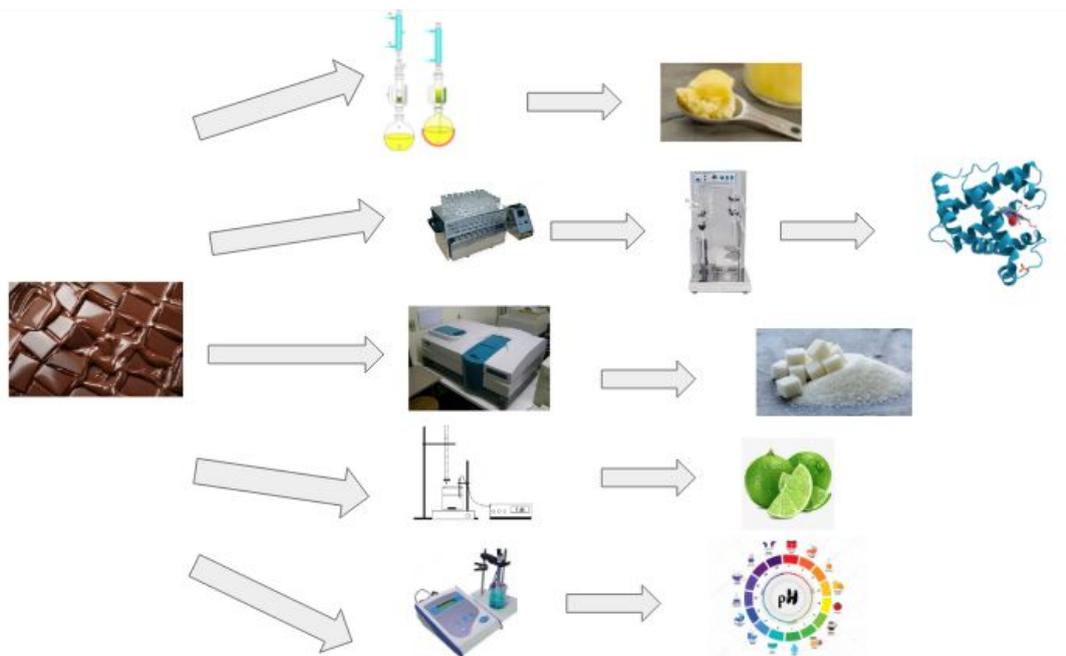


Graphical Abstract



The design above show the analysis executed for the chocolate samples, analyzing fat, protein, reducing sugars, acidity and pH.

AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE CHOCOLATE AO LEITE, MEIO AMARGO E 70% CACAU

Bianca Stipp Martins^a, Jéssica Paulina Vieira^a, Natália Momm^a, Nathyele Kettlin da Costa^a, Thaynara Laurentino Belegante^a, Paula Vergara^a, Adriana Reis de Andrade Silva^b

^aInstituto Federal Catarinense – Campus Araquari, 89245-000 Araquari - SC, Brasil.

^bFaculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, 13083-859 Campinas - SP

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

PHYSICOCHEMICAL EVALUATION OF MILK CHOCOLATE, SEMISWEET AND 70% CACAO

Currently, the Brazilian public has modified its palate, accepting chocolate with a larger cocoa content, which presents functional antioxidant substances, like polyphenols, although the general preference still be for the milk chocolate. The objective of the project was to evaluate the physicochemical composition of the milk chocolate, semisweet chocolate and bitter chocolate (70% cocoa). All the samples came from medium and small industries. The physicochemical analysis were: buffer capacity (pH), protein percentage, reducing sugars, total fat and titratable acidity, according to Horwitz (2005) and AOAC (2006). At the end of the work, it is expected that it will be possible to determine the suitability of the physicochemical composition of the chocolates with the required for the Brazilian legislation.

Keywords: Analysis, chocolate, physicochemical.

INTRODUÇÃO

A história do chocolate inicia-se há séculos, com as civilizações astecas e maias. No México, os astecas veneravam o deus *Quetzalcoatl*. Ele personificava a sabedoria e o conhecimento e foi quem lhes deu, entre outras coisas, o chocolate. Ele era considerado a “Serpente Emplumada”, portadora das sementes de cacau do Paraíso na Terra. Os astecas acreditavam que *Quetzalcoatl* trouxera do céu para o povo as sementes de cacau e que um dia ele iria voltar após ser destruído por um deus rival. O povo festejava as colheitas com sacrifícios humanos, oferecendo às vítimas taças de chocolate chamadas na época de “*tchocolath*”.¹

As primeiras sementes de cacau chegaram no Brasil pelo sul da Bahia no século XVIII. Com o clima quente e úmido da região, extensos cacauzeiros rapidamente se desenvolveram, transformando o sul do estado no principal produtor de cacau do país. Por mais de um século, o Brasil se firmou como um dos maiores exportadores de cacau para o mundo, chegando a produzir mais de 400 mil toneladas ao ano.² Porém houve uma praga que assolou as plantações, chamada de “vassoura-de-bruxa” que fez com que o Brasil perdesse muita das suas plantações de cacau, onde gerou uma drástica queda na produção.

O chocolate ao leite comercializado é composto por uma quantidade de açúcar, massa e manteiga de cacau, leite, leite em pó e condensado. Enquanto o meio amargo é composto por massa e manteiga de cacau e pouca quantidade de açúcar e o meio amargo possui massa e manteiga de cacau.³

O consumo de chocolate ao leite no Brasil é preferencial pela população, tendo 58% da preferência, nos períodos de páscoa, inverno, dia dos namorados e natal, o consumo aumenta em 23%, 16% e 11%, respectivamente.⁴

Os maiores consumidores de chocolate no Brasil, são Curitiba e Brasília, com percentual de 71% e 70%, respectivamente, por outro lado, Fortaleza é a capital com menor consumo, sendo 63%. Os chocolates de maiores preferência são, em tablete, com 82%, seguido pelo bombom, com 72%, e por fim, as barras recheadas com 58%. Entre os consumidores brasileiros de chocolate, 56% é representado por mulheres, e os 44% restantes são por homens.⁵

O objetivo deste trabalho foi analisar os parâmetros físico-químicos de diferentes tipos de chocolate ao leite, meio amargo e amargo (70% cacau) pertencentes a diferentes marcas.

METODOLOGIA

Das três amostras de chocolate que foram utilizadas no presente trabalho (ao leite, meio amargo e amargo -70% cacau), duas foram doadas por diferentes indústrias, localizadas na região sul do Brasil e a terceira amostra foi adquirida no comércio local, proveniente de indústria localizada da região sudeste do Brasil. Deste modo, as amostras foram identificadas como marca A, B e C, respectivamente, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1: Amostras divididas quanto a marca e formulação.

Marca A	Marca B	Marca C
Ao leite	Ao leite	-
Meio Amargo	Meio Amargo	Meio Amargo
-	70% cacau	-

Foi utilizado 1 kg de cada amostra para a realização das análises físico-químicas. As amostras foram armazenadas em local arejado, protegido da luz, mantido na embalagem original na qual foram recebidas, e com temperatura variando no máximo entre 15 e 17 °C, para que não houvesse alterações em sua composição.⁶

As análises físico-químicas foram realizadas em triplicata, seguindo os métodos usados:

CAPACIDADE TAMPONANTE (pH)

Para realizar a análises, foi efetuado o preparo da mesma, utilizando 10 g da amostra a ser analisada, em um erlenmeyer de 250 mL. Sob agitação, usando uma chapa de aquecimento e barra magnética, a mesma foi dissolvida em 90 mL de água, em ebulição. Após isso, a solução precisou ser resfriada para 20-25° C, podendo ser realizado a leitura do pH, utilizando o aparelho pHmetro, previamente calibrado.

ACIDEZ

Após executar a análise de capacidade tamponante, foi utilizada a titulação potenciométrica para iniciar a análise de acidez. Utilizou-se uma chapa para agitação constante da solução (deve-se tomar cuidado quando posicionar o eletrodo na solução, para evitar que a barra magnética se choque no aparelho). Com isso, foi usada uma bureta de 50 mL, contendo solução de NaOH 0,1 M previamente padronizado, dando início assim à titulação, que respeitou uma sequência. Precisou titular até a solução apresentar pH's 6,00 e 7,00, anotando sempre o volume de NaOH usado. Depois que a solução atingiu pH 7,00, foram adicionados quatro gotas de NaOH, anotando o volume gasto para cada uma das gotas. A titulação teve continuidade, até a solução apresentar pH 8,00 e 8,10, anotando os últimos volumes de NaOH usados. Por fim, foram realizados cálculos a fim de encontrar a acidez total de ácido acético e hidróxido de sódio.

TEOR DE PROTEÍNA

A análise feita no destilador de nitrogênio requer que ligue o equipamento no número 5, coloque um erlenmeyer de 250ml com 10ml de ácido bórico na saída da mangueira com a ponta encostada no líquido; colocar 15ml de soda 50% no compartimento superior, quando a água da caldeira começar a ferver, ir largando a soda aos poucos assim então quando a amostra ficar marrom aumente a temperatura para o número 7, quando for destilado até 100ml no erlenmeyer lave a ponta da mangueira com água destilada e coloque em outro recipiente assim diminuindo o calor para o número 0, nesse momento tudo irá descer para o tubo da amostra então retire o tubo e descarte a amostra em um béquer.

TEOR DE LIPÍDIOS

A análise de lipídios é dividida em duas partes, a hidrólise ácida e extração por Soxhlet. A hidrólise ácida inicia-se com o preparo da amostra, pesando 5 g desta em um erlenmeyer, usando uma chapa de aquecimento e barra magnética para a diluição da amostra em 45 mL de água em ebulição. Quando a solução estava homogênea, foi adicionado 55 mL de HCl 8M, com um funil analítico no erlenmeyer e também foi ligado o aquecimento da chapa. A solução permaneceu em aquecimento, respeitando a tolerância de no máximo 100° C, por 20 min, depois aumentou para 150° C, por 10 min, e 200°C por 20 min, quando a solução encontra-se em ebulição e projetando no funil.

Passados os 20 min de ebulição, a solução foi resfriada, filtrada (até o filtrado estar incolor) e a

substância sólida foi armazenada em um cadinho de porcelana (identificado) e levado para a estufa, onde foi aquecido a uma temperatura constante de 100°C por 18 horas.

Antes de iniciar a extração, deve-se separar balões de fundo chato, de 250 mL, lavá-los, pesá-los e colocá-los na estufa a 100°C por uma hora, a fim de remover qualquer gordura que possa interferir na análise. Feito isto, foi pego o sólido contido no filtro, previamente seco, colocando-o no aparelho soxhlet, com 200 mL de éter de petróleo no balão, iniciando assim a extração. A mesma durou quatro horas, foi recuperado o éter, para utilizações posteriores, e o balão que continha a gordura extraída foi levado a estufa para evaporar o solvente por completo. Por fim, o balão com a gordura foi pesado, desconsiderando o balão em si e foi efetuado cálculos para encontrar o teor de lipídios das amostras.

TEOR DE GLICÍDIOS REDUTORES EM GLICOSE.

A amostra inicialmente foi clarificada por um método anterior e assim seguido com o método novo no qual foi feito uma curva de calibração para fazer os cálculos sendo organizado uma bateria com seis tubos de ensaio em triplicata das amostras e utilizando as concentrações de glucose 2mg/ml de 0,1 ml (0,2mg); 0,2 ml (0,4 mg); 0,4 ml (0,8 mg); 0,8 ml (1,6mg); 1 ml (2,0 mg). Foi feita a diluição da amostra e lida no espectro com 540 nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a execução das análises físico-químicas do chocolate, obteve-se os resultados contidos na Tabela 2, abaixo descrita.

Tabela 2: Valores de lipídios, pH e proteína, das amostras A, B e C.

Amostras	Lipídeos (%)	pH	Acidez total titulável (meqNaOH/100 g)	Açúcares redutores	Proteínas (%)
1.A(M.A)	35.85±0.2b	5.59±0.2c	9,47±1,15b	0.46±0,05c	15,81±0.2bc d
2. A(A.L)	32.67±0.5cd	6.27±0.1ab	5,27±0,21d	6.22±0,39a	14,38±0.1cd

3. B(M.A)	35.06±0.9bc	5.94±0.1abc	7,53±0,93c	0,90±0,25c	21,69±0.1ab
4. B(A.L)	32.60±0.5cd	6.35±0.2a	6,73±0,38cd	2,4±0,13b	19,56±0.1abc
5. B(70)	39.33±2.2a	5.64±0.1c	16,97±0,31a	0,90±0,03c	24,19±0.3a
6. C(M.A)	29.90±0.6d	5.71±0.4bc	7,2±0,17c	0.44±0,04c	10,25±0.2d

Tabela: 1. Amostra A-M.A (Meio Amargo), 2. Amostra A-A.L (Ao Leite), 3. Amostra B-M.A (Meio Amargo), 4. Amostra B-A.L (Ao Leite), 5. Amostra B-70 (70% cacau), 6. Amostra C-M.A (Meio Amargo). *Valores na mesma coluna com letras iguais não diferem ao nível de significância de 5% entre si pelo teste de Tukey. **Média dos valores ± desvio padrão.

Foi verificada diferença significativa quanto ao teor de nitrogênio total (proteínas) entre as amostras A(M.A), B(M.A), C(M.A) que apresentaram valores 15,81%, 21,69% e 10,25% respectivamente. Tendo a amostra, B(70), apresentado maior teor de nitrogênio 24,19% e a amostra C apresentou a menor quantidade de nitrogênio, 10,25%.

Conforme a tabela 2, a amostra C(M.A) apresenta menor porcentagem de lipídio, sendo este 29,90%, comparado às demais amostras de chocolate meio amargo, sendo que a A(M.A) e B(M.A) apresentaram valores semelhantes, 35,85% e 35,06%, respectivamente. Das amostras ao leite, os valores, entre a A(A.L) e B(A.L), encontram-se muito próximos, 32,67% e 32,60%, respectivamente. Entre as amostras A(A.L), B(70) e C(M.A), a que indicou maior porcentagem de lipídios foi a B(70), com 39,33% e a que apresentou menor porcentagem foi a C(MA), e a A(A.L) é intermediária entre estas. Comparando-se com a literatura,⁷ que é de 35% de lipídios, as amostras apresentam valores apropriados.

Quanto ao pH, as amostras A(M.A), B(M.A) e C(M.A) indicaram valores próximos, 5,59; 5,94 e 5,71, respectivamente. As amostras A(A.L) e B(A.L) também indicaram valores semelhantes, 6,27 e 6,35, seguindo essa ordem. Entre as amostras A(A.L), B(70) e C(M.A), a que apresentou menor valor de pH, foi a B(70), com 5,64, diferente da A(A.L), que apresentou o maior valor de pH, porém, a amostra C(M.A) encontra-se com valor perto da B(70). Segundo a literatura uma conchagem eficiente pode levar ao aumento do pH de 4,95 para 5,70; valor considerado bom para chocolates, tendo em vista que um baixo pH e um teor elevado de ácidos orgânicos, principalmente o acético, proveniente da fermentação das sementes de cacau, afetam de forma

indesejável o sabor do chocolate.⁸ Tendo isso em vista, os valores das amostras A(A.L), B(M.A), B(A.L) e C(M.A) estão fora do valor previsto.

Observando a tabela 2, é possível perceber que em relação à acidez, as amostras A(M.A), B(M.A) e C(M.A) apresentaram resultados próximos, 9,47 meqNaOH/100 g; 7,53 meqNaOH/100 g e 7,2 meqNaOH/100 g, respectivamente, tendo uma pequena discrepância apenas na amostra A(M.A). As amostras A(A.L) e B(A.L) apresentaram resultados de acidez com pequena divergência, mas sem diferença estatística, sendo estes resultados 5,27 meqNaOH/100 g e 6,73 meqNaOH/100 g, nesta ordem. Em relação às amostras A(A.L), B(70) e C(M.A), os resultados obtidos mostraram que a amostra B(70) com valor de acidez 16,97 meqNaOH/100 g além de apresentar diferença em seu valor, apresentou, também, diferença estatística em relação às outras amostras. A acidez encontrada para a amêndoa do cacau pode variar de 12 meqNaOH/100 g à 18,5 meqNaOH/100 g, o que é condizente com os resultados obtidos, uma vez que o chocolate mais rico em cacau apresentou o maior valor de acidez. O teor de acidez nas amêndoas de cacau é fortemente influenciado nas etapas de fermentação, onde o ácido acético é formado, e secagem, onde é volatilizado para que não haja influência negativa na formação dos precursores de sabor.

Conforme os dados da tabela 2, entre as amostras de chocolate meio amargo, a amostra C(M.A) apresentou menor valor de glicídios redutores, com valor de 0,44%, juntamente da amostra A(M.A), que apresentou valor próximo, de 0,46%, a amostra B(M.A) foi a que apresentou valor mais elevado, sendo 0,90%, dentre as amostras meio amargo. As amostras ao leite indicaram valores distantes, a amostra A(A.L) mostrou 6,22% e a amostra B(A.L) 2,4%. Analisando as amostras A(A.L), B(70) e C(M.A), a A(A.L) indicou maior valor de glicídios, diferente da amostra C(M.A) que apresentou valor mais baixo entre as três, a amostra B(70) ficou um pouco acima, com 0,90%. No chocolate ao leite são encontrados glicose, frutose (derivados do cacau) e lactose (derivado do leite), que indicam maior teor de glicídios redutores nas amostras de chocolate ao leite, para as amostras de chocolate meio amargo e 70% cacau, são encontrados apenas a glicose e a frutose, tornando o teor de glicídios redutores bem menor, comparado ao chocolate que contém leite, devido a presença da lactose.

Devido a ausência de um aparelho Karl Fischer, ideal para a medição de umidade em amostras como o chocolate, para realizar as análises de umidade foi utilizada uma balança MB23/MB25

que, posteriormente, apresentou falhas. Portanto, foi necessário utilizar o método gravimétrico para a realização da mesma. Contudo, este método apresentou resultados inconclusivos, pois o chocolate contém grande quantidade de açúcares que quando são aquecidos a altas temperaturas, tendem a sofrer uma desidratação, seguida de condensação ou polimerização, ocorrendo então a caramelização. Após isso, o açúcar caramelizado forma uma espécie de película que impede que a água presente no chocolate evapore.¹⁰

CONCLUSÃO

Conclui-se que a formulação para a produção de chocolate tem grande influência nas características físico-químicas dos chocolates avaliados. Os chocolates ao leite avaliados apresentaram os maiores teores de açúcares redutores e os menores teores de lipídeos totais. Esta diferença de teores pode ser devido à baixa concentração de cacau no chocolate ao leite e a adição de outros ingredientes na formulação. Os chocolates com maiores teores de cacau como os tipos meio amargo e amargo, em geral, apresentaram maiores valores médios quanto a lipídeos totais, acidez e proteínas, evidenciando que o maior teor de cacau nas amostras citadas é o responsável pelas diferentes características. Sugere-se a necessidade, para futuros trabalhos, da avaliação sensorial das amostras com o objetivo de verificar a influência dessas características avaliadas na aceitação sensorial dos consumidores.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer, primeiramente, a Deus por nos dar força nos momentos de dificuldade. Aos nossos pais que sempre estiveram ao nosso lado nos apoiando. Aos técnicos de laboratório que nos instruíram e nos auxiliaram, gerando grande conhecimento no uso de instrumentos e técnicas laboratoriais. Agradecemos, também, ao nosso coordenador de curso, por toda ajuda que recebemos e toda a compreensão e paciência da sua parte. Por fim, agradecemos a nossa orientadora e coorientadora, por terem aceitado nossa proposta de trabalho e contribuírem para que o mesmo pudesse ser realizado.

REFERÊNCIAS

1. HERME. *Larousse do Chocolate*. Editora Larousse. 1º edição – São Paulo-2006.
2. FRANCO, Ariovaldo. *De caçador a gourmet – Uma história da gastronomia*. Editora Senac. 3º edição – São Paulo -2001.
3. FARAH, R. *Chocolate: energia e saúde*. São Paulo: Alaúde Editorial, 2008. 151p.
4. IBOPE. *75% dos brasileiros consomem chocolate*. Instituto brasileiro de opinião pública. 2013. Acessado em: <<http://www.ibope.com.br/pt-br/noticias/Paginas/75-dos-brasileiros-consomem-chocolate.aspx>>
5. IBOPE. *Ibope mídia traça mapa de consumo de chocolate*. Instituto brasileiro de opinião pública e estática. 2011.
6. TELES. *Avaliação das propriedades estruturais de amostras de chocolate comercial, submetidas a diferentes condições de armazenamento*. Universidade Federal do Maranhão. Centro de ciências sociais. Imperatriz. 2013.
7. AOAC, IAL. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 1ª edição digital. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf> Acessado em: 24/06/2018
- ⁷CECCHI. *Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimento*. 2nd ed.
8. HOSKIN, J.M.; DIMICK, P.S. *Volatile fatty acid changes during the conching of chocolate*. Proceedings of the 33rd PMCA Production Conference, p. 23-32. 1979
- 9.

LEITE, Paula Bacelar. *Caracterização de chocolates provenientes de cultivares de cacau Theobroma cacao L resistentes a vassoura de bruxa*. 2012. 170 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufba.br:8080/ri/bitstream/ri/8742/1/Paula%20Bacelar%20Leite.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2018.

10. GAVA, Altanir Jaime; SILVA, Carlos Alberto Bento da; FRIAS, Jenifer Ribeiro Gava. *Tecnologia de Alimentos: Princípios e Aplicações*. São Paulo: Nobel, 2009.