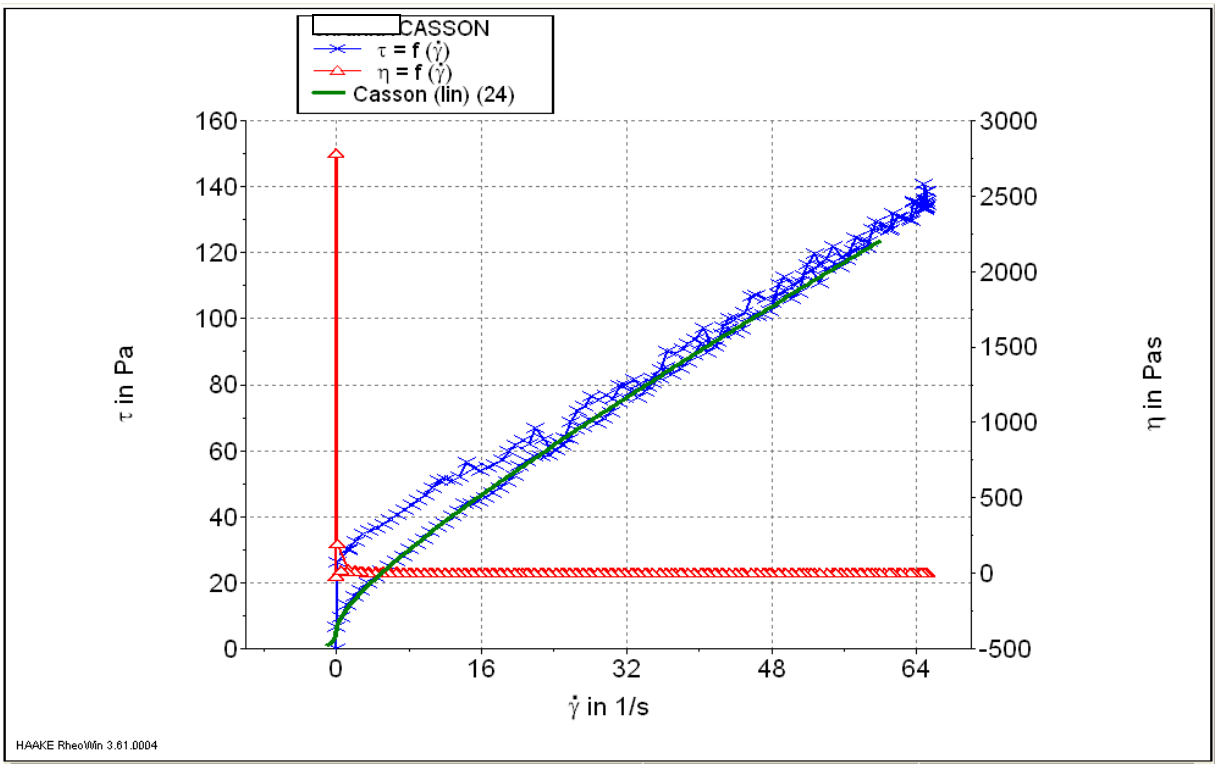


Figura 2. Curvas da análise reológica do chocolate proveniente da amostra da variedade de cacau SR162.

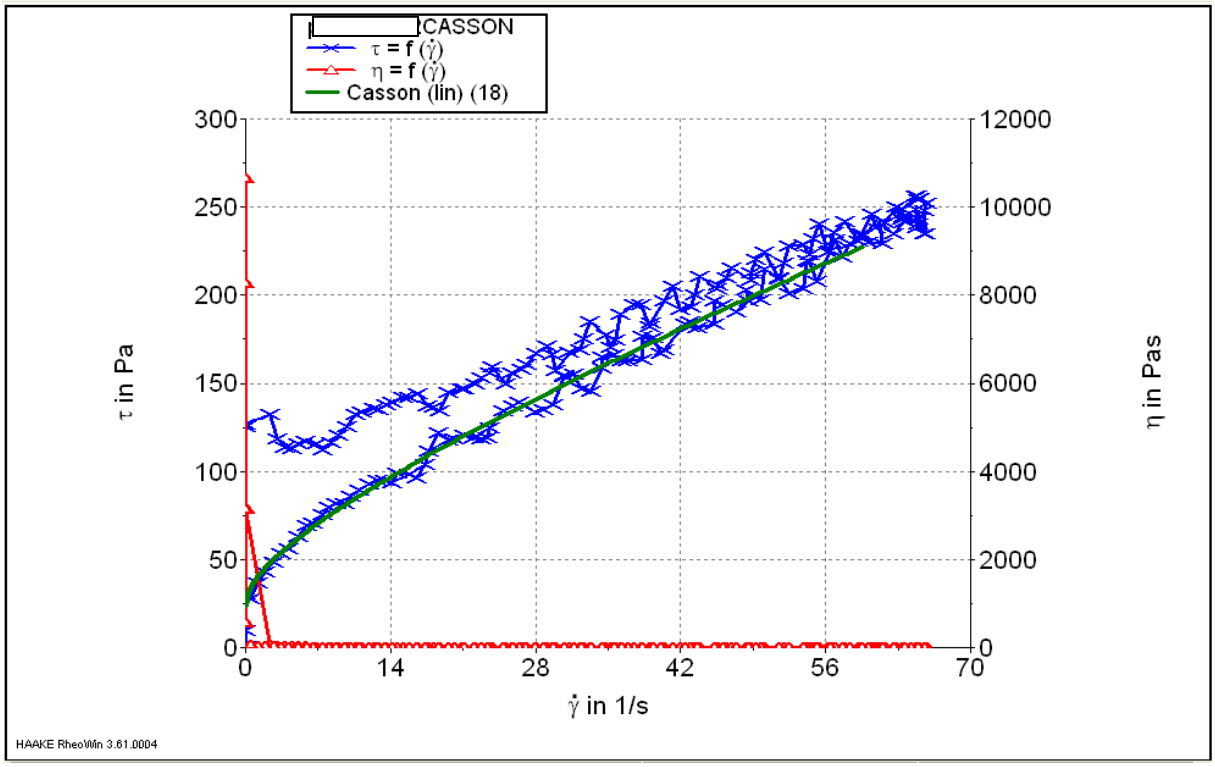


Figura 3. Curvas da análise reológica do chocolate proveniente da amostra da variedade de cacau PH16.

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

Tabela 5. Força máxima de ruptura das amostras.

Força (N)		
Amostra	Média	Desvio padrão
Convencional	24,02ª*	2,6468
SR162	33,64ª	5,2997
PH16	31,01ª	4,8338

*Valores assinalados com a mesma letra na mesma coluna entre as médias não diferem significativamente ($p<0,05$), segundo o teste de Tukey. n = 3.

A variação imposta na quantidade de gordura, bem como a do tamanho das partículas não foi efeito decisivo na avaliação da textura pelo teste de fratura dos chocolates formulados (Tabela 5, Figuras 4 a 6).

É sugerido que, embora outros fatores possam contribuir para a dureza do produto final, parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade aparente) podem prever cerca de 75% variabilidade na textura final dos produtos (chocolate escuro) acabados e temperados (AFOAKWA et al., 2008).

As Figuras 4, 5 e 6 apresentam as curvas obtidas nas análises de textura.

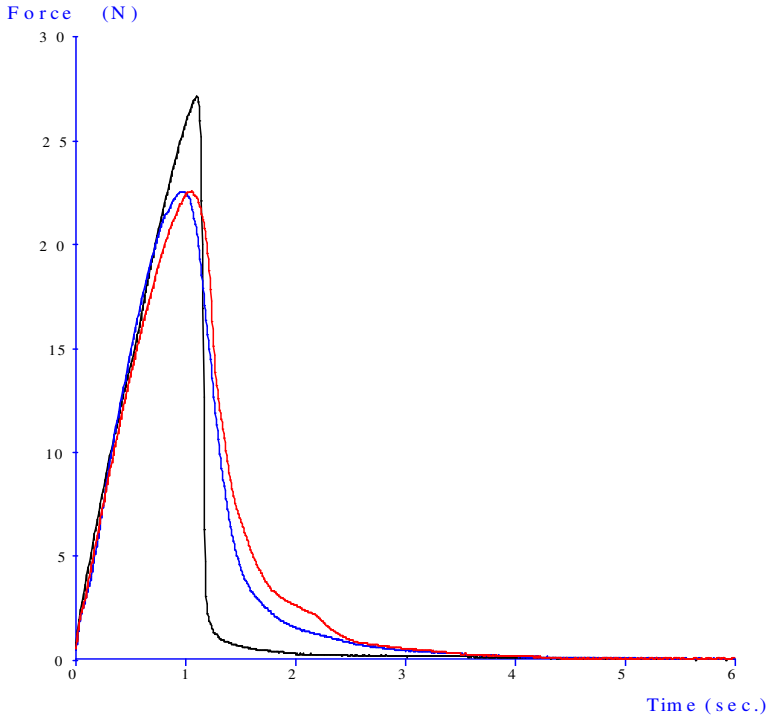


Figura 4. Curvas da análise de textura da amostra de chocolate proveniente da amostra de cacau convencional.

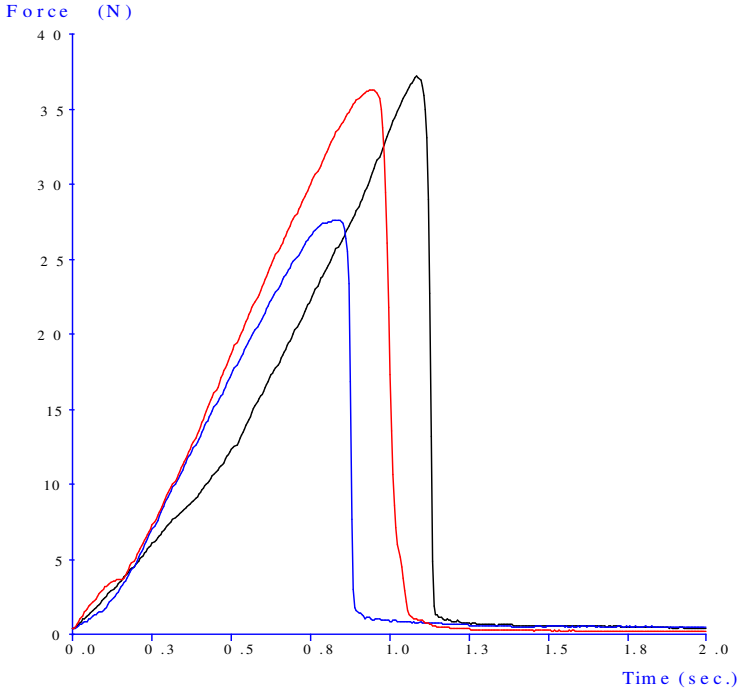


Figura 5. Curvas da análise de textura da amostra de chocolate proveniente da variedade de cacau SR162.

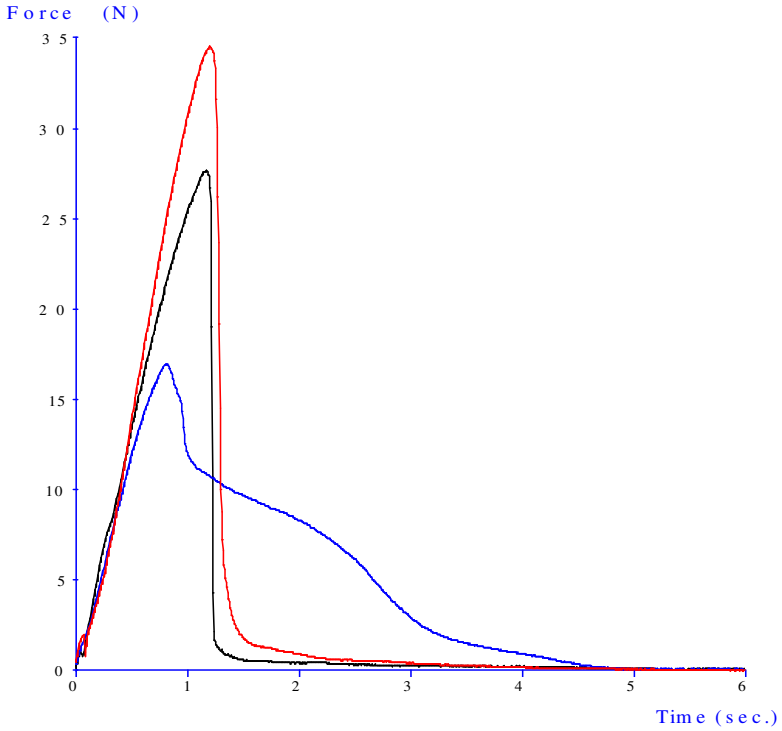


Figura 6. Curvas da análise de textura da amostra C de chocolate proveniente da variedade de cacau PH16.

4. CONCLUSÕES

- A amostra com menor conteúdo de gordura e maior tamanho de partículas apresentou maior valor de tensão inicial e maior área de histerese, com mais ampla tixotropia, apontando a relação desses parâmetros com os itens mencionados. A viscosidade sofreu apenas pequeno aumento, não sendo esta diferença fator relevante na prática, apontando que tanto a variação da gordura como o tamanho das partículas não foram, neste caso, interferentes nesse parâmetro.

- A variação imposta na quantidade de gordura, bem como a do tamanho das partículas não foram efeitos decisivos na avaliação da textura pelo teste de extrusão dos chocolates formulados.

REFERÊNCIAS

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Relationship between rheological, textural and melting properties of dark chocolate as influenced by particle size distribution and composition. **European Food Research Technology**, Berlin, v. 227, p. 1215–1223, 2008.

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v. 44, p. 111–119, 2009.

ANTONIOSI FILHO, N., MENDES O.L., LANÇAS F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Wiesbaden, v. 40, p. 557-562, 1995.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Área de Atuação. Alimentos. Legislação. Legislação Específica da Área por Assunto. Regulamento Técnico por Assunto. REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU. Resolução de diretoria colegiada - RDC Nº 264, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. Disponível em: http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18823&word=. Acesso em: 22 mar. 2011.

GRAMACHO, I. C. P. et al. **Cultivo e beneficiamento do cacau na Bahia**. Ilhéus: CEPLAC/CEDEX, 1992. 124p

IOCCC- INTERNATIONAL OFFICE OF COCOA, CHOCOLATE AND SUGAR CONFECTIONERY (2000), **Visocosity of Cocoa and Chocolate Products. Analytical method ,** 46 – 2000.

ICCO International Cocoa Organization), **Produção Mundial de cacau.** Disponível em: http://www.icco.org/. Acesso em 16 de outubro de 2011.

KARNJANOLARN, R.; MCCARTHY, K. L. Rheology of different formlations of milk chocolate and the effect on coating thickness. **Journal of Texture Studies**, New York, v. 36, p. 668-680, 2006.

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

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

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

MÜLLER, H.G. 1973. **Introducción a la reología de los alimentos**. Editorial Acribia. Zaragoza, España. 174 p.

PEREIRA, J. L; RAM, A.; FIGUEIREDO, J. M.; ALMEIDA, L. C. C. The First occurence of witches' broom disease in the principal cocoa region in Brasil. **Tropical Agriculture**, Surrey, v. 67, n. 2, p. 188-189, 1989.

PINTO, L. R. M.; PIRES, J. L. **Seleção de plantas de cacau resistentes à vassoura-de-bruxa.** Ilhéus. CEPLAC/CEPEC. Boletim Técnico, n. 181, 35p, 1998.

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

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** São Paulo: Artliber, 2006. 160p.

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

SOUNIGO, O. et al. Assessment of the value of doubled haploids as progenitors in cocoa (Theobroma cacao L.) breeding. **Journal of general and applied microbiology**,Tokyo, v.
49, n. 3, 2003.

STEFFE, J.F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**, 2 ed. Freeman Press, East Lansing, MI, EUA, 1996.

CAPÍTULO 4

PERFIL SENSORIAL E TESTE DE ACEITAÇÃO DE CHOCOLATES OBTIDOS A PARTIR DE VARIEDADES RESISTENTES AO FUNGO *Moniliophtora perniciosa*, PROVENIENTES DA REGIÃO SUL DA BAHIA - BRASIL.

RESUMO

A qualidade sensorial e a aceitabilidade de chocolates obtidos de dois cultivares de cacau resistentes ao fungo *Moniliophtora perniciosa* (PH16 e SR162) e do chocolate proveniente de cacau convencional (não resistente à doença) foram estudadas. Os perfis sensoriais dos chocolates e a terminologia descritiva foram desenvolvidos através da metodologia fundamentada na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ). Os provadores, consensualmente, definiram os descritores sensoriais, seus respectivos materiais de referência e a ficha de avaliação descritiva. Dez provadores foram selecionados de acordo com sua capacidade de discriminação e reprodutibilidade. Onze descritores foram gerados, mostrando similaridades e diferenças entre as amostras. Os dados foram analisados por ANOVA, teste de Tukey e Análise de Componentes Principais (ACP). Os resultados mostraram diferenças significativas nos perfis sensoriais dos chocolates. A ACP mostrou que os chocolates produzidos com o cacau do cultivar PH16 foram caracterizados pela cor marrom mais escura, aroma e sabor de chocolate mais intensos, gosto amargo e maior firmeza, assim, apresentaram atributos de grande interesse sensorial e comercial. Os chocolates obtidos do cultivar SR162 foram caracterizados pelo gosto doce, sabor de frutas cítricas e maior derretimento e os chocolates produzidos com cacau convencional apresentaram caracteristicas sensoriais intermediárias entre os outros dois chocolates. Todas as amostras apresentaram boa aceitação, e não houve diferença significativa entre os chocolates quanto à qualidade global.

Palavras-chave: *Theobroma cacao*, chocolate, aceitabilidade, análise descritiva quantitativa.

ABSTRACT

The sensory quality and the acceptability of chocolates obtained from two cocoa-bean cultivar resistent to *Moniliophtora perniciosa* mould (PH16 e SR162) and the chocolate obtained from conventional cocoa-bean (no resistent to disease) were studied. Sensory profile of the chocolates and descriptive terminology were developed by methodology based on the Quantitative Descriptive Analysis (QDA). The panelists consensually defined the sensory descriptors, their respective reference materials and the descriptive evaluation ballot. Ten panelists were selected based on their discrimination capacity and reproducibility. Eleven descriptors were generated showing similarities and differences among the samples. The data were analysed by ANOVA, Tukey test and Principal Component Analysis (PCA). The results showed significant difference within the sensory profiles of chocolates. The PCA showed that chocolates from PH16 treatment were characterized by the darker brown colour, flavour and odour of chocolate more intense, bitter taste and firmer texture, so, they showed important sensory and commercial attributes. The chocolates from SR162 treatment were characterized by the sweet taste, citric fruit flavour and more meltness and the chocolates from conventional cocoa-bean showed intermediary sensory characteristics among the others two chocolates. All of samples showed good acceptance, and there were not significant difference among the chocolates about global quality.

Keywords: *Theobroma cacao*, chocolate, acceptability, quantitative descriptive analysis.

1. INTRODUÇÃO

O sabor do chocolate 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 (colheita, fermentação e secagem) e continuam nas indústrias processadoras de cacau e de chocolate. Em relação à influência do processamento na formação do sabor característico de chocolate, destacam-se as reações que ocorrem nas etapas de fermentação e secagem das sementes de cacau, na torração das amêndoas, *nibs* ou massa de cacau e na conchagem do chocolate.

O chocolate é definido como produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % (g/100 g) de sólidos totais de cacau (BRASIL, 2005). O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados. A massa (ou pasta ou liquor) de cacau é o produto obtido das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) por processo tecnológico considerado seguro para a produção de alimentos.

Chocolate varietal é produzido com sementes de cacau oriundas de regiões geográficas e populações varietais (cultivares) específicas, sendo que o sabor destas sementes é fortemente influenciado pelo meio ambiente onde é produzido, o que imprime a todos esses produtos uma verdadeira identidade de origem (LUNA et al, 2002). Em 2010, o Brasil produziu 582 mil toneladas de chocolate com amento de 13% em relação ao ano de 2009, é o terceiro maior produtor mundial ficando atrás dos Estados Unidos e Alemanha (ABICAB, 2011).

Atualmente, cultivares de *Theobroma cacao* vem sendo recomendados pelo Centro de Pesquisas do Cacau (CEPEC), unidade de geração de tecnologia da Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira (CEPLAC), aos cacauicultores baianos objetivando a formação de novas lavouras mais produtivas e com maior uniformidade. Trata-se, na realidade, de cultivares resistentes ao fungo *Moniliophtora perniciosa*, agente causador da doença do cacaueiro

denominada vassoura-de-bruxa, que infecta as regiões de crescimento vegetativo e, ou reprodutivo, promovendo modificações fisiológicas e anatômicas nas plantas. O controle da vassoura-de-bruxa consiste na utilização de cultivares de cacaueiros geneticamente resistentes, associados às medidas de controle cultural e químico (REHEM, 2006).

O uso de diferentes tipos de cacau pode atribuir diferenças nas características sensoriais do chocolate, ou seja, a qualidade e o sabor do chocolate geralmente dependem da origem das sementes de cacau, das variações nas proporções dos ingredientes e nos métodos de processamento que diferem em relação às preferências dos consumidores e das práticas da empresa produtora (LANZA, MAZZAGLIA, PAGLIARINI, 2011). Para identificar essas diferenças sensoriais, uma ferramenta científica de definição e medida dos atributos é a analise sensorial.

A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ®) é um método de avaliação sensorial que identifica, descreve e quantifica os atributos sensoriais de um produto, isto é, ele descreve as propriedades sensoriais dos produtos e mede a intensidade em que elas foram percebidas pelos provadores. Permite a descrição das características sensoriais com precisão em termos matemáticos. A ADQ® é uma técnica valiosa quando se deseja obter melhores informações sobre aparência, aroma, sabor ou textura de alimentos (MONTEIRO, 2002).

O objetivo do presente trabalho foi obter o perfil sensorial e a aceitabilidade de dois chocolates produzidos a partir de cultivares de cacau resistentes ao fungo *Moniliophtora perniciosa* (PH16 e SR162) e do chocolate proveniente de cacau convencional, não resistente à doença, através da metodologia fundamentada na Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) e teste de aceitação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Foram avaliadas três amostras de chocolates (contendo 67% de massa de cacau), produzidos a partir de cultivares resistentes a vassoura de bruxa, denominados “SR162” e “PH16” e, também, do cultivar Convencional, não resistente à doença utilizado como padrão para comparação. O cultivar SR162 é proveniente de mutação genética do cacau Catongo que é caracterizado por possuir sementes brancas, recebeu esse nome porque foi encontrado na Fazenda São Roque, situada na cidade de Itagibá – BA. O cultivar PH16 foi identificado em uma população de cacaueiros híbridos da Fazenda Porto Híbrido, no município de São José da Vitória – BA, a amostra de cacau Convencional é composta por uma mistura de sementes sadias e doentes das variedades Pará, Parazinho e Maranhão.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Processamento

Os chocolates foram produzidos na Fazenda Riachuelo localizada na Estrada Ilhéus-Itabuna, Estado da Bahia, Brasil, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 1 e com a formulação apresentada na Tabela 1.

As amêndoas fermentadas e secas foram torradas em um torrador circular da marca Jaf Inox (São Paulo, Brasil), a uma temperatura de 120°C durante 2 horas. Em seguida as amêndoas torradas foram trituradas, sendo removidos a casca e o gérmen originando o *nibs* de cacau. Os *nibs* foram triturados em moinho de facas, sendo que nesta etapa foi adicionado o açúcar. Posteriormente,

a massa de cacau foi refinada em moinho de cinco rolos, obtendo-se uma granulometria ideal para o chocolate.

A massa refinada seguiu para a etapa de conchagem, realizada em concha horizontal da marca Jaf Inox (São Paulo, Brasil), à temperatura de 60℃ por 48 horas. Nesta etapa, foram adicionadas a manteiga de cacau e a lecitina. O chocolate foi conduzido para o processo de temperagem, em temperadareira com mesa vibratória da marca Jaf Inox, até alcançar temperatura de 42ºC para a formação de cristais estáveis da manteiga de cacau, seguindo-se para a moldagem em forma de polietileno, na forma de barras de 5 gramas, posteriormente foi resfriado e embalado onde permaneceu à temperatura de 18ºC.

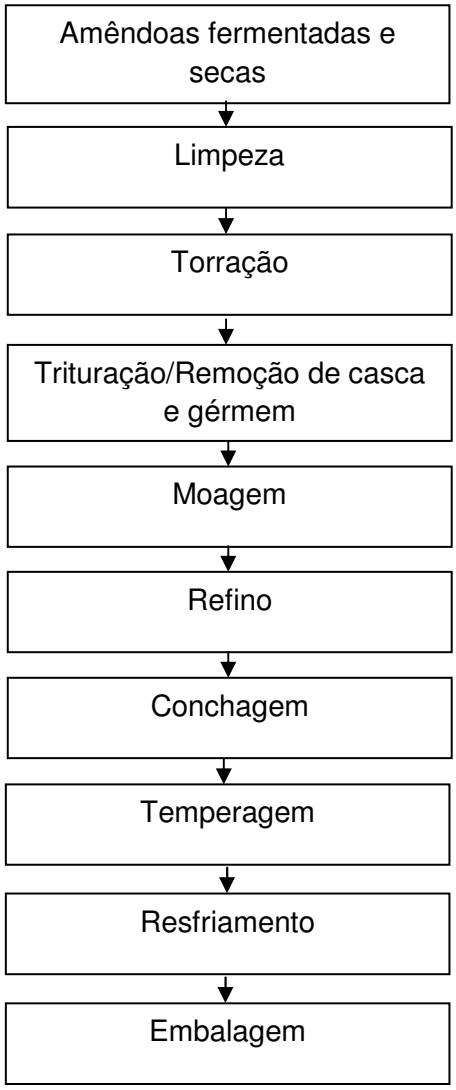


Figura 1. Fluxograma do processamento dos chocolates.

Os chocolates provenientes dos três cultivares de cacau estudados foram elaborados seguindo-se a formulação apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Formulação utilizada na produção dos chocolates.

Ingredientes	Quantidade (%)
Massa de cacau	67
Manteiga de cacau	6,6
Açúcar	30
Lecitina	0,4

2.2.2 Análise Descritiva Quantitativa

A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ®) foi realizada segundo o método descrito por Stone e Sidel, 1985, que permite descrever e quantificar as características sensoriais de um produto alimentício. Os testes sensoriais foram realizados no Laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia. Para avaliação das amostras foram servidas 2,5g de cada amostra em pratos descartáveis, codificados com números de três dígitos aleatórios, aproximadamente à temperatura de 22°C.

2.2.2.1 Pré-seleção dos provadores

Dentre 40 indivíduos consumidores de chocolate, alunos e funcionários da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, foram pré-selecionados 14 julgadores, cujo poder discriminativo foi superior a 70% de acertos, utilizando-se Teste Triangular.

2.2.2.2 Desenvolvimento de terminologia descritiva

Os termos descritores foram desenvolvidos utilizando-se o Método de Rede (MOSKOWITZ, 1983). Os provadores receberam as amostras aos pares, envolvendo todas as combinações possíveis, listando as similaridades e as diferenças percebidas entre as amostras em estudo. Em duas sessões de discussões abertas foi gerada uma lista de termos descritivos e, consensualmente, os membros da equipe elaboraram a ficha de avaliação das amostras, onde a intensidade dos descritores foi avaliada por meio de escala não estruturadas de 10cm, ancoradas na extremidade esquerda com termos que indicavam pouca ou nenhuma intensidade do atributo e na extremidade direita com termos que indicavam maior intensidade do atributo (Figura 2). Os materiais de referência e a definição de cada termo descritivo foram colocados à disposição dos provadores em cada sessão (Tabela 2).

Nome:_____ Data:_____

Por favor, prove cada amostra de chocolate e indique a intensidade de cada atributo através de um traço vertical na linha associada a cada atributo.

APARÊNCIA

Marrom __|_____|__
claro *escuro*

AROMA

Chocolate __|_____|__
fraco *forte*

Queimado _|_____|__
nenhum *forte*

SABOR

Chocolate __|_____|_
fraco *forte*

Gosto doce __|_____|__
nenhum *forte*

Gosto amargo __|_____|__
nenhum *forte*

Queimado __|_____|__
nenhum *forte*

Frutas cítricas __|_____|__
nenhum *forte*

SENSACÕES NA BOCA

Firmeza __|_____|__
pouco firme *muito firme*

Derretimento __|_____|__
pouco *muito*

Adstringência __|_____|__
nenhuma *muita*

Figura 2. Ficha utilizada pelos provadores na ADQ®.

Tabela 2. Termos descritores, definições e materiais de referência gerados pela equipe sensorial.

DESCRITORES	DEFINIÇÃO E MATERIAIS DE REFERÊNCIA
Cor marrom	Cor marrom característica de chocolate / Intensidade da cor marrom **Claro:** solução de pó de cacau alcalino a 10% em 100 g de amido de milho (Unilever Industrial Ltda, Pernambuco, Brasil). **Escuro:** solução de pó de cacau alcalino a 80% em 100 g de amido de milho (Unilever Industrial Ltda, Pernambuco, Brasil).
Aroma chocolate	Aroma associado ao chocolate **Fraco:** solução de chocolate em pó (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) a 0,25%. **Forte:** solução de chocolate em pó (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) a 5%.
Aroma queimado	Aroma correspondente ao cacau muito torrado. **Nenhum:** amêndoa de cacau seco sem torrar. **Forte:** amêndoa de cacau queimada - torrada por 3 horas.
Sabor chocolate	Sabor residual de chocolate amargo. **Fraco:** chocolate ao leite (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil). **Forte:** chocolate amargo - 70% cacau (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil).
Sabor doce	Sensação do gosto básico provocado pela sacarose. **Nenhum:** solução de sacarose (União Ltda, São Paulo, Brasil) a 1%. **Forte:** solução de sacarose (União Ltda, São Paulo, Brasil) a 10%.
Sabor amargo	Sabor residual marcante característico de cacau / Gosto característico da solução de cafeína. **Nenhum:** água pura. **Forte:** solução de cafeína grau alimentício (Food Degree, São Paulo, Brasil) a 0,1%.
Sabor queimado	Sabor correspondente ao cacau muito torrado. **Nenhum:** amêndoa de cacau seca sem torrar. **Forte:** amêndoa de cacau queimada - torrada por 3 horas.
Sabor de frutas cítricas	Sabor correspondente ao da fruta tangerina. **Nenhum:** água pura. **Forte:** solução de essência de tangerina.
Firmeza	Força necessária para morder o produto com o dente molar. **Pouco firme:** chocolate ao leite (Nestlé Brazil Ltda, São Paulo, Brazil) **Muito firme:** chocolate amargo (Nestlé Brazil Ltda, São Paulo, Brazil) 70% cacau.
Derretimento	Ação de derreter, fundir, na boca. **Pouco:** chocolate amargo (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) aquecido em microondas por 20''. **Muito:** chocolate amargo (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) aquecido em microondas por 40''.
Adstringência	Contração da mucosa da boca (sensação bucal de "amarração"). **Nenhuma:** chocolate ao leite (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil). **Muita:** chocolate amargo (Nestlé Brasil Ltda, São Paulo, Brasil) 70% cacau.

2.2.2.3 Seleção dos provadores

Para a seleção dos provadores que comporiam a equipe final da análise descritiva das amostras de chocolate, foram realizadas 3 sessões de avaliação com cada individuo previamente treinado, utilizando-se delineamento experimental de blocos completos balanceados. Segundo metodologia proposta por Damásio e Costell (1991), os provadores selecionados para compor a equipe definitiva treinada, deverão apresentar poder discriminativo ($p\ F_{amostras} < 0,50$), reprodutibilidade nos julgamentos ($p\ F_{repetições} \geq 0,05$) e consenso com a equipe.

2.2.2.4 Avaliação das amostras

As amostras de chocolates foram apresentadas aos julgadores selecionados em pratos descartáveis de polietileno branco, codificados com números de três algarismos, foram servidas 2,5g de cada amostra à temperatura de 22°C.

2.2.3 Teste de aceitação e intenção de compra

A aceitabilidade e a intenção de compra das três amostras de chocolate foram avaliadas por 60 consumidores, cada provador recebeu três pratos descartáveis, codificados com números de três dígitos aleatórios. Utilizou-se uma escala estruturada de nove pontos, onde o valor 1 correspondeu a “desgostei muitíssimo" e o valor 9 correspondeu a “gostei muitíssimo". A atitude de compra foi avaliada através de escala estruturada de cinco pontos onde o valor 1 correspondeu a “nunca compraria este produto” e o valor 5 correspondeu a “certamente compraria este produto” (Figura 3).

Teste de Aceitação Sensorial

Provador:_____Data:____/____/_____
Sexo: ( )Feminino ( )Masculino Idade_____

Você está recebendo três amostras de chocolate. Prove a amostra e utilize a escala abaixo para expressar o quanto você gostou ou desgostou.

1 – Desgostei muitíssimo
2 – Desgostei muito
3 – Desgostei moderadamente
4 – Desgostei ligeiramente
5 – Indiferente
6 – Gostei ligeiramente
7 – Gostei moderadamente
8 – Gostei muito
9 – Gostei muitíssimo

Para a amostra coloque a nota para cada atributo conforme a escala acima:

Amostra			
Aparência (cor)			
Sabor de chocolate			
Aroma de chocolate			
Avaliação Global			

Intenção de compra

Por favor, com relação à intenção de compra, você:

1 – Certamente compraria
2 – Provavelmente compraria
3 – Talvez compraria / Talvez não compraria
4 – Provavelmente não compraria
5 – Certamente não compraria

Amostra	**Nota**

Figura 3. Ficha utilizada pelos consumidores no Teste de aceitação e intenção de compra.

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados da ADQ foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) de duas fontes de variação, sendo amostras e provadores, Teste de Tukey ($p < 0,05$) e Análise de Componentes Principais (ACP). Os resultados do teste de aceitação foram analisados por meio de Análise de Variância (ANOVA) e Teste de Tukey em nível de 5% de significância, para comparação entre as médias. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o programa estatístico SAS (2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA

O desempenho dos provadores avaliados por meio dos valores de p $F_{amostras}$ e p $F_{repetições}$, apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Foram selecionados 10 provadores, que apresentaram valores de p $F_{amostras} < 0,50$ e p $F_{repetições} \geq 0,05$ para a análise final das amostras.

Tabela 3. Valores de p de $F_{amostra}$ da análise de variância para cada provador, por atributo.

		Provadores									
Atributo		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
APARÊNCIA	COR MARROM	0,0002*	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0025*	0,0015*	0,0003*	0,0345*	0,0088*	0,0189*
AROMA	CHOCOLAT	0,0243*	0,5033	0,0001*	0,0012*	0,0803*	0,0002*	0,0060*	0,0371*	0,7985	0,0004*
	QUEIMADO	0,0107*	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,7144	0,0001*	0,0020*	0,0001*	0,0001*	0,0004*
SABOR	CHOCOLAT	0,0531*	0,3667*	0,0378*	0,0972*	0,0778*	0,1114*	0,0968*	0,0891*	0,3303*	0,0001*
	DOCE	0,0172*	0,5491	0,0415*	0,0427*	0,0089*	0,0082*	0,0541*	0,1139*	0,5489	0,0436*
	AMARGO	0,0029*	0,0310*	0,0002*	0,0246*	0,1981*	0,0066*	0,0317*	0,0438*	0,9500	0,0050*
	QUEIMADO	0,0037*	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,2992*	0,0088*	0,0749*	0,0001*	0,0001*	0,1557*
	FRUTAS CITRICAS	0,6073	0,9896	0,0155*	0,0001*	0,8612	0,0035*	0,0752*	0,5388	0,0001*	0,1727*
PERCEPÇÕES	FIRMEZA	0,0953*	0,3912*	0,0001*	0,0727*	0,0668*	0,0521*	0,0709*	0,2690*	0,6198	0,0965*
	DERRETIMENTO	0,1378*	0,7077	0,0001*	0,094*	0,3635*	0,0701*	0,0025*	0,3094*	0,7621	0,1308*
	ADSTRINGENCIA	0,6069	0,0502*	0,0001*	0,2103*	0,2515*	0,0001*	0,0747*	0,2844*	0,5999	0,1423*

(*) Provadores que apresentaram valores de p $F_{amostras}$ significativos a 50% na avaliação das amostras em três repetições.

Tabela 4. Valores de p de $F_{repetições}$ da análise de variância para cada provador, por atributo.

		Provadores									
Atributo		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
APARÊNCIA	COR MARROM	0,0135	0,0873*	0,0011	0,2526*	0,3745*	0,0570*	0,0978*	0,5958*	0,1069*	0,0986*
AROMA	CHOCOLATE	0,3232*	0,9542*	0,0421	0,7291*	0,9571*	0,1869*	0,9487*	0,4347*	0,6907*	0,0128
	QUEIMADO	0,2362*	0,0001	0,0001	0,0001	0,2052*	0,0434	0,9512*	0,0001	0,0001	0,0960*
SABOR	CHOCOLATE	0,0192	0,2611*	0,5436*	0,3233*	0,7170*	0,7978*	0,7757*	0,1364*	0,0973*	0,0554*
	DOCE	0,9942*	0,4994*	0,6008*	0,1463*	0,2855*	0,1189*	0,4993*	0,7918*	0,2395*	0,2378*
	AMARGO	0,0044	0,1343*	0,2844*	0,2572*	0,9611*	0,6517*	0,3954*	0,2834*	0,1269*	0,0128
	QUEIMADO	0,0030	0,0001	0,0001	0,0001	0,0661*	0,4526*	0,5735*	0,0001	0,0001	0,0566*
	FRUTAS CITRICAS	0,3208*	0,0195	0,4725*	0,0043	0,9468*	0,8004*	0,8320*	0,9643*	0,0001	0,5541*
PERCEPÇÕES	FIRMEZA	0,1333*	0,2465*	0,0040	0,9177*	0,6849*	0,0265	0,9454*	0,7340*	0,8324*	0,6098*
	DERRETIMENTO	0,9518*	0,2438*	0,0042	0,5257*	0,8402*	0,0675*	0,8660*	0,5156*	0,9279*	0,6271*
	ADSTRINGENCIA	0,4150*	0,1225*	0,8403*	0,2713*	0,3711*	0,4444*	0,7353*	0,4996*	0,3605*	0,2198*

(*) Provadores que apresentaram valores de p $F_{repetições} > 0,05$ na avaliação das amostras em três repetições.

3.2 PERFIL SENSORIAL DAS AMOSTRAS

Na Tabela 5 estão apresentadas as médias de cada amostra em relação a cada atributo, assim como, os resultados do Teste de Tukey.

Tabela 5. Médias dos atributos sensoriais que caracterizaram as amostras de chocolate.

Descritor	Convencional	SR162	PH16	DMS
Cor marron	6,58[b]	4,22[c]	7,60[a]	0,41
Aroma chocolate	6,09[b]	3,95[c]	6,78[a]	0,55
Aroma queimado	2,05[b]	0,72[c]	2,50[a]	0,32
Sabor chocolate	4,90[b]	4,26[b]	6,49[a]	0,72
Gosto doce	3,11[b]	4,69[a]	2,49[c]	0,58
Gosto amargo	4,96[b]	3,80[c]	6,29[a]	0,76
Sabor queimado	1,47[a]	0,79[b]	1,83[a]	0,48
Sabor de frutas cítricas	1,76[a]	2,30[a]	2,15[a]	0,69
Firmeza	4,64[b]	3,83[b]	6,16[a]	0,85
Derretimento	4,10[b]	5,10[a]	2,98[c]	0,95
Adstringência	1,53[a]	1,14[a]	1,53[a]	0,49

Médias na mesma linha acompanhadas de mesma letra não diferem entre si, a 5% de significância. DMS = diferença mínima significativa, pelo teste de Tukey ($p<0,05$).

A Figura 4 apresenta os perfis sensoriais de cada amostra de chocolate, expressos graficamente; o ponto zero da escala do atributo é o seu centro e a intensidade aumenta do centro para a extremidade da figura. A média de cada atributo para cada amostra é marcada no eixo correspondente e o perfil sensorial é traçado pela conexão dos pontos.

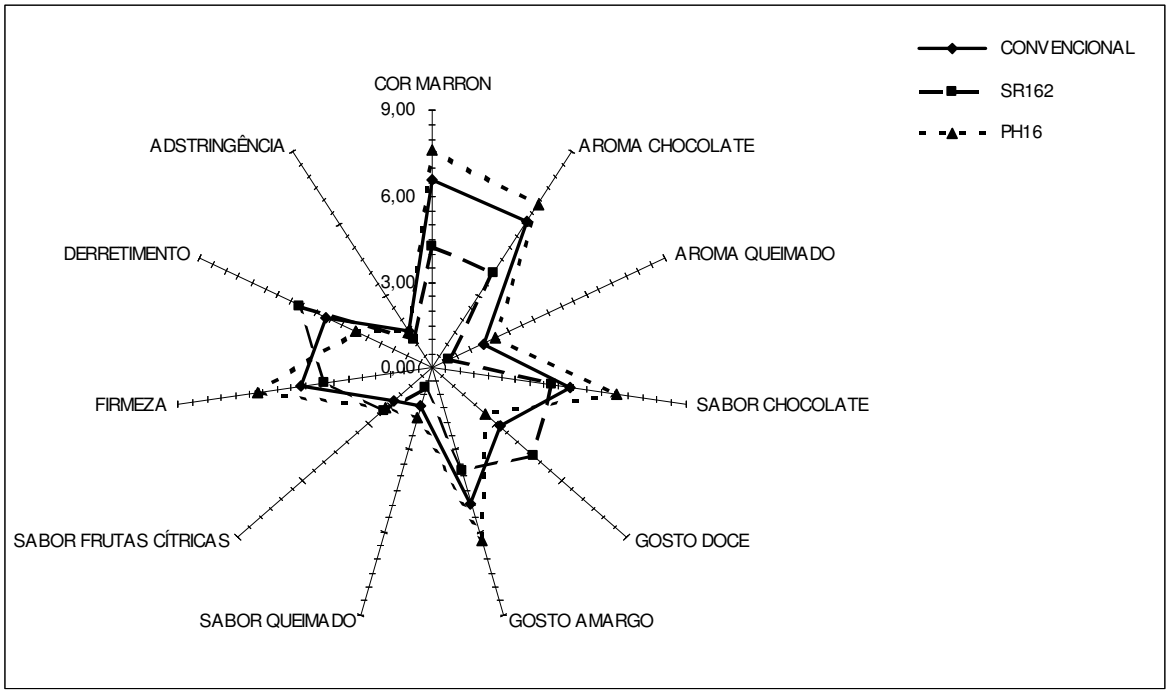


Figura 4. Perfil sensorial das amostras de chocolates avaliados.

A amostra de chocolate proveniente do cultivar PH16, distinguiu-se das demais amostras por apresentar maior intensidade nos atributos cor marrom, aroma chocolate, sabor chocolate, gosto amargo e firmeza. A amostra de chocolate proveniente do cultivar SR162, por sua vez, apresentou menor intensidade nos atributos cor marrom, aroma e sabor de chocolate, gosto amargo e firmeza, no entanto revelou gosto doce mais intenso e maior derretimento na boca. Sendo que, a amostra de chocolate do cultivar Convencional apresentou características sensoriais intermediárias entre as amostras PH16 e SR162.

A menor intensidade de gosto doce apontada pelos provadores para a amostra de chocolate proveniente do cultivar PH16, possivelmente se deve à maior intensidade do gosto amargo, uma vez que não se verificou o efeito de supressão que o gosto doce exerce sobre o gosto amargo. A alta intensidade de aroma e sabor de chocolate, assim como, maior firmeza verificada nesta amostra, certamente é devido às características inerentes a esta cultivar.

O sabor de frutas cítricas e a adstringência apresentaram-se baixos nas três amostras, não havendo diferença significativa ($p<0,05$) entre elas, portanto

não foram características descritoras importantes para estes produtos. O sabor e aroma de queimado, também, apresentaram-se baixos nas três amostras, demonstrando que não se salientaram nos chocolates estudados.

A Figura 5 apresenta o gráfico de Análise de Componentes Principais (ACP), onde os resultados de cada amostra de chocolate estão representados por um triângulo. Cada vértice do triângulo corresponde ao valor médio atribuído pela equipe sensorial, em cada repetição.

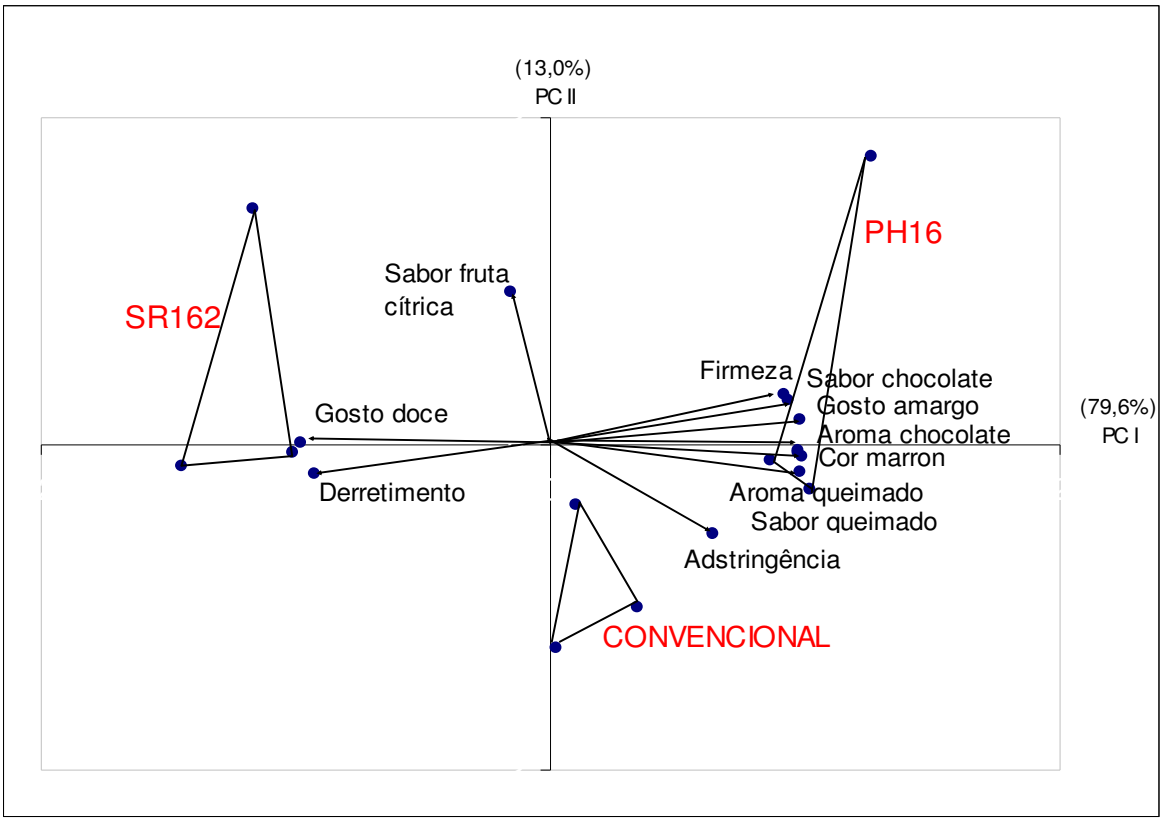


Figura 5. Projeção bidimensional da Análise de Componente Principal dos termos descritores das amostras de chocolate.

As amostras são caracterizadas pelos atributos (vetores), que se apresentam mais próximos a elas. No presente estudo, os dois componentes principais foram utilizados conjuntamente e explicaram 92,6 % da variabilidade total observada entre os chocolates. A amostra de chocolate proveniente do

cultivar de cacau PH16 foi caracterizada pelos atributos cor marrom, aroma chocolate e sabor de chocolate, gosto amargo e firmeza. A amostra de chocolate oriunda do cultivar SR162 foi caracterizada, principalmente, pelos atributos gosto doce e derretimento na boca. Como pode ser observado na projeção da ACP, a amostra de chocolate Convencional mostrou-se intermediária em relação aos atributos levantados. As diferenças sensoriais detectadas pelos provadores mostram que os cultivares de cacau influenciaram na qualidade dos chocolates, provavelmente, devido às diferenças nos teores de polifenóis, alcalóides e outras substâncias que conferem sabor e aroma específicos aos chocolates.

A Tabela 6 revela que houve alta correlação positiva entre o atributo cor marrom e os atributos aroma de chocolate (0,98), aroma de queimado (0,98), gosto amargo (0,94), sabor de queimado (0,97), sabor de chocolate (0,87), firmeza (0,88), indicando que os chocolates que apresentaram cor marrom mais intensa, também, apresentaram maior intensidade dos atributos aroma e sabor de chocolate, gosto amargo, aroma e sabor de queimado e maior firmeza. O gosto doce apresentou alta correlação negativa com o gosto amargo (-0,94) e o sabor de queimado (-0,97), portanto, quanto maior intensidade do gosto amargo e sabor de queimado nos chocolates, menor foi sua doçura. Uma alta correlação negativa, também, foi observada entre a firmeza e o derretimento (-0,97).

Tabela 6. Coeficientes de correlação encontrados na Análise de Componentes Principais entre os atributos sensoriais.

	CMAR	ACHO	AQUE	SCHO	GDOC	GAMA	SQUE	SFCI	FIRM	DERR	ADST
CMAR	1,00										
ACHO	0,98	1,00									
AQUE	0,98	0,97	1,00								
SCHO	0,87	0,84	0,86	1,00							
GDOC	-0,98	-0,97	-0,99	-0,88	1,00						
GAMA	0,94	0,92	0,92	0,96	-0,94	1,00					
SQUE	0,97	0,96	0,98	0,88	-0,97	0,92	1,00				
SFCI	-0,23	-0,32	-0,20	0,11	0,16	-0,02	-0,16	1,00			
FIRM	0,88	0,86	0,84	0,95	-0,87	0,96	0,85	0,08	1,00		
DERR	-0,88	-0,88	-0,84	-0,89	0,88	-0,93	-0,84	0,02	-0,97	1,00	
ADST	0,64	0,68	0,59	0,42	-0,58	0,58	0,62	-0,47	0,48	-0,48	1,00

CMAR: cor marron; ACHO: aroma de chocolate; AQUE: aroma de queimado; SCHO: sabor de chocolate; GDOC: gosto doce; GAMA: gosto amargo; SQUE: sabor de queimado; SFCI: sabor de frutas cítricas; FIRM: firmeza; DERR: derretimento; ADST: adstringência.

LUNA et al (2002) realizaram um estudo com uma população equatoriana de cacau para determinar a relação entre genótipos e constituintes químicos (polifenóis, alcalóides, ácidos orgânicos e açúcares) susceptíveis de estarem envolvidos na definição do aroma e sabor de chocolates e, das principais características sensoriais destes produtos (amargo, adstringente, intensidade de sabor de cacau, frutado, acidez, nota floral e verde), utilizando um painel de provadores treinados. Os resultados encontrados mostraram que os polifenóis foram, positivamente, correlacionados com a adstringência, amargor e nota verde e, negativamente, correlacionados com o caráter frutado. A presença de diferentes níveis de polifenóis encontrados nos produtos, podem ser tanto devido a uma contribuição genotípica quanto das condições de fermentação e torração, porém, são essenciais para as características sensoriais do cacau.

THAMKE, DURRSCHMID e ROHM (2009) examinaram as habilidades analíticas dos consumidores de dois locais diferentes (Viena-Áustria e Dresden-Alemanha) para caracterizar amostras de chocolate amargo, com teor de cacau variando entre 60 e 75%. A Análise de Componentes Principais foi usada e explicou, aproximadamente, 85% da variação total entre os produtos. Eles concluíram que o chocolate com menor teor de cacau foi caracterizado com maior

derretimento e cremosidade, enquanto o produto com maior teor de cacau foi caracterizado como seco, farináceo e pegajoso.

LANZA, MAZZAGLIA e PAGLIARINI (2011) estudaram as características sensoriais do chocolate siciliano conhecido como Módica, utilizando um painel de provadores treinados, encontraram um perfil sensorial diferente dos outros chocolates industriais por apresentar cristais de açúcar e textura arenosa, resultante da sua forma peculiar de produção. A variação explicada pela Análise de Componentes Principais pelos dois primeiros componentes principais foi de 75%. Os autores concluíram que, apesar da diversidade do chocolate Módica, ele não perdeu seus dois atributos principais, que são maior derretimento e sabor de cacau.

3.3 TESTE DE ACEITAÇÃO E INTENÇÃO DE COMPRA

A Tabela 7 mostra os resultados do teste de aceitação das três amostras de chocolate.

Tabela 7- Resultados médios (n=60) da aceitação sensorial das amostras de chocolates.

Atributos	Convencional	SR162	PH16	DMS
Aparência (cor)	7,56[a]	7,78[a]	7,51[a]	0,49
Aroma de chocolate	6,98[a]	6,90[a]	6,61[a]	0,85
Sabor de chocolate	6,05[a]	5,60[a]	6,10[a]	0,63
Textura	7,05[a]	7,15[a]	7,05[a]	0,53
Qualidade global	6,50[a]	6,30[a]	6,43[a]	0,79

Médias na mesma linha acompanhadas da mesma letra não diferem entre si, ao nível de 5% de significância. DMS = diferença mínima significativa do teste de Tukey ($p<0,05$).

A amostra de chocolate proveniente do cultivar PH16 apresentou a maior média de aceitação para o atributo sabor de chocolate, correspondente ao termo hedônico “gostei ligeiramente”, a amostra oriunda do cultivar SR162 obteve a maior média de aceitação para os atributos cor e textura, correspondente ao termo hedônico “gostei muito” e “gostei moderadamente”, respectivamente. Estes resultados revelaram que os chocolates avaliados, com alto teor de cacau, tiveram boa aceitação. Observa-se que as amostras estudadas não apresentaram diferença significativa entre si ($p<0,05$) em relação aos atributos analisados: aparência (cor), aroma de chocolate, sabor de chocolate, textura e qualidade global.

A Tabela 8 mostra os resultados do teste de intenção de compra das três amostras de chocolate. Estes resultados revelaram que a atitude de compra dos provadores para todas as amostras foi muito boa, sendo que para a amostra de chocolate proveniente do cultivar PH16, os consumidores apresentaram 46,7% de intenção de compra, para a amostra de chocolate do cultivar SR162 apresentaram 38% de intenção de compra e para a amostra de chocolate do cultivar Convencional apresentaram 46,6%.

Tabela 8- Resultados do teste de intenção de compra dos chocolates.

	Convencional	%	**SR162**	%	**PH16**	%
Certamente compraria	11	18,3	8	13,3	15	25,0
Provavelmente compraria	17	28,3	15	25,0	13	21,7
Tenho dúvidas se compraria	14	23,3	15	25,0	12	20,0
Provavelmente não compraria	10	16,7	12	20,0	10	16,7
Certamente não compraria	8	13,3	10	16,7	10	16,7

3.4 MAPA DE PREFERÊNCIA

Mapa de preferência interno de aceitação quanto ao atributo aparência (cor)

Para o atributo aparência (cor) (Figura 6), o primeiro Componente Principal (PCI) explicou 32,1% e o segundo Componente Principal (PCII), 11,9%, os dois componentes principais explicam 44% da variação da aceitação entre as amostras; assim, são suficientes para discriminar as amostras quanto à aceitação deste atributo.

Na Figura 6, observa-se a dispersão das amostras e a correlação dos dados de aceitação com os dois componentes principais. Nessa representação gráfica, as amostras são representadas pelas letras A (SR162), B (Convencional) e C (PH16) e os consumidores estão representados por pontos. A separação espacial das amostras mostra a formação de três grupos separados, indicando a diferença na aceitação em relação à aparência (cor).

Diante disso, a amostra A (SR162) foi preferida, pois os consumidores atribuíram notas altas para essa amostra e a amostra B (Convencional) apresentou-se como a de menor preferência pelos consumidores quanto à

aparência (cor). Os consumidores que estão alocados na região central do gráfico não estão correlacionados com os dois componentes, conseqüentemente contribuíram pouco para discriminar as amostras em relação à cor, para esses consumidores todas as amostras tiveram a mesma preferência.

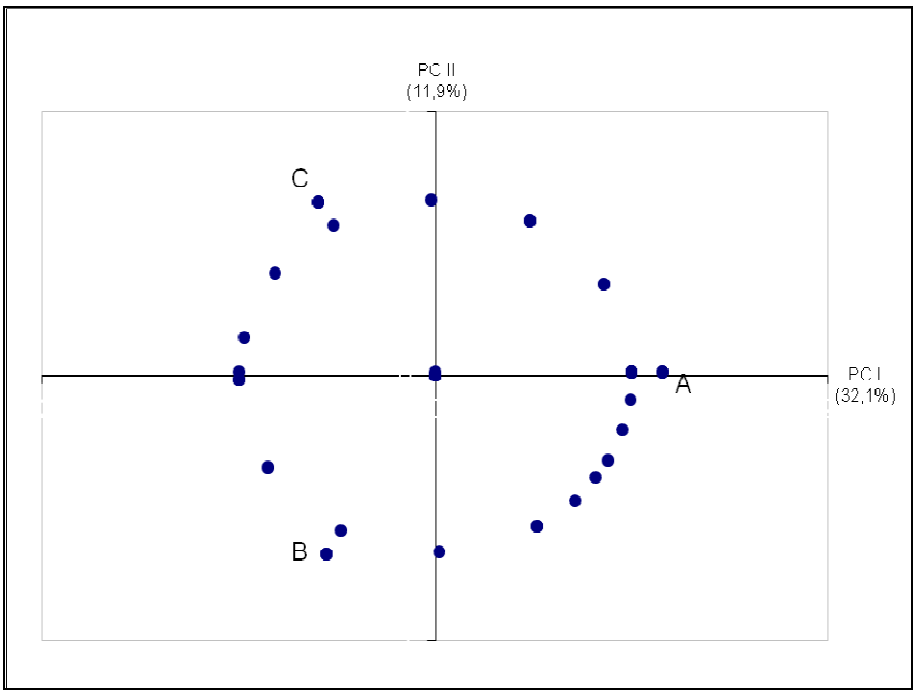


Figura 6. Mapa de Preferência interno para as amostras de chocolate em relação a aparência (cor).

Mapa de preferência interno de aceitação quanto ao atributo aroma chocolate

O Mapa de Preferência interno foi gerado por dois componentes que explicaram juntos 59% de variação existente entre as amostras de chocolate em relação ao atributo aroma chocolate. O primeiro componente principal explica 38,6% da variação enquanto o segundo componente explica 20,4% da variação entre as amostras de chocolate. Na Figura 7, observa-se que a amostra C (PH16) foi a mais preferida pelos consumidores, diferindo das amostras A (SR162) e B (Convencional).

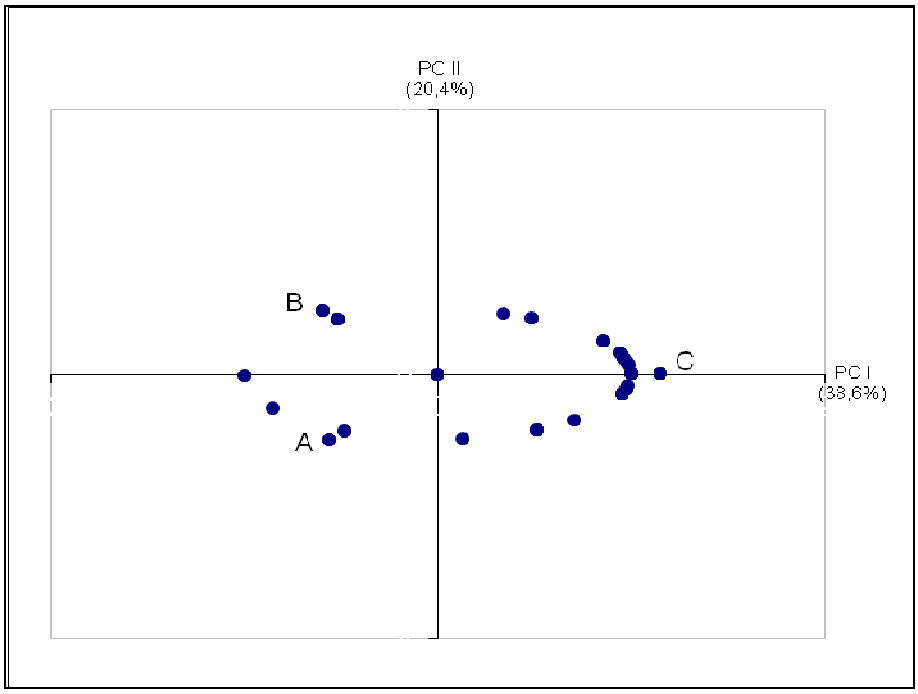


Figura 7. Mapa de Preferência para as amostras de chocolate em relação ao aroma chocolate.

Mapa de preferência interno de aceitação quanto ao atributo sabor chocolate

De acordo com os dados obtidos no teste de aceitação de três amostras distintas de chocolate amargo foi realizado o Mapa de Preferência Interno para sabor chocolate.

O primeiro componente principal explica 38,1% da variação existente entre as amostras de chocolate quanto ao sabor chocolate e o segundo componente principal explica 16,9% da variação. Os dois primeiros componentes principais explicam juntos 55% da variação entre as amostras em relação ao sabor chocolate. Na Figura 8 observa-se um número reduzido de cargas próximas a amostra C, indicando menor número de provadores que preferiram esta amostra.

Os consumidores que estão alocados na região central do gráfico não estão correlacionados com os dois componentes, conseqüentemente contribuíram

pouco para discriminar as amostras em relação à cor, para esses consumidores todas as amostras tiveram a mesma preferência.

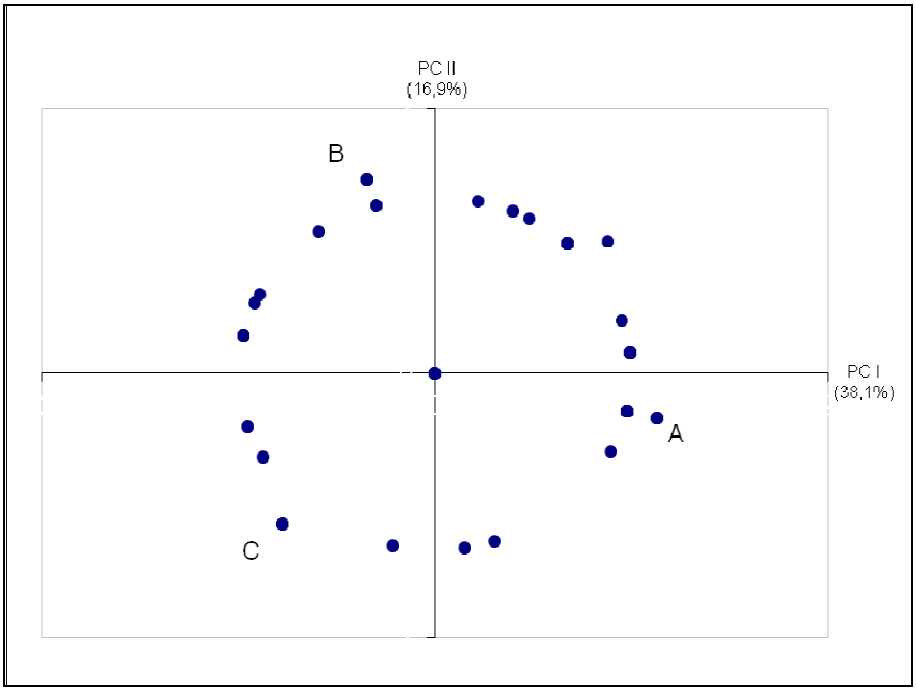


Figura 8. Mapa de Preferência interno para as amostras de chocolate em relação ao sabor chocolate.

Mapa de preferência interno de aceitação quanto ao atributo textura

Para o atributo textura (Figura 9), o primeiro Componente Principal (PCI) explicou 43,0% e o segundo Componente Principal (PCII), 15,1%, os dois componentes principais, juntos, explicam 58,1% da variação da aceitação entre as amostras, assim, são suficientes para discriminar as amostras quanto à aceitação deste atributo.

Na Figura 9, observa-se a dispersão das amostras e a correlação dos dados de aceitação com os dois componentes principais. Nessa representação gráfica, as amostras são representadas pelas letras A (SR162), B (Convencional) e C (PH16) e os consumidores estão representados por pontos. A separação espacial das amostras mostra a formação de três grupos separados, indicando a

diferença na aceitação em relação à textura, sendo maior a aceitação para a amostra A, aceitação intermediária para a amostra B e menor aceitação para a amostra C.

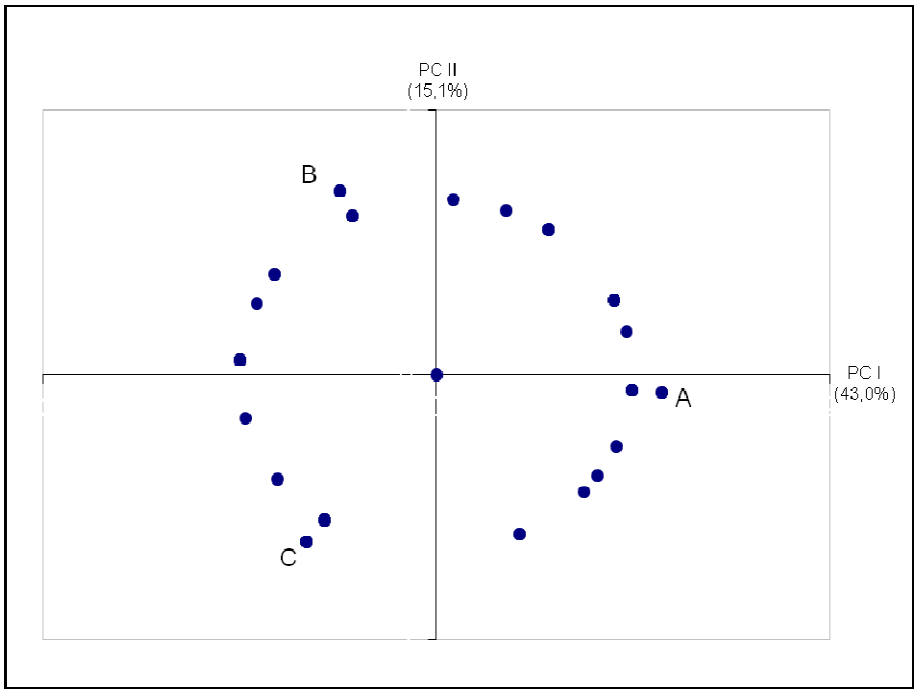


Figura 9. Mapa de Preferência interno para as amostras de chocolate em relação a textura.

Mapa de preferência interno de aceitação quanto à avaliação global

As amostras produzidas foram avaliadas pelo conjunto de atributos: aparência (cor), aroma chocolate sabor chocolate e textura. O Mapa de Preferência Interno gerou um espaço multidimensional, por meio de componentes principais, que juntos explicaram 53,9% da variação existente entre as amostras de chocolate em relação a avaliação global. O primeiro componente principal explicou 37,8% da variação existente entre as amostras e o segundo componente principal explicou 16,1%.

Pela Figura 10, observa-se uma distribuição uniforme das cargas, mostrando que os provadores não fizeram distinção às amostras quanto a avaliação global.

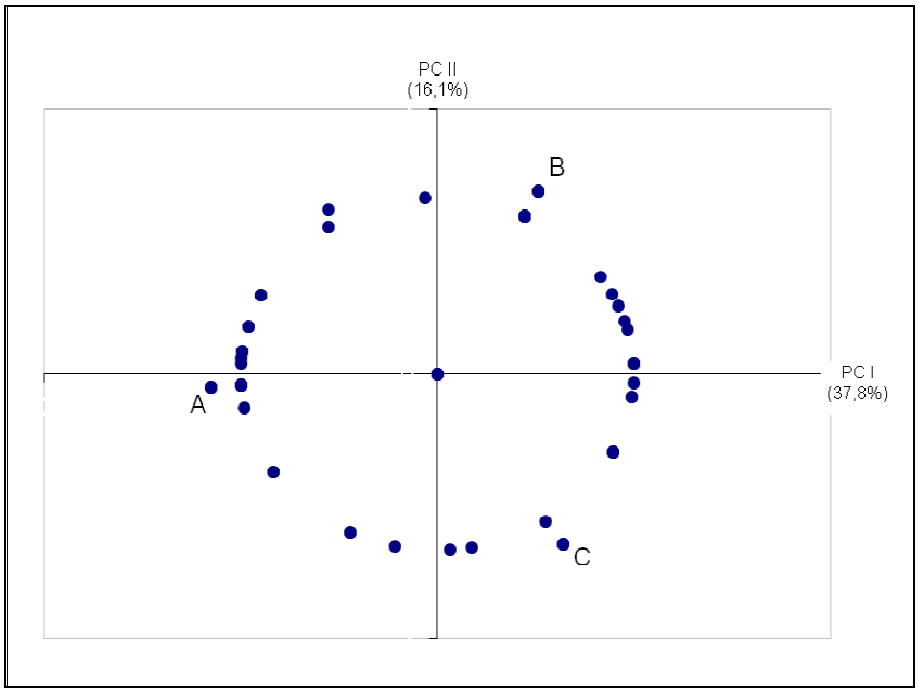


Figura 10. Mapa de Preferência interno para as amostras de chocolate em relação à avaliação global.

4. CONCLUSÕES

- Os três chocolates provenientes de cultivares de cacaus resistentes à vassoura de bruxa e de cacau convencional apresentaram diferenças significativas entre si ($p<0,05$), com referência aos termos descritores, de acordo com a Análise Descritiva Quantitativa.
- O chocolate proveniente do cultivar PH16 foi caracterizado, principalmente, pelos atributos cor marrom mais intensa, aroma e sabor de chocolate e gosto amargo mais pronunciados e maior firmeza, assim, apresentaram atributos de grande interesse sensorial e comercial. O chocolate oriundo do cultivar SR162 foi caracterizado pelo gosto doce mais intenso e maior derretimento na boca. O chocolate proveniente do cultivar Convencional apresentou-se intermediário em relação aos atributos levantados.
- As três amostras analisadas apresentaram boa aceitação em relação à aparência, aroma e sabor de chocolate, textura e qualidade global.
- As amostras de chocolate provenientes dos cultivares PH16 e SR162 obtiveram maior intenção de compra, totalizando 46,7% e 46,6%, respectivamente, de intenção positiva.
- De acordo com o teste de aceitação, a amostra A (SR162) foi a mais preferida quanto aos atributos aparência e textura e a amostra C (PH16) quanto aos atributos aroma e sabor de chocolate. Em relação ao atributo avaliação global os consumidores não fizeram distinção entre as amostras, mostrando que a resistência ou não do cacau a doença vassoura-de-bruxa não interferiu nas propriedades sensoriais das amostras dos chocolates avaliados.

REFERÊNCIAS

ABICAB. Associação Brasileira da Industria de Chocolate, Cacau, Balas e Derivados. Disponível em: http://www.abicab.org.br. Acesso dia: 20 de outubro de 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. VisaLegis. Resolução RDC Nº 264, de 22 de setembro de 2005. Aprova a “"Regulamento técnico para chocolate e produtos de cacau"”. Disponível em: < http:// http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=18823&word=>. Acesso em: 06 de outubro de 2011.

DAMASIO, M. H.; COSTELL'S, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y seleción de catadores. **Revista Agroquímica de Technologia de Alimentos**, Vol. 31, n.2, p.165-178, 1991.

LANZA, C. M.; MAZZAGLIA, A.; PAGLIARINI, E. SENSORY PROFILE OF A SPECIALTY SICILIAN CHOCOLATE. **Italian Journal Food Science**, vol. 23, pag. 36-44. 2011.

LUNA, F.; CROUZILLAT, D.; CIROU, L; BUCHELI, P. Chemical composition and flavor of Ecuadorian cocoa liquor. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Vol 50. n° 12, p. 3527-3532. 2002.

MONTEIRO, MARLENE AZEVEDO MAGALHÃES. **Caracterização sensorial da bebida de café (*Coffea arabica L.*): análise descritiva quantitativa,análise tempo-intensidade e testes afetivos.** Viçosa, 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. 2002.

MOSKOWITZ, H. R. Product testing and sensory evaluation of foods: marketing and R & D approaches. Westport, **Food & Nutrition** Press, 1983. 605 p.

PFLANZER, S. B.; CRUZ, A. G.; HATANAKA, C. L.; MAMEDE, P. L.; CADENA, R.; FARIA, J. A. F.; SILVA, M. A. A. P. Perfil sensorial e aceitação de bebida láctea achocolatada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** Campinas, 30(2): 391-398, abr.-jun. 2010.

REHEM, B. C. **Respostas fisiológicas de clones de *Theobroma cacao* L. ao alagamento do substrato.** Ilhéus, 2006. Dissertação (Mestre em Produção Vegetal). Universidade Estadual de Santa Cruz, 2006.

STONE, H.; SIDEL, J. L. Descriptive analysis. In: STONE, H.; SIDEL, J. L. (Eds.) **Sensory evaluation pratices**. London: Academic Press, 1985. 311 p.

THAMKE, I.; DURRSCHMID, K.; ROHMA, H. Sensory description of dark chocolates by consumers. **Food Science and Technology**. Vol. 42, 534–539. 2009.

CONCLUSÕES FINAIS

- Através do monitoramento da etapa de torração das amêndoas fermentadas e secas foi possível observar a redução da umidade e da atividade de água. A acidez total titulável e o pH não apresentaram variação.

- A partir dos resultados observados na avaliação e caracterização físico-química e química nas amostras de cacau resistentes a vassoura de bruxa SR162 e PH16 e da amostra de cacau convencional, susceptível a doença, verificou-se diferença significativa em nível de 5% entre si, independente da resistência ou não à doença, ou seja, houve diferença significativa entre as amostras em relação aos teores de umidade, lipídios, proteínas e metilxantinas, acarretando para os três chocolates analisados características sensoriais diferentes.

- Os resultados encontrados nas análises da massa de cacau e do chocolate reafirmam que as etapas dos processos tecnológicos influenciam na composição química destes. Como visto nas análises de umidade, pH, acidez total titulável, atividade de água e compostos fenólicos, onde a epicatequina foi detectada em maior quantidade que a catequina, seguida do ácido gálico e do ácido cafeíco, não apresentando diferença significativa em nível de 5% entre as amostras de chocolate e entre as amostras de massa de cacau analisadas.

- Na avaliação das manteigas de cacau das amostras estudadas foi observado que as propriedades de ponto de fusão da manteiga e a composição dos ácidos graxos foram similares nas três amostras, independente da resistência ou não à vassoura de bruxa.

- A variedade PH16 apresentou maiores valores para os parâmetros de Casson no estudo das estruturas dos chocolates produzidos a partir das amostras de cacau, reafirmando que a tensão inicial e a viscosidade plástica sofrem influência da temperatura da análise, que deve ser mantida

constante, o teor de lipídios totais (manteiga de cacau), o teor de umidade e o tamanho das partículas sólidas. Na análise de textura (fratura) a variedade SR162 apresentou maior valor para a força máxima de ruptura, mostrando que a variação imposta na quantidade de gordura, bem como a do tamanho das partículas não foi efeito decisivo na avaliação nos chocolates formulados.

- A Análise Descritiva Quantitativa® mostrou que as amostras analisadas apresentaram características particulares para os atributos detectados pelos provadores, cor marrom, aroma chocolate, aroma queimado, sabor chocolate, sabor doce, sabor amargo, sabor queimado, sabor de frutas cítricas, firmeza, derretimento e adstringência. O treinamento dos provadores foi eficiente, visto que estes conseguiram identificar diferenças entre as variedades.

- No teste de aceitação os atributos avaliados apresentaram notas que variaram de 6,10, gostei ligeiramente, para o atributo sabor chocolate na amostra da variedade PH16 a 7,78, gostei moderadamente, para o atributo aparência (cor) na amostra da variedade SR162

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- O estudo das propriedades tecnológicas e sensoriais de outras variedades de cacau resistentes a vassoura de bruxa faz-se necessário para a continuidade da contribuição ao Programa Brasileiro de Melhoramento Genético de cacau.

- Sugere-se que a análise dos compostos voláteis nas massas de cacau e nos chocolates obtidos seja realizada para complementar a Análise Descritiva Quantitativa® já que os voláteis contribuem para o sabor e aroma, característicos de produtos de cacau e avaliar se o uso de material danificado pala vassoura de bruxa pode prejudicar a qualidade sensorial destes materiais.