

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

CAMILA GAZOLA DE ARRUDA

**CARACTERIZAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO E MEIO AMARGO  
DE DIFERENTES MARCAS COMERCIAIS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO  
2014

CAMILA GAZOLA DE ARRUDA

**CARACTERIZAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO E MEIO AMARGO  
DE DIFERENTES MARCAS COMERCIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior

CAMPO MOURÃO  
2014



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Campo Mourão

Departamento Acadêmico de Alimentos  
Engenharia de Alimentos



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### CARACTERIZAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO E MEIO AMARGO DE DIFERENTES MARCAS COMERCIAIS

por

CAMILA GAZOLA DE ARRUDA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado dia 6 de agosto de 2014 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Regina Ferreira  
Geraldo Perdoncini

---

Prof. Dr. Miguel Angel Aparício  
Rodriguez

---

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

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela pelo dom de vida que me concedeu, por mais um sonho realizado, por iluminar o meu caminho durante todos estes anos, por ter me oferecido a oportunidade de viver, evoluir e crescer. É o maior mestre que alguém pode conhecer.

À minha família que me deu suporte e apoio nos momentos difíceis, principalmente a minha mãe por ter me concedido a oportunidade de me dedicar exclusivamente aos estudos durante estes anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior pela incansável disposição e incentivo, que tornou a elaboração deste estudo possível.

Aos meus amigos que souberam ter paciência, que estiveram ao meu lado durante a graduação, e que não duvidaram do meu êxito.

À banca examinadora pelas sugestões e atenção dedicadas à este estudo.

Aos professores do Departamento Acadêmico de Alimentos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Campo Mourão, que durante toda a graduação me deram ensinamentos e apoio para que a realização deste trabalho se tornasse possível.

Agradeço a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para realização deste estudo.

Muito obrigado!

## RESUMO

ARRUDA, Camila Gazola. **Caracterização de chocolate amargo e meio amargo de diferentes marcas comerciais.** 2014. 37f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

Os diferentes tipos de chocolate são elaborados modificando proporções dos componentes ou adicionando outros na formulação e se consumido com moderação, proporcionam benefícios à saúde. Com base na variedade de produtos encontrados no mercado brasileiro, o objetivo deste trabalho foi comparar, através de ferramentas estatísticas multivariadas, as características de chocolates do tipo amargo e meio amargo. As dez amostras utilizadas, com teores de cacau de 53 a 85%, foram submetidas a análises de umidade, lipídios e cor instrumental, além da identificação de compostos fitoquímicos por cromatografia líquida de alta eficiência. Também foi calculado o preço por quilograma de produto. Os chocolates das marcas analisadas estiveram dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Os teores de umidade variaram de 0,16 a 0,84%. Os lipídios não tiveram correlação com o teor de cacau. A amostra com 85% de cacau apresentou cor mais escura e a amostra com 54% de cacau apresentou cor mais clara. Foi identificada a presença de teobromina ( $531,74 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  a  $1210,31 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ) e catequina ( $44,37 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  a  $84,33 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ). O preço calculado por quilograma do produto foi maior nas amostras importadas, contrário do observado na maioria das marcas de menor porcentagem de cacau. O dendrograma identificou três agrupamentos de amostras devido aos teores de cacau e teobromina e a análise de componentes principais mostrou correlação positiva entre o teor de cacau, teobromina, catequina e preço/kg. Foi evidenciado que a porcentagem de cacau e os teores de teobromina foram responsáveis pela variabilidade entre as amostras analisadas.

**Palavras chave:** Chocolate Amargo. Cacau. Cor. Teobromina. Análise multivariada.

## ABSTRACT

ARRUDA, Camila Gazola. **Characterization of dark and semi dark chocolate from different trademarks.** 2014. 37f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

The different kinds of chocolate are produced by changing the proportions or adding other components in their formulation and if consumed in moderation, provides health benefits. Based on the variety of products found in the Brazilian market, the aim of this study was to compare, through multivariate statistical tools, the characteristics of dark and semi dark chocolate. Ten samples with cocoa levels from 53 to 85%, were analyzed for moisture, lipids and instrumental color, beyond the identification of phytochemical compounds by high performance liquid chromatography. It was also calculated the price per kilogram of product. Chocolates from tested brands were according to the limits established by Brazilian law. The moisture contents ranged from 0.16 to 0.84%. The lipids were not correlated with the cocoa content. The sample with 85% cocoa showed darker color and the sample with 54% cocoa showed a lighter color. The presence of theobromine (531.74 mg.100 g<sup>-1</sup> to 1210.31 mg.100 g<sup>-1</sup>) and catechin (44.37 mg.100 g<sup>-1</sup> a 84.33 mg.100 g<sup>-1</sup>) was identified. The calculated price per kilogram of product was higher in imported samples, contrary to observed in most of brands with lower cocoa levels. The cluster analysis identified three groups of samples due to theobromine and cocoa levels and the principal component analysis showed a positive correlation between cocoa content, theobromine, catechin and price per quilogram. It was shown that the percentage of cocoa and theobromine levels were responsible for the variability between the samples.

**Palavras chave:** Dark Chocolate. Cocoa. Color. Teobromine. Multivariate analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Frutos do cacau de cores e aspectos diferentes.....	14
Figura 2 - Pré-processamento das amêndoas de cacau.....	15
Figura 3 - Processamento do chocolate.....	18
Figura 4 - Dendrograma de dissimilaridade para os diferentes teores de cacau de amostras de chocolate amargo e meio amargo .....	29
Figura 5 - Análise de componentes principais do chocolate amargo e meio amargo com diferentes teores de cacau .....	30

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Diferenças de composição entre os tipos de chocolate mais comercializados.....	20
Tabela 1 - Teores médios de cafeína e teobromina do cacau, do chocolate amargo e ao leite.....	22
Tabela 2 - Codificação e características das amostras de chocolate.....	23
Tabela 3 - Parâmetros de umidade, lipídios, cor, compostos fitoquímicos e custo das amostras de chocolate amargo e meio amargo. ....	27

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
3.1	CACAU .....	13
3.1.1	Processamento das sementes do cacau .....	14
3.1.2	Produtos do cacau.....	15
3.1.3	Mercado nacional de cacau.....	16
3.2	CHOCOLATE .....	17
3.2.1	Processamento do chocolate .....	17
3.2.2	Propriedades funcionais do chocolate amargo.....	19
3.3	COMPOSTOS FITOQUÍMICOS .....	21
3.3.1	Teobromina .....	21
3.3.2	Catequina .....	22
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
4.1	MATERIAL.....	23
4.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE .....	23
4.3	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR .....	23
4.4	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIPÍDIOS .....	24
4.5	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS FITOQUÍMICOS .....	24
4.6	ANALISE ESTATÍSTICA .....	25
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>30</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>31</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cacau é um fruto nativo de flores pequenas, avermelhadas, inodoras e presas ao tronco do cacauzeiro, natural das regiões tropical e equatorial e pertencente à espécie *Theobroma cacao*, que no grego significa “alimento dos deuses” (COENTRÃO, 2005).

Dos cotilédones da semente do cacau são extraídas a manteiga de cacau e o liquor, matérias-primas para a produção do chocolate (LAJUS, 1982). Os cotilédones são formados por pigmentos compostos de polifenóis (taninos, antocianinas e proantocianidinas) e metilxantinas (teobromina e cafeína) e ainda por células de reserva, que contêm amido, lipídios, proteínas e enzimas (EFRAIM, 2004; MARTINI, 2004).

A manteiga de cacau (matéria gordurosa) é constituída de glicerídeos contendo ácidos graxos saturados, ácido esteárico, ácido palmítico e o ácido oléico. A manteiga de cacau extraída contém de 0,3 a 0,8% de teosteróis, que são precursores a vitamina D (AQUARONE; LIMA; BORZANI, 2001).

A teobromina (3,7-dimetilxantina) é uma base purínica, cristalizável em forma de agulhas brancas, volátil a 290 °C e solúvel em água quente e álcool e responsável pelo sabor amargo do chocolate (AQUARONE; LIMA; BORZANI, 2001). Os chocolates amargos comerciais têm a capacidade de fornecer em média, 53,5 mg.100 g<sup>-1</sup> de catequina e 246 mg.100 g<sup>-1</sup> de procianidinas (SARMENTO, 2007).

Embora boa parte dos flavonoides seja reduzida durante a fabricação do chocolate, uma quantidade significativa desses compostos é mantida (OLIVEIRA, 2005). Por essa razão, o cacau tem sido estudado e considerado um alimento rico em flavonoides, especialmente os da classe dos flavanóis, que podem se expor na forma monomérica (catequinas e epicatequinas) e condensada, resultando na formação de procianidinas e de proantocianidinas ou taninos condensados, pela associação de várias unidades monoméricas com flavan-3,4-dióis ou leucoantocianidinas (WOLLGAST; ANKLAM, 2000; EFRAIM et al., 2006; GENOVESE; LANNES, 2009).

Souza (2010) estudou a estabilidade térmica e oxidativa de chocolates amargos de diferentes marcas comerciais. Fernandes, Müller e Sandoval (2013), avaliaram as características térmicas, estruturais e reológicas de diferentes tipos de chocolate amargo. Counet, Callemien e Collin (2006) monitoraram os níveis de

resveratrol em chocolate. Pimentel et al. (2010) compararam os teores de flavonoides de chocolates com vinho tinto. Entretanto, não há relatos em literatura que busquem comparar os teores de compostos fenólicos de chocolate amargo com diferentes teores de cacau.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da porcentagem de cacau nas características físicas e químicas de chocolate amargo e meio amargo de diferentes marcas comerciais e compará-las através de ferramentas estatísticas.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar o teor de umidade das amostras de chocolate amargo e meio amargo de diferentes marcas comerciais;
- Determinar os parâmetros de cor instrumental de chocolate amargo e meio amargo de diferentes marcas comerciais;
- Determinar o teor de lipídios das amostras de chocolate amargo e meio amargo de diferentes marcas comerciais;
- Identificar e quantificar o teor de compostos fitoquímicos de chocolate amargo de diferentes marcas comerciais;
- Comparar as características identificadas através de análise estatística multivariada.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CACAU

O cacauzeiro é uma árvore nativa de regiões de clima tropical quente e úmida estável, melhor adaptado às temperaturas médias de 25 °C e precipitação anual de 1.500 à 2.000 mm. A planta necessita de solos com fertilidade média a alta, profundos e bem drenados, alcançando de 4 a 8 metros de altura e a copa varia de 4 a 6 metros de diâmetro. São reconhecidos três grupos botânicos do cacau, o Forasteiros Amazônicos, Crioulos e o Trinitários. O primeiro deles predomina na produção nacional (SENA, 2011).

Cultivado no Brasil desde o século XVII, inicialmente na Região Norte, sobretudo no Pará, o cacau (*Theobroma cacao*), encontrou condições favoráveis para o seu desenvolvimento na região sul da Bahia, a partir do século XVIII, tornando o estado a partir de então, o maior produtor nacional do fruto (GONÇALVES; CARNEIRO; SENA, 2009).

O cacauzeiro começa a produzir no segundo ano após plantado, entretanto, somente entra no regime de plena produção a partir do quinto ano, sendo o ciclo produtivo ideal em torno de 35 anos e podendo inclusive ultrapassar os 100 anos. As plantações que adotam práticas agronômicas adequadas, como a de adubações, controle efetivo às pragas, redução do número de árvores de sombra e principalmente utilizando variedades híbridas de alta produtividade, podem duplicar, triplicar ou mesmo quadruplicar a produtividade das áreas cultivadas (CRIAR E PLANTAR, 2011).

As flores brotam no tronco ou nos ramos lenhosos, em um volume de até mais de 100.000 (cem mil), sendo que menos de 5% delas são fertilizadas e apenas cerca de 0,1% se transformam em frutos. Os frutos apresentam coloração que varia do verde (jovens) ao amarelo (maduros), enquanto outros vão do roxo ao laranja, durante a maturação (Figura 1). A quantidade de frutos necessários para a obtenção de 1 kg de cacau comercial é de, em média 15 e 31 unidades (SUFRAMA, 2003).



**Figura 1 - Frutos do cacau de cores e aspectos diferentes.**

Fonte: BATISTA, 2008.

A semente fermentada e seca é o principal produto comercializado para fabricação de chocolate. Dela são obtidas a manteiga, muito utilizada na indústria farmacêutica e cosmética, a torta e o pó, utilizados na indústria chocolateira e moageira para fabricação de doces, confeitos e massas. Já a polpa do cacau, pela riqueza em açúcares, é utilizada na fabricação de geleia, vinho, licor, vinagre e suco (SUFRAMA, 2003).

Na Bahia, maior produtor nacional de cacau, existem duas fases principais de colheita do cacau. A chamada “temporão”, vai de março a julho e a “safra”, vai de novembro a dezembro. A colheita dos frutos produzidos e amadurecidos no pé, fora das épocas principais de colheita, é chamada de “catagem” (SENA, 2011).

### 3.1.1 Processamento das sementes do cacau

A cultura do cacau é considerada artesanal, pois necessita de mão de obra humana durante toda a produção. Após a colheita e abertura dos frutos, o beneficiamento primário do cacau é basicamente composto por duas operações compreendidas pela fermentação e pela secagem.

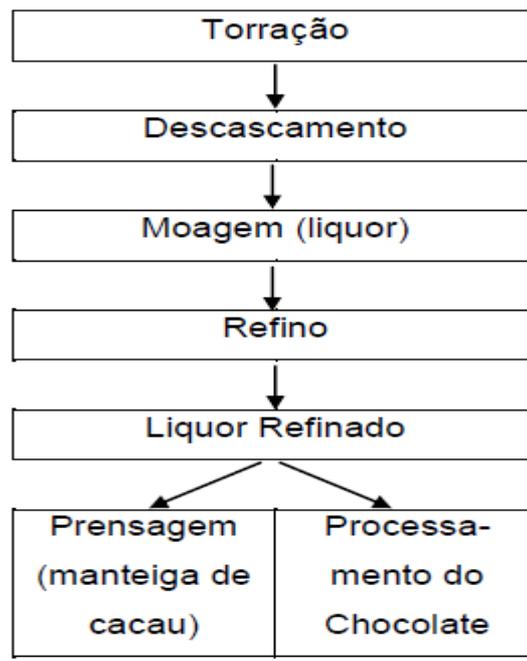
A fermentação é realizada geralmente em cochos de diversas capacidades, protegidos do clima. Esse processo tem a finalidade de eliminar a polpa (destruição do gérmen) e melhorar as características organolépticas do cacau, que passa a ser chamado de amêndoa, através de fermentação alcoólica. O processo fermentativo dura de 3 a 8 dias e as amêndoas necessitam de revolvimento diário (SOUZA, 2010).

A secagem é feita por utilização de calor natural em estruturas conhecidas como barcaças, ou em alguns casos em estufas, com o objetivo de reduzir a umidade de 60 para 7%. Nesta etapa, também consegue-se reduzir a acidez,

evitando a rancificação hidrolítica dos lipídios do cacau e evitando a proliferação de fungos (SOUZA, 2010).

### 3.1.2 Produtos do cacau

O chocolate é um produto obtido por processo tecnológico adequado, como demonstrado na Figura 2 (SAMPAIO, 2011). Vissoto et al. (1999) definem o chocolate como uma suspensão de partículas sólidas, por exemplo o açúcar, os sólidos de cacau com ou sem presença de sólidos de leite, em uma fase rica em gordura, que contribui para a formação do aroma, sabor, cor, além de promover forma ao produto, que deve fundir rápida e completamente em temperatura próxima à do corpo humano.



**Figura 2 - Pré-processamento das amêndoas de cacau.**

Fonte: SAMPAIO, 2011.

A torração é um tratamento térmico fundamental para obtenção das características sensoriais do chocolate (LOPES; GARCÍA; VASCONCELOS, 2003). Em condições adequadas, é desenvolvido o máximo do potencial aromático da amêndoa. As condições de torração dependem de fatores como a origem e o tipo da amêndoa, do período de colheita, dos pré-tratamentos, do teor de umidade e do tamanho das amêndoas. As reações químicas resultantes são afetadas pelo tempo

e temperatura de torração, pH, teor de umidade, de lipídios totais, de compostos aromáticos, açúcares redutores e aminoácidos livres (ROSLI; JINAP; RUSSLY, 1996).

Segundo Queiroz (1999), a operação de torração é caracterizada pelos fenômenos de desenvolvimento do aroma característico do chocolate e principalmente pela reação de Maillard. Ainda há o desenvolvimento da cor do chocolate, o decréscimo dos teores dos ácidos voláteis, principalmente ácido acético, a inativação das enzimas que degradam a manteiga de cacau, a redução da umidade das amêndoas (de 8% para 2%, aproximadamente) e mudança da textura dos cotilédones, tornando-se mais quebradiços.

Após a obtenção das amêndoas fermentadas, secas, torradas e descascadas, acontece a moagem e o refino para a obtenção do liquor, que é prensado para obter-se a manteiga de cacau natural, posteriormente filtrada. A desodorização é uma etapa opcional e tem o objetivo de remover parcialmente os ácidos graxos livres e algumas substâncias voláteis. A torta obtida no final deste processo deve ter o teor de lipídios de aproximadamente 10% (LUCCAS, 2001).

A manteiga de cacau é uma massa sólida que se funde a aproximadamente 29 °C, de cor branca ou amarela, com sabor e aroma de cacau. Para ser considerada de boa qualidade, a manteiga de cacau deve ter acidez inferior a 2%. Já a pasta de cacau é o produto obtido pela moagem do cacau descascado mecanicamente e deve conter no mínimo 50% de manteiga de cacau (BASTOS, 2003).

### 3.1.3 Mercado nacional de cacau

Segundo dados do IBGE (2009), o Brasil produziu 218,48 mil toneladas de cacau (amêndoa) em 2009, sendo as Regiões Norte e Nordeste as responsáveis por mais de 96% dessa produção. No mesmo ano, o Nordeste produziu 137,92 mil toneladas da amêndoa do fruto, sendo a Bahia responsável por 100% da produção regional e cerca de 64% da nacional. A produção brasileira de 2009 foi avaliada em R\$ 1.079 milhões e a baiana em R\$ 672,91 milhões.

No que diz respeito à produção internacional, segundo a FAO, desde meados da década de 1990, o Brasil tem ocupado a quinta maior produção mundial, atrás da Costa do Marfim, Indonésia, Gana e Nigéria (CEPLAC, 2009).

O cacau é um produto nobre e tradicional da agricultura brasileira que vem atravessando um processo recente de recuperação. Isso ocorreu após um prolongado período de crise da segunda metade da década de 1980 até meados da década de 1990. A crise teve origem na redução dos preços internacionais devido a um aumento da produção mundial e dos estoques nos países produtores. Outro fato foi a devastação promovida pela doença fúngica conhecida como “vassoura de bruxa” nos cacauais brasileiros, especialmente os do sul da Bahia (SUFRAMA, 2003).

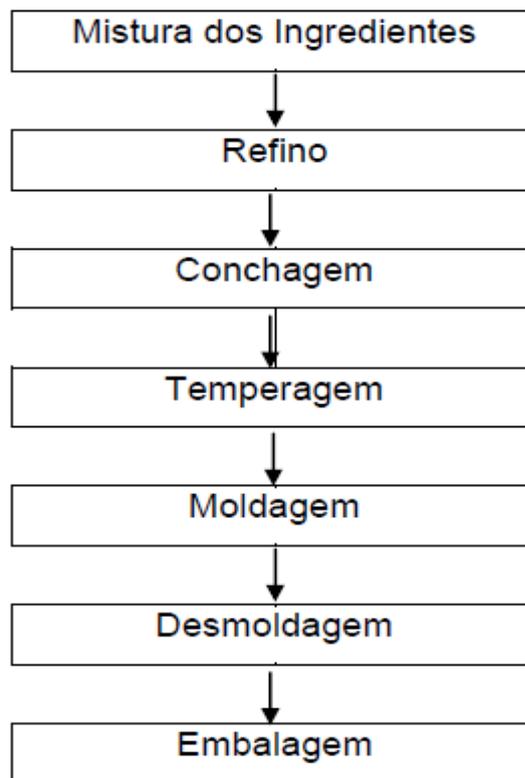
## 3.2 CHOCOLATE

O chocolate é definido como o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo no mínimo 25% de sólidos totais de cacau (BRASIL, 2005).

Os diferentes tipos de chocolate são elaborados modificando as proporções entre seus componentes e com adição de outros produtos na composição básica de massa, manteiga e açúcar. A apresentação do produto pode ser em forma de barra ou em pó.

### 3.2.1 Processamento do chocolate

As etapas básicas do processamento do chocolate são mostradas na Figura 3.



**Figura 3 - Processamento do chocolate.**

Fonte: SAMPAIO, 2011.

A mistura dos ingredientes consiste em homogeneizá-los, nas proporções determinadas da formulação, até a obtenção de uma massa uniforme. O refino consiste na etapa onde acontece a redução da granulometria da massa, para que 90% das partículas atinjam dimensões de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

Durante o processo de conchagem, ocorre a volatilização de compostos indesejáveis formados na fermentação das sementes de cacau, entre eles o ácido acético. Acontece também a diminuição da umidade dos ingredientes e ainda a formação de aromas desejáveis originários da reação de Maillard. Essa etapa ainda é importante para homogeneizar os ingredientes. Por isso, é necessário o cisalhamento da massa, a agitação e aquecimento entre 50 °C e 70 °C, dependendo do produto final. Quanto maior o tempo de conchagem, maior 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 e do equipamento utilizado (BECKETT, 1988).

A temperagem do chocolate é essencialmente uma cristalização controlada, onde por meio de tratamentos térmicos e mecânicos, é produzida uma quantidade

específica de cristais na forma mais estável da manteiga de cacau (HARTEL, 1991). Os principais objetivos da etapa são permitir rápida solidificação do chocolate no molde, induzir um empacotamento adequado dos triglicerídeos e assim maior contração de volume, facilitando a desmoldagem. E ainda, é evitada a formação do *fat bloom* no resfriamento e armazenamento. Portanto, é obtido um produto final com boas características de brilho, textura e fusão (COHEN; LUCCAS; JACKI, 2004).

Entre os parâmetros importantes durante a temperagem do chocolate, são considerados o tempo, suficiente para formação e multiplicação dos cristais estáveis, a velocidade de agitação, para facilitar a transferência de calor e massa no produto e a temperatura, que afeta o resfriamento e age diretamente na cristalização. Durante a temperagem, a quantidade de partículas sólidas aumenta ligeiramente e com ela também a viscosidade (MELLO, 2005). Por isso, a temperagem é indispensável para obter um chocolate de qualidade, pois afeta significativamente as propriedades físicas e sensoriais.

Em seguida, ocorrem as etapas de moldagem e resfriamento, onde o chocolate líquido é depositado em moldes e resfriado até a fase gordurosa atingir um grau de cristalização adequado. Posteriormente, o produto passa é desmoldado e embalado (COHEN, 2004).

### 3.2.2 Propriedades funcionais do chocolate amargo

O chocolate é considerado um alimento nutritivo que, além de saboroso, atua como fonte de proteínas, gorduras, cálcio, magnésio, ferro, zinco, vitaminas E, B1, B2, B3, B6, B12 e C. Esses nutrientes somados proporcionam benefícios à saúde, se o chocolate for consumido com moderação. Os possíveis efeitos benéficos dependem, além da quantidade consumida, do conteúdo de cacau e de outros componentes, principalmente a gordura e sacarose (DALLABRIDA, 2008).

Os efeitos mais nobres do chocolate estão relacionados ao seu teor de flavonoides, substâncias encontradas em abundância em alguns vegetais, que promovem o bom funcionamento dos vasos sanguíneos. O cacau apresenta uma concentração significativa do subtipo flavanol (epicatequina, catequina, e procianidinas), são apontados como os componentes que mais tem efeito na saúde vascular (TEIXEIRA, 2008).

O chocolate amargo ganhou maior evidência no mercado nacional a partir dos anos de 2006 a 2008, quando foram lançados os teores de cacau acima de 50%, devido ao sabor particular e dos benefícios à saúde. Comparado com os outros tipos de chocolate, o amargo possui maior teor de nutrientes. Esta característica é relacionada ao maior teor de sólidos (Quadro 1) (SOUZA, 2010).

Tipo de Chocolate (100 g)	Ingredientes	Teor de Massa de Cacau (g)	Teor de Antioxidantes (mg)	Valor Calórico (kcal)
Ao Leite	Açúcar, massa e manteiga de cacau, leite, leite em pó e condensado.	20 a 39	70	568
Branco	Açúcar, manteiga de cacau, leite em pó e lecitina.	--	--	549
Meio Amargo	Massa e manteiga de cacau, pouco açúcar.	40 a 55	170	550
Amargo	Massa e manteiga de cacau, pouco açúcar.	56 a 85	250 a 450	500

**Quadro 1 – Diferenças de composição entre os tipos de chocolate mais comercializados.**

Fonte: FARAHA, 2008.

Alguns estudos comprovaram que o chocolate amargo aumenta em até 4% o teor de colesterol HDL no plasma sanguíneo. Estudos *in vitro* demonstraram que os flavonoides do cacau inibem a oxidação do colesterol LDL, e que uma alta ingestão na dieta auxilia na prevenção de doenças coronárias (MURSU et al., 2004).

O chocolate possui também a capacidade de estimular a produção de serotonina, um hormônio responsável pelo bom humor, auxiliando no combate da ansiedade e da depressão. Porém, os teores de flavonoides encontrados variam

para cada chocolate, sendo o chocolate amargo o que mais apresenta compostos com reconhecida atividade antioxidante (DALLABRIDA, 2008).

### 3.3 COMPOSTOS FITOQUÍMICOS

A presença de compostos fitoquímicos nos alimentos está relacionada a benefícios à saúde pela ação antimicrobiana, anti-carcinogênica, anti-inflamatória, analgésica, anti-alérgica, imunomoduladora, hipoglicemiante e antioxidante. Tais substâncias ainda interagem com enzimas e transportadores hormonais, catalisam o transporte de elétrons e bloqueiam a formação, a propagação e a ação deletéria das espécies reativas de oxigênio (HERMANN, 2002; OLIVEIRA, 2005; FREITAS, 2006).

Entre os flavonoides do cacau, destacam-se especialmente os da classe dos flavanóis, que podem se apresentar na forma monomérica (catequinas e epicatequinas) e condensada, resultando no desenvolvimento de procianidinas e de proantocianidinas ou taninos condensados, por associação de várias unidades monoméricas com flavan-3,4-dióis ou leucoantocianidinas (WOLLGAST; ANKLAM, 2000; EFRAIM et al., 2006; GENOVESE; LANNES, 2009).

Os chocolates amargos comerciais fornecem aproximadamente 53,5 mg.100 g<sup>-1</sup> de catequina e 246 mg.100 g<sup>-1</sup> de procianidinas. Além desses compostos, o chocolate amargo também possui quercetina, antocianinas, clovamida e trans-resveratrol em menores quantidades (SARMENTO, 2007; JALIL; ISMAIL, 2008).

#### 3.3.1 Teobromina

As metilxantinas são compostos potencialmente ativos encontrados no chocolate e conhecidas por serem substâncias incolores, inodoras, lipossolúveis e ligeiramente amargas. Entre as metilxantinas, a teobromina, a teofilina e a cafeína são conhecidas por serem estimulantes do sistema nervoso central (EFRAIM, 2004). Porém, a teobromina é menos estimulante que a cafeína, pois ela ativa a produção de serotonina no organismo, conhecida pela ação calmante (PASCHOAL; KALLUF, 2009). Fisicamente, a teobromina apresenta-se como um pó branco e sua solubilidade em água aumenta com a temperatura (BEAUDOIN; GRAHAM, 2011).

No cacau e seus derivados, a teobromina é quase que predominante, variando de 480 mg.100g<sup>-1</sup> a 1040 mg.100g<sup>-1</sup> em chocolate amargo, enquanto a cafeína é encontrada em teores que variam de 34 a 72 mg.100g<sup>-1</sup> (Tabela 1).

**Tabela 1 - Teores médios de cafeína e teobromina do cacau, do chocolate amargo e ao leite.**

	CAFEÍNA (mg.100g <sup>-1</sup> )	TEOBROMINA (mg.100g <sup>-1</sup> )
Cacau	26	256
Chocolate Amargo	20 – 120	500
Chocolate ao Leite	4 – 60	170

Fonte: VIVIANI (2004).

### 3.3.2 Catequina

As catequinas são as unidades básicas dos flavonoides e diminuem em composição durante a maturação do fruto (DALLABRIDA, 2008). Estes compostos têm efeito considerável na proteção contra a oxidação do colesterol LDL, sendo esta oxidação a principal responsável pela aterosclerose (WATSON; PREEDY; ZIBADI, 2013).

A catequina e a epicatequina são encontradas no chocolate em concentrações que variam de 15 a 158 mg.100 g<sup>-1</sup> e de 253 a 317 mg.100 g<sup>-1</sup> na pasta de cacau (PAOLETTI et al., 2012).

Estudos realizados na Europa e nos Estados Unidos apontam que o consumo de alimentos ricos em catequina está relacionado a uma redução do risco de infarto do miocárdio (BELZ; MOHR-KAHALY, 2011).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

Foram adquiridas no comércio local das cidades de Campo Mourão e Curitiba (PR), barras de chocolate amargo de diferentes lotes e teores de cacau, provenientes de sete marcas comerciais, totalizando 10 amostras (Tabela 1). A codificação adotada obedeceu a ordem alfabética (A a J), sendo as amostras A, G e H da mesma marca, assim como as amostras D e E. As demais amostras são de marcas distintas.

**Tabela 2 - Codificação e características das amostras de chocolate.**

Amostra	Teor de Cacau declarado no rótulo (%)	Origem
A	55	Nacional
B	55	Nacional
C	60	Nacional
D	53	Nacional
E	70	Nacional
F	70	França
G	85	Nacional
H	70	Nacional
I	54	Nacional
J	65	Suíça

### 4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

O conteúdo de umidade das amostras de chocolate amargo (g de água.100 g<sup>-1</sup> de sólido seco) foi determinado em duplicata por secagem durante 24 h em estufa a 105 °C (AOAC, 2010).

### 4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE COR

Os parâmetros de cor das amostras foram medidos em seis pontos diferentes da superfície lisa do chocolate utilizando um espectrofotômetro de reflectância difusa

MiniScan EZ (HunterLab, MSEZ-4000S, USA). O instrumento, com sensor ótico geométrico de esfera, utilizando ângulo de observação de 2°, iluminante principal D75 e escala CIE Lab. O eixo  $L^*$  representa a luminosidade, de 0 (preto) a 100 (branco). Os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , que expressam, respectivamente, o eixo verde/vermelho ( $-a^*/a^*$ ) e o eixo azul/amarelo ( $-b^*/b^*$ ), foram utilizados para calcular os parâmetros da escala  $L^*C^*h^*$  (Equações 1 e 2). A saturação ( $C^*$ ) corresponde ao grau de pureza de uma cor em relação à mistura com o cinza e o ângulo de tom ( $h^*$ ) representa as diferentes cores existentes (CIE, 1986; HUNTERLAB, 2000).

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

$$h^* = \arctan(b^*/a^*) \quad (\text{Equação 2})$$

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIPÍDIOS

A remoção dos lipídios das amostras de chocolate foi realizada conforme adaptação da metodologia proposta por Counet, Callemien e Collin (2006) em duplicata, e consistiu na pesagem de 10 g de chocolate em tubos de centrífuga, submetidos a etapas sucessivas de extração, de 10 minutos cada. Inicialmente foi realizado um processo de agitação leve, com 50 mL de tolueno por três vezes, em seguida, outro processo de agitação leve, com 50 mL de ciclohexano por três vezes. Ao final de cada etapa, a amostra foi centrifugada por 10 min a 3000 g e o sobrenadante descartado. Os produtos foram secos à vácuo para eliminar os solventes residuais.

A quantificação do teor de lipídeos foi realizada por meio do cálculo da diferença da massa de amostra e a massa de amostra desengordurada, expressos em gramas de lipídios por cem gramas de amostra.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COMPOSTOS FITOQUÍMICOS

A obtenção dos extratos para determinação dos compostos fitoquímicos foi realizada a partir das amostras em duplicata dos chocolates desengordurados submetidos a três etapas sucessivas de extração com 40 mL etanol/água (80/20,

v/v) (COUNET; CALLEMIEN; COLLIN, 2006). Cada etapa de 10 minutos ocorreu em banho com leve agitação operando a 60 °C. As amostras foram centrifugadas a cada etapa por 10 min a 3000 g e o sobrenadante coletado. Depois de filtração para remover partículas residuais, os sobrenadantes combinados foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com solução etanol/água (50/50, v/v).

Antes das análises cromatográficas, as amostras foram filtradas em membrana (PTFE) de 0,22 µm de diâmetro de poro. Foi utilizado cromatógrafo líquido de alta eficiência Dionex UltiMate 3000 (Dionex, Idstein, Alemanha), controlado pelo Software Chromeleon, equipado com amostrador automático, bomba e detector de arranjo de diodos (UV-VIS) (UltiMate 3000). Foi usada uma coluna de fase reversa Acclaim 120, C18, 120 Å (4,6 x 250 mm, 5 µm). As demais condições experimentais foram: volume de injeção de 5 µL, cinco comprimentos de onda específicos para cada classe de compostos fenólicos e vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Os solventes de grau cromatográfico, água acidificada com ácido fosfórico 1% e metanol, aplicados de forma gradiente durante a eluição e previamente filtrados em membrana de 0,45 µm de poro antes de serem utilizados. A quantificação de compostos fenólicos foi realizada pela comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos (ácido gálico, ácido siríngico, ácido cafêico, ácido p-cumárico, ácido ferrúlico, ácido trans-cinâmico, piceatanol, resveratrol, rutina, catequina, miricetina, quercetina, kaempferol, teobromina e cafeína) através de padronização externa a partir de curvas de calibração dos mesmos padrões.

#### 4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Cluster (CA) foram conduzidas através da utilização da ferramenta computacional Statistica 7.0.

Na análise de componentes principais, a variância armazenada em cada componente principal é expressa pelos autovalores da matriz padronizada. O maior autovalor é associado ao primeiro componente principal, o segundo maior autovalor é associado ao segundo componente principal e assim por diante. Desta forma, os primeiros componentes principais explicam, em sua maioria, grande parte da variância das variáveis originais (MARTEL et al., 2003).

O dendrograma foi obtido utilizando como coeficiente de semelhança entre pares de locais e a distância Euclidiana como coeficiente de dissimilaridade. Segundo as características consideradas, quanto menor a distância entre dois locais, mais similares eles serão (MARTEL et al., 2003).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios das análises realizadas nos chocolates amargos podem ser observados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Teores de cacau, parâmetros de umidade, lipídios, cor, compostos fitoquímicos e custo por quilograma das amostras de chocolate amargo e meio amargo.**

Amostras	Teor de cacau (%)	Parâmetros						Preço (R\$/kg)
		Umidade (%)	Lipídios (%)	C*	h*	Teobromina (mg.100g <sup>-1</sup> )	Catequina (mg.100g <sup>-1</sup> )	
A	55	0,167	58,6	10,39	43,13	761,77	53,93	62,50
		±	±	±	±	±	±	
B	55	0,052	3,17	0,77	1,04	70,00	14,04	21,93
		±	±	±	±	±	±	
C	60	0,164	37,9	9,95	43,28	541,81	56,2	31,90
		±	±	±	±	±	±	
D	53	0,053	1,78	0,22	0,42	0,62	0,15	24,31
		±	±	±	±	±	±	
E	70	0,842	35,84	7,72	42,26	622,13	57,61	24,94
		±	±	±	±	±	±	
F	70	1,14	0,83	0,47	0,71	23,24	1,79	124,00
		±	±	±	±	±	±	
G	85	0,275	37,74	7,49	41,82	608,29	57,79	89,00
		±	±	±	±	±	±	
H	70	0,173	5,76	0,37	1,33	74,82	5,93	89,00
		±	±	±	±	±	±	
I	54	0,275	45,51	5,43	44,41	1141,13	78,83	24,08
		±	±	±	±	±	±	
J	65	0,130	1,97	0,20	2,99	75,75	5,29	114,86
		±	±	±	±	±	±	

A amostra C apresentou o maior teor de umidade quando comparado com as demais, enquanto as amostras A e B apresentaram os menores teores de umidade. As amostras D e E obtiveram teores de umidade semelhantes, mesmo com diferentes porcentagens de cacau apresentados no rótulo. Valores de umidade semelhantes também foram verificados nas amostras G e H. O comportamento pode estar relacionado ao fato das amostras serem da mesma marca comercial.

Os teores médios de umidade de todos os chocolates analisados estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira que estabelece o teor máximo de umidade de 3% (BRASIL, 1978). Os resultados foram inferiores à faixa de umidade

relatada por Genovese e Lannes (2009) (1,93 a 3,05%) para chocolates amargos, comprovando que as amostras analisadas foram mantidas em condições satisfatórias de armazenamento, evitando o aparecimento de alterações indesejáveis, como o *sugar bloom*.

A legislação vigente estabelece que o chocolate deve conter no mínimo 20% de lipídios (BRASIL, 1978). Conforme a Tabela 3, foi verificado que todas as amostras estão dentro do padrão estabelecido. Os teores lipídicos médios das amostras foram maiores quando comparados aos encontrados por Vissoto et al. (1999) e de Pascual, Valls e Solà (2009) (32,8% e 30,6%, respectivamente). As amostras E, F e H apresentaram valores de lipídios próximos aos obtidos por Souza (2010), que analisou chocolates comerciais com o mesmo percentual de cacau (70%).

O alto teor lipídico das amostras pode estar relacionado a fatores como o processo de maturação do fruto do cacau, a origem genética e as condições climáticas a que foram submetidas durante o processamento (QUAST, 2008).

Para Oliveira (2005), os fatores ambientais, as alterações genéticas, o tipo de operação aplicado às sementes do cacau (armazenagem, secagem e torrefação), que varia entre os fabricantes de chocolate, são fatores que contribuem para mudanças na composição química do produto. As características podem variar mais significativamente de acordo com o acréscimo de massa e liquor do cacau e com a adição de outras matérias-primas não originadas do cacau à formulação.

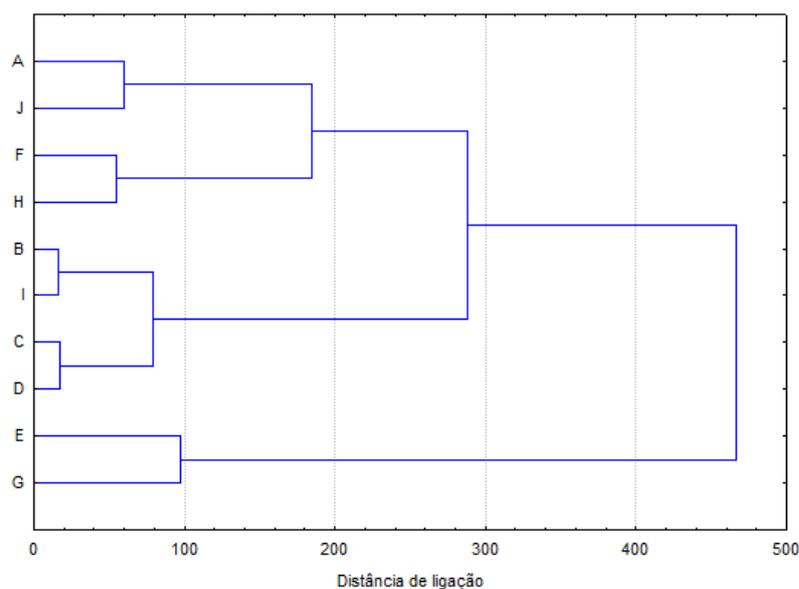
Com relação à caracterização colorimétrica, pode-se verificar que as amostras A e B, H e F apresentaram valores próximos para os parâmetros L, a\* e b\* (dados não mostrados). Este acontecimento pode estar ligado ao fato de as amostras terem o mesmo teor de cacau (55% e 70%, respectivamente). A amostra I, com 54% de cacau, apresentou valores de coloração próximos aos das amostras A e B. Ainda, pode-se concluir que as amostras analisadas, a amostra G apresentou a cor mais escura e a amostra I foi a mais clara (valores de L\*). A característica foi influenciada pelo teor de cacau declarado no rótulo das amostras, de 85% (G) e 54% (I).

Quanto ao custo, as amostras F e J foram as de maior valor por quilograma de produto. Isto se deve ao fato de ambas serem importadas e apresentarem elevados teores de cacau, quando comparadas com as demais. As amostras de

menor porcentagem de cacau (B, C, D, E e I) foram as que apresentaram menor preço por quilograma e as restantes (A, G e H) um valor intermediário.

Ainda com relação a Tabela 3, com exceção da amostra A, verificam-se teores de teobromina proporcionais às porcentagens de cacau das amostras, variando de 531,74 mg.100g<sup>-1</sup> a 1210,31 mg.100g<sup>-1</sup>. Os resultados encontrados foram superiores à média de 500 mg.100 g<sup>-1</sup> indicada por Viviant (2004). Os teores de catequina encontrados variaram de 44,37 mg.100g<sup>-1</sup> a 84,33 mg.100g<sup>-1</sup>. Souza (2010) comenta que os chocolates amargos podem fornecer, em média, 53,5 mg.100 g<sup>-1</sup> de catequina.

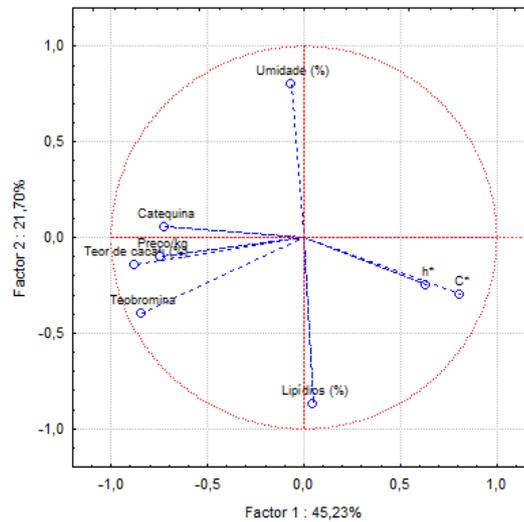
Na Figura 4 é apresentado o dendrograma de dissimilaridade para o agrupamento de diferentes amostras de chocolate amargo de acordo com o teor de cacau, obtido pela matriz de distância Euclidiana média padronizada.



**Figura 4 - Dendrograma de dissimilaridade para os diferentes teores de cacau de amostras de chocolate amargo e meio amargo**

A figura permite observar a presença de três grandes agrupamentos, podendo ser classificados de acordo com os teores de cacau. Percebe-se que as amostras B, I, C, D (com as mais baixas porcentagens de cacau, excetuando-se a amostra A) são as mais similares entre si. Já os chocolates das amostras E e G foram as últimas a ligarem-se ao grupo, provavelmente devido aos maiores teores de cacau e de teobromina encontrados, quando comparados aos demais.

É verificado, a partir da análise de componentes principais (Figura 5), que os dois primeiros componentes, PC1 e PC2, armazenaram juntos 66,93% da variabilidade dos dados mostrados na Tabela 3.



**Figura 5 - Análise de componentes principais do chocolate amargo e meio amargo com diferentes teores de cacau.**

Pode-se afirmar, de acordo com a Figura 5, que houve correlação positiva entre os teores de cacau, teobromina, catequina e preço/kg. Ainda cabe destacar a correlação negativa entre lipídios e umidade. Ainda, pode-se confirmar que a porcentagem de cacau e os teores de teobromina foram responsáveis pela variabilidade entre as amostras analisadas.

## 6 CONCLUSÃO

Os chocolates amargos das sete marcas analisadas estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação vigente no país. Por meio das análises realizadas foi possível concluir que a amostra C apresentou o maior teor de umidade quando comparado com as demais, enquanto as amostras A e B apresentaram os menores teores de umidade.

O teor de lipídios não teve correlação com o teor de cacau e foram observados teores superiores aos encontrados em literatura. Acredita-se que a característica possa estar relacionada a fatores como o a maturação do fruto do cacau, a origem genética e as condições submetidas durante o processamento, além dos ingredientes utilizados na formulação do produto.

Quanto aos parâmetros de cor, foi verificado que as amostras com o mesmo teor de cacau apresentaram valores aproximados para os parâmetros analisados, sendo a amostra com 85% de cacau a que apresentou cor mais escura e a amostra com 54% de cacau a que apresentou cor mais clara.

O teor de cacau influenciou diretamente os teores dos compostos fitoquímicos presentes nas amostras, identificada a presença de teobromina, variando de 531,74 mg.100g<sup>-1</sup> a 1210,31 mg.100g<sup>-1</sup>, e de catequina variando de 44,37 mg.100g<sup>-1</sup> a 84,33 mg.100g<sup>-1</sup>.

O preço calculado por quilograma do produto foi maior nas amostras importadas e o contrário foi observado nas marcas de menor porcentagem de cacau. A exceção neste caso foi observada na amostra E, que mesmo com 70% de cacau, teve o preço por quilograma similar ao de três marcas com teor aproximado de 55% de cacau.

Por meio do dendrograma foi possível observar a presença de três grandes agrupamentos de amostras, provavelmente devido aos teores de cacau e de teobromina encontrados.

A partir da análise de componentes principais, pode-se afirmar que houve correlação positiva entre os parâmetros de teor de cacau, teobromina, catequina e preço/kg, ficando evidenciado que a porcentagem de cacau e os teores de teobromina foram responsáveis pela variabilidade entre as amostras analisadas.

## REFERÊNCIAS

AOAC. **Official methods of analysis of AOAC international**. 18. ed. Gaithersburg, 2010.

AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. **Alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

BASTOS, C. P. Processamento de Chocolate. **Trabalho (apresentado como requisito parcial da disciplina de Seminários) – Bacharelado em Química de Alimentos**, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 2003.

BATISTA, A. P. S. A. Chocolate: Sua história e principais características. **Monografia (Especialista em Gastronomia e Saúde)** – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

BEAUDOIN, M. S.; GRAHAM, T. E. Methylxanthines and human health: epidemiological and experimental evidence. **Handbook of Experimental Pharmacology**. p. 509-548, 2011.

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

BELZ, G. G.; MOHR-KAHALY, S. Cocoa and dark chocolate in cardiovascular prevention? **Dtch Med Wochenschr**, n. 136, p. 2657-2663, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA). Resolução de 12 de Julho de 1978. **Legislação de Chocolate**. 1978. Seção I, parte 1, p. 11499-11527. Aprova Normas Técnicas Especiais do Estado de São Paulo, Relativas a Alimentos (e Bebidas). Corrigidas pelo Comunicado número 37/80 da Divisão Nacional de Normas e Vigilância Sanitária de Alimentos.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Área de Atuação. Alimentos. Legislação. Legislação Específica da Área por Assunto. Regulamento Técnico por Assunto. Bombons e similares. **Resolução - CNNPA nº 12, de 1978 e RDC Nº 264, DE 22 DE 2005.**

CEPLAC. Copal defende maior cooperação entre países produtores de cacau. **Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira.** 16 jun. 2009. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/restrito/lerNoticia.asp?id=1422>> Acesso em: 21 jun 2014.

CIE. **CIE Publications.** 15.2.CIE, Viena, Áustria, 1986.

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

COENTRÃO, P. A. M. Avaliação de três técnicas de isolamento de polifenóis: aplicação em amostras de chocolate meio amargo. **Dissertação (Mestrado em Química Analítica)** - Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2005.

COUNET, C.; CALLEMIEN, D.; COLLIN, D. Chocolate and cocoa: New sources of trans-resveratrol and trans-piceid. **Food Chemistry**, v. 98, p. 649-657, 2006.

CRIAR E PLANTAR. **Generalidades, Colheita.** Disponível em: <<http://www.criareplantar.com.br/agricultura/lerTexto.php?categoria=38&id=617>>. Acesso em: 21 jun 2014.

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

EFRAIM, P. Estudo para minimizar as perdas de flavonóides durante a fermentação de semente de cacau para produção de chocolate. **Dissertação (Mestrado em**

**Tecnologia de Alimentos**) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2004.

EFRAIM, P.; TUCCI, M. L.; PEZOA-GARCIA, N. H.; HADDAD, R.; EBERLIN, M. N. Teores de compostos fenólicos de sementes de cacau de diferentes genótipos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 229-236, 2006.

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

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

FREITAS, G. L. Potencial antioxidante e compostos fenólicos na cerveja, chopp, cevada (*Hordeum vulgare L.*) e no bagaço de brassagem. **Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

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

GONÇALVES, M. F.; CARNEIRO, W. M. A.; SENA, J. V. C.; **O Mercado Brasileiro De Cacau: Mudanças No Perfil Do Comércio Internacional Nos Últimos Vinte Anos**. In: Anais do IV Encontro Da Sociedade Brasileira De Economia, Administração E Sociologia Rural – Regional Nordeste. Campina Grande-PB: SOBER/NE, 2009.

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

HERMANN, S. M. Aspectos nutricionais dos flavonóides. In: MARRONI, N. A. P. (Org.). **Estresse oxidativo e antioxidantes**. 1 ed. Canoas: Editora da ULBRA. p. 105-118, 2002.

HUNTERLAB. **What is color and how is measured**. Applications Note, v. 12, n. 5, p. 1-8, 2000.

IBGE. Produção Agrícola Municipal – Lavoura Permanente – 2009. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/comparamun/compara.php?lang=&coduf=25&idtema=9&codv=V27&order=nome&dir=&lista=UF&custom=>>> Acesso em: 21 Jun 2014.

JALIL, A. M. M.; ILMAIL, A. Polyphenols in cocoa and cocoa products: is there a link between antioxidant properties and health? **Molecules**, v. 13, n. 9, p. 2190-2219, 2008.

LAJUS, B. Estudos de alguns aspectos da tecnologia do cacau. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1982.

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

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

MARTEL, J. H. I.; FERRAUDO, A. S.; MÔRO, J. R.; PERECIN, D. Estatística multivariada na discriminação de raças amazônicas de pupunheiras (*Bactris gasipaes* Kunth) em Manaus (Brasil). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 1, p. 115-118, abril, 2003.

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

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

MURSU, J.; VOUTILAINEN, S.; NURMI, T.; RISSANEN, T. H.; VIRTANEN, J. K.; KAIKKONEN, J.; NYSSONEN, K.; SALONEN, J. T. Dark chocolate consumption increases HDL cholesterol concentration and chocolate fatty acids may inhibit lipid peroxidation in healthy humans. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 37, n. 9, p. 1351–1359, 2004.

OLIVEIRA, M. A. Extração de polifenóis da semente de cacau (*Theobroma cacao*). **Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2005.

PAOLETTI, R.; POLI, A.; CONTI, A.; VISIOLI, F. **Chocolate and Health**. Italy: Springer, 128f, 2012.

PASCHOAL, V.; KALLUF, L. Fome de bom humor. In: MARANGONI, S. (Edit.). **Revista Nutrir**, 2 ed., n. 2, p. 32-35, 2009.

PASCUAL, V.; VALLS, R. M.; SOLLÀ, R. Cacao y chocolate: un placer cardiosaudable? **Clínica e Investigación en Arteriosclerosis**, v. 21, n. 4, p. 198-209, 2009.

PIMENTEL, F. A.; NITZKE, J. A.; KLIPEL, C. B.; JONG, E. V. Chocolate and red wine – A comparison between flavonoids content. **Food Chemistry**, v. 120, p. 109-112, 2010.

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

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

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

SAMPAIO, S. C. S. Chocolate Meio Amargo Produzido de Amêndoas de Cacau Fermentadas com Polpa de Cajá, Cupuaçu ou Graviola: Características Físico-Químicas, Reológicas e Sensoriais. **Dissertação (Pós Graduação em Ciência de Alimentos)** - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.

SARMENTO, L. A. V. Obtenção e separação de polifenóis de sementes de cacau por extração supercrítica associada a membranas. **Tese (Doutorado em Engenharia Química)** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2007.

SENA, J. V. C. Produção e Efetivo do Cacau no Nordeste. **Informe Rural Etene - Banco do Nordeste**. Ano V, n. 2, 2011.

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

SUFRAMA (Superintendência da Zona Franca de Manaus). Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Cacau - Projeto potencialidades regionais estudo de viabilidade econômica**. Manaus, 2003. 34p.

TEIXEIRA, R. A. Chocolate. Bom Mesmo Para a Saúde ou Puro Prazer. **Consciência no dia-a-dia o melhor remédio**. abr. 2008.

VIVIANI, V. **Chocolate: sus mitos y verdades**. Nutrinform.com, Buenos Aires, dez. 2004. p. 1-15. Disponível em: <<http://www.nutrinform.com/pagina/monografias.php>>. Acesso em: 21. jun. 2014.

VISSOTTO, F. Z.; LUCCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J. M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M. S. Caracterização físico-química de chocolates comerciais elaborados com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 21, n. 2, p. 139-148, 1999.

WATSON, R. R.; PREEDY, V.; ZIBADI, S. **Chocolate in Health and Nutrition**. 2013.

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