

UNIVERSIDADE TÉCNOLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JULIA ROSA MELEGARI

**Análise dos perfis de gorduras de chocolates comerciais por
cromatografia gasosa**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2019

JULIA ROSA MELEGARI

**Análise dos perfis de gorduras de chocolates comerciais por
cromatografia gasosa**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Augusto Tanamati

CAMPO MOURÃO

2019



TERMO DE APROVAÇÃO

Análise dos perfis de gorduras de chocolates comerciais por
cromatografia gasosa por

Julia Rosa Melegari

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado no dia 28 de novembro de 2019 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Augusto Tanamati

Bogdan Demczuk Junior

Stéphani Caroline Beneti

Nota: O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão.

RESUMO

MELEGARI, J. R. **Análise dos perfis de gorduras de chocolates comerciais por cromatografia gasosa**. 2019. 43f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2019.

Chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau, massa de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % (g/100g) de sólidos totais de cacau.

A manteiga de cacau é o ingrediente de maior custo e maior importância na formulação do chocolate, visto que é responsável por fatores de qualidade do produto, como dureza, resistência mecânica suficiente para gerar uma quebra ruidosa (snap), brilho e fusão completa e rápida à temperatura corporal, com desprendimento de aroma e sabor durante a degustação.

O presente trabalho teve como objetivo principal analisar os perfis de gordura de chocolates comerciais por cromatografia gasosa. Quatro amostras de chocolate ao leite (AL) e quatro amostras de chocolate meio amargo (MA) foram comparadas. Foi feita a extração de lipídios totais por meio da metodologia adaptada de Blyer & Dryer. Em seguida foi feita a preparação dos ésteres metílicos realizada por reação de transesterificação, em meio básico e a frio seguindo a metodologia de Lutz (2008). A separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) ocorreu num cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2010 Plus AF) equipado com uma coluna capilar modelo BPX-70.

Todos os resultados encontrados nesse trabalho através das análises feitas estavam dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira.

Palavras-Chave: cromatografia de gás, ácidos graxos, manteiga de cacau e chocolate.

ABSTRACT

MELEGARI, J. R. **Fat profile analysis of commercial chocolates by gas chromatography.** 2019. 43f. Course Conclusion Paper (Bachelor of Food Engineering), Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2019.

Chocolate is the product obtained by mixing cocoa derivatives, cocoa mass, cocoa powder and or cocoa butter, with other ingredients containing at least 25% (g / 100g) of total cocoa solids.

Cocoa butter is the most costly and important ingredient in chocolate formulation as it is responsible for product quality factors such as hardness, sufficient mechanical strength to generate snap, gloss and complete and rapid melting. at body temperature, giving off aroma and taste during the tasting.

The present work aimed to analyze the fat profiles of commercial chocolates by gas chromatography. Four samples of milk chocolate (LA) and four samples of dark chocolate (MA) were compared. Total lipids were extracted by the adapted methodology of Blyer & Dryer. Then the preparation of the methyl esters was performed by transesterification reaction in cold and basic medium following the methodology of Lutz (2008). Separation of fatty acid methyl esters (EMAGs) occurred on a gas chromatograph (Shimadzu GC-2010 Plus AF) equipped with a BPX-70 capillary column.

All results found in this work through the analyzes made were within the standards required by Brazilian law.

Key words: gas chromatography, fatty acids, cocoa butter and chocolate.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Teor dos lipídios totais e ácidos graxos saturados nas amostras de chocolate.....	25
Tabela 2 Porcentagem de ácidos graxos nos chocolates.....	25
Tabela 3 Teor de ácidos graxos saturados nas amostras de chocolate.....	27

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Macro fluxograma das etapas do processo de fabricação do chocolate.....12
- Figura 2 Gráfico dos componentes dos ácidos graxos presentes na manteiga de cacau.....13
- Figura 3 Polimorfos da manteiga de cacau, suas nomenclaturas de acordo com diferentes autores e seus respectivos pontos de fusão.....17

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Histórico e definição do Chocolate	12
3.2 Tipos de chocolate	12
3.3 Produção e Principais Ingredientes do Chocolate.....	13
3.3.1 Processo Produtivo do Chocolate	13
3.3.2 Massa de cacau	14
3.3.3 Manteiga de cacau	15
3.3.4 Gorduras substitutas	16
3.3.5 Sacarose	17
3.3.6 Emulsificante.....	17
3.3.7 Leite em pó	18
3.4 Propriedades Físicas do Chocolate: Fusão e cristalização	18
3.4.1 Lipídios, ácidos graxos e as propriedades físicas do chocolate	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Amostragem	24
4.2 Extração dos lipídios totais – BLIGH-DYER.....	26
4.3 Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos	26
4.4 Separação e identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos ..	27

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Análise de lipídeos	28
6. CONCLUSÃO	32

1. INTRODUÇÃO

O chocolate é formado por uma mistura de derivados de cacau, massa de cacau, cacau em pó e/ou manteiga de cacau, junto com açúcar (sacarose). Deve conter no mínimo 25% (g/100g) de sólidos totais de cacau. (BRASIL, 2005).

A produção do chocolate ocorre basicamente em 5 estágios: mistura de ingredientes, refino, conchagem, têmpera e cristalização final. Para produzir chocolate de alta qualidade é necessário verificar a características dos ingredientes, o processo produtivo, as tecnologias usadas e também as expectativas regionais em relação ao produto (CIDELL; ALBERTS, 2006; PIMENTEL, 2007).

A manteiga de cacau é um dos ingredientes mais importantes na formulação do chocolate. Juntamente com a gordura do leite, representa a fase contínua do produto, dispersando as partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. Pode constituir até mais de 1/3 da formulação, sendo responsável por diversas características de qualidade como dureza e quebra à temperatura ambiente (snap), rápida e completa fusão na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processo e está diretamente ligada à estabilidade do produto, durante o armazenamento (GUNNERDAL, 1994; LIPP; ANKLAM, 1998).

O custo alto da matéria prima, especialmente a manteiga de cacau, impulsiona os fabricantes buscarem novos ingredientes na fabricação de chocolates. Por essa razão, buscou-se novas opções de matérias primas, com a mesma ou melhor qualidade e com custos menores. Pesquisas tem sido feitas para desenvolver gorduras alternativas para substituição total ou parcial da gordura da manteiga de cacau (O REGRA, 1998 ;VIZZOTTO *et al.*, 1999; MEDEIROS, 2006).

Ácidos graxos, conhecidos como gorduras, são compostos orgânicos que fazem parte das moléculas de lipídios, possuem um grupo carboxila em uma das suas extremidades, com cadeias abertas e longas, variando de 4 a 22 átomos de carbono, podendo ser saturadas e insaturadas, dependendo das ligações presentes

na molécula. Classificados em subcategorias conforme sua forma molecular, podendo ser encontrado em fontes de gorduras vegetais ou animais. Para identificação dos ácidos é recomendado a cromatografia gasosa (MOTTA, 2011).

As gorduras equivalentes, são gorduras não-hidrogenadas, obtidas por 3 fontes de matérias-primas: óleo de shea, manteiga illipe e oleína de palma. Podem ser usadas para substituição total ou parcial da manteiga de cacau, sem sofrer nenhuma alteração nas suas propriedades físico-químicas por conter os mesmos ácidos graxos e triacilgliceróis da manteiga de cacau. (BECKETT, 1994, LANNES, GIOIELLI, 1998).

Já os melhoradores possuem composição química totalmente diferente da manteiga de cacau, mas suas propriedades físicas são similares ao chocolate. São cristalizados diretamente na forma polimórfica β' quando resfriados. Podendo ser classificados em não-láuricas e láuricas (LUCCAS, 1998).

Gorduras não-láuricas são retiradas de óleos de soja, algodão, colza e palma, ricas em fontes de ácido graxo palmítico e esteárico. Possui boa capacidade de se misturar com a manteiga de cacau, o que permite ao fabricante usar pó de cacau com alto teor de manteiga de cacau, dando um ótimo aroma ao produto final. (LEISSNER *et al.*, 1991)

As gorduras láuricas são retiradas do óleo de palma e coco, fracionados e hidrogenados, também pode ser obtido por interesterificação. Possuem alta percentagem de ácido láurico em sua composição, tornando-as incompatíveis com a manteiga de cacau. (LEISSNER *et al.*, 1991, LUCCAS, 1998).

Cromatografia gasosa é usada para separar e quantificar compostos voláteis ou semi voláteis com características físico-químicas bem parecidas em misturas complexas. Baseada na separação da mistura por interação diferencial dos compostos entre uma fase estacionária (líquido ou sólido) e uma fase móvel (líquido ou gás). Difere-se das outras técnicas analíticas por seu limite de detecção poder ser cerca de 100 a 1000 vezes menor do que dos outros métodos. (PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral identificar os ácidos graxos presentes em chocolates comerciais por cromatografia gasosa.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair os Lipídios Totais das amostras de chocolate
- Obter o perfil dos ácidos graxos da fração lipídica dos chocolates
- Comparar os perfis lipídicos das amostras através de uma análise estatística

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico e definição do Chocolate

Os termos cacau e chocolate apresentam definições diferentes. As sementes de cacau são colhidas dos cacauzeiros que, depois de alguns procedimentos, liberam um extrato bruto nomeado líquor de cacau, composto de cerca de 55 % de manteiga de cacau, onde é possível extrair o cacau em pó. O chocolate, no entanto, é um produto elaborado, basicamente, de diferentes proporções de manteiga de cacau, líquor de cacau, açúcar e leite (FERNÁNDEZ-MURGA et al, 2011).

Os ingredientes formuladores do chocolate interferem diretamente nas características do produto final. A maciez do chocolate sólido aumenta com a manteiga de cacau, o açúcar está relacionado a características de textura e brilho e o leite em pó atua na viscosidade e textura, diminuindo a umidade e aumentando o valor nutritivo do produto (RICHTER; LANNES, 2007).

O cultivo do cacau no Brasil teve origem na região amazônica e foi introduzido na Bahia no século XVIII, no município de Canavieiras. Até mais ou menos meados de 1890 o cultivo de cacau, no estado, era insignificante devido a atividade econômica da cana-de-açúcar em função do elevado preço desse produto no mercado, atraindo o capital agrícola para essa atividade, especialmente no Nordeste brasileiro. Porém, a crise da atividade açucareira no Nordeste, no final do século XIX estimulou a rápida expansão dos cacauais nessa região. Isso fez com que, em 1890, o Brasil passasse a ocupar lugar de destaque na exportação (MARTINS, 2007).

O Brasil é o terceiro maior produtor e quarto maior consumidor de chocolate do mundo, sendo sua produção em 2014 de 781 mil toneladas, com consumo aparente de 775 mil toneladas, exportando 29 mil toneladas gerando receita de US\$ 166 milhões e importando 23 mil toneladas, 17,8 % a mais que em 2013 (ABICAB, 2017).

3.2 Tipos de chocolate

De acordo com RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005, entende-se por Chocolate o produto formado 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, pelo menos, 25 % (g/100g) de sólidos totais de cacau. O chocolate branco feito a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, pelo menos, 20 % (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. Os dois produtos podem apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados.

3.3 Produção e Principais Ingredientes do Chocolate

3.3.1 Processo Produtivo do Chocolate

Pelo método convencional, a produção de chocolate é feita seguindo as etapas de mistura dos ingredientes, refino, conchagem e temperagem. Para a produção de chocolates em tabletes, a massa é distribuída em moldes que logo em seguida são resfriados. Depois de resfriado eles são desmoldados, embalados e armazenados em temperatura adequada. (EFRAIM et al., 2009; RIBEIRO, 2014). O esquema geral de processamento do chocolate está apresentado na Figura 1.

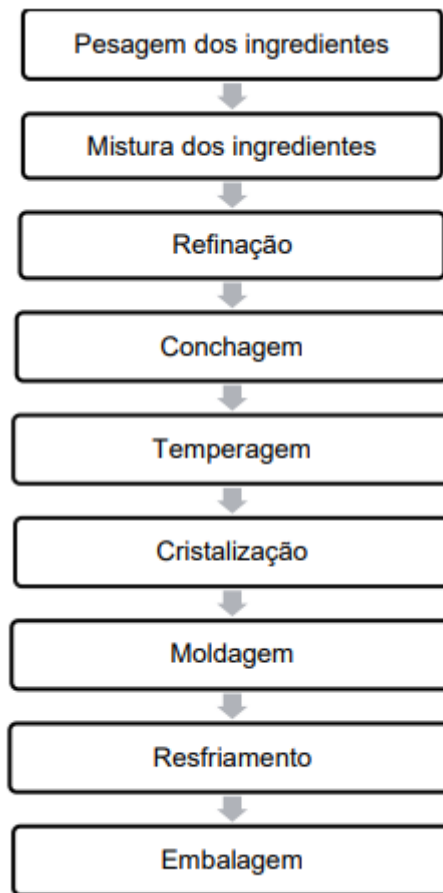


Figura 1 Etapas do processo de fabricação do chocolate.

3.3.2 Massa de cacau

De acordo com a RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005, massa (ou pasta ou liquor) de cacau é o produto obtido a partir das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) por um processo tecnológico classificado como seguro para a produção de alimentos. O cacau é um fruto muito popular, onde a partir das sementes é obtido o chocolate. Seu sabor não é devido apenas a atributos genéticos do cacauzeiro (variedade), como também às modificações que ocorrem durante seu beneficiamento.

Após a colheita do cacau, os frutos são abertos e logo em seguida ocorre a fermentação das sementes junto à polpa que as envolve, a secagem e a torração para obtenção da massa de cacau, futuramente utilizada na obtenção de manteiga e pó de cacau, para um posterior uso na fabricação de chocolates e produtos análogos

(BECKETT, 1994). A massa de cacau é um ingrediente onde pode-se extrair a manteiga de cacau por prensagem e, da torta resultante, produzem-se os achocolatados (COHEN, 2004).

3.3.3 Manteiga de cacau

A manteiga de cacau é o ingrediente mais importante para formulação do chocolate e é também o de maior custo. É responsável por fatores relacionados a qualidade do produto, como dureza, resistência mecânica suficiente para gerar uma quebra ruidosa (snap), brilho e fusão completa e rápida à temperatura corporal, com desprendimento de aroma e sabor durante a degustação (LUDCCAS e KIECKBUSCH, 2006). A manteiga de cacau é a gordura principal usada como fase contínua nos chocolates, sendo seu principal dispersante. É formada por diferentes ácidos graxos, sendo sua composição distinta para cada região geográfica (LIPPI, 2010). Os compostos mais importantes encontrados na manteiga de cacau são os triacilgliceróis Cis-mono-insaturados (TAG), que são os principais responsáveis pela percepção do sabor (PESCHAR et al., 2004).

O sistema lipídico da manteiga de cacau é composto por 75% de TAGs do tipo POS, SOS e POP (P = palmítico, O = oleico e S = esteárico), que dependendo de sua composição, das condições da cristalização e da temperagem durante o processo e o armazenamento podem se cristalizar em formas bem definidas (RIBEIRO et al., 2012).

O sabor, a textura e o derretimento na boca são influenciados pela estrutura cristalina que é formada durante a temperagem do chocolate (PESCHAR et al., 2004).

A composição em ácidos graxos tem grande importância pelos seus aspectos nutricionais e funcionais. De acordo com Martin (1987) a manteiga de cacau é composta principalmente por triacilgliceróis (94%), diacilglicéiróis (4%), monoacilgliceróis (< 0,5 %) e ácidos graxos livres (1,3%). Os ácidos palmítico, esteárico e oléico são os principais ácidos encontrados na manteiga de cacau, segundo a figura 2.

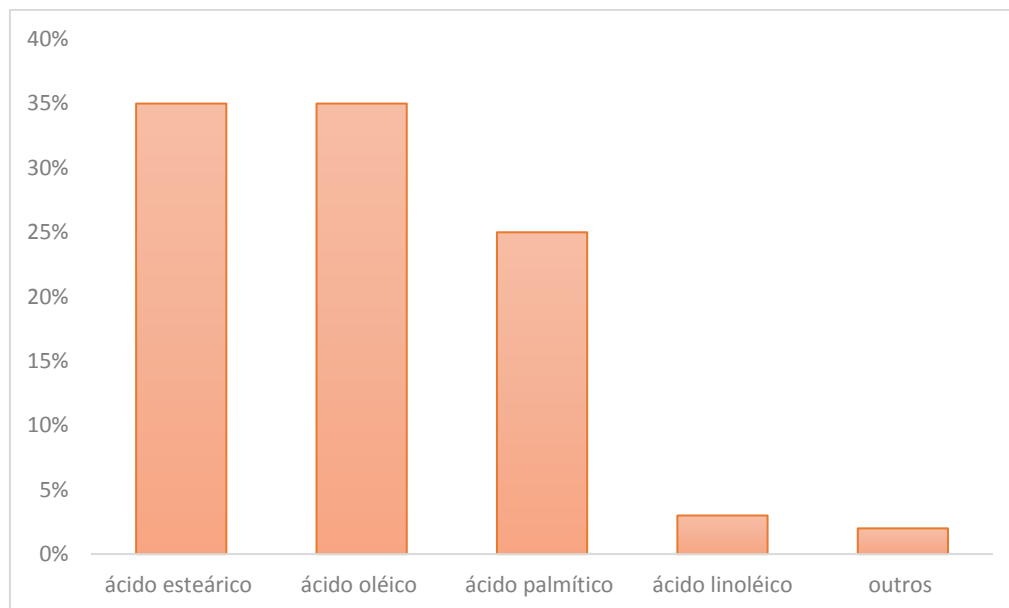


Figura 2 Componentes dos ácidos graxos presentes na manteiga de cacau (Adaptado de Souza, 2010).

3.3.4 Gorduras substitutas

Desde os anos 30 existe um interesse maior no uso de gorduras alternativas a manteiga de cacau na produção de chocolates, isso por causa da incerteza de suprimentos e aos custos da manteiga de cacau, sujeitos do mercado flutuante do grão de cacau (LANNES, GIOIELLI, 1998).

As gorduras sucedâneas, como são chamadas as gorduras alternativas à manteiga de cacau, são obtidas a partir de modificações física e/ou químicas de óleos e gorduras de frutas e sementes, apresentando sempre características semelhantes à manteiga de cacau, permitindo ao fabricante uma padronização na qualidade dos seus produtos (LUDCAS, 2001; FARAH, 2008).

Quando uma gordura de diferente composição é adicionada à manteiga de cacau, a forma cristalina da gordura resultante é geralmente alterada, causando alteração no perfil de fusão da gordura chamado de incompatibilidade (LANNES, 1993).

Para substituí-la de maneira total ou parcial, a indústria e pesquisadores (DEMAN, DEMAN, 1994; LANNES, 1993; LANNES, GIOIELLI, 1998; LIPP, ANKLAM, 1998; TIMMS, 2001) trabalham no desenvolvimento de produtos ou substâncias que possam ter as características mais próximas da manteiga de cacau,

produzindo gorduras com características que atendam às exigências dos consumidores. São classificados como:

- Substitutos (CBS – “cocoa butter substitutes” e CBR – “cocoa butter replacers”) – Semelhantes à manteiga de cacau em relação as suas propriedades físicas, mas não totalmente compatíveis para misturas. Podem se dividir em láuricas (CBS) e não-láuricas (CBR);
- Equivalentes (CBE – “cocoa butter equivalents”) – semelhantes em suas propriedades físicas e químicas, sendo compatíveis para misturas em qualquer proporção, por conter quase os mesmos ácidos graxos e acilgliceróis da manteiga de cacau.

3.3.5 Sacarose

A sacarose é de grande importância no sabor do chocolate, principalmente no chocolate ao leite, compensando o amargor dos sólidos de cacau (BECKETT, 1988).

A sacarose é um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose em uma molécula de frutose, responsável pelo sabor doce e pelo agente de corpo dos produtos. (CHARLEY, WEAVER, 1998). O açúcar utilizado não deve ter açúcar invertido e deve possuir uma baixa umidade para não prejudicar as etapas de refino e a conchagem do processamento do chocolate (BECKETT, 1988).

3.3.6 Emulsificante

Os emulsificantes são utilizados para modificar as propriedades de fluidez das massas de chocolate por conta da estrutura das moléculas que abaixam a tensão na interface entre os sólidos e a fase contínua formada por manteiga de cacau e gordura do leite, quando tiver (SCHANTZ; ROHM, 2005).

Schantz e Rohm (2005) declaram que a lecitina de soja é o emulsificante mais aplicado para o chocolate, podendo reduzir em 10 vezes a quantidade de manteiga de cacau nas formulações, reduzindo a viscosidade e diminuindo os custos produtivos gerais pela economia em manteiga de cacau. Agindo ainda na interface entre sólido e a gordura reduzindo a tensão superficial e melhorando a dispersão dos sólidos na fase gordurosa, atingindo propriedades reológicas importantes para a

produção e aceitação sensorial (DHONSI, STAPLEY, 2006; RICHTER; LANNES, 2007).

3.3.7 Leite em pó

O leite em pó é obtido através desidratação do leite de vaca, por meio de processos adequados, podem ser classificados como integral, parcialmente desnatado e desnatado, de acordo com o conteúdo de matéria graxa (MAPA, 1996).

O leite em pó aumenta o valor nutritivo dos alimentos e tem influência direta na viscosidade e textura, além de contribuir para diminuição da umidade e aumento da vida de prateleira dos produtos (CHARLEY, WEAVER, 1998).

As propriedades físicas e a porosidade intrínseca do leite em pó interferem nos processos relacionados à produção do chocolate e modificam as características físicas e sensoriais do produto final (LIANG; HARTEL, 2004). Segundo Lima (2000), o leite em pó, deve apresentar determinadas condições como acidez entre 12 e 16 Dornic, umidade inferior a 3% e baixa contagem de microrganismos para poder ser usado no processo do chocolate.

O leite é composto geralmente por caseína e proteínas do soro, que agem como surfactantes no chocolate, modificando sua viscosidade e textura. (AFOWAKA; PATERSON; FOWLER, 2007).

A utilização de leite em pó contribui para redução a formação da forma VI na cristalização da manteiga de cacau, evitando o fatbloom, que é o defeito mais comum que pode ocorrer no chocolate (LONCHAMPT; HARTEL, 2004).

3.4 Propriedades Físicas do Chocolate: Fusão e cristalização

As propriedades de cristalização e fusão são as de interesse principal relacionadas com o polimorfismo da gordura e com o conteúdo de gordura sólida (LANNES, MEDEIROS, GIOIELLI, 2003), sendo o processo de cristalização dividido em duas fases por alguns autores: nucleação e o crescimento dos cristais. A primeira etapa diz respeito a uma formação de agregados moleculares (núcleos) e atingem a estabilidade sob resfriamento. Depois de formado os núcleos, inicia-se a etapa de crescimento, onde os mesmos crescem e se desenvolvem em cristais (CERDEIRA, CANDAL, HERRERA, 2004).

Conforme as condições de processo usadas, a manteiga de cacau pode cristalizar-se em diferentes formas cristalinas onde cada uma delas possui um determinado ponto de fusão e volume físico da massa sólida. De acordo com KLEINERT (1976), a cristalização da manteiga de cacau tem início durante a temperagem da massa de chocolate, estendendo-se até o resfriamento.

Polimorfismo é o nome dado para as diferentes formas possíveis de empacotamento molecular no cristal (NARINE et al., 1999; HARTMAN; ESTEVES, 1982). Formas cristalinas com baixo ponto de fusão são menos estáveis e tendem a se transformar em formas mais estáveis, com pontos de fusão mais altos. (TALBOT, 1994).

Os pontos de fusão das formas cristalinas da manteiga de cacau indicam suas estabilidades (JOVANOVIC et al. 1995). De acordo com Luccas (2001) o polimorfismo da manteiga de cacau é muito discutido na literatura técnica por causa da sua grande influência nas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. Existe uma grande desigualdade nos dados apresentados com relação ao número de formas cristalinas presentes e seus respectivos pontos ou faixas de fusão. Os ácidos graxos triacilgliceróis (TAGs), sob diferentes pontos de fusão, podem possuir polimorfos diferentes, como demonstrado na Figura 3. (RAY et al., 2011). Algumas diferenças entre essas estruturas são perceptíveis no chocolate tanto visualmente quanto no paladar.

Willie e Lutton (1996)	Larsson (1966)	Van malssen et al (1999)	Ponto de fusão (°C)
I	β'_3	Γ	17,3
II	α -2	A	23,3
III	β'_{2-2}	β'	25,5
IV	β'_{1-2}		27,5
V	β'_{2-3}	β -V	33,8
VI	β'_{1-3}	β -IV	36,4

Figura 3 Polimorfos da manteiga de cacau, suas nomenclaturas de acordo com diferentes autores e seus respectivos pontos de fusão

FONTE: Retirado de Garti; Widlak, 2012.

O ponto de fusão das formas cristalinas indica sua estabilidade, sendo: II, quando as formas são instáveis; III as de estabilidade intermediária e beta (β) ou V, as de alta estabilidade (COHEN, et al. 2004). A forma V é a mais desejada, por causa das suas características estáveis em temperatura ambiente, torna-se líquida na temperatura da boca e possui propriedades mecânicas excelentes. A forma V pode ser facilmente convertida para a forma VI, conforme passa o tempo de armazenamento, vai diminuindo a estabilidade, sendo a responsável pelo fatbloom (migração da gordura e posterior recristalização na superfície do chocolate) em chocolates e deve ser evitada (JAMES; SMITH, 2009). Já a forma I é muito instável e se transforma facilmente na forma II, que tende a passar para a forma III e IV (AFOAKWA, 2010).

A manteiga de cacau é composta principalmente de triacilgliceróis (TAGs) simétricos como o ácido oleico e possui alguns traços de triacilgliceróis assimétricos. Apresenta aproximadamente 20% de triacilgliceróis encontrados na fase líquida em temperatura ambiente, dispondo de uma faixa de fusão de 32-35°C e amolecimento em torno de 30-32°C. São encontrados também ácidos graxos saturados e monoinsaturados, destacando-se o ácido palmítico, esteárico e oleico (Shukla,1995; Afoakwa et al.,2007).

A escolha do triacilglicerol (TAGs) e dos ácidos graxos usados na massa do chocolate tem influência direta no polimorfismo da cristalização da gordura na etapa de temperagem, proporcionando estabilidade mesmo com alterações na temperatura e evitando efeitos de “fat bloom” com formação de uma camada esbranquiçada na superfície (Feuge et al.,1962; Minifie, 1989).

3.4.1 Lipídios, ácidos graxos e as propriedades físicas do chocolate

Os Lipídios são um grupo amplo de compostos quimicamente variados, solúveis em solventes orgânicos. Em geral, são indicados como gorduras (sólidos) ou óleo (líquidos), mas também podem ser classificados como apolares e polares, indicando diferenças na sua solubilidade e em suas propriedades funcionais (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

O conteúdo total e a composição de lipídeos em alimentos variam muito. Eles desempenham um papel importante na qualidade dos alimentos, influenciando na textura, sabor, nutrição e densidade calórica (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

Os lipídios destacam-se como os constituintes mais importantes das amêndoas de cacau por serem substâncias críticas para a elaboração do chocolate, determinando suas características físicas e de estabilidade, além de influenciar na cor, no aroma e na qualidade da manteiga de cacau (CODINI et al., 2004; GONZÁLEZ et al., 1999). As amêndoas de cacau fermentadas e secas apresentam aproximadamente 15 a 20 % de proteínas e 50 % de lipídios (manteiga de cacau) (BIEHL; PASSERN; PASSERN, 1977).

Os ácidos graxos são os principais componentes da estrutura lipídica, exceto o colesterol. São apresentadas como substâncias livres, esterificadas na forma de cis e através do processo de hidrogenação pode se encontrar na forma trans (Mendes, Biscontini e Miranda, 2002).

Ácidos graxos saturados são menos reativos, apresentando um ponto de fusão maior quando comparado ao ácido graxo correspondente de mesmo tamanho de cadeia com uma ou mais duplas ligações. Ácidos graxos insaturados podem ser encontrado nas configurações *cis* e *trans*, com propriedades físico-químicas diferentes. Os ácidos graxos na forma *trans* (AGT), apresentam, devido as suas características estruturais, um ponto de fusão mais elevado quando comparado com o seu isômero *cis* correspondente, porém apresenta um ponto de fusão inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com mesmo número de átomos de carbono. Por isso os isômeros *trans* podem ser considerados como intermediários entre um ácido graxo original insaturado e um ácido graxo completamente saturado (SUZUKI, 2009).

A presença de ligações duplas influencia no ponto de fusão dos ácidos graxos. As duplas ligações em configuração *cis* fazem os ácidos graxos se organizarem em uma configuração curvada, portanto, os ácidos graxos insaturados não são lineares, dificultando sua auto orientação em configurações bastantes compactas. Por causa desse impedimento espacial, as interações de Vander Waals entre os ácidos graxos insaturados são parcialmente fracas, fazendo com que diminua a necessidade de energia para promover transições de fase sólido-líquido, diminuindo então seu ponto de fusão. Quanto mais ligações duplas forem adicionadas, mais curvada ficará a molécula, mais fracas as interações de Van der Waals e menor o ponto de fusão (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

Os ácidos graxos com ligações duplas na configuração trans são mais lineares que os ácidos graxos na configuração cis, resultando em um empacotamento mais forte das moléculas e em pontos de fusão mais elevados (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

Segundo a resolução RDC 360, de 23 de dezembro de 2003, que designa a obrigatoriedade de declaração dos níveis de gordura TRANS nos rótulos dos alimentos industrializados (BRASIL, 2003), Pode ser usado na rotulagem como “zero TRANS” os alimentos que apresentarem máximos de 0,2 g de gorduras TRANS e de 2 g de gorduras saturadas por porção (BRASIL, 1998).

As transições sólido-líquido (fusões) só acontecem quando o material tem sua temperatura acima do ponto de fusão, são transições endotérmicas e por isso é necessário o fornecimento de energia ao sistema para aproximação das moléculas mais separadas. Já as transições líquido-sólido (cristalizações) são exotérmicas pois com o grupamento das moléculas há liberação de energia, mesmo sendo inferior ao ponto de fusão (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

A fusão na manteiga de cacau ocorre junto com a liberação de aroma, possibilitando sensação característica, em contrapartida, a existência de um sólido a temperaturas superiores a 36°C é considerado como sensação cerosa na boca (QUAST et al., 2011).

Geralmente, quando um óleo líquido é resfriado com rapidez a temperaturas abaixo de seu ponto de fusão, ocorre a formação de grande número de cristais pequenos, entretanto, quando o mesmo óleo é resfriado lentamente a temperaturas um pouco abaixo de seu ponto de fusão, forma-se um pequeno número de cristais grande (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

O tamanho dos cristais tem influência direta nas propriedades reológicas e organolépticas nos alimentos. Quando os cristais são muito grandes, eles são percebidos como “granulares” ou “arenosos” na boca (DAMODARAN; PARKIN, 2019).

A manteiga de cacau possui uma coloração amarelada, sabor e odor característicos. Quando é adequadamente cristalizada, é dura e quebradiça em temperaturas inferiores a 30°C e derrete completamente a 35°C. Possui boa estabilidade oxidativa por causa da presença de agentes antioxidantes naturais (tocoferóis) e quando utilizada na fabricação de chocolate apresenta viscosidade adequada para esta finalidade (BECKETT, 1994).

As gorduras alternativas à manteiga de cacau, também chamadas de CBA (Cocoa butter alternative), podem ser produzidas para serem duras ou de média consistência, dependendo do destino do produto final. Uma gordura alternativa pode ser derivada de um único óleo ou gordura ou de combinação de vários óleos e gorduras (MINIM, 1996; FACIOLI, 1996).

A legislação brasileira atual, a Resolução RDC 264 de 2005, da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), permite a substituição parcial da manteiga de cacau por gorduras alternativas na fabricação de chocolate. A condição atual é de que contenha no chocolate, pelo menos, 25 % em massa de sólidos totais de cacau.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para cálculo do erro absoluto foi utilizada a Equação 1 e o relativo à Equação 2 encontradas no livro fundamentos de química analítica de Skoog, West, Holler, Crouch (2006):

$$E_{ab} = X_i - X_v \quad (\text{Equação 1})$$

$$E_r = \frac{|X_i - X_v|}{X_v} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

X_i = Valor experimental

X_v = Valor exato ou verdadeiro (declarados no rótulo)

4.1 Amostragem

As amostras de chocolate foram adquiridas no comércio de Campo Mourão – Paraná, divididas em duas categorias: chocolate ao leite e chocolate meio amargo. Das 4 amostras de chocolate ao leite, 2 foram classificadas como “chocolate” e 2 foram classificadas por “cobertura”. O mesmo foi feito para as amostras de chocolate meio amargo. As amostras foram nomeadas como “AL” para “ao leite”, “MA” para “meio amargo”, os números 1 e 2 representam as coberturas e os números 3 e 4 representam os chocolates.

O Quadro 1 contém informações contidas no rótulo das amostras e seu respectivo ponto de fusão obtido por Renisz (2017).

Quadro 1- Lista das amostras e seus respectivos ingredientes, quantidade de gorduras totais por porção e ponto de fusão

Amostra	Caracterização do chocolate	Ingredientes	Quantidade de gorduras totais por porção (100g)	Ponto de fusão (°C)
AL1	Cobertura - sabor chocolate ao leite	Açúcar, gordura vegetal fracionada, cacau em pó, soro de leite em pó, leite em pó integral, emulsificantes, lecitina de soja e polirricinoleato de poliglicerol e aromatizantes. Contém glúten. Pode conter traços de amendoim	28,8 g	33,34
MA1	Cobertura - sabor chocolate meio amargo	Açúcar, gordura vegetal fracionada, cacau em pó, emulsificante lecitina de soja e polirricinoleato de poliglicerol e aromatizantes. Contem glúten. Pode conter traços de leite e amendoim.	32,4 g	34,25
		Açúcar, gordura vegetal, cacau em		33,09

AL2	Cobertura - sabor chocolate ao leite	pó, soro de leite em pó, emulsificantes: lecitina de soja (INS 322), polirricinoleato de poliglicerol (INS 476) e aroma idêntico ao natural.	31,6 g	
MA2	Cobertura - sabor chocolate meio amargo	Açúcar, cacau em pó, gordura vegetal, emulsificantes: lecitina de soja (INS322) e poliglicerol polirricinoleato (INS 476) e aromatizantes sintético idêntico ao natural. Não contém glúten. Pode conter leite.	32,0 g	34,13
AL3	Chocolate - ao leite	Açúcar, massa de cacau, manteiga de cacau, gordura vegetal, leite em pó integral, leite em pó desnatado, soro do leite, emulsificantes: lecitina de soja (INS322) e poliglicerol polirricinoleato (INS 476) e aromatizantes sintético idêntico ao natural. Não contém glúten.	31,2 g	34,08
MA3	Chocolate - meio amargo	Açúcar, massa de cacau, gordura vegetal, emulsificantes: lecitina de soja (INS322) e poliglicerol polirricinoleato (INS 476) e aromatizantes sintético idêntico ao natural. Não contém glúten. Pode conter leite.	30,8 g	33,89
AL4	Chocolate - ao leite	Açúcar, leite em pó integral, manteiga de cacau, liquor de cacau, gordura vegetal, lactose, cacau em pó, gordura anidra de leite, emulsificantes lecitina de soja e poliglicerol polirricinoleato e aromatizante. Contém glúten. Pode conter amendoim, amêndoa, castanha-de-caju, castanha-dopará, avelã, aveia, cevada e trigo	32,0 g	32,42

MA4	Chocolate - meio amargo	Açúcar, Liquor de cacau, manteiga de cacau, gordura vegetal, leite em pó integral, emulsificantes lecitina de soja e poliglicerol polirricinoleato e aromatizante. Contém glúten. Pode conter amendoim, amêndoa, castanhade-caju, castanha-do-pará, avelã, aveia, cevada e trigo	33,6 g	34,38
-----	-------------------------	--	--------	-------

As amostras foram submetidas às análises de teor de lipídios totais e composição em ácidos graxos, conforme descrições a seguir.

4.2 Extração dos lipídios totais – BLIGH-DYER

A metodologia foi adaptada de Blyer & Dryer (1959). Este método permite a extração de gordura a frio através de uma mistura clorofórmio-metanol-água, nas proporções 1:2:1,8. Pesou-se aproximadamente 5,0 gramas da amostra triturada, transferiu-se para béquer de 250 mL, adicionou-se 30 mL de metanol e 15 mL de clorofórmio e agitou-se por 5 minutos. Em seguida adicionou-se mais 15 mL de clorofórmio agitando por mais 2 minutos, por fim acrescentou-se 15 mL de água e mais cinco minutos de agitação. A mistura foi filtrada sob vácuo e o resíduo ressuspendido em 10 mL de clorofórmio e novamente agitado por 5 minutos, filtrado e o béquer lavado com 10 mL de clorofórmio por 3 vezes. O filtrado foi transferido para um funil de separação com solução saturada de cloreto de sódio saturada, permanecendo em repouso até separação das fases. Após aproximadamente 24 horas, a fase inferior foi transferida para um balão de fundo chato, devidamente tarado e o solvente totalmente evaporado. O balão com a matéria graxa foi pesado e o teor de lipídios totais calculados e expresso em porcentagem. Essa fração foi recolhida em frascos âmbar, armazenados a -18°C para posterior análise dos ácidos graxos.

4.3 Preparação de ésteres metílicos de ácidos graxos

Seguindo a metodologia de Lutz (2008), a preparação dos ésteres metílicos foi realizada por reação de transesterificação, em meio básico e a frio. Pesou-se 100

mg da amostra em tubos de centrífuga de 20 mL com tampa. Em seguida, adicionou-se 2 mL de iso-octano e 2,0 mL de solução metanólica de KOH 2 mol.L⁻¹. A mistura foi agitada em vortex (Nova técnica nt 825) por 5 min e refrigerada. Após a separação das fases a superior foi coletada e transferida para o frasco vial de 2,0 mL e armazenada a -18 C até a análise no cromatógrafo gasoso.

4.4 Separação e identificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos

A separação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) ocorreu num cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2010 Plus AF) equipado com uma coluna capilar modelo BPX-70 (60 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura do filme com fase 70% Cianopropil polisilfenil-siloxano otimizado para FAME. As condições operacionais do GC foram: temperaturas do detector por ionização de chamas (FID) de 240 °C e injetor de 230 °C com divisão de amostra de 1:50, sendo 1 µL o volume de injeção. A temperatura inicial da coluna foi de 160 °C por 2,0 minutos, logo foi aumentada a uma taxa de 2 °C.min⁻¹ até 170 °C mantida por 2,0 minutos, na sequência a temperatura foi aumentada a 4 °C.min⁻¹ até 180 °C por 4,0 minutos e finalmente foi usada uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até 235 °C mantendo esta temperatura durante 9,0 minutos. O gás de arraste foi o hidrogênio de alto grau de pureza com fluxo de 1,24 mL.min⁻¹ e velocidade linear de 35,4 cm.s⁻¹. O gás auxiliar (*make-up*) foi o nitrogênio a 30,0 mL.min⁻¹. A chama do FID foi produzida com hidrogênio (30,0 mL.min⁻¹) e ar sintético (300,0 mL.min⁻¹), ambos com alto grau de pureza.

A identificação dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi feita por comparação dos tempos de retenção com uma mistura de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (Sigma-Aldrich). As áreas dos picos foram integradas utilizando software GCsolution versão 2.41 (Shimadzu) e os resultados da composição de ésteres metílicos dos ácidos graxos foram expressos em porcentagem de área relativa, da média de três injeções.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise de lipídeos

Os dados obtidos em relação a quantidade de teor de lipídios estão apresentados na Tabela 1, bem como os valores dos erros absoluto e relativo, calculados em relação aos declarados nos rótulos dos chocolates.

Tabela 1 Porcentagem dos lipídios totais experimental e declarados nos rótulos dos chocolates

Amostra	Lipídios (%)		Erro		
	Experimental	Rótulo	Relativo(%)	Absoluto	
Coberturas	AL1	27,57	28,80	4,26	1,23
	MA1	31,60	32,40	2,47	0,80
	AL2	27,24	31,60	13,80	4,36
	MA2	37,05	32,00	15,79	-5,05
Chocolates	AL3	27,43	31,20	12,08	3,77
	MA3	28,02	30,80	9,00	2,77
	AL4	33,18	32,00	3,68	-1,18
	MA4	35,64	33,60	6,09	-2,05

A maioria das marcas e tipos de chocolates analisados em relação ao teor de lipídios totais apresentaram valores inferiores aos indicados nos rótulos das embalagens e apenas três indicam valores maiores que o expresso. Isso pode ser justificado pelo fato da não uniformidade na composição da matéria prima utilizada, ou nas etapas da industrialização e até erros possíveis na análise. Entretanto, todas encontram-se dentro da quantidade mínima de lipídios estabelecida pela legislação brasileira que é 20% de lipídios (Brasil, 1978).

Os valores de lipídeos totais encontrados para amostra de chocolate ao leite foram semelhantes aos encontrados por Reis, Coelho e Castro (2011) de 30% a 35%.

Tabela 2 Porcentagem de ácidos graxos nos chocolates

Ácidos graxos	AL1	AL4	AL3	AL2	MA2	MA3	MA4	MA1
---------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

C8:0	0,07 ±0,02 ^c	0,05 ±0,01 ^c	0,59 ±0,02 ^a	0,39 ±0,01 ^b	0,58 ±0,05 ^a	0,08 ±0,01 ^c	0,03 ±0,01 ^c	0,43 ±0,05 ^b
C10:0	0,19 ±0,03 ^c	0,18 ±0,01 ^{cd}	1,35 ±0,03 ^a	1,16 ±0,02 ^b	1,41 ±0,06 ^a	0,15 ±0,01 ^{cd}	0,07 ±0,01 ^d	1,18 ±0,08 ^b
C12:0	4,59 ±0,37 ^c	0,66 ±0,030 ^d	38,90 ±1,30 ^b	38,52 ±1,30 ^b	41,05 ±1,30 ^a	3,963 ±1,30 ^c	1,41 ±1,30 ^d	38,04 ±1,30 ^b
C14:0	2,73 ±0,10 ^d	1,62 ±0,04 ^{ef}	18,29 ±0,67 ^c	21,05 ±0,04 ^a	19,45 ±0,09 ^b	1,90 ±0,01 ^e	0,90 ±0,01 ^f	20,13 ±0,47 ^b
C16:0	24,36 ±0,27 ^c	27,63 ±0,33 ^a	14,43 ±0,08 ^{de}	13,89 ±0,01 ^{ef}	13,7 4±0,23 ^f	24,87 ±0,01 ^c	26,53 ±0,28 ^b	14,72 ±0,21 ^d
C16:1	0,16 ±0,01 ^c	0,29 ±0,01 ^a	nd	nd	nd	0,13 ±0,01 ^d	0,18 ±0,01 ^b	0,04 ±0,02 ^e
C18:0	32,40 ±0,11 ^b	31,78 ±0,55 ^b	16,27 ±0,56 ^d	15,98 ±0,04 ^d	17,49 ±0,39 ^c	34,23 ±0,06 ^a	33,66 ±0,575 ^a	17,77 ±0,02 ^c
C18:1n-9t	0,21 ±0,013 ^{cd}	0,39 ±0,02 ^c	1,89 ±0,12 ^a	1,86 ±0,18 ^a	0,99 ±0,09 ^b	Nd	nd	0,07 ±0,01 ^d
C18:1n-9c	30,37 ±0,57 ^a	32,316 ±0,50 ^a	6,23 ±1,94 ^b	5,39 ±0,17 ^b	3,89 ±0,22 ^b	30,52 ±0,01 ^a	32,13 ±0,31 ^a	5,79 ±1,43 ^b
C18:1n-7c	0,27 ±0,019 ^{ab}	0,31 ±0,02 ^a	0,29 ±0,01 ^a	0,21 ±0,02 ^b	0,08 ±0,003 ^c	0,25 ±0,01 ^{ab}	0,29 ±0,02 ^a	0,08 ±0,06 ^c
C18:2n-6	3,07 ±0,07 ^a	3,32 ±0,48 ^a	1,24 ±0,56 ^b	1,16 ±0,05 ^b	0,93 ±0,02 ^b	2,68 ±0,03 ^a	3,47 ±0,57 ^a	1,22 ±0,37 ^b
C18:3n-3	0,16 ±0,01 ^a	0,23 ±0,01 ^a	0,17 ±0,17 ^a	0,09 ±0,01 ^a	0,06 ±0,01 ^a	0,17 ±0,06 ^a	0,20 ±0,03 ^a	0,15 ±0,09 ^a
C20:0	0,78 ±0,03 ^c	0,90 ±0,01 ^b	0,27 ±0,01 ^e	0,24 ±0,01 ^e	0,27 ±0,01 ^e	0,80 ±0,01 ^c	0,98 ±0,02 ^a	0,32 ±0,13 ^d
C22:0	0,28 ±0,12 ^a	0,16 ±0,01 ^b	0,07 ±0,01 ^c	0,07 ±0,01 ^c	0,058 ±0,01 ^c	0,27 ±0,01 ^a	0,16 ±0,01 ^b	0,06 ±0,01 ^c
ΣAGS	65,40 ±0,65 ^c	62,98 ±0,96 ^c	90,17 ±2,54 ^b	91,30 ±0,17 ^{ab}	94,06 ±0,15 ^a	66,26 ±0,10 ^c	63,73 ±0,84 ^c	92,66 ±1,96 ^{ab}
ΣAGMI	31,16 ±0,59 ^a	32,91 ±0,52 ^a	6,53 ±1,93 ^b	5,60 ±0,17 ^b	3,96 ±0,22 ^b	30,90 ±0,01 ^a	32,60 ±0,33 ^a	5,90 ±1,50 ^b
ΣAGPI	3,23	3,54	1,41	1,25	0,99	2,85	3,68	1,37

	±0,07 ^a	±0,46 ^a	±0,73 ^b	±0,06 ^b	±0,01 ^b	±0,09 ^a	±0,55 ^a	±0,46 ^b
ΣAGT	0,21	0,39	1,89	1,86	0,99	Nd	nd	0,07
	±0,01 ^{cd}	±0,02 ^c	±0,12 ^a	±0,18 ^a	±0,97 ^b			±0,01 ^d

Resultados expressos como média ± desvio padrão de três repetições. Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa ($P < 0,05$) pelo Teste de Tukey entre as amostras. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados; AGT: ácidos graxos *trans*.

Na tabela 2 encontram-se descritos os ácidos graxos separados e identificados nas amostras de chocolates estudadas, dentre os ácidos graxos saturados (AGS) o de maior concentração foi o ácido láurico (C12:0), 38,897% para amostra MA1. Já para o somatório desses ácidos, o maior valor foi para amostra MA2 com o valor de 94,06%, sem diferencia significativa ($p < 0,05$) para as amostras MA1 e AL1.

Para os ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), o ácido oleico (C18:1n-9_c) foi majoritário para a amostra AL4 32,32%, sem diferencia significativa entre as amostras MA4, AL3 e MA3. Os resultados dos somatórios para esses ácidos foram semelhantes entre essas amostras.

Nas amostras avaliadas a concentração dos ácidos graxos essenciais linoleico C18:2n-6) e α -linolenico (C18:3n-3) foram de 3,47% para amostra MA4 e 0,23% para amostra AL4, respectivamente. Os valores de ácidos graxos monoinsaturados encontrados para amostra de chocolate ao leite foram bem parecidos com os encontrados por Rubia (2009).

Foi encontrado ácido graxo *trans* (AGT) em algumas amostras sendo de maior concentração 1,89% AL2 e AL1, com valores semelhantes entre si. O limite de teor dos AGTs é de 2% sobre o teor de gordura nos alimentos destinados ao consumidor (ANVISA, 2018).

Nos rótulos das amostras de chocolate estudadas, a menção em relação a gordura utilizada no processamento é de gordura vegetal. Segundo Grimald, Gonçalves e Esteves (2000), para amostras de chocolate com teores acima de 20% de ácido palmítico (C16:0) existe um forte indício da presença de óleo de palma e/ou algodão. As amostras AL3, AL4, MA3 e MA4 apresentaram valores superiores ao citado pelos Autores.

Tabela 3 Porcentagem experimental e declaradas de ácidos graxos saturados nas amostras de chocolate

Amostra	Ácidos graxos saturados		Erro (%)		
	Experimental	Rótulo	Percentual	Absoluto	
Coberturas	AL1	22,82	27,60	17,32	4,78
	MA1	23,16	31,60	26,71	8,44
	AL2	22,54	não informado		
	MA2	23,00	28,00	17,86	5,00
Chocolates	AL3	16,35	19,20	14,84	2,85
	MA3	16,56	18,40	10,00	1,84
	AL4	15,74	18,00	12,56	2,26
	MA4	15,93	20,40	21,91	4,47

Os valores percentuais de AGS determinados experimentalmente foram menores do que os declarados nos rótulos dos chocolates. A diferença pode também ser justificada pelo fato da não uniformidade na composição da matéria prima utilizada, ou nas etapas da industrialização e até erros possíveis na análise. As quantidades presentes nas amostras estavam dentro do limite permitido pela legislação e a condição do produto para consumo de gorduras saturadas é de que a energia fornecida por gorduras saturadas seja no máximo de 10% do valor de energia total (Brasil, 1998).

Em relação ao ponto de fusão podemos observar que são bem próximos, isso significa que a indústria vem conseguindo desenvolver gorduras alternativas para substituir a gordura da manteiga de cacau, com propriedades físicas bem parecidas bem parecidas, obtendo sucesso nas substituições e sendo um grande avanço para indústria. Essa substituição da gordura da manteiga de cacau por gorduras alternativas também é interessante pelo fato de diminuir o efeito “fat bloom”, que é a migração da gordura para a superfície do chocolate, causada por uma variação na temperatura, deixando o chocolate esbranquiçado.

Todas as gorduras alternativas compõem-se de triacilgliceróis, ou seja, estruturalmente falando, o álcool glicerol triesterificado com ácidos graxos (Minim e Cecchi, 1998).

6. CONCLUSÃO

Foi possível determinar a composição de lipídios totais dos chocolates empregando o método de extração a frio. Houve diferença entre o valor experimental e o valor declarado no rótulo, entretanto todas as amostras apresentaram um percentual acima do mínimo de 20% exigido pela legislação nacional.

Houve uma maior porcentagem de ácidos graxos saturados (AGS) nas amostras de chocolate sendo os majoritários ácidos láurico, palmítico e oleico.

Em algumas amostras de chocolate foi identificado o ácido graxo elaídico, mas em quantidade inferior ao permitido pela legislação nacional.

Em relação ao ponto de fusão podemos observar que a diferença foi pequena, podendo considerar que o uso das gorduras alternativas a manteiga de cacau é viável para os chocolates.

REFERÊNCIAS

ABICAB, 2017. **Pesquisas e estatísticas: Chocolate: produção, consumo aparente, exportação e importação**. Disponível em:.. Acesso em: 29 de setembro de 2019

AFOAKWA, E.O. **Chocolate Science and technology**. Oxford: Wiley- Blackwell, 2010. p.1-2, 12-13, 41-51.

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

BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial de chocolate**. 1. ed. Zaragoza. Ed. Acríbia, S. A. Trad. Gonzalez, 432p. 1988

BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman and Hall, 1994. 408.

BIEHL, B.; PASSERN, U.; PASSERN, D. Subcellular structures in fermenting cocoa beans. Effect of aeration and temperature during seed and fragment incubation. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 28, p. 41–52 , 1977.

BLIGH, E.G.; DYER, W.J.. A RAPID METHOD OF TOTAL LIPID EXTRACTION AND PURIFICATION: Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. **Canadian Journal Of Biochemistry And Physiology: Issued by THE NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA**. Canadá, p. 1-7. ago. 1959. Disponível em: <file:///C:/Users/julia/Downloads/o59-099.pdf>. Acesso em: 22 out. 2018

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Aprova regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 dez. 2003.

BRASIL. Leis, Decretos, etc. Portaria número 27 da Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Diário Oficial, Brasília, 13 de janeiro de 1998. Aprova Regulamento Técnico Referente a Informação Nutricional Complementar – declarações Relacionadas ao Conteúdo de Nutrientes.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. Resolução RDC n. 264, de 22 de setembro de 2005. Aprova "**REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU**". Disponível em:

http://www.aeap.org.br/doc/resolucao_rdc_264_de_22_de_setembro_2005.pdf

Acesso em: 30 out. 2017

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução número 12/78 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos. Aprova Normas Técnicas Especiais do Estado de São Paulo, Relativas a Alimentos (e Bebidas). Brasília, DF, 24 jul. 1978. Seção I, parte 1, p. 11499-11527.

CERDEIRA, M.; CANDAL, R. J.; HERRERA, M. L. Analytical techniques for nucleation studies in lipids: advantages and disadvantages. **Journal of food science**, v. 69, n. 9, p. R185-R191, 2004.

CIDELL, J.L. ALBERTS, H.C. Constructing quality: **The multinational histories of chocolate**. Geoforum, London, v.37, p. 999-1007, 2006.

CODINI, M. et al. Obtención y utilización de la manteca de cacao. **Universidade del Centro Educativo Latinoamericano. Rosario** v. 7, n. 12, p. 143–148 , 2004.

COHEN, Kelly de Oliveira; LUCCAS, Valdecir; JACKIX, Marisa de Nazaré Hoelz. Revisão: Temperagem ou Pré- Cristalização do Chocolate. **BrazilianJournalOfFood Technology**. Belém, p. 23-30. jun. 2004.

CHARLEY, H.; WEAVER, C. Sugar, alternativesweetenersandconfections. **Foods: a scientific approach**. UpperSaddle River: Merrill Prentice Hall, 1998. cap.8, p.119-135.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk L.. **Química de alimentos de Fennema**. 5. ed. Porto Alegre: Mirian Raquel Fachinetto, 2019.

DEMAN, J. M.; DEMAN, L. **SpecialtyFatsBasedOn Palm OilAnd Palm KernelOil**.Malaysian: Malaysian Palm OilPromotionCouncil, 1994. 16p

DHONSI, D.; STAPLEY, A.G.F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. **Journal of Food Engineering**, v.77, p.936- 942, 2006.

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

FACIOLI, N.L. **Modificação via enzimática da composição triglicéridica do óleo de piqui (Caryocar brasiliense camb)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. 79p. Tese (Mestrado).

FARAH, R. Chocolate: Energia e saúde. São Paulo: Alaúde Editorial. 151 p. 2008.

FERNÁNDEZ-MURGA, L.; TARÍN, J. J.; GARCÍA-PEREZ, M. A.; CANO, A. **The impact of chocolate on cardiovascular health**. *Maturitas*, v. 69, p. 312-321, 2011.

Feuge, R. O.; W. Landmann,W.; Mitcham, D.; Lovegren N. V. “Tempering triglycerides by mechanical working”. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 39, 310-313, 1962.

GONZÁLEZ, F. et al. Influencia del índice de cosecha de la mazorca sobre algunas características de la grase de dos cultivares de cacao (*Theobroma cacao* L.). **Revista de la Facultad de Agronomía**, v. 25, n. 2, p. 159–171 , 1999.

Grimald, R.; Golçalves, G. A. L.; Esteves, W. “Características de Gorduras Comerciais Brasileiras”. **Brazilian Journal of Food Techonology**, 3, 159-164, 2000.

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

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

Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Coordenadoria da Indústria e Comércio, 1982.

JAMES, B.J.; SMITH, B.G. Structure of surfaces and composition of extracted chocolate with chocolate, analyzed, spectroscopic radiography, cryoanalysis, electron microscopy and vascular environments, electron microscopy . **LWT - Food Science and Technology**, v.42, n.5, p.929–937, 2009.

JOVANOVIC, O.; KARLOVIC, D.; JAKOVLJEVIC, J. Chocolate PreCristallization: A Review. **Acta Alimentaria**. v.24, n.3, p.225- 239, 1995.

KLEINERT, J. Tempering and Organoleptics. CCB-Review for Chocolate, **Confectionery and Bakery**, v.1, n.2, p.3-7, 1976

LANNES, S. C. S. **Estudo comparativo entre manteiga de cacau e seus sucedâneos comerciais**. São Paulo, 1993. 101p. [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo].

LANNES, S. C. S.; GIOIELLI, L. A. **Uso de gorduras vegetais hidrogenadas na indústria de chocolates**. Óleos Grãos. São Caetano do Sul, v.8, p.44-46, 1998.

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L.; GIOIELLI, L. A.. **Physical interactions between cupuassu and cocoa fat**. 2003. 5 f. Tese (Doutorado) - Curso de Farmácia, Universidade São Paulo, São Paulo, 2003.

LEISSNER, R., HOGENBIRK, G., NILSSON, F., PETERSSON, B., ALANDER, F., HELMBRING, G., STENMYR, C., LINGHEDE, M., GUNNERDAL, F. **Cocoa Butter Alternatives**. Handbook Karlshamns Oils & Fats Academy, v.3, 1991, 135p

LIANG, B.; HARTEL, R. W. Effects of milk powders in milk chocolate. **Journal Dairy Science**, v. 87, p. 20-31, 2004.

LIMA, D. M. A. G. **Comportamento Termo-mecânico do Compound (chocolate composto)**. Tese (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

LIPPI, D. **Chocolate in health and disease**. *Maturitas*, v.67, n.3, p.195– 196, 2010

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

LONCHAMPT, P.; HARTEL, R. W. Surface bloom on improperly tempered chocolate. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Malden, v. 108, n. 2, p. 159-168, 2004.

LUCCAS, V. Gorduras Alternativas à Manteiga de Cacau Utilizadas na Fabricação de Chocolates. *Informativo CHOCOTEC - Campinas*, 4(4): out/dez. 1998.

LUCCAS, Valdecir. **FRACIONAMENTO TÉRMICO E OBTENÇÃO DE GORDURAS DE CUPUAÇU ALTERNATIVAS À MANTEIGA DE CACAU PARA USO NA FABRICAÇÃO DE CHOCOLATE**. 2001. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001

LUDCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas a manteiga de cacau para uso na fabricação do chocolate**. Tese (Doutor em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

LUDCCAS, V.; KIECKBUSCH, T. G. Estudo comparativo do polimorfismo da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau por calorimetria diferencial de varredura (DSC). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 1, p. 63-68. 2006

LUTZ, Adolfo. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1000 p. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosia_l_2008.pdf>. Acesso em: 20 out. 2019.

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

MARTINS, R. **Processamento de chocolate**. Rio de Janeiro, 2007. 33f. Dossiê Técnico – Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, REDETEC.

Mendes, R. C. A.; Biscontini, B. M. T.; Miranda, S. M. “Ácidos graxos trans. Isômeros em alimentos: Conteúdo, Consumo e Implicações nas doenças cardiovasculares.” **Boletim do CEPPA**, 20, 121-132, 2002.

Minifie, B. W. “Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology”, 3rd ed. Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1989.

MINIM, V.P.R. **Metodologia para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau em chocolate**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. 207p. Tese (Doutorado).

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Aprovar os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos**. Portaria MAPA n.146, de 07 de março de 1996. Disponível em:<<https://www.defesa.agricultura.sp.gov.br/legislacoes/portaria-mapa-146-de-07-03-1996,669.html>>. Acesso em: 11 de outubro de 2019.

MOTTA, Valter. **Bioquímica básica**. São Paulo. 2011.

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

PENTEADO, José Carlos Pires; MAGALHÃES, Dulce; RIGOBELLO-MASINI, Marilda; MASINI, Jorge Cesar. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Anais..** São Paulo: SBQ, 2008.

PESCHAR, R.; POP, M.M.; DE RIDDER, D.J.A.; VAN MECHELEN, J.B.; DRIESSEN, R.A.J.; SCHENK, H. Crystal structures of 1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the $\beta(V)$ phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.40, p.15450–15453, 2004.

PIMENTEL, F.A. **Avaliação do Poder Antioxidante do Chocolate Amargo – Um comparativo com o vinho tinto.** (Dissertação). Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, ICTA, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

QUAST, L.; QUAST, E.; DEMIATE, I.M. Avaliação de Propriedades Térmicas de Manteiga de Cacau e Gorduras Alternativas. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*. Dezembro\2011.

RAY, J.; MACNAUGHTAN, W.; CHONG, P.S.; VIEIRA, J.; WOLF, B. The effect of limonene on the crystallization of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.89, n.3, p.437–445, 2011.

REIS, Marcela Garcia; COELHO, Nástia Rosa Almeida; CASTRO, Evilázaro Menezes de Oliveira. **Estudo do teor de lipídeos em chocolate.** 2011. 532 f. Tese (Doutorado) - Curso de Nutrição, Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC Goiás)., Goiânia, 2011.

RENISZ, G. E.; **Aplicação da Técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial em Amostras de Chocolate para determinar Ponto de Fusão e Cristalização.**

2017. p. 34. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2017

RIBEIRO, A. P. B.; SILVA, R. C; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, M. I. A.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; KIECKBUSCH, T. G. Physicochemical properties of Brazilian cocoa butter and industrial blends. Part I - chemical composition, solid fat content and consistency. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 63, n. 1, p. 79-88, 2012.

RIBEIRO, N.P. Desenvolvimento e Caracterização de Chocolate ao Leite Acrescido de Extrato de Erva-Mate. 2014. **Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos**. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI Campus Erechim.

RICHTER, M.; LANNES, S.C.S. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, São Paulo, v. 43, n.3, p. 357-369, 2007.

SCHANTZ, B.; ROHM, H. Influência de mistura de lecitina-PGPR nas propriedades reológicas do chocolate. **LebensmittelWissenschaft und Technologie**, v. 38, p. 41-45, 2005.

Shukla, V. K. S.; "Cocoa butter properties and quality", *Lipid Technol.*; 7(3), 54-57, **1995**.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SUZUKI, Rúbia Michele. **Composição Química e Quantificação de Ácidos Graxos em chocolates, achocolatados em pó, bebidas achocolatadas e sorvetes de chocolate**. 2009. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009

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