

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

KATIELLE VIANA DA SILVA

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO
PARA TENTATIVA DE SE DETERMINAR FRAUDES EM CHOCOLATES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2017

KATIELLE VIANA DA SILVA

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO
PARA TENTATIVA DE SE DETERMINAR FRAUDES EM CHOCOLATES**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Roberta de Souza Leone.

CAMPO MOURÃO

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão



Departamento Acadêmico de Alimentos
Curso de Engenharia de Alimentos

TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA TENTATIVA DE SE DETERMINAR FRAUDES EM CHOCOLATES

Por

KATIELLE VIANA DA SILVA

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 19 de junho de 2017 como requisito parcial para a 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^ª. Dr^ª. Roberta de Souza Leone
Orientadora

Prof^ª. ^aDr^ª. Ângela Maria Gozzo
Membro da banca

Prof^ª. Dr^ª. Renata Hernandez Barros Fuchs.
Membro da banca

Nota: O documento original assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR Campus Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

Não poderia começar de outra forma além de agradecer a Deus por todo amor e paciência que teve comigo, vindo ao meu encontro mesmo quando eu achava que não merecia. Sou grata a Ele por todas as conquistas me concedidas.

Também não posso deixar de dar ao mérito ao meu pai Cirineu José *inmemorian* por ser o maior incentivador desta formação e por ter batalhado tanto para que este sonho fosse possível. Mesmo não estando entre nós na conclusão, essa vitória também é dele.

Agradeço a minha mãe, por todo o amor e sabedoria em cada conselho dado e por ser meu suporte para não desistir quando as dificuldades aparecem.

As minhas irmãs, Katty Cinara e Kheyciane por serem minhas melhores amigas, meu porto seguro e pela paciência que tiveram comigo durante esses anos de formação.

Aos meus demais familiares, principalmente minha avó Mercedes e minha tia Sônia por serem minhas segundas mães.

Agradeço as irmãs que Campo Mourão me deu Isis, Jeanyni e Natália, por além de serem minhas amigas também fazerem o papel da minha família, estando comigo nos momentos de comemorações e também de angústias.

Aos meus demais amigos Juliane, Natara, Aline, Vinícius L., Taini, Maikon, Vinícius A., Débora, Fernando (Bera), Isabely, Bruna, Andressa, Jana e outros que não conseguirei citar aqui, mas que foram fundamentais na minha caminhada, deixando os dias mais leves.

Sou muito grata a minha orientadora Roberta, ao professor Paulo Henrique e a Larissa, pela paciência que tiveram comigo, pelos ensinamentos e por toda a ajuda neste trabalho.

Á toda banca examinadora pela colaboração com seus conhecimentos para melhoria deste estudo.

Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, meu muito obrigada!

RESUMO

SILVA, K. V. **Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo Para Tentativa De Se Determinar Fraudes Em Chocolates**. 41 f. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimento), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

A manteiga de cacau é o ingrediente mais significativo durante a formulação e manufatura do chocolate. Além de ser economicamente o ingrediente mais caro, uma quantidade adicional de manteiga deve ser acrescentado na formulação do chocolate. O estudo de técnicas de modificações de óleo e gorduras para a substituição total ou parcial da manteiga de cacau vem chamando atenção da indústria de chocolate. Quando a manteiga é substituída por uma gordura sucedânea, o chocolate deixa de ser considerado nobre e passa a ser denominado como chocolate hidrogenado ou coberturas. Para verificar fraudes em chocolates, algumas análises destrutivas podem ser empregadas. A fim de buscar uma alternativa que traga uma resposta mais rápida e que exija menos preparo da amostra, este trabalho teve como principal objetivo determinar se a metodologia da Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS) é capaz de diferenciar amostras de chocolates nobres e coberturas. A espectroscopia no infravermelho próximo associada à quimiometria tem sido empregada para a análise de diferentes amostras. Os espectros no infravermelho próximo foram adquiridos na faixa de 900 a 1700 cm^{-1} , sendo capaz de separar as amostras com relação à quantidade de cacau presente na amostra. Contudo, foi incapaz de determinar se a amostra se aproxima mais da manteiga de cacau ou da gordura vegetal.

Palavras- chave: chocolate, manteiga de cacau, gordura de palma, infravermelho próximo.

ABSTRACT

SILVA, K. V. **Application of Infrared Spectroscopy Next to Attempt to Determine Fraud in Chocolates.** 41 f. 2017. Course Completion Work (Bachelor in Food Engineering), Technological University Federal of Paraná. Campo Mourão, 2017.

Cocoa butter is the most significant ingredient in the formulation and manufacture of chocolate. In addition to being economically the most expensive ingredient, an additional amount of butter should be added to the chocolate formulation. The study of oil and fat modification techniques for total or partial substitution of cocoa butter comes to the attention of the chocolate industry. When the butter is replaced by a fat substitute, the chocolate ceases to be considered noble and happens to be termed as hydrogenated chocolate or toppings. To check for scams in chocolates, some destructive analyzes may be employed. In order to find an alternative that has a faster response and requires less preparation of the sample, this work had as main objective to determine if the NIR methodology is able to differentiate samples of noble chocolates and toppings. Near infrared spectroscopy associated with chemotherapy has been employed for the analysis of different samples. The near infrared spectra were acquired in the range of 900 to 1700 cm^{-1} . The use of the near infrared was able to separate the samples with respect to the amount of cocoa present in the sample. However, it was unable to determine if the sample was closer to cocoa butter or vegetable fat.

Key words: chocolate, cocoa butter, palm fat, near infrared.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação da produção, consumo aparente, exportação e importação durante o período de 2005 a 2010. Adaptado de ABICAB, 2011.	16
Figura 2 Esquema geral da tecnologia da elaboração do chocolate. Adaptado de Almeida, 1999.	19
Figura 3 Componentes dos ácidos graxos presentes na manteiga de cacau. Adaptado de Souza, 2010.	23
Figura 4 Etapas de temperagem do chocolate e as formas polifórmicas da manteiga de cacau formadas durante este processo. Adaptado de Souza, 2010.	24
Figura 5 Espectros das amostras de chocolate, cobertura e gordura.	33
Figura 6 Espectros submetidos ao pré-processamento	34
Figura 7 Gráfico dos scores PC1 versus PC2 nos espectros NIRS.	34
Figura 8 Loading PC1 e PC2.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Amostras e suas respectivas identificações nos espectros.....	31
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVO GERAL	13
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. CHOCOLATE.....	14
3.1.1. HISTÓRIA DO CACAU E CHOCOLATE	14
3.1.2. PRODUÇÃO DE CHOCOLATE NO BRASIL.....	15
3.1.3. CARACTERÍSTICAS DO CHOCOLATE.....	16
3.1.4. TIPOS DE CHOCOLATE	17
3.1.5. PROCESSAMENTO DO CHOCOLATE.....	18
3.1.6. MISTURA	19
3.1.7. REFINO.....	20
3.1.8. CONCHAGEM	20
3.1.9. TEMPERAGEM.....	21
3.1.10. MOLDAGEM, RESFRIAMENTO, DESMOLDAGEM E EMBALAGEM.....	22
3.2. MANTEIGA DE CACAU	22
3.3. GORDURA DE PALMA.....	25
3.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	27
3.5. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. AMOSTRAS	30
4.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAMERMELO	30
4.3. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
6. CONCLUSÃO	36
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1. INTRODUÇÃO

Entende-se por chocolate uma suspensão de partículas sólidas (açúcar, sólidos de cacau e sólidos de leite) em uma fase gordurosa contínua, que também contribui para o aroma, sabor, cor, além de promover forma ao produto final. O mesmo deve fundir rápido em temperatura próxima a do corpo humano, caso contrário, poderá promover um pobre desprendimento de aroma e/ou sabor e, provavelmente, um residual ceroso (MARTINS, 2007).

A ANVISA define por Chocolate o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobromacacao L.*), massa de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % (g/100 g) de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados. O chocolate branco é definido como um produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 20% (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados (BRASIL, 2016).

Especula-se que as primeiras sementes de cacau foram levadas à Europa por Colombo, porém foram exportadas comercialmente por Hernán Cortés que tornou o cacau conhecido na Espanha e sugeriu o uso da bebida amarga inclusive ao imperador Carlos V, argumentando que uma taça dessa bebida permitia aos nativos caminhar um dia inteiro sem necessidade de outros alimentos (CALLEBAUT, 2016).

Com o passar do tempo, os espanhóis começaram a agregar açúcar e outros adoçantes à bebida, tornando-a menos amarga e mais palatável. O líquido passou a ser ingerido quente, e o chocolate quente cada vez mais caiu no gosto da elite espanhola. Também nessa época o cacau começou a ser feito em tabletes, que depois eram mais facilmente transformados em bebida (BECKETT, 1994).

Em 1728, foi fundada a primeira fábrica européia de chocolate por Fry & Sons em Bristol-Inglaterra. Na Suíça, em Veney no ano de 1819, F.L. Cailler estabeleceu-se, sendo esta a primeira planta suíça de chocolate. Van Houten, em 1828, introduziu o processo holandês para alcalinização de cacau em pó. Em 1875, adicionando leite evaporado ao açúcar e a amêndoa do cacau torrada e sem casca, Daniel Peter criou o chocolate ao leite. Rodolphe Lindt, na Suíça no ano de 1879, por conchagem e adição de manteiga de cacau à pasta de chocolate, desenvolveu o produto de textura e sabor que conhecemos até hoje (LANNES, 1997).

Devido á diferença de gostos e legislação, que se preocupa com as porcentagens de cacau e sólidos do leite adicionais, quantidade e tipos de gorduras vegetais permitidas, a composição precisa do chocolate varia em todo o mundo. As gorduras encontradas no chocolate incluem a manteiga de cacau, a gordura do leite e gordura vegetal (MARTIN, 1994).

A gordura do chocolate, derivada do cacau, é constituída por dois ácidos graxos saturados, o ácido palmítico e o esteárico, e o ácido oléico monoinsaturado, em adição de uma pequena quantia (menos do que 5%) de outros ácidos graxos (WANG et. al., 2000). De acordo com Veríssimo (2012), a definição de manteiga de cacau não é a mesma em todos os países. Como no caso de Portugal, que se define por manteiga somente a gordura que é obtida por prensagem a partir dos produtos do processamento da semente de cacau.

Pesquisadores têm trabalhado no desenvolvimento de sucedâneos para substituir a manteiga de cacau de maneira total ou parcial, produzindo gorduras com características que atendem ás exigências dos consumidores (LANNES, 1997).

Devido à presença de antioxidantes naturais, a gordura de palma é altamente estável à oxidação. Sua composição de ácidos graxos garante seu estado semi-sólido à temperatura ambiente, contendo ácidos graxos com cerca de 50% de ácidos graxos saturados, 40% de monoinsaturados e 10% de poliinsaturados, por isso são tão utilizadas na indústria de chocolate (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2014).

Quando a manteiga de cacau é substituída por gordura vegetal, o chocolate deixa de ser considerado nobre e passa a ser denominado como hidrogenados ou coberturas. A vantagem é que custa mais barato e é mais fácil de trabalhar, pois dispensa o tratamento térmico. Encontrado nas mesmas versões do chocolate nobre (ao leite, meio amargo, branco e colorido), a cobertura é ideal para a decoração em geral. Geralmente é empregado em produções de grande escala, diminuindo os custos. Entretanto, a qualidade final fica comprometida quando comparada a chocolates nobres, pois é inferior em sabor e em textura (MARTINS, 2007) e se for vendido como chocolate é caracterizado como fraude.

As gorduras hidrogenadas como a de palmeira pode ser facilmente detectada em análise cromatográfica pelos teores diferentes em certos ácidos graxos (OETTER, 2016). Porém, os métodos que empregam a técnica de NIRS associada a métodos multivariados de análise fornecem respostas rápidas e exatas com diversas aplicações em análises químicas de alimentos (BARTON, 1988). De acordo com Almeida (2009),

a metodologia NIRS é muito utilizada na qualificação de amostras, por exemplo, no agrupamento de amostras semelhantes e em consequência na determinação de amostras anômalas. É uma técnica muito utilizada na determinação quantitativa dos constituintes de uma amostra, entretanto por apresentar maior complexidade ainda se encontra em expansão.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar se a metodologia NIRS é capaz de diferenciar amostras de chocolate nobre com amostras de hidrogenados ou coberturas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Verificar se a metodologia de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é capaz de diferenciar amostras de chocolate nobre e coberturas a fim de investigar fraudes em chocolates.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Adquirir os espectros de reflectância das amostras na região do infravermelho próximo (NIRS).

Realizar a análise dos componentes principais (PCA) para os resultados espectrais do infravermelho próximo verificando se existem diferenças entre as amostras.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CHOCOLATE

3.1.1. HISTÓRIA DO CACAU E CHOCOLATE

Grão de cacau, manteiga de cacau e açúcar, são ingredientes básicos para a composição do chocolate (BECKETT, 2004). Segundo Dhoedt (2008), o grão de cacau é um descendente do misterioso período pré-colombiano da América Latina, onde era consumido primeiro como drogas medicinais. A bebida passou por sua primeira transformação em 1590, quando os monges espanhóis acrescentaram mel e açúcar para adaptar a bebida de chocolate ao gosto europeu. No século 18, o chocolate foi consumido ainda na forma líquida e vendido como bloco prensado para ser dissolvido em água ou leite, formando assim uma bebida de chocolate espumoso.

Durante um século, a indústria de chocolate era administrada tradicionalmente por artesões que desenvolveram métodos individuais de trabalho e sabores particulares para os seus produtos. Com a demanda por custos mais baixos, a manufatura industrial foi sendo cada vez mais mecanizada, somando-se a isso o progressivo avanço da ciência e da tecnologia para controle das plantas de produção e para melhoria da eficiência industrial (BONZAS et. al. 1999).

A invenção de uma prensa de cacau, em 1828, revolucionou a produção de cacau e chocolate. A prensa fazia a separação de sólidos de cacau da manteiga de cacau desengordurada, resultando em cacau em pó muito mais fácil de dissolver em água e outros líquidos, o que proporcionou a invenção do chocolate moderno, produzindo a partir da adição de manteiga de cacau e açúcar para licor de cacau (BECKETT, 2004).

No século 20 surgiram no mundo mais chocolatiers como Neuhaus e Godiva na Bélgica, La Maison Du Chocolat e Fauchon na França, Lindt, Suchard e Sprungli na Suíça. Com o descobrimento de novos equipamentos de matérias-primas mais baratas e processo de produção mais eficiente, o chocolate se tornou mais acessível para toda a população (BECKETT, 2004).

Em 1973 ocorreu a conhecida Guerra do Chocolate em que Grã-Bretanha, Irlanda, Dinamarca, Alemanha, França, Itália, Bélgica, Luxemburgo e Holanda proibiram nomear de chocolate produtos cujos ingredientes não fossem a base de cacau, de forma que, atualmente, o chocolate requer o mínimo de 25% de cacau (CIDELL et. al., 2006).

O cacauzeiro é uma árvore equatorial a tropical, que se desenvolve melhor a sombra de outras árvores maiores, é uma árvore delicada e sensível a extremos climáticos, é também fraca às pragas e fungos, sua altura chega a ser de 5 a 10 metros e os primeiros frutos se dá por volta de cinco anos de plantio (MARTINS, 2007).

Geralmente em um cacaual são feitos replantios para garantir a atividade por todo o tempo na área plantada. A época da colheita é variável nas zonas cacauzeiras, mas pode ser feita ano todo. No Brasil a safra comercial vai de maio a setembro (OETTERER, 2016).

Ainda segundo a autora, o cacau é produzido no Brasil, na América Central, na Venezuela, no Equador, na África, no Ceilão e em Java. E os países compradores são os Estados Unidos e os países integrantes da Comunidade Econômica Européia, dentre eles a Inglaterra, Suíça, Holanda, Alemanha, Bélgica, Dinamarca, França e Itália.

3.1.2. PRODUÇÃO DE CHOCOLATE NO BRASIL

O cultivo do cacau no Brasil tem origem na região amazônica e, somente no século XVIII é que foi introduzido na Bahia, no município de Canavieiras, sendo as primeiras variedades do tipo forasteiro. Porém, até meados de 1890 o cultivo de cacau, no estado, era irrelevante geograficamente, pois a atividade econômica predominantemente era a cana-de-açúcar em função do elevado preço desse produto no mercado, atraindo, nessa época, o capital agrícola para essa atividade, especialmente no Nordeste brasileiro. Contudo, com a crise da atividade açucareira no Nordeste, no final do século XIX, o capital migra para o sul da Bahia, devido às condições climáticas favoráveis, estimulando assim a rápida expansão dos cacauais nessa região. Tal fato faz com que, em 1890, a produção estadual atinja 3.503 toneladas, e o Brasil passe a ocupar lugar de destaque na exportação (MARTINS, 2007).

O Brasil produziu, em 2010, 582 mil toneladas de chocolate com aumento de 13% em relação ao ano de 2009, é o terceiro maior produtor mundial ficando atrás dos Estados Unidos e Alemanha. A variação do consumo aparente (soma da produção com a importação menos a exportação) no mesmo período foi de 14%, a variação da exportação -3% e a variação da importação com aumento de 35% (Figura 1) (ABICAB, 2011).

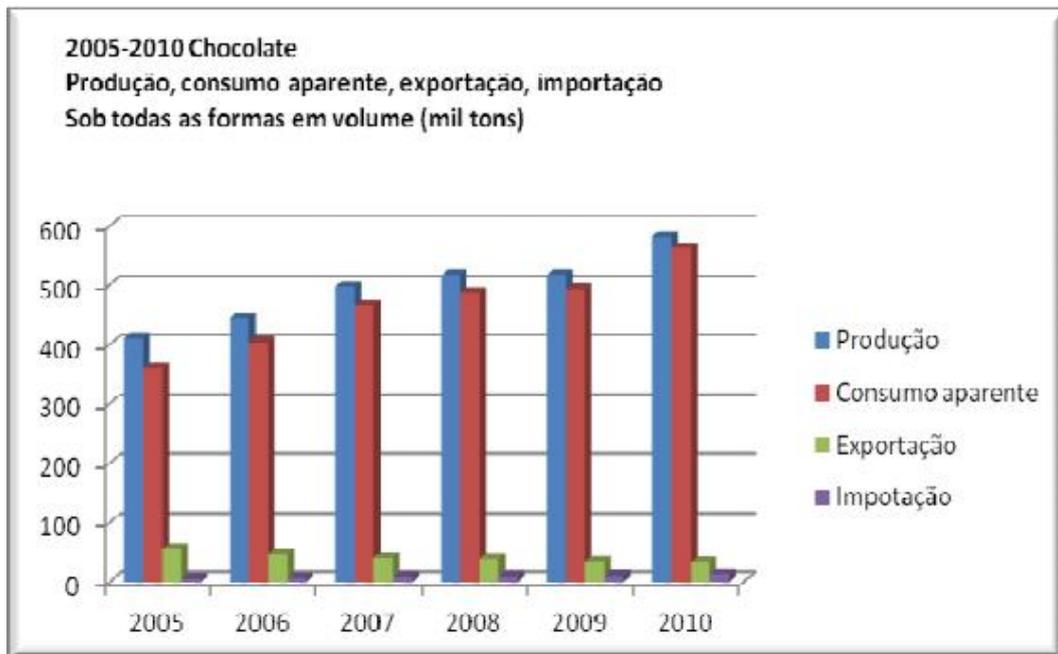


Figura 1 Representação da produção, consumo aparente, exportação e importação durante o período de 2005 a 2010. Adaptado de ABICAB, 2011.

Com a crise econômica no país, o consumo de doces no Brasil foi afetado no ano de 2015. Sendo o terceiro maior produtor e consumidor de chocolate do mundo, o setor brasileiro de chocolate fechou o 1º trimestre com um desempenho inferior em relação ao mesmo período de 2014, tendo uma queda de 9,7% na produção de chocolate (ABICAB, 2015).

Dados do ano de 2016 revelam que as indústrias de chocolate apresentaram um desempenho positivo no primeiro semestre de 2016 em relação ao mesmo período do ano anterior, tendo um crescimento de 4,3%. De acordo com a ABICAB (2016), as indústrias produziram 246,4 mil toneladas de janeiro a junho de 2016. Sendo que, no mesmo período do ano passado, o volume foi de 236,2 mil toneladas.

3.1.3. CARACTERÍSTICAS DO CHOCOLATE

Dentre as grandes características do chocolate estão a sensação de resfriamento e a liberação do aroma durante a degustação, somadas à doçura do mesmo. É caracterizado por ser sólido à temperatura ambiente e derreter facilmente na temperatura corporal (LUCCAS et al., 2014).

O chocolate é uma mistura de massa de cacau com açúcar refinado, manteiga de cacau e emulsificantes que darão um produto homogêneo. Além da massa e da manteiga de cacau é também utilizado como matéria-prima a sacarose, que é o açúcar que dá

melhor moldagem. Para diminuir a doçura, é permitido substituir parte da sacarose por xarope de milho anidro ou no caso de chocolates dietéticos que se adiciona sorbitol (OETTERER, 2016).

Ainda segundo a autora, a manteiga de cacau acrescentada ao chocolate do tipo chocolate ao leite deve ter sabor suave e ser desodorizada para não alterar o sabor característico do produto. Para evitar desperdícios por evaporação, essa adição deve ser feita no fim do processo. Utiliza-se leite desidratado e o agente emulsificante é a lecitina de soja, sendo adicionada na base de 0,2 a 0,4%, permitindo uma melhor mistura dos ingredientes atuando na liquefação das coberturas de chocolate.

3.1.4. TIPOS DE CHOCOLATE

Os tipos de chocolates obtidos variam segundo a forma, os ingredientes adicionados e a mistura de cacau. Se não adicionarmos o cacau teremos o chocolate branco que é apenas constituído de manteiga de cacau com açúcar e aromatizantes. Se substituirmos a manteiga de cacau por gordura hidrogenada teremos o "compound" que pode ser usado como chocolate cobertura em bolos e sorvetes, mas se vendido como chocolate é considerado fraude (OETTERER, 2016).

Segundo Martins (2007) e Vieira (2008), as variedades mais comuns de chocolates são:

- Amargo: Sua composição contém sementes de cacau, o mínimo de manteiga de cacau, pouco açúcar e nem uma gota de leite. O sabor forte desse tipo de chocolate é originário dos frutos do cacauzeiro.
- Meio amargo: Apresenta um elevado teor de massa de cacau, pouca manteiga de cacau e pouco açúcar.
- Ao leite: Contém licor, manteiga de cacau, açúcar, leite em pó ou leite condensado. É mais sensível ao calor e, portanto, um pouco mais difícil de ser trabalhado. Uma opção para reduzir o sabor muito doce é fazer um blend, misturando com meio amargo.
- Branco: Esse tipo de chocolate não vai massa de cacau na sua composição. Os ingredientes para obter chocolate branco são: leite, açúcar, manteiga de cacau e lecitina.
- Cobertura (Hidrogenados): São aqueles que a manteiga de cacau foi substituída por óleo vegetal e, portanto não é considerado chocolate nobre. Custa mais barato, é mais fácil trabalhar, pois dispensa o resfriamento.

- Dietético: Também chamado *diet*, é formulado para atender a certos tipos de patologia como, por exemplo, o diabetes. Não possui açúcar, porém é compensado com gorduras. Não é adequado para regimes de emagrecimento e sim para atender a quem não pode consumir açúcar refinado, como é o caso dos diabéticos.
- Light: Produto que apresenta redução de, no mínimo, 25% do valor calórico total.

3.1.5. PROCESSAMENTO DO CHOCOLATE

Para a produção de chocolate as matérias-primas básicas são o líquor (obtido pelo refino da massa de cacau), a manteiga de cacau e o açúcar, podendo-se ou não adicionar leite e derivados lácteos. A produção de chocolate pelo método convencional é realizada seguindo as etapas de mistura dos ingredientes, refino, conchagem e temperagem, sendo que para a produção de chocolates em tabletes, a massa é depositada em moldes que em seguida são resfriados. Após o resfriamento eles são desmoldados, embalados e armazenados de maneira adequada de temperatura. (EFRAIM et al., 2009; RIBEIRO, 2014). O esquema geral de processamento está apresentado na Figura 2.

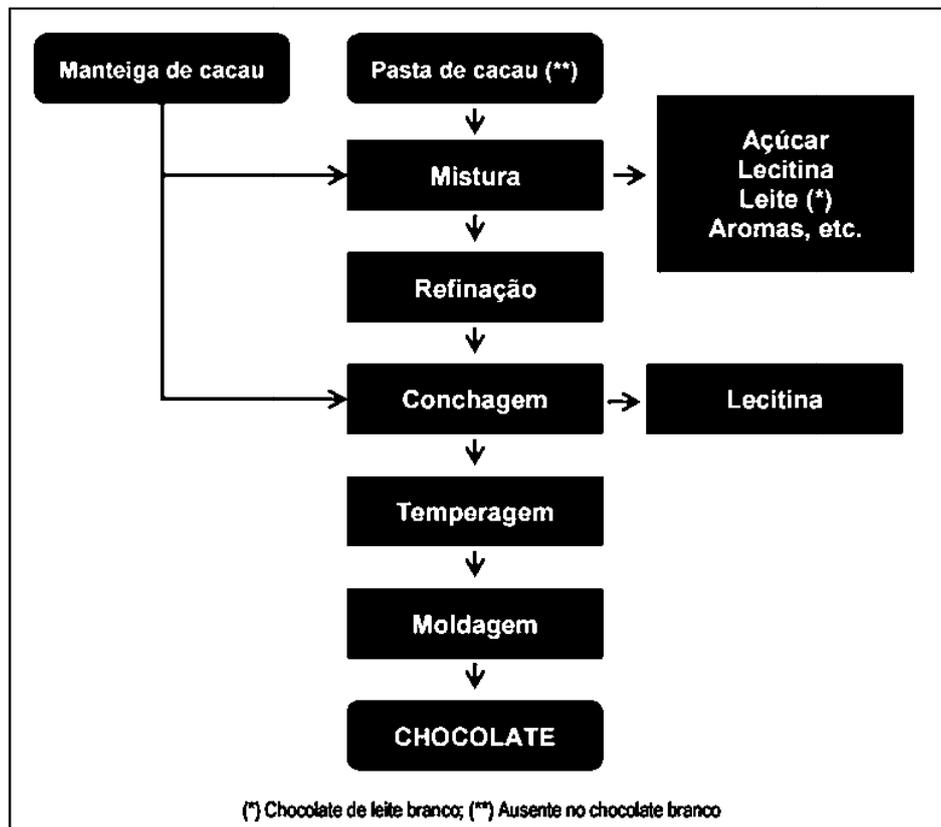


Figura 2 Esquema geral da tecnologia da elaboração do chocolate. Adaptado de Almeida, 1999.

3.1.6. MISTURA

A fase da mistura consiste na homogeneização dos ingredientes sólidos (açúcar, leite em pó e derivados) com os ingredientes líquidos e semi-sólidos (manteiga de cacau e líquido de cacau fundidos), até que se forme uma massa plástica adequada para refino. Geralmente, essa etapa é feita em tachos encamisados a 40°C com o objetivo de garantir que a manteiga de cacau permaneça fundida (LUCCAS, 2001).

A quantidade de manteiga adicionada nesta etapa não é a sua totalidade, mas apenas a suficiente para que a massa adquira a consistência necessária, oscilando a percentagem total de gordura na massa entre os 20% e os 25% (COOK, 1982). Na etapa da conchagem que se adicionará a quantidade restante. O mesmo acontece com a lecitina (agente emulsionante), em que apenas um terço a um quarto é adicionado à mistura nesta fase.

Esta pasta formada, embora tenha um gosto agradável, apresenta uma textura grosseira e, portanto desagradável ao sabor (VERÍSSIMO, 2012).

3.1.7. REFINO

Com o objetivo de reduzir as partículas dos constituintes da pasta do chocolate é feito o processo denominado refino (COOK, 1982). A pasta é submetida á ação de forças de deformação, abrasivas e de atrito (MARTIN, 1987) num refinador constituído por 3 a 5 rolos. Os refinadores são os equipamentos mais importantes, senão o chocolate não teria a textura suave e necessária.

Mesmo sendo o principal objetivo do refinador, reduzir a dimensão das partículas, o mesmo opera igualmente como dispersor, na medida em que os aglomerados são “polidos” e as partículas, “molhadas” com a gordura (MINIFIE, 1989). A porcentagem de gordura afeta diretamente nesta etapa, sendo que massa muito seca (com menores teores de gordura) é refinada mais rapidamente, contudo, apresenta tamanho de partículas mais elevado que o ideal. Em contrapartida, um teor elevado de gordura faz com que a massa fique muito fluida, deslizando lentamente nos cilindros de refino, provocando diminuição excessiva do tamanho de partículas (MARTINS, 2007).

Segundo Beckett (1988), a maioria das partículas da massa refinada deve ter até 40 μm , mas na prática, tamanhos maiores que 25 μm proporcionam arenosidade na boca ao degustar o chocolate, e por outro lado, tamanhos inferiores a 20 μm podem causar problemas tecnológicos, uma vez que levam ao aumento da viscosidade e do limite de escoamento, dificultando os processos posteriores.

3.1.8. CONCHAGEM

A conchagem se constitui como a última etapa de importância na formação do sabor característico e desejável do chocolate. É uma etapa de mistura que envolve a redução da umidade, volatilização dos ácidos graxos e aldeídos, o desenvolvimento da textura uniforme e a mudança da cor devido à emulsificação e oxidação de taninos. A volatilização reduz o amargor e desenvolve o sabor do chocolate. As partículas sólidas, tais como o açúcar e o cacau, são revestidas com gordura, dissociadas pelo atrito tornam-se arredondadas. O envolvimento das partículas sólidas pela gordura (principalmente pela manteiga de cacau) associado ao cisalhamento e movimentação da massa de chocolate contribui para a textura do chocolate, que também exerce grande influência ao sabor global do chocolate. Além disso, ocorre a formação de compostos por meio da reação de Maillard. (EFRAIM, 2009; AFOAKWA et al, 2008; PRAWIRA, 2009).

O tipo de concha bem como a temperatura que vão determinar o tempo de processo de conchagem. Assim, enquanto nas conchas longitudinais a duração da “conchagem” oscila entre 1 e 4 dias, nas conchas rotativas a sua duração média é de 8 a 24 horas (MARTIN, 1987). Segundo Cook (1982), uma conchagem com uma duração excessiva ou com excesso de arejamento pode levar à diminuição total do flavour.

O processo da conchagem pode ser dividido em duas etapas: conchagem seca, quando a umidade é reduzida e a reologia melhorada; conchagem úmida, quando a lecitina é adicionada (COUNET et al, 2002). A conchagem úmida requer um equipamento de baixa potência, enquanto a seca exige uma concha rotatória de alta potência (MARTINS, 2007).

Segundo Martin (1987), a temperatura de conchagem varia conforme o tipo de chocolate, para o chocolate amargo situa-se entre 80 e 100°C, enquanto que para o chocolate de leite varia entre os 45 e 60°C. A justificação para a temperatura ser mais baixa para o chocolate de leite, deve-se ao fato de a proteína do leite sofrer alterações acima dos 60°C, o que pode influenciar o flavour bem como a textura do produto final.

Para alguns entendidos, o arejamento é favorável ao processo de conchagem. Afirmam que o *flavour* do chocolate é melhor quando este é exposto ao ar do que quando exposto a vácuo. Martin (1987) afirma que se verifica uma maior libertação de teor de umidade e dos compostos voláteis quando uma maior superfície de chocolate é exposta ao ar.

3.1.9. TEMPERAGEM

Em razão ao comportamento polifórmico da manteiga de cacau, ou seja, á sua capacidade de se solidificar em diferentes formas cristalinas, dependendo da temperatura, do tempo de cristalização, agitação e taxa de resfriamento (MINFIEI et al., 1989), o chocolate deve ser pré-cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou recobrimento.

Nesta fase o chocolate desenvolve as características físicas e organolépticas. Consiste em um sistema de controle de temperatura da massa de tal maneira que esta esquente e esfrie de modo uniforme. O processo de temperagem inicia-se com o aquecimento do chocolate em temperaturas próximas a 40°C para a fusão da fase gordurosa. Em seguida é feito um resfriamento controlado, sob agitação para induzir a cristalização da gordura. A taxa de resfriamento deve ser próxima de 2°C/min (LUCCAS et al., 2001).

Neste processo são formados cristais de gordura os quais são importantes para solidificação (aumento do ponto de fusão do chocolate), aparência (aumento do brilho) e vida de prateleira do produto (MARTINS, 2007). A temperatura influencia de forma positiva às características de qualidade do produto final como dureza e quebra à temperatura ambiente (snap), completa fusão na boca, brilho, contração durante a desmoldagem a rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação (QUAST, 2008).

3.1.10. MOLDAGEM, RESFRIAMENTO, DESMOLDAGEM E EMBALAGEM

Após a etapa de têmpera, o produto deve ser moldado e resfriado. Geralmente utilizam-se túneis de resfriamento de três zonas de temperatura. Na primeira zona, a temperatura deve estar entre 15 e 17°C, contribuindo assim para a formação de cristais estáveis. Na segunda zona a temperatura deve ser menor, entre 10 e 13 °C. Na última zona, há um reaquecimento para que o produto saia do túnel com uma temperatura próxima a 20°C, para não ocorrer condensação de umidade sobre a superfície do chocolate, com posterior aparecimento de manchas esbranquiçadas (sugar Bloom). Em seguida, os produtos são resfriados e embalados (EMBRAPA, 2003).

3.2. MANTEIGA DE CACAU

Durante a formulação e manufatura do chocolate o ingrediente mais significativo é a manteiga de cacau. Além de ser economicamente o ingrediente mais caro, uma quantidade adicional de manteiga de cacau deve ser acrescentado na formulação do chocolate (DIMICK, 1991).

Através de prensagem hidráulica da massa de cacau é extraído a manteiga, seguido de desodorização e filtragem. Dependendo do fim ao qual se destina ela também pode ser extraída por prensa contínua ou pó solvente, entretanto esses dois métodos não são recomendados para fins alimentícios (VENTER et. al., 2007).

Quando obtida por prensagem, a manteiga de cacau apresenta uma coloração amarela e uma composição que permite um total derretimento na temperatura de 35 °C e uma primeira fusão na temperatura de 30/32°C (MINIFIE, 1989).

A manteiga, após a prensagem, deve ser centrifugada ou filtrada para eliminar os resquícios sólidos de cacau, logo após é desodorizada com o intuito de extinguir os compostos que impactam de forma negativa no seu sabor e padronizar a sua cor. Na

maioria das vezes esta fase é realizada fisicamente com o auxílio de destiladores a vácuo, sendo parâmetros importantes a temperatura de injeção de vapor, o vácuo e a umidade final (MINIFIE, 1984).

Responsável pela dureza e quebra á temperatura ambiente, a manteiga de cacau afeta diretamente diversas características de qualidade, como a fusão rápida e completa na boca, brilho e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processamento e está diretamente relacionada à estabilidade do produto, durante o armazenamento (LUCCAS et al., 2006; QUAST, 2008).

A composição em ácidos graxos tem grande importância devido aos seus aspectos nutricionais e funcionais. De acordo com Martin (1987) a manteiga de cacau é composta principalmente por triacilgliceróis (94%), contendo ainda, pequenas quantidades de diacilgliceróis (4%), monoacilgliceróis (<0,5%) e ácidos graxos livres (1,3%). O ácido palmítico, o esteárico e o ácido oléico são os principais ácidos encontrados na manteiga de cacau. Os mesmos, ilustrado na Figura 3, tendo essa composição grande importância nutricional e funcional.

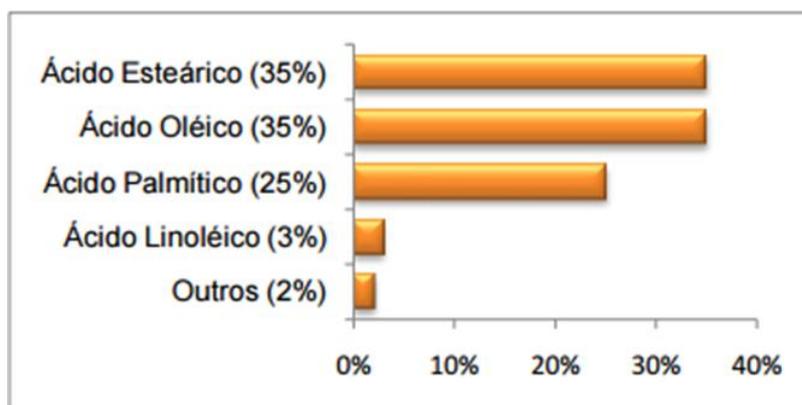


Figura 3 Componentes dos ácidos graxos presentes na manteiga de cacau. Adaptado de Souza, 2010.

Em quase toda a sua totalidade, o ácido oléico é encontrado esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto que os ácidos saturados são geralmente encontrados nas posições 1 e 3. A manteiga de cacau possui três principais triacilgliceróis simétricos, POP (1,3- dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-palmito-2-óleo-3-estearo triacilglicerol) e SOS (1,3-diestearo-2-óleo triacilglicerol), os quais, somados, podem representar mais de 75 % da composição da gordura (QUAST et al, 2011).

Embora a composição da manteiga de cacau seja em sua maioria formada por triglicerídeos, ela apresenta um alto grau de polimorfismo que influencia diretamente na sua fusão e no teor de sólidos em diferentes temperaturas. A manteiga de cacau pode cristalizar-se em inúmeras formas cristalinas, variando conforme as condições de processo utilizadas. Cada uma das formas possui certo ponto de fusão e volume físico de massa sólida. Na literatura técnica se discute muito o polimorfismo da manteiga de cacau em virtude a sua grande influência nas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. Existe uma discrepância nos dados apresentados com relação ao número de formas cristalinas presentes e seus respectivos pontos ou faixas de fusão. Alguns pesquisadores, durante vários anos, comentaram a existência de 6 formas polimórficas da manteiga de cacau, contudo, nos últimos anos, acredita-se na existência de apenas 5 delas. O polimorfismo da manteiga de cacau é classificado como monotrópico em razão de ser irreversível e possuir apenas uma forma estável. A forma cristalina beta é identificada como a mais estável, por isso é a mais desejada na fabricação de chocolate (COHEN et al., 2004). Formada quando a gordura é submetida a um rápido esfriamento, a Forma sub α ou Forma γ é a menos estável. Quando sofre um reaquecimento lento, rapidamente transforma-se na Forma II, III, IV e V. Durante o armazenamento a Forma V, produzida em um chocolate bem temperado, se transforma na Forma VI, ao longo de 4 meses, podendo essa transformação ser acelerada por flutuações de temperatura (COHEN et al., 2004). As formas polimórficas da manteiga de cacau relacionadas com as etapas de temperagem encontram-se dispostas na Figura 4.

Legenda: (1) Aquecimento, (2) Resfriamento, (3) Reaquecimento; (a) Chocolate sólido, (b) Fusão dos lipídeos, (c) Formação de cristais estáveis e instáveis (d).

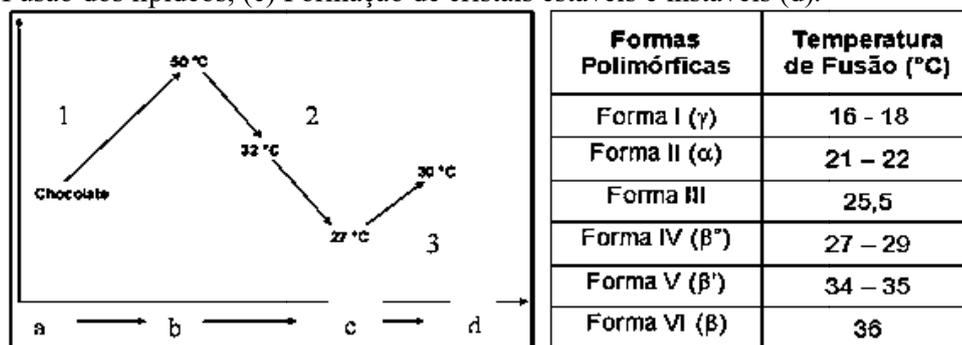


Figura 4 Etapas de temperagem do chocolate e as formas polimórficas da manteiga de cacau formadas durante este processo. Adaptado de Souza, 2010.

O que está chamando atenção da indústria de chocolate é o avanço das técnicas de modificação de óleos e gorduras para substituição parcial ou total da manteiga de cacau, visto que a manteiga de cacau é uma matéria-prima de alto valor agregado. As gorduras sucedâneas, como são denominadas as gorduras alternativas á manteiga de cacau, são obtidas a partir de modificações física e/ou químicas de óleos e gorduras de frutas e sementes, que sempre apresentam as mesmas características, permitindo ao fabricante uma padronização na qualidade dos seus produtos. Uma análise de custo e benefício, bem como as características desejadas, é quem vai interferir na escolha do melhor sucedâneo (LUCCAS, 2001; FARAH, 2008).

As gorduras que podem ser utilizadas na fabricação de chocolate e suas sucedâneas são classificadas de acordo com as suas diferenças funcionais em CBA (*cocoabutteralternative* – alternativa para manteiga de cacau), CBR (*cocoabutterreplacer* – repositor de manteiga de cacau) e CBS (*cocoabuttersubstitutue*– substituto da manteiga de cacau) (LANNES et. al., 1995).

Para não formarem misturas eutéticas quando misturados a manteiga de cacau, os sucedâneos devem ter similaridades físico-químicas a ela, ou seja, não pode alterar o ponto de fusão do produto. Os sucedâneos podem ser derivados de um único óleo ou gordura ou mesmo de combinações de vários óleos e gorduras (MININ, 1996; VÍTOVÁ et. al., 2009), que são modificados e manufaturados pelas técnicas comerciais de hidrogenação, interesterificação química ou enzimática e fracionamento, que influenciarão no aumento do ponto de fusão, da estabilidade oxidativa e em modificações sensoriais do chocolate (FARAH, 2008; QUAST, 2008).

3.3. GORDURA DE PALMA

O óleo ou gordura de palma, na Resolução RDC/ANVISA 482/1999, foi definido como óleo ou gordura comestível, obtido do mesocarpo de frutos da *Elaeisguineensis*, através de processos tecnológicos adequados. Estabelece também, uma classificação, conforme o processo de produção, como: a de extração e refino para óleo ou gordura de palma, o obtido pelo processo apenas de extração para óleo ou gordura de palma bruto ou azeite de dendê, e o obtido unicamente por processo mecânico ou outros meios físicos para óleo ou gordura de palma virgem, ou seja, o óleo ou gordura e que não tenha sido submetido a outro tratamento que não a lavagem, decantação, centrifugação e filtragem (BRASIL, 1999b).

O dendê é o fruto do dendezeiro da família das palmáceas. O fruto tem forma de côcosovóides, de cor amarelo ou alaranjado, de tamanho variável, é composto da polpa ou mesocarpo e da semente ou caroço. É rico em vitaminas A, E, complexo B, atua como antioxidante, sendo rico em betacaroteno e niacina. O óleo de palma é destinado para o uso culinário e o óleo de palmiste para a fabricação de sabões, sabonetes, sabão em pó, detergentes e amaciantes de roupas, podendo ainda ser utilizado como combustível em motores diesel-biodiesel (SOUTO, 2007).

Da polpa do fruto é extraído o óleo de palma, e da semente do fruto é extraído o óleo de palmiste (CODEX, 2005). O óleo de palmiste é constituído principalmente por ácido láurico (C12 47%) e ácido mirístico (C14 16%), semelhante ao óleo de coco. Na indústria alimentícia pode ser utilizado como substituto da manteiga de cacau e gordura vegetal hidrogenada (BAHIA 2011^a; BRASIL, 2005; CURVELO,2010).

Caracterizado por constituir-se principalmente por ésteres, o óleo de dendê é produto da condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados triglicerídeos. Presentes nas gorduras em geral, os ácidos graxos são constituídos de uma cadeia longa formada de átomos de carbono e hidrogênio e um grupo carboxila ao seu final, característico dos ácidos orgânicos. O óleo de dendê apresenta aproximadamente 98% do óleo bruto, sendo formado por ácidos graxos saturados que são o palmítico e o esteárico e os ácidos graxos insaturados o oléico e linoléico. Assim os ácidos graxos saturados poderão ser utilizados para a produção de biodiesel e os insaturados na culinária (MORETTO & FETT, 1989; OLIVEIRA et al., 2008).

Os óleos e gorduras são classificados pelos ácidos graxos livres e acidez que são usados como índice de qualidade (KARDASSH & TUR'YAN, 2005). A qualidade do óleo de palma é determinada pela presença dos ácidos graxos, umidade, teor de impurezas e branqueamento.

O óleo de palma bruto possui acidez elevada, essa característica pode ser devida ao modo de extração, a presença de fungos e atividade enzimática (SILVA et al., 1999).

O processo de extração do azeite de dendê ocorre através de processo físico (pelo calor e por pressão), não sendo empregados solventes químicos (CURVELO, 2010).

Para a extração do dendê são utilizadas duas técnicas. A industrializada através de máquinas e a artesanal que é a forma tradicional realizada através da utilização da mão de obra do homem e de animais de tração. Na indústria, os cachos vão para os debulhadores que separam os frutos e cachos. Os frutos são partidos, esterilizados e

posteriormente cozidos num tipo de autoclave. Em seguida, o fruto segue para a prensa, onde é extraído o óleo bruto, que será fervido, retirados os resíduos, centrifugado e finalmente embalado (FERNANDES, 2000; SOUTO, 2007).

3.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A espectroscopia é o estudo da interação da luz com a matéria. A luz é composta pelas ondas elétrica e magnética que estão em planos perpendiculares entre si. É a parte elétrica da luz, chamada de vetor elétrico, que interage com as moléculas da matéria (SMITH, 1996). Isaac Newton, no ano de 1666 realizou experimentos sobre a dispersão da luz branca em várias cores utilizando um prisma de vidro triangular. Porém, foi apenas em meados de 1860 que Bunsen e Kirchhoff desenvolveram o espectroscópio de prisma com uma unidade integrada para o uso como um instrumento analítico (HOLLAS, 2004; BARBOSA, 2008).

Em virtude da sua alta sensibilidade e velocidade, as técnicas de espectroscopia se tornaram importantes ferramentas para lidar com uma ampla gama de questões da bioquímica e biofísica. Propriedades espectroscópicas, como absorbância, fluorescência e dispersão podem fornecer informações sobre a identidade, concentração, energia, conformação ou dinâmica das moléculas, e serem sensíveis a mudanças na estrutura molecular e no ambiente (PARSON, 2007).

Na região do infravermelho (IR), a espectroscopia abrange a transferência de energia entre a radiação eletromagnética e as moléculas, sendo esta energia vinculada aos modos vibracionais e rotacionais de grupos funcionais. As frequências e intensidades das bandas exibidas no espectro de um composto que absorve no infravermelho são distintas e, tendo-se em vista que moléculas com grupos funcionais distintos apresentam diferentes modos vibracionais, pode-se utilizar este fenômeno tanto para caracterização quanto para quantificação de componentes (PUTZIG, 1994).

A radiação eletromagnética no infravermelho compreende a faixa entre 780 a 1.000.000 nm e está dividida em três regiões: o infravermelho próximo (NIR), que compreende entre 780 a 2500 nm (14290 a 4000 cm^{-1}), o infravermelho médio (MIR), correspondendo à escala de 2500 a 50000 nm (4000 a 200 cm^{-1}) e o infravermelho distante (FIR), 50 a 1000 μm (MARCELO, 2013).

Segundo Naeset al (2002), enquanto investigava qual cor da radiação solar que produzia mais calor, utilizando um prisma de vidro, transparente á radiação, que decompõe a luz solar, em 1800, Hershel fez a descoberta da espectroscopia de

infravermelho próximo (NIR). Utilizando um termômetro, verificou que ocorria um aumento inesperado ao colocar o mesmo na zona logo acima da região vermelha do espectro, descobrindo assim, o que hoje se chama de radiação infravermelho próximo. Porém, esta técnica só despertou maior interesse após os estudos de caracterização de produtos agrícolas e alimentares com NIR de Karl Norris em 1960. O potencial desta técnica foi evoluindo tornando-se hoje em dia numa ferramenta bastante utilizada industrialmente, no controlo de qualidade e processo (SIESLER et al., 2002).

A espectroscopia NIR, é fundamentada em absorções de energia por parte das ligações existentes nas moléculas de uma amostra que são causadas por três mecanismos diferentes: sobreposições de vibrações fundamentais; combinações de vibrações fundamentais e ainda absorções eletrônicas, gerando no espectro NIR bandas de absorção com baixa seletividade (NAES et al., 2002). Estas bandas possuem uma menor absorvidade quando comparadas com a espectroscopia MIR, tornando este método menos sensível. Porém uns dos maiores apelos para utilização da tecnologia do NIR em laboratórios analíticos incluem a rapidez das análises, ausência de preparação de amostras, simplicidade de procedimento, e melhor repetibilidade em comparação ao tradicional método de análises químicas. O baixo custo devido á rapidez das análises justifica a compra do equipamento (MAGALHÃES et al, 2006)

A intensidade de radiação que é refletida da superfície da amostra e analisada como uma função de comprimento de onda é usualmente apresentada como espectro de absorbância (POPE, 1995). Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional à concentração do componente que causa esta banda, a quantidade de um composto existente numa amostra pode ser determinada através de uma curva de calibração (intensidade da banda versus concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão, através de uma análise multivariada devido ao elevado número de variáveis obtidas num espectro NIR (ALMEIDA, 2009).

3.5. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Introduzida na química por Malinowski no final dos anos 1960, a análise de componentes principais (PCA) inicialmente era denominada por Análise de Fatores, e a partir da década seguinte uma série de aplicações foi desenvolvida, o que a tornou muito conhecida e explorada (WOLD et al., 1987).

É um método que se baseia na redução dos dados experimentais, na medida em que determina os componentes principais das amostras utilizando um menor número de variáveis. Frequentemente este método é utilizado na identificação de grupos distintos, bem como na escolha de amostras para modelo de calibração (SIMÕES, 2008). É a situação mais comum em quimiometria por ser uma ferramenta quimiométrica que admite retirar de um determinado conjunto de dados informações relevantes para seu entendimento. Organizado em forma de matriz, este conjunto de dados pode ser aparelhado de forma que as linhas podem ser a identidade das amostras e as colunas variáveis em estudo para aquelas amostras (MATOS et al., 2003).

Segundo Thomas (1994), em um novo sistema de eixos, as coordenadas das amostras são reescritas, de modo mais conveniente á análise dos dados, chamados de componentes principais.

Obtêm-se os compostos principais por ordem decrescente da quantidade de informação estatística que possuem. Com isso, considera-se o componente principal aquele que possua um valor próprio maior (ALMEIDA, 2009). Após ser aplicado, este modelo consegue catalogar as variáveis novas com as originais, adquirindo combinações lineares (NAES et al., 2002).

O algoritmo de PCA cria um novo espaço subdimensional onde as variáveis originais são projetadas. Com o aumento do número de componentes principais, diminui também o número de resíduos associados, na medida em que a quantidade de componentes principais vai aumentar a informação guardada. A representação gráfica das novas variáveis, scores e loadings, permitem uma supervisão do problema de forma simples e rápida (COSTA, 2000; OTTO, 1999).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizadas 24 amostras de chocolates e coberturas, estearina de palma e manteiga de cacau.

As amostras adquiridas somam um total de oito marcas distintas, contendo chocolate ao leite, chocolate branco, chocolate amargo e meio amargo, chocolate diet e coberturas. As mesmas foram adquiridas no comércio local da cidade de Campo Mourão – PR.

A estearina de palma foi adquirida através do site Casa Santa Luzia, sendo de marca própria.

A manteiga de cacau foi obtida através do site Flora Fiora, também sendo de marca própria.

4.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAMERMELO

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas no equipamento Micro NIR 1700 da JDSU. Os espectros das amostras foram obtidos em triplicata, por meio de esfera de integração com resolução de 6nm.

As amostras foram analisadas em temperatura ambiente, sem necessidade de qualquer alteração. As mesmas foram denominadas conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 Amostras e suas respectivas identificações nos espectros

Marca	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Arcor ao leite	1	2	3
Nestlé Classic	4	5	6
Nestlé Classic Diet	7	8	9
Nestlé Galak	10	11	12
Lacta Bubbly	13	14	15
Lacta Laka	16	17	18
Lacta ao leite	19	20	21
Harold ao leite	22	23	24
Harold branco	25	26	27
Hershey's meio amargo	28	29	30
Arcor meio amargo	31	32	33
Cacau Show Diet	34	35	36
Cacau Show Zero	37	38	39
Cacau Show 28% cacau	40	50	51
Cacau Show 34% cacau	41	52	53
Cacau Show 41% cacau	42	62	63
Cacau Show 55% cacau	43	60	61
Cacau Show 70% cacau	44	56	57
Cacau Show Branco	45	54	55
Cacau Show 85%		58	59
Moeda Hidrogenada	46	47	48
Reivo's Branco	74	75	76
Reivo'sBlend	68	69	70
Reivos Amargo	71	72	73
Callebout Branco	83	84	85
Sicao Chocolate Branco	80	81	82
Sicao Cobertura Branca	77	78	79
Gordura de Palma		66	67
Manteiga de Cacau		64	65

4.3. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise exploratória dos dados foi realizada pelo método de Componentes Principais (PCA), para a identificação da semelhança e organização dos grupos das amostras de chocolates e coberturas utilizando o programa MATLAB versão 2007b.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 5 apresenta espectros obtidos para as amostras de chocolates, coberturas e gorduras sem pré-processamento. Todos os espectros de refletância difusa foram automaticamente convertidos a $\log(1/R)$, onde R representa refletância.

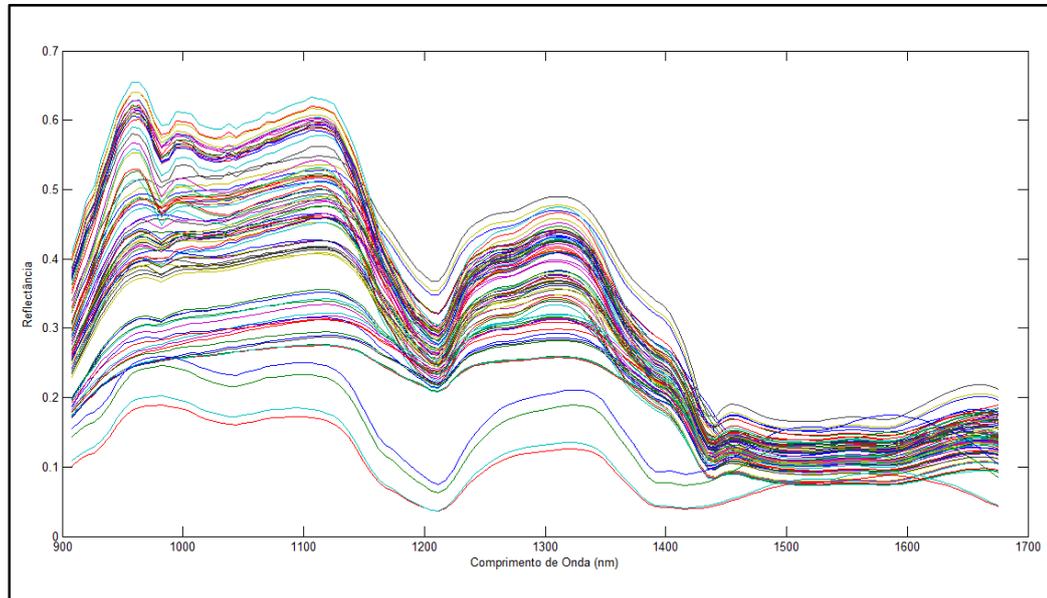


Figura 5 Espectros das amostras de chocolate, cobertura e gordura.

Para remoção dos deslocamentos sistemáticos da linha de base (erro de offset), os dados espectrais foram submetidos a um pré-processamento, antes dos ajustes dos modelos de calibração. Os espectros das amostras foram submetidos a 1ª Derivada e suavizados com Savitz Golay, com polinômio de segunda ordem e alisamento de janela 9, para a correção de offset, Figura 6.

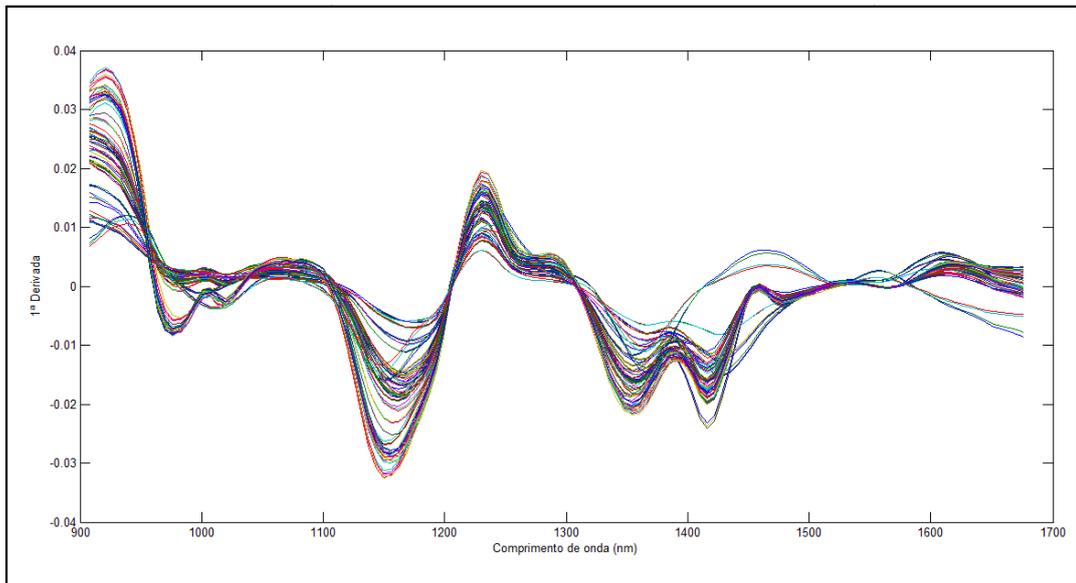


Figura 6 Espectros submetidos ao pré-processamento

Para uma melhor interpretação dos espectros NIR foi utilizado uma técnica multivariada para análise dos dados espectrais, a análise de componentes principais (PCA). A Figura 7 mostra o gráfico dos *scores* da PC1 *versus* PC2.

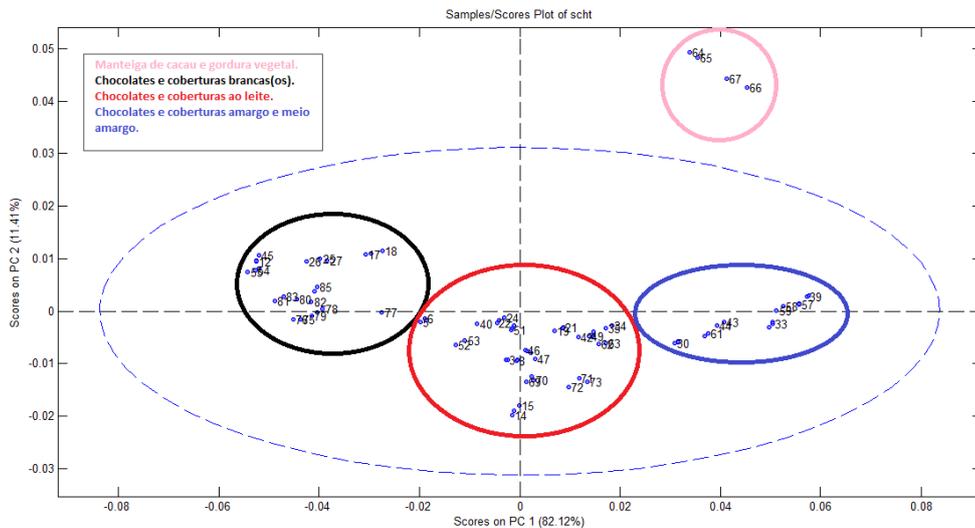


Figura 7 Gráfico dos *scores* PC1 *versus* PC2 nos espectros NIRS.

Na Figura 7, verifica-se que PC1 separou as amostras em relação à quantidade de cacau, notando-se que as amostras de chocolate branco e as coberturas no sabor de chocolate branco foram identificadas na região negativa, enquanto a maioria das amostras de chocolate e coberturas ao leite e meio amargos se encontram na região

positiva. Analisando a PC2 é válido ressaltar que esta não foi capaz de separar as amostras de chocolates e coberturas de forma eficiente. Novas avaliações são necessárias para uma melhor conclusão sobre o comportamento da PC2.

Nota-se também que os espectros da manteiga de cacau e da gordura de palma ficaram distantes dos espectros dos chocolates e coberturas, visto que são produtos com particularidades muito diferentes das demais amostras. Com isso, não conseguimos distinguir se a amostra é um chocolate ou uma cobertura. Podemos dizer que o PCA não conseguiu distinguir as amostras com a manteiga de cacau e a gordura de palma devido à gordura substituta ser muito semelhante físico-quimicamente com a manteiga de cacau.

Analisando a Figura 8, que representa o gráfico das amostras no comprimento de onda de 900 a 1700 nm, em relação a PC1, pode-se observar que as amostras de chocolate e coberturas brancas, que são ausentes de cacau estão compreendidas, aproximadamente, na região do comprimento de onda entre 900 a 960, 1030 a 1110, 1210 a 1300 e 1590 a 1690nm.

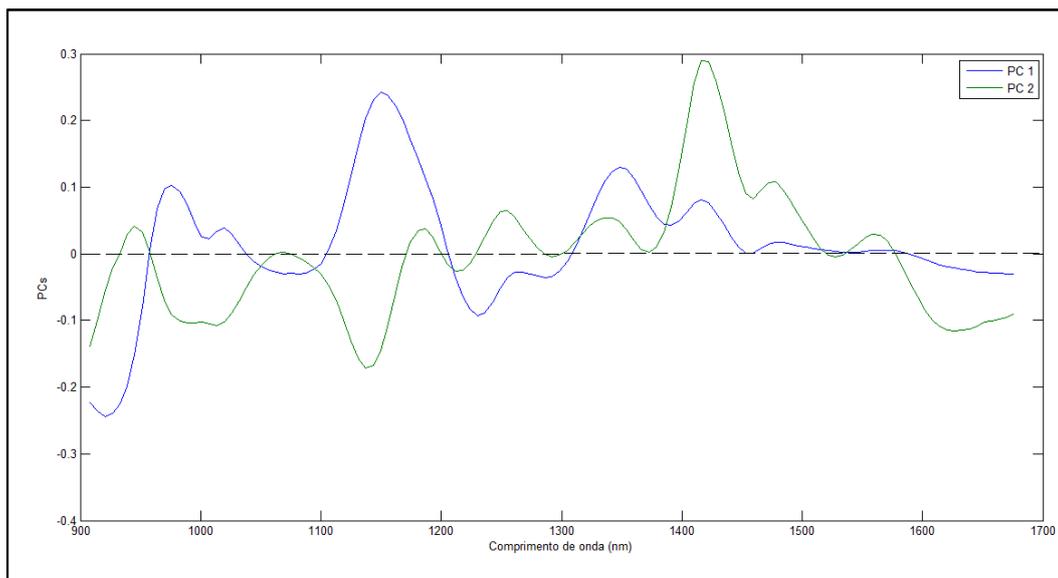


Figura 8 Loading PC1 e PC2

Comparando os resultados obtidos, verifica-se que a análise das amostras por NIR apresentou boa repetibilidade já que grandes partes das triplicatas ficaram próximas. As amostras apresentam diferenças entre si, visto que houve separação em diferentes grupos.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado o uso da espectroscopia NIR aliada á calibração multivariada para a determinação de componentes principais.

A partir das análises realizadas, verificou-se que o PCA não foi capaz de distinguir as amostras com manteiga de cacau em sua formulação ou gordura vegetal, visto que a gordura sucedânea da manteiga de cacau tem propriedades físico-químicas semelhantes da mesma.

Em contrapartida, o PCA conseguiu separar os grupos com relação à quantidade de cacau presente na amostra, ficando visível o grupo de chocolates e coberturas brancas, o grupo de chocolates e coberturas ao leite, o grupo de chocolates e coberturas meio amargo e o grupo contendo manteiga de cacau e gordura de palma.

Para uma melhor resposta no experimento, sugere-se que em uma continuação deste trabalho, sejam realizadas novas análises, mas com as porcentagens de gordura e manteiga de cacau conhecidas nas amostras.

O uso da espectroscopia NIR é uma alternativa vantajosa para análises quantitativas e qualitativas. O método proposto é mais rápido, de custo relativamente baixo e limpo, além de exigir menos preparo da amostra quando comparado aos métodos oficiais, porém não foi o suficiente para detectar fraudes em chocolates conforme proposto neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICAB. **Associação Brasileira da Indústria de Chocolate, Cacau, Balas e Derivados**. Disponível em: <http://www.abicab.org.br>. Acesso dia: 20 de outubro de 2016.

AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; RYAN, A. **Flavorformation and character in cocoa and chocolate: A criticalreview**. *CriticalReviews in Food Science and Nutrition*, v. 48, n. 9, p. 840-857, 2008.

Almeida, F. (2009). **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico.

BAHIA. **Secretaria de Agricultura, Irrigação e Reforma Agrária**. Cultura do Dendê. Disponível em: < <http://www.seagri.ba.gov.br/dende.htm>>. Acessoem: nov. 2011.

BARTON, F.E.; WINDHAW, W.R. **Determination of aciddetergent fiber and crude protein in forages by nearinfrared reflectance spectroscopy: Collaborative study**. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, v. 71, p. 1162-1167, 1988.

BECKETT, S. T. **Fabricación y Utilización Industrial Del Chocolate**. Zaragoza: Editorial Acribia, S.A., 1994. 432p.

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

BECKETT, Stephen. **The science of chocolate**. Londres: Royal Society of Chemistry / RS-C Publishing, 2004.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. VisaLegis. **Resolução RDC n.264, de 22 de setembro de 2005**. Aprova Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Chocolate e Chocolate Branco. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/anvisa/legis/resol/12_78_chocolate.htm>. Acesso em: 24 set. 2016.

BRASIL. **Resolução da Diretoria Colegiada ANVISA nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Aprova o Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos

E Gorduras Vegetais, constante do anexo dessa Resolução. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, de 13 de out. de 1999b (Republicada dia 20 jun. 2000).

CALLEBAUT: **História do chocolate.** Disponível em: < <http://www.callebaut.com/brpt/chocophilia/historia-do-chocolate> >. Acesso em 26 de set. 2016.

CODEX ALIMENTARIUS (FAO/WHO). **Codex standard for named vegetable oils**, CODEX STAN 210, vol. 8, 1999. Amendment, 2005.

COHEN, K. O.; LUCCAS, V.; SOUSA, M. V.; JACKIX, M. N. H. Processamento tecnológico das Amêndoas de Cacau e de Cupuaçu. Embrapa. Belém\2004.

Costa, P. A. **Aplicações da Espectroscopia de Radiação Infravermelha Próxima FT-NIR na Monitorização de Processos Farmacêuticos.** Lisboa Portugal, 2000: Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa.

COOK, L. R. (1982), **Chocolate production and use.** Harcourt Brace Javovich, New York.

CURVELO, F. M., Uma Imersão no tabuleiro da baiana: O estudo do óleo de palma bruto (*Elaeis guineenses*). 2010. 103 f. **Dissertação** (Mestrado em Alimentos, Nutrição e Saúde) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

DHOEDT, Ann. "Food of the Gods". The rich history of chocolate. Focus on Chocolate. **Suplemento de AgroFOOD industry hi-tech.** V. 19, n.3, mai-jun 2008, p. 4- 6.

DIMICK, P.S. Principles of Cocoa Butter Crystallization. *The Manufacturing Confectioner*. v.71, n.05, 1991.

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.

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

FERNANDES, C. **Viagem Gastronômica do Brasil/ Nordeste/ Bahia**. São Paulo, 2000.

KARDASSH, E. and TUR'YAN, Y.I. 2005. **Acid Value Determination in Vegetable Oils by Indirect Titration in Aqueous-alcohol Media**. CROATICA CHEMICA ACTA, CCACAA 78(1): 99-103.

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

LANNES, S. C. S. Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de chocolates. 2007. **Dissertação de mestrado** - Universidade de São Paulo, Tecnologia de Alimentos, 1997.

LUCAS, V. Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas a manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate. 2001. **Tese de Doutorado** - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas.

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

LUCAS, V.; BONOMI, E. C.; KIECKBUSCH, T. G. **Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite**. Campinas, v. 17, n. 2, p. 130-138, abr./jun. 2014.

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

MARTIN JUNIOR, R. A. **Chocolate**. Adv. Food Res., New York, v.31, p.211-342, 1987.

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.

- MINIFIE, B. W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: Chapman & Hall, 1989. 904p.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.
- NAES, T.; MEVIK, B.H. **Understanding the collinearity problem in regression and discriminant analysis**. *Journal of Chemometrics*, 14: 413, 2002.
- OLIVEIRA, F.C.C. ET. al. Biodiesel: **Possibilidade e Desafios**. **Rev. Química Nova Escola (QNEsc), Química e Sociedade**. São Paulo, v.28, maio, 2008.
- OTTO, Matthias. *Chemometrics, Statistics and Computer Applications in Analytical Chemistry*. 1 ed. Weinheim: Wiley, 1999.
- QUAST, L. B. Efeito da adição de gorduras alternativas na cristalização da manteiga de cacau. 2008. 127p. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.
- 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.
- 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.
- SILVA, F.A.M; BORGES, M.F; FERREIRA, M.A.: **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante**. *Química Nova*, Campinas, vol. 22, n.1, 1999.
- SOUTO, T. de C. Azeite de Dendê: Uma Breve História Sobre sua Origem. 2007. 85 f. **Monografia** (Bacharelado em Gastronomia) - Faculdades Integradas, Associação de Ensino de Santa Catarina. FASSESC. Santa Catarina.

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

WANG, J. F.; SCHRAMM, D. D.; HOLT, R. R.; ENSUNSA, J. L.; FRAGA, C. C.; SCHMITZ, H. H.; KEEN, C. L. **A dose-response effect from chocolate consumption on plasma epicatechin and oxidative damage**. J.Nutr., Bethesda, v.130, p.2115S-2119S, 2000.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 2: 37, 1987.