

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia de Alimentos

**METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE
SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU EM
CHOCOLATE**

Valéria Paula Rodrigues Minim
Mestre em Ciência de Alimentos
Engenheira de Alimentos

Profa. Dra. Heloísa Máscia Cecchi
Orientadora

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por VALÉRIA PAULA RODRIGUES MINIM e aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de fevereiro de 1996.

Campinas, 28 de fevereiro de 1996

Heloísa M. Cecchi

Profa. Dra. HELOÍSA MASCIA CECCHI

Presidente da Banca

Tese apresentada à
Faculdade de Engenharia de
Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas para
obtenção do título de Doutor
em Ciência de Alimentos

Campinas
Estado de São Paulo - Brasil
1996



UNIDADE	PL
N.º CHAMADA	11001
V.	Ex. 64
TUMBO BC	2000
PROC.	60-70
C	☐
D	☐
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/02/96
N.º CPD	U.00085369-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

M665m Minim, Valéria Paula Rodrigues
Metodologia para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau em chocolate / Valéria Paula Rodrigues Minim. -- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Heloísa Máscia Cecchi
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Cromatografia de gás. 2. *Equivalentes da manteiga de cacau.
3. *Substituintes da manteiga de cacau. 4. Chocolate. I. Cecchi, Heloísa Máscia. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

BANCA EXAMINADORA

Heloísa M. Cecchi

Orientadora: Profa. Dra. Heloísa Máscia Cecchi
(Unicamp)

Luiz Antonio Gioielli

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli
(USP)

Maria Aparecida A. P. da Silva

Profa. Dra. Maria Aparecida A. P. da Silva
(Unicamp)

Marisa Hoelz Jackix

Profa. Dra. Marisa Hoelz Jackix
(Unicamp)

Paulo César Stringueta

Prof. Dr. Paulo César Stringueta
(UFV)

Suplente

Prof. Dr. Antonio Luis Pires Valente
(Unicamp)

Suplente

Profa. Dra. Délia Rodriguez Amaya
(Unicamp)

Aos meus pais José e Lêla, que sempre me apoiaram e incentivaram sem restrições. A eles, sou eternamente grata.

Ao meu marido Luis, pelo amor e companheirismo. Sem o seu apoio as dificuldades teriam sido maiores.

Ao meu filho Pedro, que com seu jeito alegre e carinhoso me apoiou inocentemente nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

1. À Profa Dra Heloísa Máscia Cecchi, pela orientação, amizade, incentivo e compreensão em momentos particularmente difíceis durante o desenvolvimento da tese.
2. À valiosa contribuição da Profa Dra Maria Aparecida A. P. da Silva pelos ensinamentos, sugestões e trocas de informações sobre a análise sensorial.
3. À Profa Dra Maria Regina B. Franco pelas informações sobre a utilização do cromatografo gasoso.
4. Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Antonio Luis Pires Valente, Profa Dra Délia Rodrigues Amaya, Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli, Profa Dra Maria Aparecida A. P. da Silva, Profa Dra Marisa H. Jackix e Prof Dr. Paulo César Stringueta, pelas correções e sugestões.
5. À FAPESP pelo apoio financeiro para realização desta tese e à CAPES pela concessão da bolsa de estudo.
6. Ao Sr. Luis Gonzaga Amstalden da Produtos Alimentícios Stalden Ltda. que possibilitou a realização do processamento das formulações avaliadas.
7. Aos provadores, Ana Maria, Ana Paula, Ana Koon, Aracilda, Carmem, Carla, Cristina, Eliana, Eliete, Flávio, Luciane, Luis, Mariane, Mirian, Miguel, Natália, Neura, Regina, Ricardo, Silvana e Tadeu, que foram de fundamental importância para a realização da análise sensorial.
8. Às funcionárias do Laboratório de Análise Sensorial, Cesarina e Ana Paula, pelo carinho e constante disponibilidade.

9. Aos amigos do Laboratório de Análise de Alimentos, pela força, amizade e boa convivência. Em especial à Neura e à Marta, pela inesquecível solidariedade.

10. Às amigas Jane e Isa, pela tradução dos artigos em alemão.

11. À amiga Janice, pela amostra de CBE.

ÍNDICE GERAL

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ABREVIATURAS	XVIII
RESUMO	XIX
SUMMARY	XXI
I - INTRODUÇÃO	1
II - OBJETIVOS	3
III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1. CHOCOLATE - COMPOSIÇÃO E LEGISLAÇÃO	4
2 MANTEIGA DE CACAU	6
3. ALGUNS ASPECTOS SOBRE OS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU	11
4. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DOS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU EM CHOCOLATE	18
4.1. MÉTODOS DE INTERPRETAÇÃO	24

	Página
5. ANÁLISE SENSORIAL DE CHOCOLATE	24
5.1. ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA	25
IV - MATERIAL E MÉTODOS	30
1. AMOSTRAGEM	30
2. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS	31
3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	33
3.1. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS	33
3.2. DETERMINAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS	36
3.2.1. INTERPRETAÇÃO DOS DADOS CROMATOGRÁFICOS	37
3.2.1.1. NORMALIZAÇÃO DOS VALORES DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO	37
3.2.1.2. DETERMINAÇÃO DA RETA QUE DEFINE A VARIABILIDADE NATURAL DA MANTEIGA DE CACAU	38
3.2.1.3. DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO PERCENTUAL DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM MISTURA DE MC/SUMC	40
3.2.1.4. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS DE CHOCOLATE	43

	Página
4. ANÁLISE SENSORIAL	45
4.1. ANÁLISE SENSORIAL DE CHOCOLATE AO LEITE	45
4.1.1. CONDIÇÕES DE TESTE	45
4.1.2. PREPARAÇÃO E APRESENTAÇÃO DAS AMOSTRAS	46
4.1.3. PRÉ-SELEÇÃO DE PROVADORES	46
4.1.4. SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DESCRITIVA	47
4.1.5. ANÁLISE DESCRITIVA	49
4.1.5.1. LEVANTAMENTO DE TERMINOLOGIA DESCRITIVA	49
4.1.5.2. SELEÇÃO DE PROVADORES	51
4.1.5.3. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS	53
4.1.5.4. ANÁLISE DOS RESULTADOS	54
4.2. ANÁLISE SENSORIAL DE OVOS DE PÁSCOA	54
V- RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
1. TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS DAS AMOSTRAS DE CHOCOLATE	56
2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	56
2.1. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	56
2.1.1. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE MANTEIGA DE CACAU	56
2.1.2. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU	59
2.1.3. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE	76

	Página
2.1.4. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE	82
2.1.5. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA	94
2.1.6. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DAS AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADAS APENAS COM MANTEIGA DE CACAU	103
2.1.7. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE CONTENDO 1,5%SMC, 3,0%SMC E 5,0%SMC	108
2.1.8. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE CONTENDO 1,5%EMC, 3,0%EMC E 5,0%EMC	112
2.2. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO	117
2.2.1. TRIACILGLICERÓIS DA MANTEIGA DE CACAU	117
2.2.2. CÁLCULO DA PERCENTAGEM DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM MISTURAS DE MANTEIGA DE CACAU (MC) E SUCEDÂNEOS	123
2.2.3. TRIACILGLICERÓIS DE COBERTURA DE CHOCOLATE	134
2.2.4. TRIACILGLICERÓIS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE	138
2.2.5. TRIACILGLICERÓIS DE OVOS DE PÁSCOA	149

2.2.6. AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA NAS NOVE AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADAS COM MC, EMC E SMC	158
2.2.6.1. TRIACILGLICERÓIS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS APENAS COM MC	158
2.2.6.2. TRIACILGLICERÓIS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM SUBSTITUINTE DA MANTEIGA DE CACAU (SMC)	161
2.2.6.3. TRIACILGLICERÓIS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM EQUIVALENTE DA MANTEIGA DE CACAU (EMC)	164
3. ANÁLISE SENSORIAL	169
3.1. AVALIAÇÃO SENSORIAL DE CHOCOLATE AO LEITE	169
3.1.1. PRÉ-SELEÇÃO DE PROVADORES	169
3.1.2. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS PARA TESTE DESCRITIVO	169
3.1.3. ANÁLISE DESCRITIVA	170
3.1.3.1. LEVANTAMENTO DE ATRIBUTOS	170
3.1.3.2. SELEÇÃO DE PROVADORES	173
3.1.3.3. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS	173
3.2. AVALIAÇÃO SENSORIAL DE OVOS DE PÁSCOA	184

	Página
VI - CONCLUSÕES	194
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
1.COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE MANTEIGA DE CACAU	8
2.COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM TRIACILGLICERÓIS DE MANTEIGA DE CACAU DE DIFERENTES PAÍSES	10
3. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM TRIACILGLICERÓIS DE QUATRO CULTIVARES BRASILEIRAS DE CACAU	12
4. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DE ALGUNS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU	14
5 TRABALHOS DE ANÁLISE SENSORIAL REALIZADOS COM CHOCOLATE	26
6 AMOSTRAS PROCESSADAS COM DIFERENTES GORDURAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES	32
7. PERCENTUAL DE LIPÍDEOS TOTAIS DAS AMOSTRAS DE CHOCOLATE	57
8. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE MANTEIGA DE CACAU DE CINCO FORNECEDORES NACIONAIS	61

	Página
9.COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE TRÊS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU NACIONAIS	62
10. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE DOIS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU NACIONAIS	64
11.COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE DOIS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU IMPORTADOS	72
12. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AO LEITE DE TRÊS MARCAS NACIONAIS	77
13. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AO LEITE DE DUAS MARCAS NACIONAIS	79
14. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE LEITE EM PÓ.	84
15. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AMARGO DE QUATRO MARCAS DIFERENTES	86
16. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE DE TRÊS MARCAS NACIONAIS	88
17. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE DE QUATRO MARCAS IMPORTADAS	92
18. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA DE QUATRO MARCAS	96

	Página
19. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA DE QUATRO MARCAS	98
20. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA DE TRÊS MARCAS	100
21. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE COM MANTEIGA DE CACAU ADICIONADA A MISTURA BASE	106
22. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE COM SMC ADICIONADA A MISTURA BASE	110
23. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE COM EMC ADICIONADA A MISTURA BASE	115
24. CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DE MANTEIGA DE CACAU DE DIFERENTES FORNECEDORES	121
25. CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DAS AMOSTRAS DE SUMC	128
26. CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DAS AMOSTRAS DE MISTURAS DE SUMC EM MC E INTERVALO DE C_{50}	130
27. PERCENTUAL CALCULADO E INTERVALO DE CONFIANÇA PARA AS MISTURAS DE SUMC EM MC	132
28. CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DE COBERTURAS DE CHOCOLATE AMARGO E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA)	137

29. CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DE COBERTURAS DE CHOCOLATE AO LEITE E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA)	142
30. CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA)	148
31. CONCENTRAÇÕES EM TRACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO DE OVOS DE PÁSCOA E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA)	153
32. CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA) DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MC	160
33. CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA) DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SMC	163

34. CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 E 54 ÁTOMOS DE CARBONO E INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA) DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM TRÊS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EMC	167
35. DEFINIÇÕES DOS TERMOS DESCRITIVOS PARA CHOCOLATE AO LEITE	171
36. VALORES DE NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE $F_{amostras}$ DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE DOIS FATORES PARA CADA PROVADOR, POR ATRIBUTO.	176
37. VALORES DE NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA DE $F_{repetições}$ DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE DOIS FATORES PARA CADA PROVADOR, POR ATRIBUTO.	177
38. VALORS DE F (RAZÃO DE VARIAÇÃO) DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA CADA ATRIBUTO.	180
39. MÉDIAS DAS CARACTERÍSTICAS SENSORIAIS DAS AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE	183
40. DEFINIÇÕES DOS TERMOS DESCRITIVOS PARA OVOS DE PÁSCOA	185
41. VALORES DE F (RAZÃO DE VARIAÇÃO) DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA CADA ATRIBUTO.	190
42 MÉDIAS DAS CARACTERÍSTICAS SENSORIAIS DAS AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA	193

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1. ESTRUTURA DOS TRIACILGLICERÓIS POP, POS E SOS	9
2. FICHA UTILIZADA PARA O TESTE TRIANGULAR	48
3. FICHA UTILIZADA PARA O TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE.	50
4. FICHA UTILIZADA PARA O MÉTODO REDE	52
5. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE MANTEIGA DE CACAU EM COLUNAR DE CARBOWAX 20M.	60
6. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC A) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	67
7. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC B) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	68
8. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC C) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	69
9. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC D) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	70

	Página
10. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC E) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	71
11. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC F) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	74
12. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC G) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	75
13. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AO LEITE (CCL) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	81
14. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE LEITE EM PÓ EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	83
15. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AMARGO (CCA) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	87
16. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (BARRA C) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	91
17. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (BARRA G) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	95
18. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA (OP) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	102

	Página
19. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA (OP H) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	104
20. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE (5%MC) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	105
21. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE (5%SMC) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	109
22. CROMATOGRAMA DE ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE (5%EMC) EM COLUNA CAPILAR DE CARBOWAX 20M.	113
23. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE MANTEIGA DE CACAU EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) MC ₁ B) MC ₂	118
24. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE MANTEIGA DE CACAU EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) MC ₃ B) MC ₄	119
25. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE MANTEIGA DE CACAU (MC ₅) COLUNA CAPILAR DE TAP-CB.	120
26. PERCENTUAL DE C ₅₀ VERSUS C ₅₄ DE AMOSTRAS DE MANTEIGA DE CACAU	122
27. GRÁFICO DE RESÍDUOS VERSUS VALORES PREDITOS	122
28. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) SUMC A B) SUMC B	124
29. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) SUMC C B) SUMC D	125

30. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) SUMC E B) SUMC F	126
31. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC G) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB	127
32. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AMARGO (CCA) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) CCA A B) CCA B	135
33. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AMARGO (CCA) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) CCA C B) CCA D	136
34. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AO LEITE (CCL) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) CCL A B) CCL B	139
35. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AO LEITE (CCL) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) CCL C B) CCL D	140
36. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE COBERTURA DE CHOCOLATE AO LEITE (CCL E) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB	141
37. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (BARRA) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) BARRA A B) BARRA B	143

38. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (BARRA) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) BARRA C B) BARRA D	144
39. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (BARRA) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB. A) BARRA E B) BARRA F	145
40. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE BARRA DE CHOCOLATE AO LEITE (BARRA G) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB	146
41. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB A) OP A B) OP B	150
42. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB A) OP H B) OP J	151
43. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB A) OP C B) OP D	154
44. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB A) OP E B) OP F	155
45. CROMATOGRAMAS DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB A) OP G B) OP I	156

	Página
46. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE OVOS DE PÁSCOA (OP L) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB	157
47. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (5%MC) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB.	159
48. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (5%SMC) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB.	162
49. CROMATOGRAMA DE TRIACILGLICERÓIS DE AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE (5%EMC) EM COLUNA CAPILAR DE TAP-CB.	165
50. FICHA DE AVALIAÇÃO PARA CHOCOLATE AO LEITE	174
51. PERFIL SENSORIAL (GRÁFICO ARANHA) DAS SETE AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE	178
52. PROJEÇÃO BIDIMENSIONAL DOS DADOS OBTIDOS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA ATRIBUTOS SENSORIAIS DE CHOCOLATE AO LEITE, PARA OS DOIS PRIMEIROS COMPONENTES PRINCIPAIS.	181
53. FICHA DE AVALIAÇÃO PARA OVOS PÁSCOA	186
54. PERFIL SENSORIAL (GRÁFICO ARANHA) DAS AMOSTRAS DE OVO DE PÁSCOA	189
55. PROJEÇÃO BIDIMENSIONAL DOS DADOS OBTIDOS DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA ATRIBUTOS SENSORIAIS DE OVOS DE PÁSCOA, PARA OS DOIS PRIMEIROS COMPONENTES PRINCIPAIS.	191

ABREVIATURAS

ACP, análise do componente principal
ADQ, análise descritiva quantitativa
AG, ácido graxo
CBE, cocoa butter equivalent
CBI, cocoa butter improvers
CBR, cocoa butter replacer
CCA, cobertura de chocolate amargo
CCD, cromatografia em camada delgada
CCL, cobertura de chocolate ao leite
CG, cromatografia gasosa
CGAT, cromatografia gasosa a alta temperatura
CLAE, cromatografia líquida de alta eficiência
DMA, dimetilacetal
ECL, comprimento equivalente da cadeia
ECL', comprimento equivalente da cadeia corrigido
EMC, equivalente da manteiga de cacau
ICCO, International Cocoa and Chocolate Organization
MB, mistura base
MC, manteiga de cacau
MMC, melhoradores da manteiga de cacau
NP, número de pico
OP, ovo de Páscoa
TG, triacilgliceróis
SMC, substituinte da manteiga de cacau
SOMC, substitutos da manteiga de cacau
SUMC, sucedâneos da manteiga de cacau

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivos desenvolver uma metodologia analítica por cromatografia gasosa para identificação e quantificação de sucedâneos da manteiga de cacau (**SUMC**) em chocolates e descrever qualitativa e quantitativamente o efeito da adição de diferentes **SUMC** sobre as características sensoriais do chocolate.

Foram comparadas duas técnicas de determinação de **SUMC** através da análise da composição em ácidos graxos e da composição em triacilgliceróis. Foram analisadas cinco amostras de **SUMC** nacionais e duas importadas, quatro marcas de cobertura de chocolate amargo, cinco de cobertura de chocolate ao leite, sete (três nacionais e quatro importados) amostras de chocolate ao leite e onze amostras de ovos de Páscoa. Finalmente, foram feitas nove formulações diferentes de chocolate ao leite contendo **MC** e **SUMC**, as quais foram feitas numa indústria da região de Campinas e, posteriormente, analisadas.

A determinação da composição em ácidos graxos não foi uma técnica eficiente para detectar a presença de **SUMC**, pois em algumas amostras de chocolate ao leite foram detectados ácidos graxos não característicos da manteiga de cacau e não foi possível afirmar se estes eram originários da gordura do leite ou de **SUMC**.

Através da determinação da composição em triacilgliceróis das amostras e da correlação linear existente entre a composição percentual de triglicerídeos com 50 e 54 átomos de carbono da manteiga de cacau,

foi possível desenvolver uma metodologia para identificar e quantificar **SUMC** em manteiga de cacau e em chocolates. A exatidão do método foi avaliada em diferentes misturas de **MC** contendo diferentes **SUMC** em quatro concentrações diferentes e nas nove formulações de chocolate processadas. Os resultados demonstraram que a técnica é exata.

Das amostras comerciais analisadas, foi detectada a presença de **SUMC** em três marcas de barras de chocolate ao leite importadas e em duas de ovos de Páscoa nacionais.

Para o estudo das características sensoriais do aroma, sabor, textura e aparência utilizou-se a análise descritiva quantitativa em dois tipos de amostras: nas nove amostras de chocolate ao leite processadas e em duas amostras de ovos de Páscoa de diferentes marcas adquiridas no comércio local, dentre as quais, uma continha **SUMC** em sua formulação.

Para as amostras de chocolate ao leite através do método rede ("Kelly's repertory grid method") e por consenso entre os provadores obteve-se uma lista de dezesseis atributos sensoriais, sendo dois de aparência, quatro de aroma, cinco de sabor e cinco de textura. Os dados da avaliação das amostras foram tratados por análise de variância e análise de componentes principais. Através dos resultados observamos que a adição de equivalentes da manteiga de cacau (**EMC**) intensifica o sabor característico de chocolate sem deixar, na boca, um sabor residual.

Para as amostras de ovos de Páscoa chegou-se por consenso a uma lista de quatorze atributos. As amostras diferiram significativamente ao nível de 5% em todos os atributos avaliados.

SUMMARY

The objective of the present work was to develop an analytical methodology utilizing gas chromatography in the identification and quantification of cocoa butter replacement in chocolate, and to describe, qualitatively and quantitatively, the effect of the use of different cocoa butter replacement on the sensorial characteristics of the chocolate.

Two techniques for determination of cocoa butter replacement were evaluated: the levels and profiles of (a) fatty acids and (b) triglycerides. The following kinds of samples were investigated: five different Brazilian types of cocoa butter (**CB**), five Brazilian and two imported types of cocoa butter replacement, four of coating bitter chocolate bars, five of coating milk chocolate bars, seven of milk chocolate bars (three Brazilian and four imported), and eleven of Easter eggs brands. Finally, nine formulations of milk chocolate with different concentrations of **CB** and cocoa butter replacement were processed in a factory near Campinas, were analysed in the same manner.

The determination of the fatty acid composition was not a satisfactory technique to detect the cocoa butter replacement presence in chocolate because non-characteristic fatty acids of the **CB** were detected and it was difficult to conclude if those fatty acids found belonged to the milk or to the cocoa butter replacement.

It was possible to develop a methodology to identify and quantify cocoa butter replacement in chocolate and in cocoa butter by determination of the triacylglycerol composition and by doing the linear correlation between the percentual composition of triacylglycerol

with 50 and 54 carbon atoms. The results showed that this technique was accurate.

The presence of cocoa butter replacement was detected in three different imported brands of milk chocolate bars, and in two brands of Brazilian Easter eggs.

Quantitative Descriptive Analysis was used to study the sensorial characteristics of aroma, taste, texture and appearance in two types of samples: the nine processed milk chocolate and two different trade marks of Easter eggs, one with and one without cocoa butter replacement in its formulation.

Sixteen attributes, two of appearance, four of aroma, five of taste and five of texture, were obtained by the "Kelly's Repertory Grid Method" and by the consensus between the panel members. The data were analysed by Variance and Principal Component Analysis. It was observed that the addition of cocoa butter equivalent (**CBE**), can intensify the characteristic milk chocolate flavor, without leaving residual taste in the mouth.

Fourteen attributes were found by panel consensus in the analysis of the Easter eggs. The samples were significantly different at 5% in all the attributes considered.

I. INTRODUÇÃO

Os altos preços alcançados pelo cacau e seus derivados há muito tempo tem feito com que estes produtos sofram as mais variadas adulterações com a substituição, total ou parcial, da manteiga de cacau por gorduras estranhas na fabricação de chocolates. A perfeição alcançada pelas indústrias na produção de diversos tipos de gorduras com características semelhantes à manteiga de cacau, torna-se cada vez mais difícil sua identificação.

Várias pesquisas tem sido conduzidas no sentido de produzir satisfatoriamente gorduras que possam ser usados para substituir, pelo menos em parte, a manteiga de cacau usada para confecção de diferentes chocolates. Além de razões econômicas, estas substituições com certas gorduras podem propiciar uma significativa melhora na qualidade do produto.

Os sucedâneos da manteiga de cacau são produzidos por hidrogenação, fracionamento e interesterificação de óleos vegetais, os quais possuem propriedades físicas e químicas similares à manteiga de cacau do chocolate. A dificuldade na determinação destes sucedâneos não é somente devido a similaridade na composição, mas também devido a variação natural na composição da manteiga de cacau. Além disso, usualmente a gordura do chocolate contém gordura do leite adicionado à manteiga de cacau (Padley & Timms, 1980).

Devido a essas informações vários trabalhos tem enfatizado a importância do desenvolvimento de metodologia analítica para determinação dessas gorduras no chocolate.

No Brasil, este tipo de controle não é realizado, porém, será necessário por dois motivos. Primeiro, existe a possibilidade de adulteração pelos fabricantes de chocolate, com a adição destes sucedâneos. E em segundo lugar, existe um projeto de lei em estudo para a aprovação de adição de sucedâneos no chocolate, como já é permitida em alguns países da Europa como a Inglaterra.

Uma vez permitida a utilização de sucedâneos para substituir parte da manteiga de cacau, do ponto de vista tecnológico é necessário que se descreva qualitativa e quantitativamente seus efeitos sobre as características sensoriais do chocolate obtido, através de métodos apropriados de análise sensorial.

II. OBJETIVOS

1. Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia gasosa (CG) para identificação e quantificação de sucedâneos da manteiga de cacau em chocolates.
2. Estabelecimento de atributos sensoriais por análise descritiva quantitativa que melhor caracterizem chocolates formulados apenas com manteiga de cacau (**MC**), com **MC** e substituinte da manteiga de cacau láurico (**SMC**) e com **MC** e equivalente da manteiga de cacau (**EMC**).

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. CHOCOLATE - COMPOSIÇÃO E LEGISLAÇÃO

O chocolate é o produto obtido por processo de manufatura adequado, a partir da mistura de um ou mais ingredientes: farelo de cacau (conhecido internacionalmente como "cocoa nibs"), massa ou pasta de cacau, ou "liquor", manteiga de cacau, com ou sem ingredientes opcionais permitidos pelo Food and Agricultural Organization (FAO 1978a). O chocolate puro (aquele sem sucedâneos), constitui-se num alimento de alto valor nutritivo, além de possuir aspecto e aroma agradável, tem elevado valor calórico, sendo que 100 gramas de chocolate fornecem cerca de 550 calorias (Alvim, 1972).

O desenvolvimento do chocolate ao leite em forma de barra e confeitos foi feito em 1828. Segundo Tosta Filho (1952), em 1876, o suíço Daniel Peter realizou a primeira bem sucedida mistura com leite, dando mais um passo na tecnologia do chocolate sólido, vencendo as dificuldades técnicas na obtenção do famoso chocolate ao leite.

As normas internacionais recomendadas para a fabricação do chocolate tem como referência básica as elaboradas pela FAO (1978b) e ICCO (Internacional Cocoa and Chocolate Organization) (1976), que se aplicam a diversos tipos de produtos homogêneos, preparados com "cocoa nibs" ou farelo de cacau, massa de cacau, pasta de cacau, manteiga de cacau ou cacau em pó com adição de açúcares, produtos

lácteos e ingredientes opcionais previstos nas normas, de acordo com os tipos desejados de chocolate, adequado com diferentes rendimentos gordurosos.

Descritivamente, o "cocoa nibs", é a amêndoa propriamente dita, após torrefação, retirada da casca e eliminação de impurezas. A massa ou pasta de cacau ou ainda "cocoa liquor" é o resultado do esmagamento das amêndoas de cacau, que contém normalmente de 53 a 56% de gordura, conhecida como manteiga de cacau. O "cocoa liquor" se solidifica em blocos duros e marrons que são usados na confecção da manteiga de cacau, chocolate e cacau em pó. A manteiga de cacau, geralmente sólida em temperatura ambiente e de coloração esbranquiçada, é usada na industrialização de chocolate para atingir requisitos tecnológicos específicos; na indústria de perfumaria, cosméticos e produtos farmacêuticos. O cacau em pó, obtido com a pulverização da torta, possui conteúdo de gordura que varia de 10 a 20% e pode ser usado na fabricação de diversos produtos industriais. O leite em pó integral, usado na elaboração do chocolate ao leite, é derivado do leite "in natura" de bovinos, através de processo industrial.

A legislação brasileira, como a maioria dos países, proíbe a adição de gorduras (coco, algodão, palma, soja, etc...) estranhas ao chocolate para substituir totalmente ou parcialmente a manteiga de cacau. Em alguns países, como a Inglaterra, Irlanda, Dinamarca e Japão, é permitida a substituição da manteiga de cacau pela gordura equivalente em até 5% da massa total ou 15% da massa total de gordura do chocolate (Klagge & Gupta, 1990).

2. MANTEIGA DE CACAU

Durante a formulação e manufatura do chocolate o ingrediente mais significativo é a manteiga de cacau. Economicamente, é o ingrediente mais caro, com um valor aproximado de US\$ 90 por libra, correspondendo a um terço do preço no produto final. Além disso, um volume adicional de manteiga de cacau deve ser acrescentado na formulação do chocolate, porque o grão de cacau por si só não confere gordura suficiente para a elaboração do chocolate (Dimick, 1991). A superfície brilhante do chocolate, a dureza, a liberação de aroma agradável e o gosto estão relacionados com a gordura, isto é, com a manteiga de cacau (Klagge & Gupta, 1990).

Manteiga de cacau constitui a fração lipídica das sementes do cacaueiro (*Theobroma cacao*). Estas sementes, após a retirada de seus frutos, sofrem um processo de fermentação e depois são submetidas a secagem nos próprios locais de cultivo (Almeida, Nakano & Badolatto, 1975). Nas indústrias, depois da torragem e moagem dos grãos, a manteiga de cacau é obtida por meio de prensa hidráulica. Em algumas indústrias que usam prensas tipo "expeller", antes da prensagem os grãos são umedecidos com vapor e com isto o conteúdo de água atinge 5 a 6%, através deste procedimento é possível aumentar a eficiência do processo de extração (Klagge & Gupta, 1990).

É uma gordura amarela clara, quebradiça a temperatura abaixo de 26,7°C, funde completamente a 35°C, com um derretimento ao redor de 30 - 32°C. A gordura totalmente líquida exibe uma marcante tendência ao superresfriamento, um fato que necessita ocorrer no processamento de chocolate (Bernard, 1989).

As gorduras naturais, como a manteiga de cacau, são lipídeos compostos de triacilgliceróis (94 - 96%), com menores concentrações de mono e diacilgliceróis, lipídeos polares incluindo fosfolipídeos e glicolipídeos, esteróis, ácidos graxos livres e vitaminas lipossolúveis. Os triacilgliceróis que constituem a manteiga de cacau são formados de glicerol e de ácidos graxos alifáticos (Dimick, 1991).

A composição em ácidos graxos é relativamente simples, basicamente consiste de quatro ácidos graxos (ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico e ácido linoléico), que totalizam aproximadamente 90% da composição total (Tabela 1).

A localização ou posição de cada ácido graxo na molécula de glicerol é determinada pelo processo de maturação e suas concentrações variam dependendo da origem genética e das condições climáticas. Aproximadamente, quinze triacilgliceróis podem ser encontrados na manteiga de cacau, mas os gliceróis 2-oleo-dissaturados (POP, POS e SOS) são os predominantes com 82% do total (Dimick, 1991). Na Figura 1 estão apresentadas as estruturas dos triacilgliceróis: palmitoil-oleoil-palmitoil-glicerol (POP), palmitoil-oleoil-estearoil-glicerol (POS) e estearoil-oleoil-estearoil-glicerol (SOS).

Em 1989, Chaiseri & Dimick analisaram manteiga de cacau de diferentes regiões e observaram que a composição em triacilgliceróis varia de uma região para outra. Na Tabela 2 estão apresentadas a composição da manteiga de cacau de quatro países. Neste trabalho também foi demonstrado que a manteiga de cacau obtida na América do Sul possui maior maciez e alto índice de iodo. As amostras da Oceania e Ásia mostraram-se as mais duras e as da América do Norte, América Central e África tiveram resultados intermediários.

TABELA 1 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Manteiga de Cacau.

ÁCIDOS GRAXOS	A	B	C	D	E
ÁC. LÁURICO (12:0)	tr	0,2	0,1	tr	tr
ÁC. MIRÍSTICO (14:0)	tr	0,05 - 0,1	0,1-0,3	tr-0,2	0,0-0,2
ÁC. PALMÍTICO (16:0)	26,5	23,3- 27,7	24,5-27,8	24,9-29,2	25,0-31,9
ÁC. PALMITOLÉICO (16:1)	0,3	0,1	0,2-0,3	0,5-0,8	0,0-0,8
ÁC. MARGÁRICO (17:0)	-	0,1 - 0,2	-	0,4	0,0-tr
ÁC. ESTEÁRICO (18:0)	33,5	32,1-36,4	32,2-35,7	32,5-37,0	32,0-37,0
ÁC. OLÉICO (18:1)	35,4	32,5-37,8	32,3-38,7	32,6-35,8	33,0-38,0
ÁC. LINOLÉICO (18:2)	3,3	2,5-4,4	2,6-4,9	2,6-3,7	2,0-4,0
ÁC. LINOLÊNICO (18:3)	0,8	0,1-0,3	0,1-0,2	tr-0,3	0,0-0,3
ÁC. ARAQUÍDICO (20:0)	0,2	0,8-1,5	0,5-1,2	0,9-1,4	0,0-0,1
ÁC. BEHÊNICO (22:0)	-	0,1-0,2	-	0,9-1,4	tr

A = GEGIOU & STAPHYLAKIS (1985)

B = ALMEIDA, NAKANO & BADOLATO (1975)

C = BRACCO, ROSTAGNO & EGLI (1970)

D = VAN WIJNGAARDEN, THYSSEN & OSSINGA (1968)

E = WOIDICH *et alli* (1964)

tr = traços

- = não mencionado pelo autor

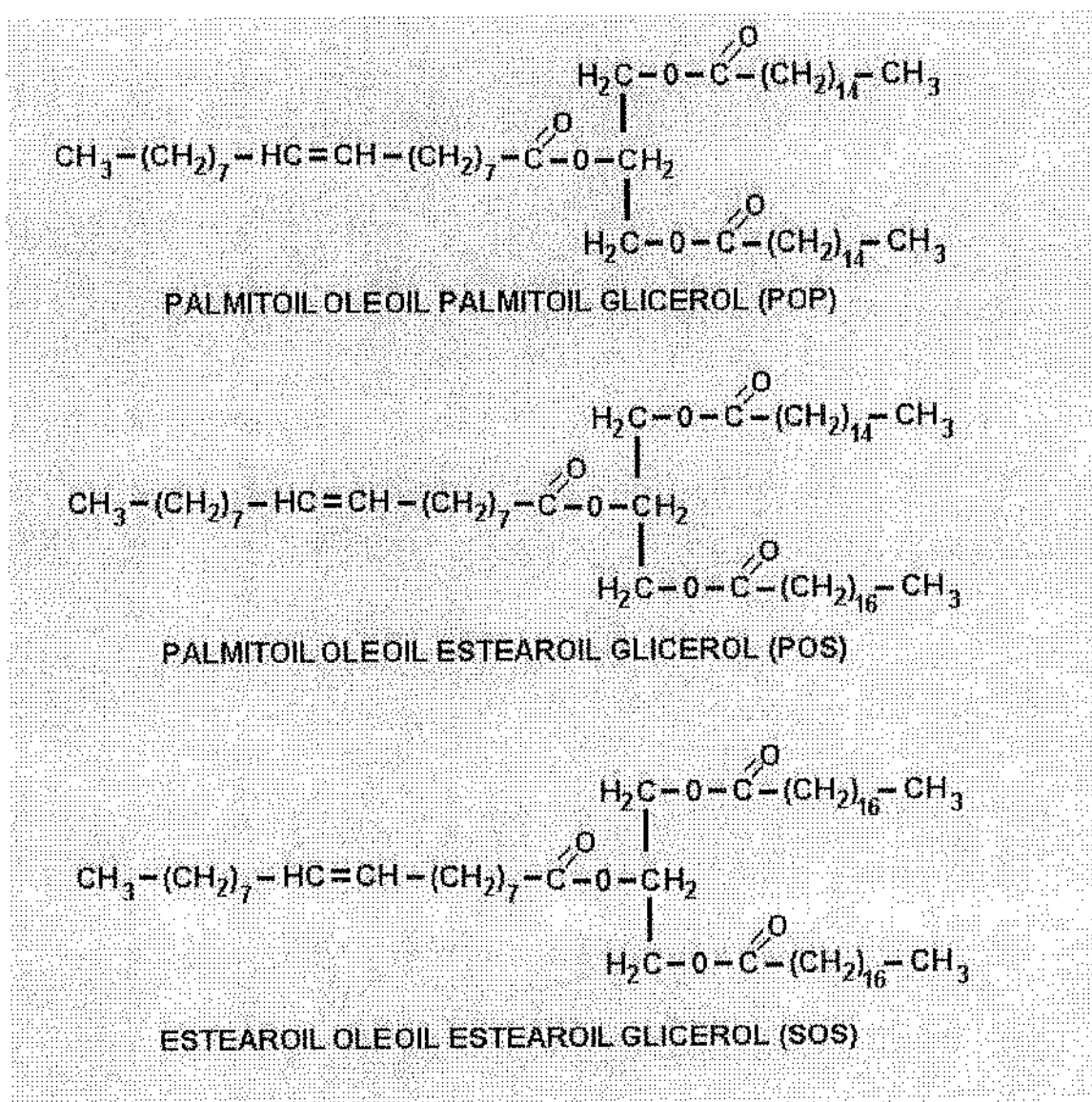


FIGURA 1 - Estruturas dos triacilgliceróis POP, POS e SOS.

TABELA 2 - Composição Percentual em Triacilgliceróis de Manteiga de Cacau de Diferentes Países.

TG	BRASIL	COLÔMBIA	GANÁ	MALÁSIA
PLiP	0,9	1,1	1,2	0,7
POO	3,9	3,3	2,2	1,2
PLiS	3,7	3,6	3,4	2,8
POP	17,9	20,4	17,8	18,4
SOO	6,7	4,4	4,9	2,9
SLiS	3,2	2,3	2,2	2,2
POS	37,1	39,4	39,0	40,0
SOS	26,0	25,0	27,5	31,1
SOA	0,4	0,6	0,4	0,8

TG = triacilgliceróis

PLiP = 1 palmitoil 2 linoleoil 3 palmitoil glicerol

POO = 1 palmitoil 2,3 dioleoil glicerol

PLiS = 1 palmitoil 2 linoleoil 3 estearoil glicerol

POP = 1,3 dipalmitoil 2 oleoil glicerol

SOO = 1 estearoil 2,3 dioleoil glicerol

SLiS = 1,3 diestearoil 2 linoleoil glicerol

POS = 1 palmitoil 2 oleoil 3 estearoil glicerol

SOS = 1,3 diestearoil 2 oleoil glicerol

SOA = 1 estearoil 2 oleoil 3 araquidoil glicerol

As frações lipídicas de sementes de quatro cultivares brasileiras de cacau, extraídas pelos métodos de Soxhlet, Bligh & Dyer e prensagem, foram analisadas quanto a composição de ácidos graxos e triacilgliceróis. Os autores concluíram que existe diferença significativa entre os cultivares quanto a composição em triacilgliceróis e de ácidos graxos. A composição em triacilgliceróis está apresentada na Tabela 3 (Esteves *et alli*, 1994).

Em 1995, Lannes & Gioielli realizaram um estudo sobre as propriedades físico-químicas de manteigas de cacau disponíveis no mercado brasileiro e concluíram que as amostras analisadas apresentaram padrão de qualidade de acordo com as exigências internacionais e dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira.

3. ALGUNS ASPECTOS SOBRE OS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU

Segundo Candy & Snack Industry (1981) "as antigas manufaturas de chocolate, como a Aarhus Oliefabrik, desde 1897, usavam um produto derivado do óleo do palmiste, o qual é obtido prensando-se a amêndoa do caroço do fruto do dendezeiro, a fim de elaborar seus chocolates. Desde aquela época, vem-se tentando descobrir o segredo desse sucedâneo da manteiga de cacau devido a sua alta qualidade".

Os sucedâneos da manteiga de cacau são produtos derivados da hidrogenação de óleos ou gorduras vegetais, principalmente dos óleos de

TABELA 3 - Composição Percentual em Triacilgliceróis de Quatro Cultivares Brasileiras de Cacau.

TG	CULTIVAR1	CULTIVAR2	CULTIVAR3	CULTIVAR4
PLIP	5,58	6,88	5,57	4,61
**	3,60	3,70	-	2,07
POO	6,29	6,53	4,26	3,80
PLIS	3,78	3,74	3,22	2,53
POP	18,29	14,15	18,53	16,13
SOO	7,28	8,37	6,94	5,77
POS	33,86	30,64	38,31	38,89
SOS	21,31	25,99	23,16	26,19

TG = triacilgliceróis

** = não identificado

PLIP = 1 palmitoil 2 linoleoil 3 palmitoil glicerol

PLIS = 1 palmitoil 2 linoleoil 3 estearoil glicerol

POP = 1,3 dipalmitoil 2 oleoil glicerol

SOO = 1 estearoil 2,3 dioleoil glicerol

SLIS = 1,3 diestearoil 2 linoleoil glicerol

POS = 1 palmitoil 2 oleoil 3 estaroil glicerol

SOS = 1,3 diestaroil 2 oleoil glicerol

coco, palmiste, dendê, soja, entre outros e de algumas gorduras não vegetais, como óleos de peixe e sebo comestível, que podem substituir parcial ou totalmente a manteiga de cacau na confecção de chocolates, balas, bombons e biscoitos (Barroco & Menedes, 1987).

Contudo, no momento em que a indústria decide usar sucedâneo da manteiga de cacau, além de seu preço e de sua qualidade (semelhante à composição físico-química da manteiga de cacau), outros fatores devem ser considerados tais como, a preferência dos consumidores, hábitos, tradição industrial, direitos aduaneiros e legislação existente sobre o uso nas indústrias de produtos de chocolate (Barroco, 1982).

A FAO (1978a), objetivando garantir a consistência ideal do chocolate produzido, admite o uso de sucedâneos da manteiga de cacau, num percentual máximo de 5% na mistura. Porém, é omissa em definir o tipo e a composição físico-química do sucedâneo a ser usado.

O uso de sucedâneos depende de suas similaridades com as propriedades físico-químicas e funcionais da manteiga de cacau pura, para, quando misturados com ela, não formem misturas eutéticas, que baixem o ponto de fusão do produto. Todas essas gorduras compõem-se de triacilgliceróis, isto é, estruturalmente falando o álcool glicerol triesterificado com ácidos graxos (Barroco & Menedes, 1987).

As técnicas comerciais para modificar e manufaturar as gorduras e óleos a fim de serem posteriormente usados como sucedâneos da manteiga de cacau são as de hidrogenação, interesterificação e fracionamento. Um sucedâneo pode ser derivado de um único óleo ou gordura ou de combinação de vários óleos e gorduras (Confectionery, 1984 e Rosenstein, 1984). Na Tabela 4 estão apresentadas alguns

TABELA 4 - Composição Percentual de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono de Alguns Sucedâneos da Manteiga de Cacau.

SUCEDÂNEOS	COMPOSIÇÃO PERCENTUAL		
	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄
CALVETTA	75,52	21,44	3,04
SHEA FRACTION	0,76	8,73	90,51
COBERINE	38,22	27,41	34,37
CHOCLIN	49,65	21,63	28,72
ILLIPE	7,24	37,92	54,84
SHEA OIL	0,81	9,92	89,27
MOVRAH OIL	19,10	45,95	34,95
KOKUM OIL	0,57	5,68	93,75
ILLEXÃO 30/61	38,0	24,00	38,0
ILLEXÃO 30/92	2,6	12,5	84,9
ILLEXÃO 30/96	21,3	13,93	64,8
VEBERINE	44,6	26,7	28,7

* Os resultados foram obtidos após normalização do percentual de triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono.

Fonte: Padley & Timms (1990) e Young (1984)

sucedâneos da manteiga de cacau comercializados no exterior com suas composições percentuais de triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono.

Segundo Correl (1975) e Candy & Snack Industry (1981), os principais sucedâneos, também conhecidos como substituintes da manteiga de cacau (**SMC**) ou equivalentes da manteiga de cacau (**EMC**), podem ser classificados como:

- **SMC láuricos**: gorduras incompatíveis com a manteiga de cacau mas com propriedades físico-químicas semelhantes;
- **SMC não láuricos**: gorduras parcialmente compatíveis com a manteiga de cacau;
- **EMC**: gorduras totalmente compatíveis com a manteiga de cacau, similares nas propriedades físico-químicas.

Os **SMC** da categoria láuricos oferecem grande variedade de gorduras com diferentes níveis de propriedades físicas, todas elas caracterizadas por sua composição em triacilgliceróis. Os triacilgliceróis são incompatíveis (formam mistura eutética) com a manteiga de cacau, sendo dessa forma usados em formulações com cacau em pó, principalmente para produtos achocolatados em forma de bolos, biscoitos, sorvetes, etc.

Contudo, graças a técnicas especiais e onerosas, alguns óleos do grupo láurico estão atualmente sendo utilizados como sucedâneos da manteiga de cacau na industrialização do chocolate. Esse é o caso do óleo do palmiste, que possui características funcionais similares às da manteiga de cacau, principalmente ponto de fusão, estabilidade oxidativa, longa vida de prateleira, solidificação rápida, além de disponibilidade a custo mais baixo.

Os **SMC** da categoria não láuricos são derivados principalmente dos óleos de soja, milho e amendoim. Esses óleos são hidrogenados sob condições especiais, a fim de promover a elevação do seu ponto de fusão. Quando são transformados, toleram na mistura a participação de 25% de manteiga de cacau.

Os **EMC** podem substituir a manteiga de cacau em todos os aspectos, devido a alta simetria dos triacilgliceróis monossaturados. Entretanto, existem algumas diferenças: são facilmente identificados quando colocados em quantidades demasiadas, podem apresentar incompatibilidade à gordura do leite, instabilidade à elevada temperatura e tendência ao "bloom" (descoloração ou manchas esbranquiçadas nas barras de chocolate).

Os **EMC** podem ser classificados em três categorias, conforme terminologia internacional, apresentada em COMMODITIES BULLETIN (1976):

- **Equivalentes à manteiga de cacau (EMC) - Cocoa Butter equivalent (CBE):** gorduras vegetais em cujo estado natural assemelham-se ao da manteiga de cacau. Essa categoria de sucedâneos é restrita a poucas gorduras vegetais, que existem naturalmente em estado sólido em temperatura ambiente. Em geral compatíveis com a manteiga de cacau, são usadas na mistura a fim de substituir parte da manteiga de cacau no produto final. O Reino Unido, Irlanda, Dinamarca, Suíça e Estados Unidos, bem como a maioria dos países do bloco oriental (Rússia, Polônia, Hungria e Alemanha) estão fabricando seus chocolates com estas gorduras.
- **Substitutos da manteiga de cacau (SOMC) - Cocoa butter Replacer (CBR):** mais usados do que os equivalentes da manteiga de cacau devido ao tipo de produto a que se destinam, são obtidos através de

hidrogenação de óleos vegetais cuja composição físico-química não é muito similar à manteiga de cacau. Uma grande variedade de gorduras é usada: óleo de peixe, soja, palmiste e coco, entre outras. Em geral, não se compatibilizam com a manteiga de cacau no produto final. O chocolate produzido com esses sucedâneos - através da mistura com o cacau em pó - chama-se Compound Chocolate. É largamente empregado na indústria de coberturas e padarias, em cujos produtos o conteúdo de chocolate é mínimo, e o gosto, geralmente, secundário, muitas vezes suplementado pelo sabor do recheio, artificial ou não. Por causa da grande variedade e qualidade dos óleos vegetais que podem ser usados para esse propósito, o gosto e qualidade do chocolate produzido com esse sucedâneo podem variar enormemente, de um sabor próximo do chocolate puro a outro sabor escolhido. Sabe-se que os Estados Unidos e países da Europa estão usando esse sucedâneo.

- **Melhoradores da manteiga de cacau (MMC)- Cocoa butter improvers (CBI):** podem ser equivalentes ou substitutos, porém todos devem compatibilizar-se com a manteiga de cacau. Criados para alterar o comportamento do chocolate em situações específicas, principalmente na fabricação de chocolates para climas quentes, são muito usados na Europa Oriental e nos Estados Unidos.

Poucas gorduras e óleos vegetais possuem as características desejáveis para sua utilização como sucedâneos da manteiga de cacau. Existe, por isso, diversidade de opiniões sobre a possibilidade de se admitirem outras gorduras na confecção do chocolate. A Association D'Industries de Produits Sucrés de la C.E.E (CAOBISCO) apresentou algumas características para os tipos de gorduras vegetais que podem ser incorporadas ao chocolate (CAOBISCO, 1978 e 1979):

- triacilgliceróis do tipo SOS numa proporção $\geq 70\%$, onde S=ácido graxo saturado e O = ácido oléico;
- conteúdo de ácidos graxos insaturados $\leq 42\%$;
- posição 2 (ou beta) dos triacilgliceróis ocupada por ácidos graxos insaturados $\geq 85\%$;
- conteúdo de ácido láurico $< 1\%$;
- conteúdo de $C_9 < 1\%$.

Lannes & Gioeilli (1995) realizaram um estudo sobre as propriedades físico-químicas da manteiga de cacau e de alguns sucedâneos da manteiga de cacau disponíveis no mercado brasileiro e concluíram que os SMC láuricos apresentaram grande variação em suas propriedades físicas como ponto de fusão, viscosidade, curvas de sólidos e curvas de consistência enquanto os não láuricos mostraram certa homogeneidade.

4. MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU

A determinação destas gorduras adicionadas tem sido assunto de muitas pesquisas, desde 1959. A princípio, tentativas para detectar gorduras dependiam da determinação da composição de ácidos graxos da manteiga de cacau e, em particular, do conteúdo de ácido láurico (Purr, 1959). Em 1965, Bonar detectou 5% de Coberine em manteiga de cacau usando uma preliminar redução da temperatura de cristalização. Iverson (1975) estudou um método para detecção de óleo de palma e de

coco em manteiga de cacau, baseado no teor de ácido láurico. Segundo Padley & Timms (1980) os métodos dependentes da determinação do conteúdo de ácidos graxos são inadequados quando a gordura adicionada tem composição de ácidos graxos similar a manteiga de cacau. Por exemplo, grande quantidade de óleo de palmiste necessita ser adicionada para que este método consiga detectar com certeza.

Análise de esterol é muitas vezes usada para identificação de óleos e gorduras. Fincke (1971), reportou análises de esterol para algumas amostras de equivalentes da manteiga de cacau, tais como: Illipe, Calvetta, Coberine e também para a manteiga de cacau. Esta análise é limitada para detectar gorduras equivalentes da manteiga de cacau, porque são ineficazes para detectar fração de óleo de palmiste, o maior componente da maioria desses produtos. Além disso, é também limitada porque possui uma etapa preliminar para isolar os esteróis que é necessária e tediosa. A quantificação é também virtualmente impossível devido a variação no conteúdo do esterol causado tanto por fatores naturais como pelo processamento.

Análise de triacilgliceróis é a mais eficiente técnica para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau (**SUMC**) e, os métodos utilizados são os seguintes:

- CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD) utilizando sílica-gel impregnada com nitrato de prata (AgNO₃) mostrou ser eficiente para detectar EMC. Mas, em muitos casos uma análise de triacilgliceróis completa torna-se necessária e isto requer muito tempo e prática para uma análise de rotina (Jee & Ritchie, 1984). Em 1990, Deotale, Patil & Adinarayanah desenvolveram um método simples para detectar gordura de coco quando adicionada à manteiga de cacau na concentração acima de 5%.

- CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) foi estudada por vários pesquisadores que utilizaram diferentes detectores: Peterson, Podlaha & Tóregard, 1981; Geeraert & De Schepper, 1983; Kimmey & Perkins, 1984; Podlaha, Tóregard & Puschi, 1984; Takahashi, Hirano & Zama, 1984, Christie, 1987 e Shridhar & Lakshminarayana, 1991 utilizaram o detector de índice de refração; Phillips *et alii*, 1984 quantificou espécies de triacilgliceróis via detector de ionização de chama e Shukla, Schiotz Nielsen & Batsberg (1983) avaliaram os componentes da manteiga de cacau através de detecção UV a 220 nm.

- CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) é a técnica mais utilizada (Finckie, 1980a; Grob, Neuhom & Battaglia, 1980; Padley & Timms, 1980; Chaveron *et alii*, 1981a; Chaveron *et alii*, 1981b; Tratter & Prévot, 1981; Geeraert & Sandra, 1984; Grob, 1984; Young, 1984; Chaveron, Verdoia & Meilli, 1984; Chaveron & Verdoia, 1985; Geeraert & Sandra, 1985, Gegiou & Staphylakis, 1985; Geeraert & Sandra, 1987; Frega Bocci & Lercker, 1990; Klagge & Gupta, 1990 e Schaller, 1991).

A combinação de técnicas de análise foi estudada por alguns pesquisadores. Chaveron *et alii* (1981a e 1981b) através da combinação de CG e CCD, determinaram a composição em triacilgliceróis e ácidos graxos da manteiga de cacau e vários equivalentes comerciais tais como: Choclin, Coberine, Illexão 3092, Illexão 3096, Calveta e Kawão. Os autores observaram que a percentagem de triacilgliceróis monoléico simétrico é o maior critério para caracterização desses materiais; e que CCD com sílica impregnada com nitrato de prata é apropriada para tal diferenciação na composição de triacilgliceróis. Desta maneira, esta informação pode produzir com os resultados obtidos por cromatografia

gasosa, dados suficientes para caracterização dos equivalentes da manteiga de cacau.

Em 1991, Schaller comparando CLAE e CG concluiu que CG se sobressaiu para análise de triacilgliceróis por causa da sua melhor capacidade de separação e maior sensibilidade do detector. Mas, ressaltou que devido a altas temperaturas que precisam ser utilizadas por CG vão ocorrer algumas dificuldades; não só a coluna como também o instrumento utilizado devem corresponder às exigências de uma análise a alta temperatura. O forno e o detector não apresentam nenhum problema nas análises por CGAT (Cromatografia gasosa a alta temperatura). A injeção da amostra é problemática e afeta os resultados da análise de triacilgliceróis.

A técnica de injeção de amostra tem sido estudada frequentemente em conexão com análises de triacilgliceróis por cromatografia gasosa capilar (Mares, 1988). Em 1979, Grob publicou estudo detalhado do efeito da técnica de injeção na recuperação de triacilgliceróis, e demonstrou que a vaporização da amostra no injetor não é adequada, devido à discriminação de componentes menos voláteis. Essa discriminação é resultado não somente do processo de vaporização na parte aquecida do injetor, mas também ocorre durante vaporização da amostra na agulha da microseringa durante ou antes da injeção. Grob (1979) analisou vários triacilgliceróis e demonstrou que a técnica de injeção de amostra ótima para essas substâncias é a cold on-column. Nesta técnica, o processo de vaporização é eliminado do injetor, evitando todas as complicações citadas acima. Segundo Schaller (1991), a técnica "on column" é sem dúvida a mais apropriada. Entretanto, sua utilização não é tão trivial e existe o perigo da coluna sobrecarregar facilmente. No caso de se utilizar a técnica de injeção "split", os resultados dependem fortemente do tipo de aparelho utilizado e a exata

geometria do insensor do injetor representa papel decisivo para reprodutibilidade e discriminação. Também deve ser levado em consideração, em uma análise em série, as sujeiras do insensor. É necessário limpá-lo a cada 40 a 50 análises, para evitar adsorção e o aparecimento de picos fantasmas. Em condições ideais com a técnica split se consegue resultados semelhantes ao "cold on-column".

Análises de triacilgliceróis em colunas empacotadas tem sido feita desde 1961 (Monseigny *et alli*, 1979). Com o passar dos anos, o desenvolvimento de colunas capilares produziu um aumento da resolução, tempo de análise relativamente mais curto e alguns picos adicionais foram observados em relação a análises realizadas em colunas empacotadas. No início as colunas capilares só podiam ser utilizadas com fases estacionárias apolares. A separação numa fase estacionária apolar baseia-se principalmente nas diferenças de peso molecular, ou seja, na volatilidade, que dentro de uma classe de compostos se correlaciona com peso molecular. Desta maneira, consegue-se uma separação pelo número de carbono. No caso de colunas com fase estacionária mais polares utiliza-se também as diferenças do grau de saturação para separar as moléculas de triacilgliceróis e conseqüentemente a separação é melhorada. Devido à restrita estabilidade à temperatura da fase líquida polar, não é possível a máxima utilização das possibilidades das fases polares para análises de triacilgliceróis (Geerart & Sandra, 1987).

Temperaturas acima de 300°C são consideradas altas e dificuldades aparecem com a utilização de colunas capilares. O material usado para fabricação de colunas é vidro ou sílica-fundida. No comércio as colunas disponíveis são em geral de sílica-fundida. As colunas de vidro não são apropriadas para alta temperatura, uma vez que os cátions existentes no vidro catalizam a decomposição do polisiloxano utilizado

como fase estacionária. A situação com as colunas capilares de sílica-fundida é totalmente diferente. A sílica-fundida é SiO_2 amorfo que se cristaliza a altas temperaturas. Um fator limitante para utilização destas colunas é a necessidade de cobri-las externamente. Para isto, utiliza-se alumínio ou poliimida. As colunas recobertas com alumínio não são muito apropriadas uma vez que: este metal e sílica-fundida apresentam coeficiente de expansão térmico muito diferentes, e o metal pode fundir através da sílica o que acarreta uma decomposição catalítica da fase estacionária. Segundo Gunther (1990), as colunas recobertas com metal são as mais quebráveis. As colunas recobertas com poliimida especial para alta temperatura podem ser trabalhadas por longo período a temperatura de 380 °C, e esta temperatura é suficiente para análise de triacilgliceróis. Desde 1991, a fase estacionária de fenilmetilsilicone também está disponível em colunas de aço, pois através de técnicas especiais de desativação conseguiu-se que seja altamente inerte.

Outro fator limitante a ser observado é a estabilidade da fase estacionária à alta temperatura. Em 1991, Schaller, escolheu duas fases estacionárias para testes, que correspondem as exigências da estabilidade da temperatura: TAP e CPSi_5 . Ambas são quimicamente ligadas e estão cobertas com poliimida resistente à alta temperatura. A fase CPSi_5 é apolar ou seja 100% de metil silicone e a TAP é uma fase polar, com 65% de fenil e 35% de metil. O autor observou que as colunas utilizadas sofreram somente um pequeno sangramento mesmo nas altas temperaturas necessárias para análise de triacilgliceróis e que a compensação da linha de base não foi necessária mesmo quando trabalhando com baixa atenuação.

4.1. MÉTODOS DE INTERPRETAÇÃO

Fincke (1980a, 1980b, 1980c e 1982) e Padley & Timms (1980) publicaram métodos para interpretação de dados obtidos em análise da composição em triacilgliceróis para determinação de EMC em chocolate. Todos os métodos se basearam na existência de uma correlação linear entre o conteúdo de C_{50} e C_{54} para as amostras de manteiga de cacau. Quando EMC são adicionados ocorre um desvio da equação da reta, uma vez que o percentual de C_{52} de EMC é diferente do percentual da manteiga de cacau.

Em 1984, Young desenvolveu um novo método para determinação de EMC em chocolate. Young também baseou-se na correlação que existe entre os triacilgliceróis com 50 átomos de carbono e com 54. Além da composição em triacilgliceróis da gordura, também foi necessário para os cálculos a determinação dos teores de lipídeos totais do chocolate e do teor de gordura do leite. O método descrito é gráfico e pode ser utilizados em laboratórios pequenos não equipados com microcomputadores. Mas, os autores sugerem que a interpretação dos resultados também poderia ser realizada após o desenvolvimento de um programa para utilização em computadores.

5. ANÁLISE SENSORIAL DE CHOCOLATE

Avaliação sensorial tem expandido para ser uma força dinâmica nas indústrias de chocolate. Atualmente, muitas indústrias tem dado igual importância à avaliação sensorial como é dado para as análises

por cromatografia gasosa ou leituras instrumentais. Mas em algumas indústrias isto ainda não ocorre (Burger, 1992).

A ciência sensorial é reconhecida como o melhor método para auxiliar as indústrias com recursos limitados.

Na Tabela 5 estão apresentados trabalhos desenvolvidos para avaliação sensorial de chocolates, destes apenas dois utilizaram análise descritiva.

5.1. ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA

É um método de avaliação sensorial que identifica, descreve e quantifica os atributos sensoriais de um produto (Gillete, 1984), isto é, ele descreve as propriedades sensoriais dos produtos e mede a intensidade em que elas foram percebidas pelos provadores. Permite a descrição das características sensoriais com precisão em termos matemáticos (Moskowitz, 1988). A Análise Descritiva Quantitativa é uma técnica valiosa quando se deseja obter melhores informações sobre aparência, aroma, sabor ou textura de alimentos.

Requer um painel de seis a doze provadores treinados (Stone et alli, 1974). É desejável que estes provadores tenham familiaridade com as características sensoriais do produto pois, desta forma, terão maior desenvoltura quando da descrição das características que estarão sendo avaliadas. Além disso, facilita a precisão e o detalhamento das percepções sensoriais (Gillete, 1984). Porém, deve-se deixar claro que, um provador que tenha familiaridade com as características sensoriais de um produto não quer dizer que seja um especialista, pois, este, não é recomendável que participe do painel (Chaves & Sproesser, 1993).

TABELA 5 - Trabalhos de Análise Sensorial Realizados com Chocolate.

AUTORES	MÉTODOS	OBJETIVOS
Hofberger, 1993	Teste Triangular (Preferência)	Muitos fatores afetam o sabor. Nesta pesquisa o autor estuda a importância da embalagem na preservação dos sabores característicos do chocolate.
Burger, 1991	Métodos descritivos	Avaliação de técnicas para avaliação sensorial de chocolates formulados com diferentes tipos de manteiga de cacau.
Risvik et alli, 1992		Pesquisa para comparar os resultados obtidos da análise de chocolate ao leite usando provadores treinados na Inglaterra e Noruega. Os dados foram analisados através de análise multivariada.
Markov & Tscheuschner, 1989	Escala de Referência	Comparação entre análise instrumental e sensorial para avaliação da textura de chocolate.
McEwan, Colwill & Thomson, 1988	Método Perfil Livre	Aplicação de dois métodos de Perfil Livre para investigar as características sensoriais de chocolate.
Colwill, 1988	Método Afetivo (Teste Triangular Preferência) para consumidores. Método descritivo Perfil Livre) para provadores selecionados e treinados.	Descreve um número de testes sensoriais com chocolate, usando painel sensorial treinado e consumidores selecionados aleatoriamente com trabalhadores do centro da cidade
Selamat, 1988	Teste Triangular (preferência)	Avaliou o "flavor" de chocolates formulados com cacau de diferentes países.
Geilinger et alli, 1984	Teste Triangular	Determinar a influência de processos de manufatura de chocolate e de diferentes técnicas de obtenção da massa de cacau na qualidade do chocolate.

O método para análise descritiva quantitativa possui basicamente as seguintes etapas:

- **PRÉ-SELEÇÃO DE PROVADORES** - Vários testes são recomendados para a seleção de um painel sensorial. Moskowitz (1988) recomenda dois testes do tipo discriminatório, o triangular e o duo-trio. Nestes dois métodos, os candidatos são selecionados por meio de uma percentagem mínima de respostas corretas, dependendo da complexidade do produto-teste. Chaves & Sproesser (1993) descrevem outros dois métodos para seleção de provadores, o amplitude-escala e o sequencial. Independente do método escolhido, além do desempenho, a disponibilidade dos julgadores é um fator que não pode ser desprezado. Um provador com um excelente desempenho mas sem disponibilidade trará problemas para o bom andamento dos trabalhos.
- **LEVANTAMENTO DOS ATRIBUTOS** - Entre os métodos para obtenção de termos descritivos os mais importantes são a discussão aberta com moderador, descrição entrecruzada (Kelly's Repertory Grid), associação controlada e lista prévia (Damásio & Costell, 1991). O método de discussão aberta é usado com maior frequência. Os provadores avaliam várias amostras e indicam os termos que consideram mais adequados para descrevê-las. O método de descrição entrecruzada foi descrito por Moskowitz (1983). Essencialmente consta da seleção de uma ou mais triadas de amostras, que são apresentadas aos provadores de duas em duas, formando todos os pares possíveis. Solicita-se aos provadores que indiquem similaridades e diferenças entre as amostras. A vantagem desse método é facilitar a descrição comparativa entre as amostras. O método de associação controlada solicita ao provador a confecção de uma lista de palavras as quais estejam associadas às características

ou atributos de um produto. Yoshikawa et alli (1970), utilizaram esse método para descrever textura de alimentos. No método da lista prévia ("check list method") que dispõe de uma lista prévia de descritores já elaborada para um determinado produto, pode-se obter outra mais reduzida e de mais fácil manuseio (Moskowitz, 1983). Nesse método é fornecida aos provadores uma lista de termos e amostras e pede-se que marquem para cada descritor a classificação de "crítico" ou "não crítico". No fim, somente os termos classificados como "críticos" por uma percentagem de provadores previamente estabelecida, passarão a fazer parte da lista definitiva.

- **TREINAMENTO DE PROVADORES PARA ADQ** - É uma parte importante da análise descritiva quantitativa, realizado com materiais de referência e com os produtos a serem avaliados. Caso necessário, pode-se utilizar sistemas modelos com intuito de aumentar o poder de memorização dos provadores. Quando o líder sentir que todos os atributos estão adequadamente definidos e memorizados pelos provadores será aplicada o teste preliminar.
- **TESTE PRELIMINAR** - De posse da ficha de respostas definitiva, o líder do painel simulará um teste, em cabines individuais, para averiguar o desempenho dos provadores. Depois de os dados originados deste teste, ele poderá providenciar, se julgar necessário, mais sessões para que qualquer dúvida possa ser eliminada. É o procedimento ideal para melhorar a precisão da descrição.
- **SELEÇÃO DE PROVADORES** - Após o treinamento, através do teste preliminar é feita nova seleção dos provadores considerando: o poder de discriminação das amostras, a reprodutibilidade e a coerência dos resultados relativamente à todos os membros da equipe.

- **PROCEDIMENTO DO TESTE ADQ** - É feito o teste desejado, em condições que garantam a individualidade e os demais requisitos de uma boa análise.
- **TABULAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS** - De posse de todas as fichas de respostas já preenchidas pelos provadores, estas devem ser organizadas e separadas por provador. A obtenção dos escores é feita medindo-se a distância que vai desde a extremidade esquerda até a marca feita pelo provador. Os resultados são tabulados em forma de escores para cada característica sensorial avaliada, para cada tratamento, em um quadro de dupla entrada de provadores versus tratamentos. A hipótese de nulidade (hipótese de que há diferença entre os efeitos dos tratamentos) é testada por meio de análise de variância seguida de comparação de médias.

IV. MATERIAL E MÉTODOS

1. AMOSTRAGEM

Foram analisados os seguintes produtos:

- Manteiga de cacau de diferentes fornecedores (5);
- Sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) disponíveis no mercado nacional (5) e importados (2);
- Coberturas de chocolate ao leite nacionais (5);
- Coberturas de chocolate amargo nacionais(4);
- Barras de chocolate ao leite nacionais (3) e importadas (4);
- Ovos de Páscoa nacionais (11).

Os produtos nacionais foram adquiridos no comércio local em 1993. Entre as quatro amostras de barras de chocolate ao leite importadas, duas foram adquiridas no mercado local uma proveniente da Alemanha (amostra E) e a outra da Inglaterra (amostra G). As outras duas amostras de barras de chocolate ao leite foram compradas na Inglaterra em outubro de 1993.

Para avaliar a metodologia, nove amostras de chocolate foram

processadas em uma indústria de chocolates da região de Campinas. Todas as amostras, tinham o formato de bombom de mesmo tamanho e continham uma mistura base (MB) de cobertura de chocolate ao leite e cobertura de chocolate amargo e em cada amostra foi adicionado um tipo diferente de gordura em concentrações diferentes, como apresentado na Tabela 6.

Os chocolates (coberturas, barras e ovos de Páscoa) foram analisados em triplicatas e as amostras para análise foram obtidas, misturando-se e triturando-se, em multiprocessador, o conteúdo de duas embalagens do produto com a mesma data de fabricação. As amostras de manteiga de cacau (MC) e sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) foram obtidas misturando e triturando 1,5 Kg do produto. Para os chocolates, por nós processados, as amostras foram obtidas misturando-se e triturando-se 1,5 Kg de bombons a partir de um lote de 3 Kg.

2. EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS

Foi utilizado para extração da gordura das amostras de chocolate o método Bligh & Dyer (1959). O método consiste da extração a frio dos lipídeos totais, com uma mistura de clorofórmio-metanol-água, na proporção de 1:2:0,8, respectivamente. Com posterior diluição em clorofórmio e água, ocorre a separação do homogenato em duas camadas; a camada de clorofórmio contém os lipídeos e a camada metanólica contendo os compostos não lipídicos. A quantidade de lipídeos nas amostras foi determinada, em triplicata, a partir de uma

TABELA 6 - Amostras Processadas com diferentes gorduras em diferentes concentrações.

AMOSTRAS	DESCRIÇÃO	CODIFICAÇÃO
1	MB + 1,5% de manteiga de cacau	MC 1,5%
2	MB + 3,0% de manteiga de cacau	MC 3,0%
3	MB + 5,0% de manteiga de cacau	MC 5,0%
4	MB + 1,5% de SMC	SMC 1,5%
5	MB + 3,0% de SMC	SMC 3,0%
6	MB + 5,0% de SMC	SMC 5,0%
7	MB + 1,5% de EMC	EMC 1,5%
8	MB + 3,0% de EMC	EMC 3,0%
9	MB + 5,0% de EMC	EMC 5,0%

MB = mistura base

MC = manteiga de cacau.

SMC = substituinte da manteiga de cacau

EMC = equivalente da manteiga de cacau

alíquota de 5 ml do extrato de clorofórmio, evaporando o solvente em estufa à 100°C por 30 minutos. Após resfriamento em dessecador sob vácuo, procedeu-se a pesagem. O tempo de secagem de 30 minutos mostrou-se suficiente para produzir peso constante.

O extrato de clorofórmio restante foi seco em nitrogênio, e a gordura obtida foi estocada em freezer (temperatura: -19 a -23°C) para posterior utilização.

3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise por cromatografia gasosa é a mais citada nas referências bibliográficas. Existem duas técnicas cromatográficas possíveis, a determinação de ácidos graxos e a determinação dos triacilgliceróis. A segunda técnica é mais citada e mais conclusiva que a primeira.

3.1. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Parte da gordura obtida no item 2 foi saponificada e os ácidos graxos metilados pelo método de Metcalfe, Schmitz & Pelka (1986) usando 14% de trifluoreto de boro em metanol (BF₃MeOH).

A separação e detecção dos ácidos graxos foram realizadas em Cromatógrafo VARIAN, modelo 3300, equipado com detector de ionização de chama, injetor do tipo "split/splitless" e coluna capilar de sílica fundida (30m de comprimento x 0,3 mm de diâmetro interno) contendo polietileno glicol (CARBOWAX 20M) como fase líquida.

Após várias tentativas, os parâmetros de operação foram fixados como descrito abaixo:

- Temperatura do detector: 280 °C;
- Temperatura do injetor: 250 °C;
- Temperatura da coluna: 110 °C (2min), programação a 5 °C/min até 180°C (7min), programação a 10 °C/min até 210 °C;
- Gás de arraste: hidrogênio (pressão: 10 psi) com fluxo na coluna de 1 mL/min.;
- Gás "make up": nitrogênio (30 mL/min);
- Técnica de injeção: "split" (razão 1:100).

Os dados sobre os tempos de retenção e as percentagens dos componentes foram obtidos através de um integrador processador INTRALAB 4290 acoplado ao cromatógrafo.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada através dos seguintes procedimentos:

a) Tempo de retenção

Comparação do tempo de retenção (t_r) e do tempo de retenção corrigido (t'_r) de ésteres metílicos de ácidos graxos de amostras e padrões. Foram adquiridos 45 padrões individuais de ácidos graxos da Sigma e PolyScience, USA: 21 ácidos graxos saturados (6:0, 8:0, 10:0, 11:0, 12:0, i14:0, 13:0, 14:0, i15:0, ai15:0, 15:0, i16:0, 16:0, i17:0, 17:0, 18:0, 19:0, 20:0, 22:0 e 24:0), 15 ácidos graxos monoinsaturados (14:1 ω^5 , 16:1 ω^9 , 16:1 ω^7 , 16:1 ω^5 , 17:1 ω^{11} , 17:1 ω^9 , 18:1DMA, 18:1 ω^{11} , 18:1 ω^9 , 18:1 ω^7 , 18:1 ω^5 , 18:1 ω^4 , 18:1 ω^3 , 20:1 ω^{11} e 20:1 ω^9), 4 ácidos graxos diinsaturados (16:2 ω^7 , 16:2 ω^6 , 18:2 ω^6 , 18:2 ω^4), 5 ácidos graxos poliinsaturados (16:3 ω^3 , 18:3 ω^6 , 18:4 ω^4 , 18:3 ω^3 e 18:4 ω^3).

O tempo de retenção corrigido (t'_r) foi obtido através da seguinte fórmula:

$$t'_r = t_r - t_m \quad (1)$$

onde:

t_r = tempo de retenção;

t_m = tempo morto.

O tempo morto foi calculado matematicamente pela fórmula descrita por Hansen & Anderson (1968):

$$t_M = \frac{t_{r,n}^2 - t_{r,n-2} \times t_{r,n+2}}{2 \times t_{r,n} - t_{r,n-2} - t_{r,n+2}} \quad (2)$$

onde:

$t_{r,n-2}$, $t_{r,n}$ e $t_{r,n+2}$ são os tempos de retenção de ácidos graxos saturados contendo $n-2$, n e $n+2$ átomos de carbono, respectivamente. No presente trabalho, t_m foi determinado usando os t_r de 14:0, 16:0 e 18:0.

b) Técnica de co-eluição ("spiking") de padrões junto com a amostra.

c) Comprimento Equivalente da Cadeia (ECL).

Os valores de ECL foram calculados pela seguinte fórmula (Miwa *et alii*, 1960; Bannon *et alii*, 1968):

$$ECL' = n + \frac{2 \times (\log t'_{r,z} - \log t'_{r,n})}{\log t'_{r,n+2} - \log t'_{r,n}} \quad (3)$$

onde:

n = número de átomos de carbono em ácidos graxos saturados (n = 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 e 24);

$\log t'_{r,x}$ = logaritmo do tempo de retenção corrigido de um ácido graxo eluindo entre dois ácidos graxos com n e $n + 2$ átomos de carbono;

$\log t'_{r,n}$ = logaritmo do tempo de retenção corrigido de um ácido graxo com n átomos de carbono;

$\log t'_{r,n+2}$ = logaritmo do tempo de retenção corrigido de um ácido graxo com $n + 2$ átomos de carbono.

Os valores de ECL foram determinados experimentalmente em misturas de ácidos graxos padrões e nas amostras analisadas. Esses valores experimentais foram comparados com os descritos na literatura, usando a mesma coluna CARBOWAX 20M ou equivalente (Flanzy *et alii*, 1976; Kramer *et alii*, 1985; Ackman, 1987, Christie, 1988 e Maia, 1992).

A quantificação foi feita por normalização.

3.2. DETERMINAÇÃO DE TRIACILGLICERÓIS

Parte da gordura extraída, como descrito no item 2, foi utilizada para determinação da composição em triacilgliceróis por Cromatografia Gasosa a Alta Temperatura (CGAT), após preparação de solução 2% em hexano.

Algumas adaptações no cromatógrafo descrito no item 3.1. foram necessárias para uso a altas temperaturas, como por exemplo, a troca por septun e anilhas que resistam a temperaturas superiores a 350°C. A coluna capilar TAP-CB (CHROMPACK) de 25m de comprimento X 0,25 mm de diâmetro interno foi utilizada para separação dos triacilgliceróis presentes nas amostras.

Para a análise de triacilgliceróis, os seguintes parâmetros foram fixados:

- Temperatura do detector: 370°C;
- Temperatura do injetor: 360°C;
- Temperatura da coluna: 348°C;
- Gás de arraste: Hidrogênio (pressão 16 psi) com fluxo na coluna de 1mL/min;
- Gás "make up": nitrogênio (30 mL/min);
- Técnica de injeção: "split" razão (1:80).

A identificação foi realizada através da comparação do t_r e t'_r com padrões, e da técnica de co-eluição de padrões junto com a amostra.

A quantificação foi realizada por normalização.

3.2.1. INTERPRETAÇÃO DOS DADOS CROMATOGRÁFICOS

3.2.1.1. NORMALIZAÇÃO DOS VALORES DE TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 e 54 ÁTOMOS DE CARBONO

Após realizada a análise da composição em triacilgliceróis de todas as amostras, a normalização foi feita calculando-se os valores de C_{50} , C_{52} e C_{54} (percentual de triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono, respectivamente, excluindo os carbonos do glicerol) para cada amostra, da seguinte forma:

$$C_{50} = \frac{\% \text{ de carbono no. 50}}{\% \text{ de carbono no. 50} + 52 + 54} \times 100 \quad (4)$$

$$C_{52} = \frac{\% \text{ de carbono no. 52}}{\% \text{ de carbono no. 50} + 52 + 54} \times 100 \quad (5)$$

$$C_{54} = \frac{\% \text{ de carbono no. 54}}{\% \text{ de carbono no. 50} + 52 + 54} \times 100 \quad (6)$$

Isto é, os dados dos três maiores picos (C_{50} , C_{52} e C_{54}) da manteiga de cacau foram normalizados de tal maneira que:

$$C_{50} + C_{52} + C_{54} = 100 \quad (7)$$

3.2.1.2. DETERMINAÇÃO DA RETA QUE DEFINE A VARIABILIDADE NATURAL DA MANTEIGA DE CACAU

As premissas básicas utilizadas para se explorar os cálculos da presença de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) podem ser agrupados da seguinte maneira:

1. deve ser observado uma correlação linear entre a composição de $\%C_{54}$ e $\%C_{50}$ ou $\%C_{52}$ e $\%C_{50}$;
2. deve existir um número grande e diferenciado de amostras autênticas de manteiga de cacau de forma a considerar mais abrangentemente a variabilidade natural da composição em triacilgliceróis da manteiga de cacau.

O principal ponto a ser considerado é a existência de uma relação linear entre C_{50} e C_{54} , e a variabilidade da composição em triacilgliceróis da manteiga de cacau que pode ser expressa por uma equação da forma:

$$C_{50} = \alpha - \beta C_{54} \quad (8)$$

onde α e β são constantes da equação linear, obtidas para um dado conjunto de amostras. Estes valores devem ser determinados independentemente para diferentes laboratórios, dado que a composição absoluta dos triacilgliceróis considerados podem não ser tão próximas.

Considerando que o procedimento acima é válido, deveria-se concluir que todas as análises de manteiga de cacau pura estariam localizadas sobre a linha descrita pela equação 8. Assumindo uma variabilidade natural da manteiga de cacau, deve ser estabelecido limite de confiança através do qual pode ser determinado desvios da linha de regressão, onde se pode considerar que a amostra ainda seja manteiga de cacau pura. Como os dados são normalmente distribuídos, então para um dado nível de significância, os valores das análises para a manteiga de cacau pura estarão compreendidos dentro de uma região dada por:

$$(\alpha - \beta C_{54}) - (t\sigma) < C_{50} < (\alpha - \beta C_{54}) + (t\sigma) \quad (9)$$

onde t e σ são, respectivamente, o valor dado na tabela de distribuição de **student** para um dado nível de significância e grau de liberdade, e o desvio padrão residual da regressão linear (equação 8). Valores de C_{50} fora desta região, significam que a amostra não é manteiga de cacau pura.

3.2.1.3. DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO PERCENTUAL DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM MISTURA DE MC/SUMC

Todo **SUMC** adicionado à manteiga de cacau pura deverá alterar a relação existente entre o conteúdo dos triacilgliceróis C_{50} e C_{54} e, portanto, causarão um desvio da linha descrita pela equação 8 e será detectado.

É possível quantificar o desvio da linha de regressão e, conseqüentemente, determinar o percentual e tipo de sucedâneo adicionado. Considere-se um sucedâneo designado por **A** com análises dadas por C_{50}^A , C_{52}^A , C_{54}^A . Uma mistura de **A** com manteiga de cacau (**MC**) é feita de tal forma a conter uma fração x (em peso) de **A**. Através de balanço de massa e considerando apenas os triacilgliceróis com números de carbono **50**, **52** e **54** temos que:

$$C_{50}^{MC+A} = C_{50}^{MC} (1 - x) + C_{50}^A x \quad (10a)$$

$$C_{54}^{MC+A} = C_{54}^{MC} (1 - x) + C_{54}^A x \quad (10b)$$

onde: C_{50}^{MC+A} , C_{54}^{MC+A} e C_{50}^{MC} , C_{54}^{MC} são as análises da mistura e da manteiga de cacau pura, respectivamente. Substituindo as equações (5) e (10b) em (10a), obtêm-se:

$$C_{50}^{MC+A} = \alpha (1 - x) + x (C_{50}^A + \beta C_{54}^A) - \beta C_{54}^{MC+A} \quad (11)$$

Encontrado um valor de C_{50} fora da região de domínio da regressão, o cálculo do conteúdo de um determinado **SUMC** pode ser

realizado através de uma manipulação matemática da equação 11 ou seja:

$$x = \frac{c}{d} = \frac{C_{50}^{MC+A} - (\alpha - \beta C_{54}^{MC+A})}{C_{50}^A - (\alpha - \beta C_{54}^A)} \quad (12)$$

onde x é a fração de um dado **SUMC** presente na manteiga de cacau, o qual está se supondo sua presença.

A exatidão das estimativas do conteúdo de um determinado **SUMC** presente numa dada amostra pode ser determinada calculando-se limites de confiança para o conteúdo estimado do **SUMC** através de métodos estatísticos convencionais. Isto é somente válido se todas as variações existentes são normalmente distribuídas e que a amostra desconhecida foi formulada com uma quantidade de **SUMC** de forma aleatória. Isto, evidentemente, é uma hipótese razoável para um processamento dentro de uma indústria.

Da equação 12, uma vez que não se conhecem os valores de C_{50} e C_{54} para um dado **SUMC** que tenha sido usado, a melhor estimativa de x que se pode fazer é:

$$x = \frac{c}{\mu_d} = \frac{c}{\bar{C}_{50}^A - (\alpha - \beta \bar{C}_{54}^A)} \quad (13)$$

onde $\bar{C}_{50}^A$ e $\bar{C}_{54}^A$ são os valores médios obtidos da análise de um grupo de **SUMC** a serem verificados.

Para se obter limites de confiança para x é necessário definir uma função de x cuja média e desvio padrão possam ser calculados. Uma função apropriada pode ser escolhida como:

$$\theta = dx - c \quad (14)$$

Se x é o valor correto da fração do **SUMC**, então através da equação 9 têm-se que $\mu_0 = 0$. Entretanto, uma vez que o valor de d para um dado **SUMC** não será igual a μ_d , e pelo fato de que c varia em torno da linha de regressão dada pela equação 8 para a manteiga de cacau, o valor de θ irá diferir de zero. Desta forma, pode-se determinar a variância de θ (σ_θ^2) como:

$$\sigma_\theta^2 = \sigma_d^2 x^2 + \sigma_c^2 \quad (15)$$

onde σ_c^2 é a variância de c e σ_d^2 a variância de d , dada por:

$$\sigma_d^2 = [\sigma_{s0}^\wedge + \beta \sigma_{s4}^\wedge]^2 \quad (16)$$

onde: $\sigma_{s0}^\wedge$ e $\sigma_{s4}^\wedge$ são as covariâncias do percentual dos triacilgliceróis C_{s0} e C_{s4} , respectivamente, encontrados no grupo de **SUMC** analisados.

Para um determinado nível de significância, tem-se que:

$$|\mu_0| \leq t \sigma_\theta \quad (17)$$

ou seja,

$$|\mu_0| \leq t \sqrt{(\sigma_d^2 x^2 + \sigma_c^2)}$$

onde t é o valor tabelado da distribuição de **student** para um dado nível de significância e grau de liberdade. Isto significa dizer que o valor determinado de x estará compreendido numa região dada por:

$$x \pm t \sqrt{(\sigma_d^2 \frac{c^2}{d^2} + \sigma_c^2)}$$

A solução das equações foi obtida através de programação em planilha de cálculo EXCELL.

Para testar a exatidão deste método que estima o percentual de **SUMC** em **MC** foram preparadas as seguintes misturas:

- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC A** em **MC**
- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC B** em **MC**
- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC C** em **MC**
- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC D** em **MC**
- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC E** em **MC**
- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC F** em **MC**
- 5, 10, 25 e 50% de **SUMC G** em **MC**

Os valores obtidos através do método matemático foram comparados com os percentuais adicionados em cada concentração para cada **SUMC**.

3.2.1.4. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM AMOSTRAS DE CHOCOLATE

Para as quatro marcas de cobertura de chocolate amargo os valores de C_{50} , C_{52} e C_{54} foram normalizados e os valores obtidos foram utilizados para detectar a presença de **SUMC** como descrito no item anterior.

Segundo Padley & Timms (1980) para as amostras que contém gordura do leite é necessário fazer uma correção dos valores normalizados de C_{50} , C_{52} e C_{54} e em seguida é feita renormalização destes três grupos de triacilgliceróis.

Para as amostras de cobertura de chocolate ao leite e ovos de Páscoa que continham triacilgliceróis com número de átomos de carbono menor que 48 foi feita a correção da seguinte maneira:

1) Considerou-se um teor médio de gordura do leite na fase gordurosa destes produtos de 5%. Segundo Young (1984) a gordura do leite contém em média 12% de C_{50} , 13% de C_{52} e 8% de C_{54} . Portanto, o valor que deve ser subtraído dos triacilgliceróis C_{50} , C_{52} e C_{54} são 0,6; 0,7 e 0,4 respectivamente.

2) Após a correção dos valores destes três grupos de triacilgliceróis é feita a renormalização.

Os valores renormalizados foram utilizados para detecção de **SUMC**.

Para as amostras de barras de chocolate ao leite utilizou-se um percentual médio de 12% de gordura do leite e as mesma etapas descritas anteriormente foram realizadas.

Para testar a exatidão da metodologia em amostras de chocolate ao leite foram analisadas as nove amostras por nós processadas onde foram adicionadas manteiga de cacau, EMC e SMC em três diferentes concentrações (Tabela 6).

Os valores obtidos através da metodologia desenvolvida foram comparados com os percentuais adicionados nas nove formulações de chocolate ao leite.

4. ANÁLISE SENSORIAL

Análise descritiva quantitativa foi aplicada para selecionar atributos sensoriais que melhor definam as alterações na aparência, aroma, sabor e textura, quando sucedâneos da manteiga de cacau estão presentes na formulação. Este método descritivo foi aplicado com dois tipos de amostras:

- Nove amostras de chocolate ao leite, por nós processadas, que se diferiam apenas no tipo e concentração de gordura adicionada à formulação (Tabela 6).
- Duas amostras de ovos de Páscoa, de diferentes marcas adquiridas no comércio local, dentre as quais, uma continha EMC em sua formulação.

4.1. ANÁLISE SENSORIAL DE CHOCOLATE AO LEITE

4.1.1. CONDIÇÕES DE TESTE

Os testes sensoriais foram realizados no laboratório de Análise Sensorial da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA/UNICAMP), em cabines individuais com utilização de iluminação vermelha, para avaliar sabor, aroma e textura. Este procedimento é utilizado para mascarar diferenças na aparência que possam influenciar o provador. A aparência foi avaliada fora da cabine, com iluminação natural. O laboratório dispõe também de uma mesa ampla, onde foram realizadas

as discussões abertas para obtenção da lista de descritores e treinamento dos provadores.

O horário dos testes foram nas manhãs, entre 9:30 e 11:30hs e às tardes, entre 14:30 e 16:30 hs.

4.1.2. PREPARAÇÃO E APRESENTAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras no formato de bombons foram servidas em pirex de fundo preto codificados com número de três dígitos e um copo d'água foi utilizado pelo provador para enxaguar a boca entre as amostras.

4.1.3. PRÉ-SELEÇÃO DE PROVADORES.

Voluntários para compor a equipe sensorial foram recrutados dentre estudantes e funcionários da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp. Desta forma, 9 homens e 12 mulheres na faixa de idade de 25 a 45 anos, foram recrutados com base no interesse e disponibilidade de tempo. E em seguida foram submetidos a teste para avaliação de seus respectivos poder de discriminar diferença sensorial em chocolate. A habilidade de cada indivíduo em discriminar sensorialmente diferentes amostras de chocolate, foi julgada, aplicando-se para cada indivíduo, uma série de testes Triangulares e selecionando-se os provadores que acertaram no mínimo 50% dos testes. Este percentual mínimo de acertos para selecionar provadores atende a recomendação de Meilgard, Civille & Carr (1988) que é de 40%.

Para realização desta série de testes Triangulares, foram utilizadas duas amostras de chocolate ao leite de marcas diferentes. Em cada sessão de teste eram apresentadas três amostras, dentre elas duas eram

iguais e uma diferente. Era pedido aos provadores que indicassem a amostra diferente. A ficha empregada pode ser observada na Figura 2.

4.1.4. SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DESCRITIVA

Com o objetivo de selecionar para os testes descritivos, apenas amostras que apresentavam diferenças sensoriais entre si a $p \leq 0,05$ utilizou-se o teste de diferença do controle. Assim, os provadores pré-selecionados determinaram em cada um dos dois grupos de amostra abaixo, as que diferiam de uma amostra controle previamente especificada:

- GRUPO 1 - Composto pelas três amostras que continham apenas manteiga de cacau (1,5%MC, 3,0% MC e 5,0%MC).
- GRUPO 2 - Composto pelas três amostras que continham também substituinte da manteiga de cacau (1,5% SMC, 3,0% SMC e 5,0%SMC).

Nos grupos 1, a amostra 1,5% MC foi considerada a amostra padrão e no grupo 2, a amostra 1,5% SMC foi a padrão.

Em cada sessão de teste os provadores receberam uma amostra padrão, especificada com a letra P e três amostras codificadas. Dentre as amostras codificadas, uma era igual ao padrão e as outras duas tinham concentração de 3,0% e 5,0% da gordura do grupo. Era pedido aos provadores para comparar as amostras com o padrão e avaliar o

TESTE TRIANGULAR NOME: _____ DATA: _____ DUAS DAS TRÊS AMOSTRAS SÃO IGUAIS E UMA É DIFERENTE. POR FAVOR, PROVE AS AMOSTRAS DA ESQUERDA PARA DIREITA E FAÇA UM CÍRCULO NO NÚMERO DA AMOSTRA DIFERENTE. _____ COMENTÁRIOS: _____ _____ _____

FIGURA 2 - Ficha utilizada para o teste Triangular

grau de diferença entre a amostra codificada e o padrão, usando uma escala feita para esse propósito. A ficha empregada para este teste está apresentada na Figura 3.

Os resultados do teste de diferença do controle foram avaliados através de Análise de Variância (ANOVA) e teste de média Dunnett, comparando-se apenas o padrão com as amostras.

4.1.5. ANÁLISE DESCRITIVA

O método empregado é uma adaptação da Análise Descritiva Quantitativa desenvolvida por Stone *et alli* (1974), que permite descrever as principais características que compõem o sabor, aroma, textura e aparência de um alimento, além de medir a intensidade das sensações percebidas (Stone & Sidel, 1985).

4.1.5.1. LEVANTAMENTO DE TERMINOLOGIA DESCRITIVA

Foi aplicado o método rede ("The Kelly Repertory Grid Method"-Moskowitz, 1983). As amostras foram apresentadas aos pares como descrito a seguir:

- 1,5% MC X 5,0% MC
- 1,5% MC X 3,0% EMC
- 1,5% MC X 5,0% SMC
- 1,5% SMC X 5,0% SMC
- 1,5% SMC X 5,0% EMC
- 1,5% EMC % 3,0% EMC

TESTE DE DIFERENÇA DO CONTROLE

NOME: _____ DATA: _____

VOCÊ ESTÁ RECEBENDO UMA AMOSTRA PADRÃO MARCADA COM UM "P" E TRÊS AMOSTRAS CODIFICADAS. PROVE PRIMEIRAMENTE A AMOSTRA PADRÃO E EM SEGUIDA PROVE CADA UMA DAS AMOSTRAS CODIFICADAS COMPARANDO-AS COM O PADRÃO, INDIQUE O GRAU DE DIFERENÇA USANDO A ESCALA ABAIXO.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NENHUMA			MODERADAMENTE				EXTREMAMENTE		
DIFERENÇA			DIFERENTE				DIFERENTE		

NÚMERO DA AMOSTRA	VALOR
_____	_____
_____	_____
_____	_____

DESCREVA, POR FAVOR, EM QUE AS AMOSTRAS DIFEREM DO PADRÃO: _____

FIGURA 3 - Ficha utilizada para o teste Diferença do controle.

Em cada sessão, aos provadores foi solicitado que avaliasse individualmente dois pares de amostras e que descrevessem similaridades e diferenças entre as amostras de cada par, conforme ficha apresentada na Figura 4.

Após as avaliações individuais, os provadores eram reunidos ao redor de uma lousa, procedendo-se uma descrição dos termos levantados por cada provador. Em seguida, de posse de uma ampla lista de termos levantados, sob a supervisão de um líder da equipe (moderador) os provadores discutiram o significado de cada termo, eliminaram termos correlatos, agruparam termos sinônimos. Para os descritores levantados foram providenciados materiais de referência para ajudar a padronização dos provadores na utilização de cada termo descritivo. Assim, após a realização de várias sessões, os termos descritivos das amostras, uma ficha de avaliação, uma lista de referência e uma de definição de cada descritor foram obtidos.

4.1.5.2. SELEÇÃO DE PROVADORES

Avaliou-se as amostras 1,5% MC e 3,0% SMC, com três repetições, utilizando os termos levantados no item anterior. Antes de cada sessão, uma lista com as definições dos atributos a serem analisados era apresentada aos provadores. Amostras referência foram também tornadas disponíveis aos provadores antes do início de cada teste.

As avaliações foram realizadas em cabines individuais e a apresentação das amostras foi aleatorizada. Os provadores avaliaram a intensidade de cada atributo em cada amostra, utilizando escala não

MÉTODO DE REDE	
NOME: _____	DATA: _____
POR FAVOR, COMPARE AS DUAS AMOSTRAS QUANTO A APARÊNCIA, AROMA, SABOR E TEXTURA, INDICANDO EM QUE SÃO SIMILARES E EM QUE SÃO DIFERENTES.	
AMOSTRAS: _____ E _____	
SIMILARIDADES	DIFERENÇAS
APARÊNCIA:	
AROMA:	
SABOR:	
TEXTURA:	

FIGURA 4 - Ficha utilizada para o método rede.

estruturada de 9 cm, com marcação no extremo esquerdo e direito com termos "claro"/"pouco"/"fraco"/"pouca" e "escuro"/"muito"/"forte"/"muita" respectivamente.

Os provadores foram selecionados de acordo com a habilidade de discriminar as amostras, com a repetibilidade dos resultados e através da coerência com a equipe sensorial. Para obter informações sobre a repetibilidade e o poder de discriminação destes provadores, foram realizadas análises de variância (ANOVA) de dois fatores (repetições e amostras) para cada um deles, com resultados de cada um dos atributos em separado, como recomendam Powers *et alli* (1984). Foram eliminados os provadores que apresentaram probabilidade de F_{amostras} maiores que 0,50 ou $F_{\text{repetições}}$ menores que 0,05 em pelo menos um dos atributos.

4.1.5.3. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Utilizando os atributos levantados, 12 provadores selecionados e treinados avaliaram as amostras.

Para o delineamento experimental, optou-se pelo delineamento de blocos incompletos balanceados para as sete amostras (Cochran & Cox, com os seguintes parâmetros:

- t = número de tratamentos = 7
- k = número de unidades por bloco = 3
- r = número de repetições = 3
- b = número de blocos = 7

- λ = número de vezes que cada tratamento aparece no mesmo bloco com cada um dos outros tratamentos = 1
- E = grau de eficiência do delineamento, calculado pela fórmula: $\lambda.t/k.r$

4.1.5.4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Foram realizadas as seguintes análises:

- Análise do perfil sensorial das amostras através do gráfico Aranha
- Análise de variância com interação para avaliação das amostras. A significância estatística das diferenças entre as médias foi determinada mediante teste de Tukey;
- Análise de Componente Principal (ACP).

Todas as análises estatísticas foram realizadas em microcomputador, utilizando programas do pacote estatístico SAS (SAS Institute Inc. North Carolina).

4.2. ANÁLISE SENSORIAL DE OVOS DE PÁSCOA

Nove dos provadores, selecionados e treinados como descrito no item 4.1.5.2., utilizando uma adaptação da técnica de Análise Descritiva Quantitativa (Stone & Sidel, 1985) desenvolveram terminologia descritiva e avaliaram sensorialmente ovos de Páscoa comercializados em 1994, na região de Campinas. Duas marcas foram avaliadas, dentre as quais uma continha EMC em sua formulação, e a outra apenas manteiga de cacau.

As condições do teste foram as mesmas utilizadas para análise de chocolate ao leite (item 4.1).

Para o preparo das amostras foram utilizados seis ovos de 250 gr de cada marca, e cada metade foi dividida em oito partes iguais. As superfícies dos ovos foram raspadas com faca de forma homogênea, para eliminar desenhos e nomes das marcas.

As amostras foram servidas em pires de fundo preto codificados com número de três dígitos e um copo d'água foi utilizado pelo provador entre as amostras.

A terminologia descritiva foi desenvolvida pelo Método de Rede (Moskowitz, 1983). Desta forma as amostras foram apresentadas aos provadores em três sessões consecutivas, e a estes foram solicitados a descreverem similaridades e diferenças entre as amostras com relação a aparência, aroma, sabor e textura, utilizando ficha apresentada na Figura 4.

Através dos atributos levantados, os nove provadores selecionados e treinados avaliaram as amostras. Para delineamento experimental foi utilizado delineamento de blocos completos casualizados. As duas amostras foram servidas aleatoriamente por sessão, num total de três sessões.

Para interpretação dos resultados foram efetuadas as análises descritas no item 4.1.5.4..

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. TEOR DE LIPÍDEOS TOTAIS DAS AMOSTRAS DE CHOCOLATE

Na Tabela 7 estão apresentados os teores de lipídeos totais das amostras de cobertura de chocolate amargo e ao leite, das barras de chocolate ao leite, dos ovos de Páscoa e das nove formulações de chocolate ao leite por nós processadas. Estes valores foram utilizados para determinação do percentual de **SUMC** nas amostras de chocolate.

2. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

2.1. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

2.1.1. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE MANTEIGA DE CACAU

Das cinco amostras nacionais de manteiga de cacau, quatro (MC₁, MC₂, MC₄ e MC₅) são compostos por treze ácidos graxos e uma (MC₄) por quatorze. Na MC₄ foi detectada a presença de traços de ácido láurico, não detectado nas demais amostras. O ácido láurico foi

TABELA 7 - Percentual de Lipídeos Totais das Amostras de Chocolate⁽¹⁾

PRODUTO	AMOSTRA	MÉDIA± DESVIO PADRÃO
COBERTURA DE CHOC. AO LEITE	A	32,01±0,20
COBERTURA DE CHOC. AO LEITE	B	29,38±0,05
COBERTURA DE CHOC. AO LEITE	C	31,78±0,03
COBERTURA DE CHOC. AO LEITE	D	30,46±0,09
COBERTURA DE CHOC. AO LEITE	E	34,93±0,02
COBERTURA DE CHOC. AMARGO	A	32,86±0,13
COBERTURA DE CHOC. AMARGO	B	28,18±0,19
COBERTURA DE CHOC. AMARGO	C	31,41±0,30
COBERTURA DE CHOC. AMARGO	D	32,09±0,12
BARRA DE CHOC. AO LEITE	A	31,89±0,01
BARRA DE CHOC. AO LEITE	B	31,69±0,09
BARRA DE CHOC. AO LEITE	C	32,00±0,08
BARRA DE CHOC. AO LEITE	D	32,75±0,18
BARRA DE CHOC. AO LEITE	E	34,06±0,22
BARRA DE CHOC. AO LEITE	F	32,00±0,08
BARRA DE CHOC. AO LEITE	G	32,76±0,19
OVO DE PÁSCOA	A	33,40±0,35
OVO DE PÁSCOA	B	32,75±0,05
OVO DE PÁSCOA	C	28,22±0,04
OVO DE PÁSCOA	D	33,22±0,21
OVO DE PÁSCOA	E	29,22±0,03
OVO DE PÁSCOA	F	32,44±0,24

OVO DE PÁSCOA	G	31,04±0,27
OVO DE PÁSCOA	H	33,40±0,05
OVO DE PÁSCOA	I	30,76±0,03
OVO DE PÁSCOA	J	31,47±0,17
OVO DE PÁSCOA	L	29,36±0,03
CHOC. 1,5% MC		33,50±0,06
CHOC. 3,0% MC		35,11±0,09
CHOC. 5,0% MC		36,80±0,07
CHOC. 1,5% SMC		33,40±0,09
CHOC. 3,0% SMC		35,1±0,08
CHOC. 5,0% SMC		37,0±0,05
CHOC. 1,5% EMC		33,54±0,10
CHOC 3,0% EMC		35,40±0,09
CHOC. 5,0% EMC		37,0±0,03

⁽¹⁾ = Análise em triplicata.

também detectado em manteiga de cacau como registrado nos trabalhos de Woidich *et alli.* (1964) e Gegiou & Staphylakis (1985).

O cromatograma característico da composição em ácidos graxos de manteiga de cacau esta demonstrado na Figura 5.

Na Tabela 8 estão apresentadas a média e o desvio padrão do percentual de cada ácido graxo das cinco amostras de manteiga de cacau. Os resultados obtidos demonstraram que os ácidos palmítico (16:0), esteárico (18:0) e oléico (18:1n9) são os principais componentes, representando aproximadamente 94% da composição total.

As cinco amostras diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) entre si em relação aos ácidos palmítico, esteárico e oléico (18:1n9); e não houve diferença significativa nos ácidos margárico (17:0), gondóico (20:1n9), behênico (22:0).

2.1.2. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU

As composições das gorduras nacionais utilizadas como sucedâneos da manteiga de cacau (**SUMC**) estão apresentadas nas Tabelas 9 e 10.

A amostra **A** constitui-se de 24 componentes, sendo o ácido oléico (18:1n11) o principal, apresentando 57,0% da composição total (Figura 6). Entre os ácidos graxos presentes no **SUMC A** também foi identificado o 18:1 DMA. Segundo Vannieuwenhuyse & Sandra (1987), os dimetilacetais se originam de plasmalogeneos, indicando assim, que o sucedâneo foi obtido a partir de gordura animal.

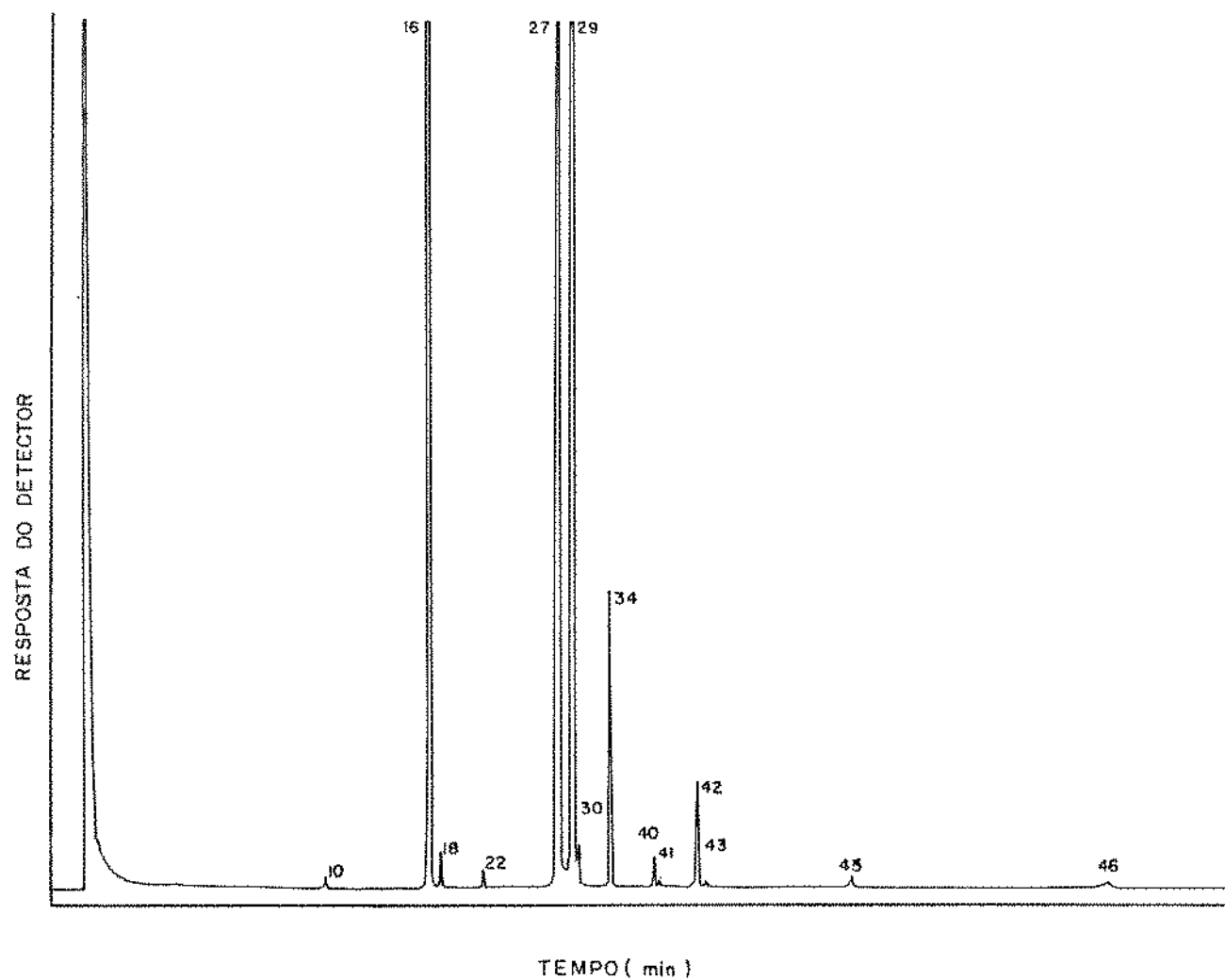


Figura 5 - Cromatograma de ácidos graxos de manteiga de cacau em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

TABELA 8 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Manteiga de Cacau de Cinco Fornecedores Nacionais

NP	AG	MC ₁	MC ₂	MC ₃	MC ₄	MC ₅
6	12:0	nd ^b	nd ^b	nd ^b	tr ^a ±0,000	nd ^b
10	14:0	0,1 ^a ±0,006	0,1 ^a ±0,002	tr ^b ±0,000	0,1 ^a ±0,008	0,1 ^a ±0,015
16	16:0	26,5 ^c ±0,200	25,6 ^d ±0,300	26,7 ^a ±0,431	26,4 ^c ±0,156	26,6 ^b ±0,329
18	16:1n7	0,3 ^b ±0,001	0,4 ^a ±0,023	0,3 ^b ±0,055	0,3 ^b ±0,088	0,3 ^b ±0,050
22	17:0	0,2 ^a ±0,030	0,2 ^a ±0,009	0,2 ^a ±0,040	0,2 ^a ±0,001	0,2 ^a ±0,031
27	18:0	33,1 ^c ±0,200	33,6 ^a ±0,400	31,5 ^e ±0,322	33,0 ^d ±0,439	33,4 ^b ±0,121
29	18:1n9	34,5 ^e ±0,315	34,6 ^d ±0,231	36,5 ^a ±0,300	34,8 ^c ±0,150	35,5 ^b ±0,330
30	18:1n7	0,3 ^a ±0,003	0,2 ^b ±0,006	0,3 ^b ±0,045	0,3 ^b ±0,005	0,3 ^b ±0,022
34	18:2n6	3,3 ^b ±0,045	3,3 ^b ±0,015	3,4 ^a ±0,010	3,3 ^b ±0,072	3,3 ^b ±0,032
40	18:3n3	0,2 ^b ±0,008	0,3 ^a ±0,019	0,2 ^b ±0,035	0,2 ^b ±0,021	0,2 ^b ±0,015
42	20:0	0,9 ^a ±0,061	0,9 ^a ±0,045	0,8 ^b ±0,069	0,9 ^a ±0,015	0,8 ^b ±0,089
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
45	22:0	0,2 ^a ±0,005	0,2 ^a ±0,000	0,2±0,055	0,2±0,001	0,2±0,039
46	24:0	tr ^b ±0,000	0,1 ^a ±0,009	tr ^b ±0,000	0,1 ^a ±0,012	tr ^b ±0,000

Médias com mesmo superescrito, na mesma linha, não diferem significativamente entre si a $p < 0,05$.

NP = Número do pico

AG = Ácido Graxo

MC = Manteiga de Cacau

tr = traços

nd = não detectado

TABELA 9 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Três Sucedâneos da Manteiga de Cacau Nacionais.

NP	AG	MC	SUMC NACIONAIS		
			A	B	C
1	6:0	nd	nd	0,2±0,010	0,1±0,005
2	8:0	nd	tr±0,000	3,1±0,140	2,3±0,100
3	10:0	nd	tr±0,000	2,8±0,060	3,0±0,017
5	11:0	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	tr±0,000	39,7±0,800	53,2±0,400
8	13:0	nd	nd	tr±0,000	0,1±0,000
10	14:0	0,1±0,001	0,7±0,040	12,1±0,150	19,4±0,350
14	15:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
16	16:0	26,4±0,493	21,2±0,180	10,9±0,046	8,3±0,038
17	16:1n9	nd	0,6±0,010	nd	nd
18	16:1n7	0,3±0,045	0,1±0,010	nd	nd
21	16:2n6	nd	nd	nd	tr±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,2±0,005	tr±0,000	0,1±0,021
23	17:1n11	nd	0,1±0,001	nd	nd
24	17:1n9	nd	nd	nd	nd
25	16:3n3	nd	nd	nd	nd
26	18:1DMA	nd	0,4±0,080	nd	nd
27	18:0	32,9±0,829	8,7±0,100	20,4±0,167	9,7±0,054
28	18:1n11	nd	57,0±0,500	3,7±0,044	1,6±0,008
29	18:1n9	35,2±0,839	2,6±0,002	1,2±0,050	0,2±0,015
30	18:1n7	0,3±0,045	1,8±0,010	nd	0,2±0,005
31	18:1n5	nd	3,7±0,005	nd	0,1±0,008
32	18:1n4	nd	0,4±0,001	nd	tr±0,000
33	18:1n3	nd	nd	nd	nd

34	18:2n6	3,3±0,045	1,0±0,005	0,7±0,001	0,5±0,015
35	18:2n4	nd	0,2±0,003	nd	tr±0,000
36	X ₃	nd	nd	nd	nd
37	18:3n6	nd	0,3±0,004	nd	nd
39	19:0	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000
40	18:3n3	0,2±0,045	0,2±0,022	nd	tr±0,000
42	20:0	0,9±0,055	0,2±0,009	0,2±0,001	0,1±0,002
43	20:1n11	nd	0,1±0,006	nd	nd
44	20:1n9	tr±0,000	0,1±0,001	nd	nd
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,050	nd	tr±0,000
46	24:0	tr±0,000	0,1±0,009	nd	tr±0,000

NP = Número do pico

AG = Ácido Graxo

MC = Manteiga de Cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

SUMC = sucedâneos da manteiga de cacau

X = ácidos graxos não identificados

DMA = dimetilacetato

tr = traços

nd = não detectado

TABELA 10 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Dois Sucedâneos da Manteiga de Cacau Nacionais.

NP	AG	MC	SUMC NACIONAIS	
			D	E
1	6:0	nd	nd	nd
2	8:0	nd	tr±0,000	nd
3	10:0	nd	tr±0,000	nd
5	11:0	nd	nd	nd
6	12:0	nd	tr±0,000	tr±0,000
8	13:0	nd	tr±0,000	nd
10	14:0	0,1±0,001	1,0±0,050	tr±0,000
14	15:0	tr±0,000	tr±0,000	nd
16	16:0	26,4±0,493	25,6±0,690	13,2±0,120
17	16:1n9	nd	0,4±0,030	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,1±0,000	nd
21	16:2n6	nd	nd	nd
22	17:0	0,2±0,000	0,1±0,008	tr±0,000
23	17:1n11	nd	nd	nd
24	17:1n9	nd	0,1±0,026	nd
25	16:3n3	nd	0,1±0,006	nd
26	18:1DMA	nd	0,1±0,015	nd
27	18:0	32,9±0,829	5,8±0,180	7,8±0,200
28	18:1n11	nd	nd	13,1±0,300
29	18:1n9	34,5±0,839	45,6±0,480	21,6±0,350
30	18:1n7	0,3±0,045	6,4±0,022	26,2±0,500
31	18:1n5	nd	4,6±0,011	6,2±0,300
32	18:1n4	nd	1,9±0,006	3,2±0,210

33	18:1n3	nd	1,5±0,040	1,9±0,180
34	18:2n6	3,3±0,045	1,5±0,010	4,7±0,050
35	18:2n4	nd	3,5±0,010	0,7±0,008
36	X ₃	nd	nd	nd
37	18:3n6	nd	0,2±0,040	nd
39	19:0	nd	tr±0,000	nd
40	18:3n3	0,2±0,045	0,3±0,004	nd
42	20:0	0,9±0,055	0,2±0,020	0,4±0,060
43	20:1n11	nd	tr±0,000	0,5±0,089
44	20:1n9	tr±0,000	nd	nd
45	22:0	0,2±0,000	0,1±0,000	tr±0,000
46	24:0	tr±0,000	nd	nd

NP = Número do pico

AG = Ácido Graxo

MC = Manteiga de Cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

SUMC = sucedâneos da manteiga de cacau

X = ácidos graxos não identificados

DMA = dimetilacetal

tr = traços

nd = não detectado

As amostras **B** e **C** são compostas de 15 e 18 ácidos graxos respectivamente (Figuras 7 e 8). O ácido láurico (12:0) foi o principal componente com 39,7% na amostra **B** e 53,2% na amostra **C**, demonstrando que os dois sucedâneos são substituintes láuricos.

A composição em ácidos graxos da amostra **D** é formada de 27 ácidos graxos (Figura 9). A percentagem de ácido palmítico é bastante próxima a da manteiga de cacau. Foram detectados e quantificados 5 isômeros de posição do ácido oléico (18:1n9, 18:1n7, 18:1n5, 18:1n4 e 18:1n3) totalizando 60,0% da composição total. Entre os ácidos graxos presentes no **SUMC D** também foi detectado o 18:1 DMA, indicando que este sucedâneo originou-se de uma gordura animal.

A amostra **E** constitui-se de 18 componentes, sendo os principais o ácido oléico e seus isômeros totalizando 72,2% da composição total (Figura 10).

As composições de ácidos graxos das gorduras importadas utilizadas como sucedâneos da manteiga de cacau estão apresentadas na Tabela 11.

A gordura importada **F** constitui-se de 27 ácidos graxos (Figura 11). Os cinco isômeros do ácido oléico são os principais componentes representando 66,7% da composição total.

A composição em ácidos graxos da gordura importada **G** é formada de 15 ácidos graxos (Figura 12). Este sucedâneo é um substituinte láurico, pois o ácido láurico é o principal componente com 42,4% da composição total.

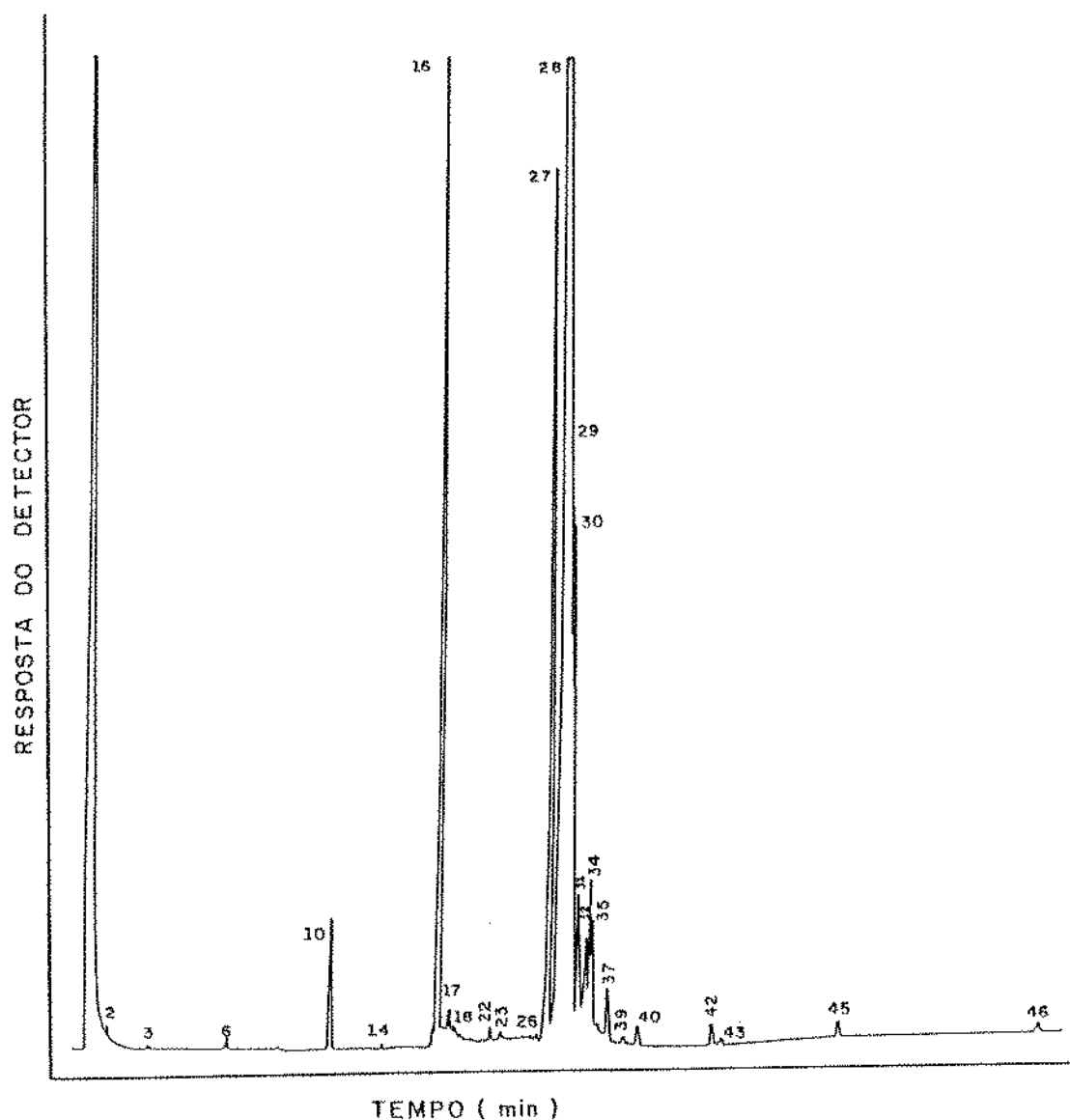


Figura 6 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC A) em coluna capilar de Carbowax 20M. Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

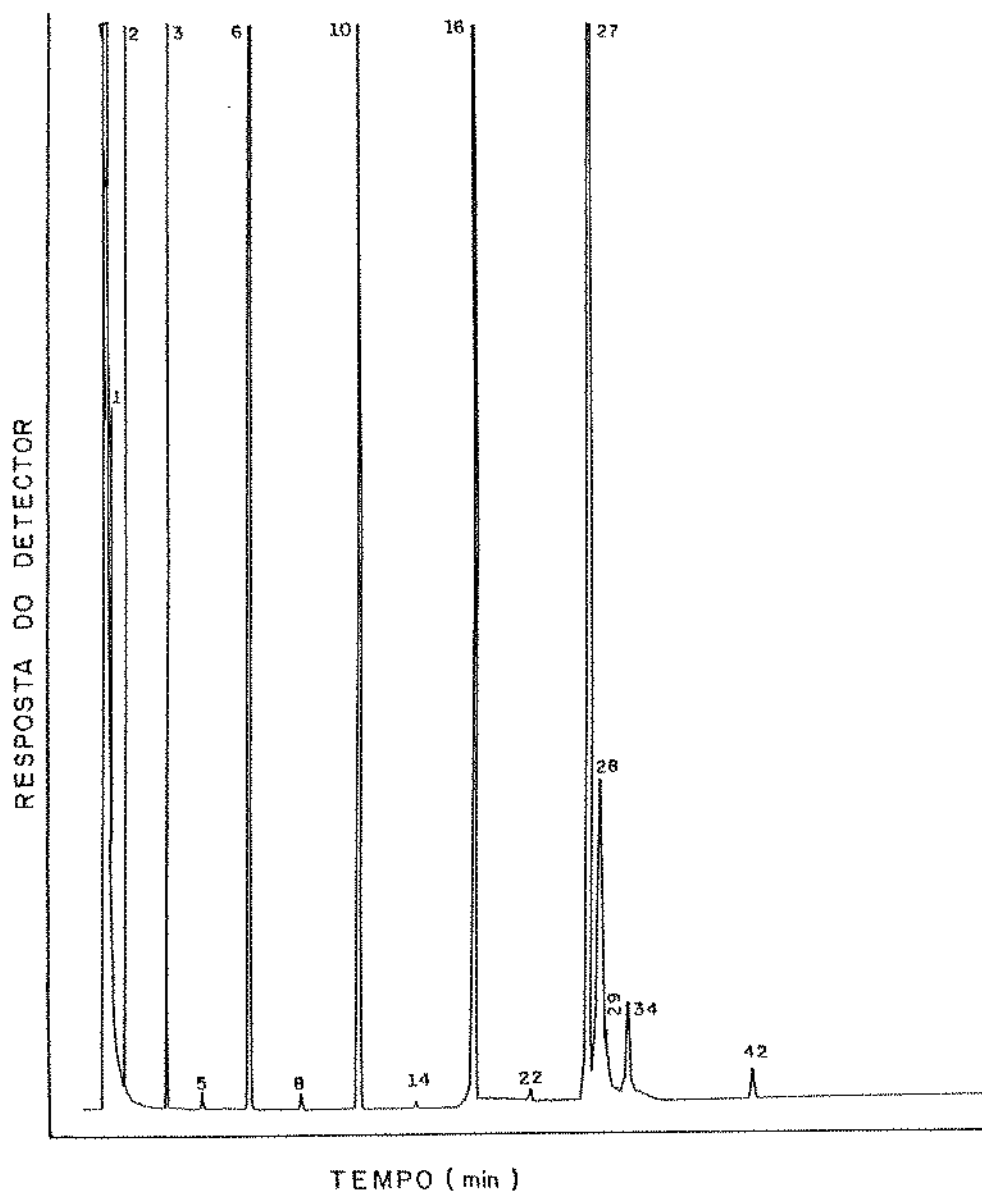


Figura 7 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC B) em coluna capilar de Carbowax 20M. Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

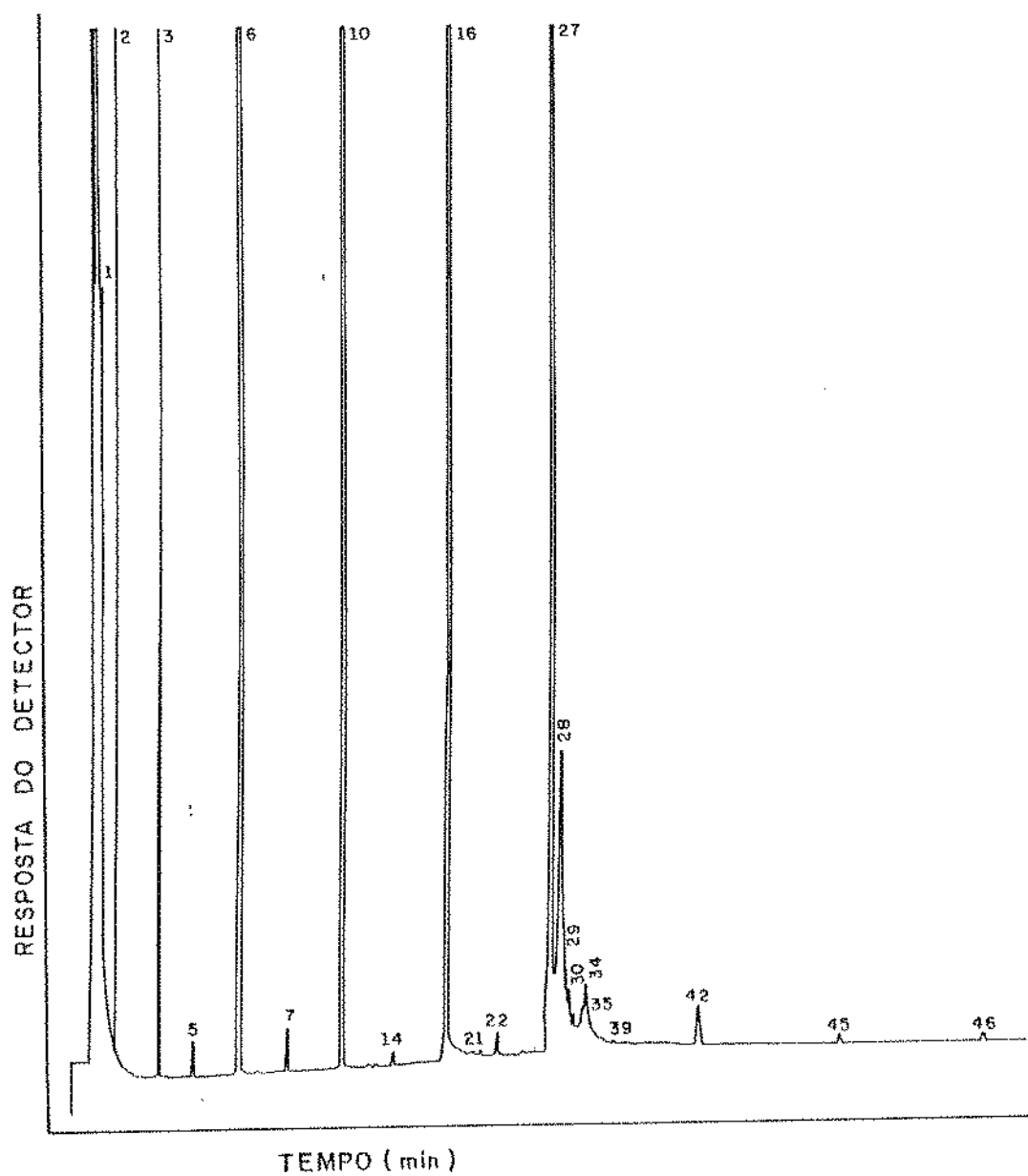


Figura 8 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC C) em coluna capilar de Carbowax 20M. Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

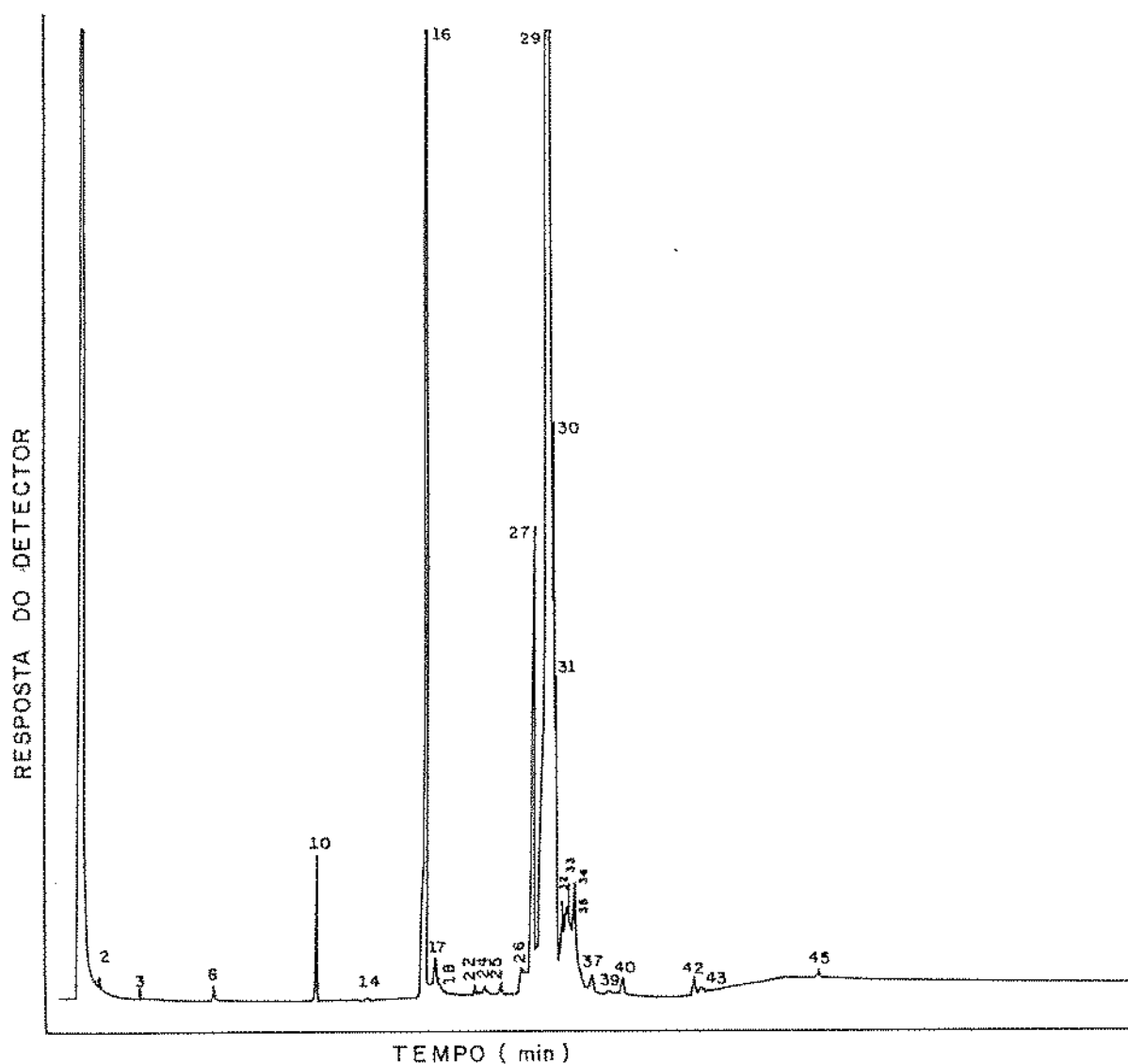


Figura 9 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC D) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C.

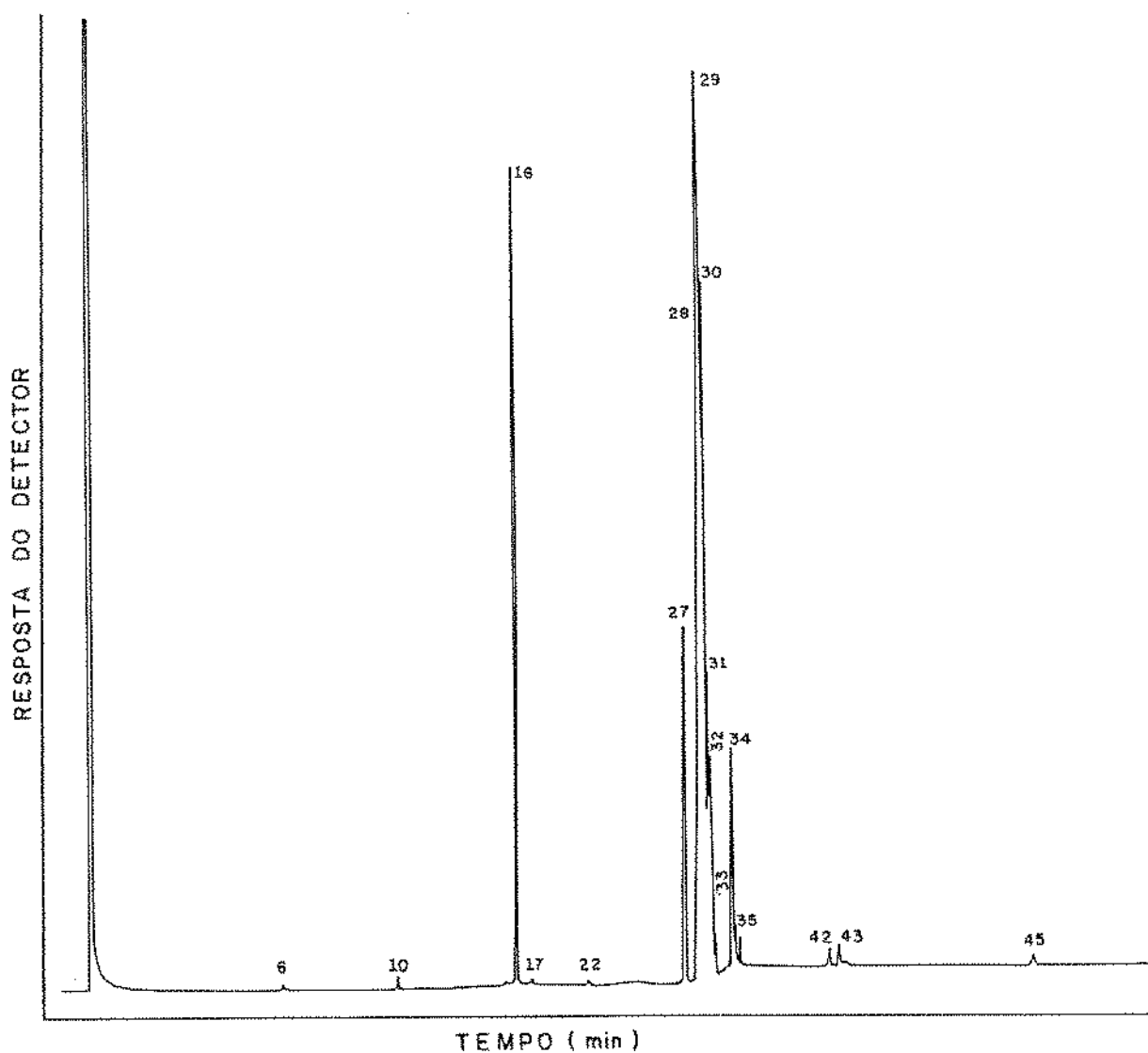


Figura 10 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC E) em coluna capilar de Carbowax 20M. Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

TABELA 11 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Dois Sucedâneos da Manteiga de Cacao Importadas

NP	AG	MC	SUMC IMPORTADAS	
			F	G
1	6:0	nd	nd	0,4±0,020
2	8:0	nd	tr±0,000	5,1±0,200
3	10:0	nd	tr±0,000	3,9±0,100
5	11:0	nd	nd	tr±0,000
6	12:0	nd	0,1±0,0004	42,4±0,200
8	13:0	nd	nd	tr±0,000
10	14:0	0,1±0,001	0,5±0,004	11,6±0,300
14	15:0	tr±0,00	tr±0,000	tr±0,000
16	16:0	26,4±0,493	18,4±0,080	7,0±0,000
17	16:1n9	nd	0,2±0,004	nd
18	16:1n7	0,3±0,045	tr±0,000	nd
22	17:0	0,2±0,000	0,1±0,010	tr±0,000
23	17:1n11	nd	0,1±0,080	nd
26	18:1DMA	nd	tr±0,000	nd
27	18:0	32,9±0,829	11,7±0,060	17,1±0,200
29	18:1n9	35,2±0,839	49,8±0,349	6,9±0,020
30	18:1n7	0,3±0,045	14,2±0,276	0,6±0,025
31	18:1n5	nd	1,3±0,001	0,1±0,017
32	18:1n4	nd	1,0±0,000	nd
33	18:1n3	nd	0,4±0,006	nd
34	18:2n6	3,3±0,045	0,6±0,011	nd
36	X ₃	nd	0,1±0,003	nd
37	18:3n6	nd	0,3±0,007	nd

39	19:0	nd	tr±0,000	nd
40	18:3n3	0,2±0,045	0,2±0,015	nd
42	20:0	0,9±0,055	0,3±0,002	0,2±0,002
43	20:1n11	tr±0,000	0,1±0,001	nd
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,001	nd
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	nd

NP = Número do pico

AG = Ácido Graxo

MC = Manteiga de Cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

X = ácidos graxos não identificados

DMA = dimetilacetal

tr = traços

nd = não detectado

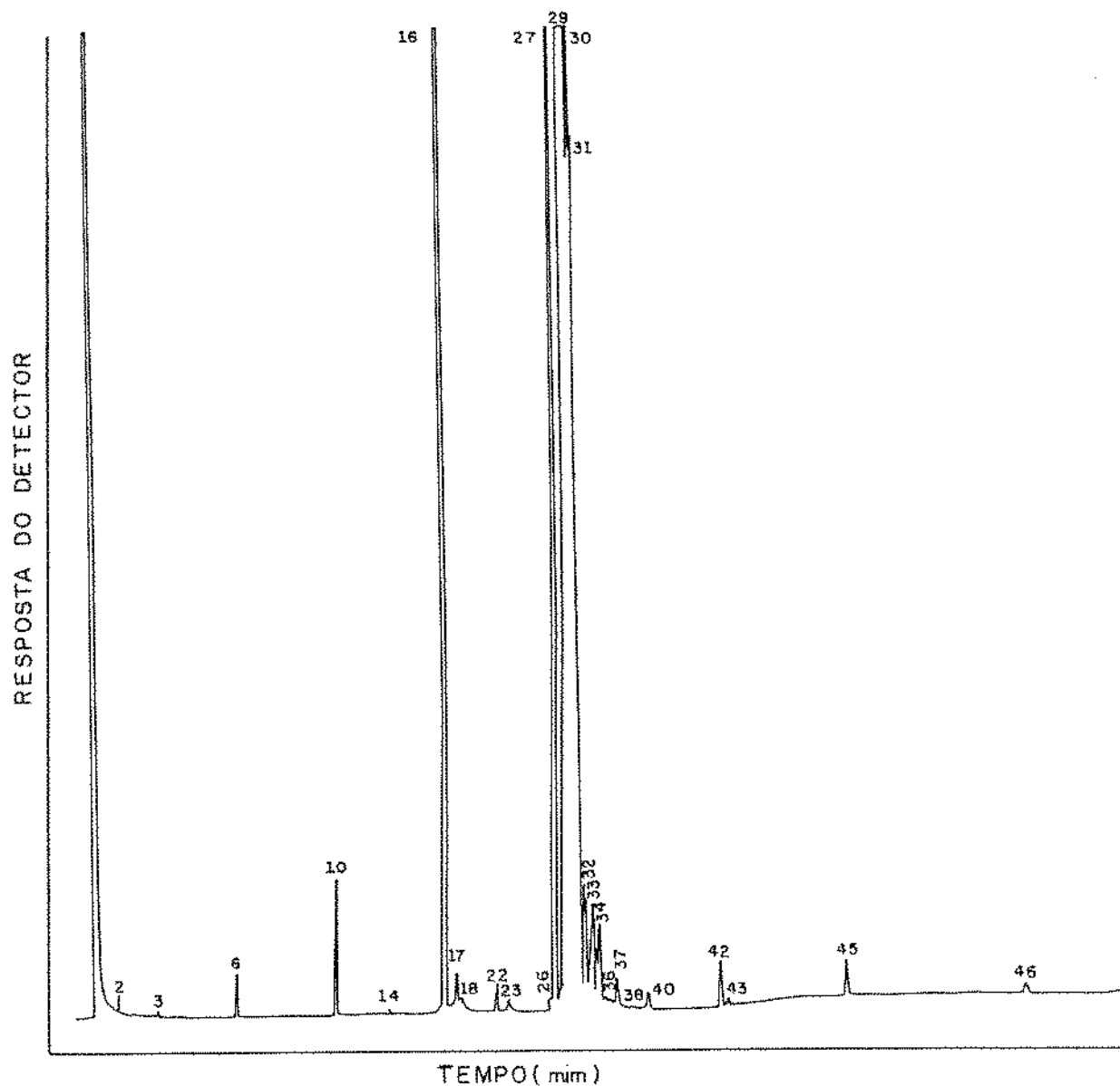


Figura 11 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC F) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

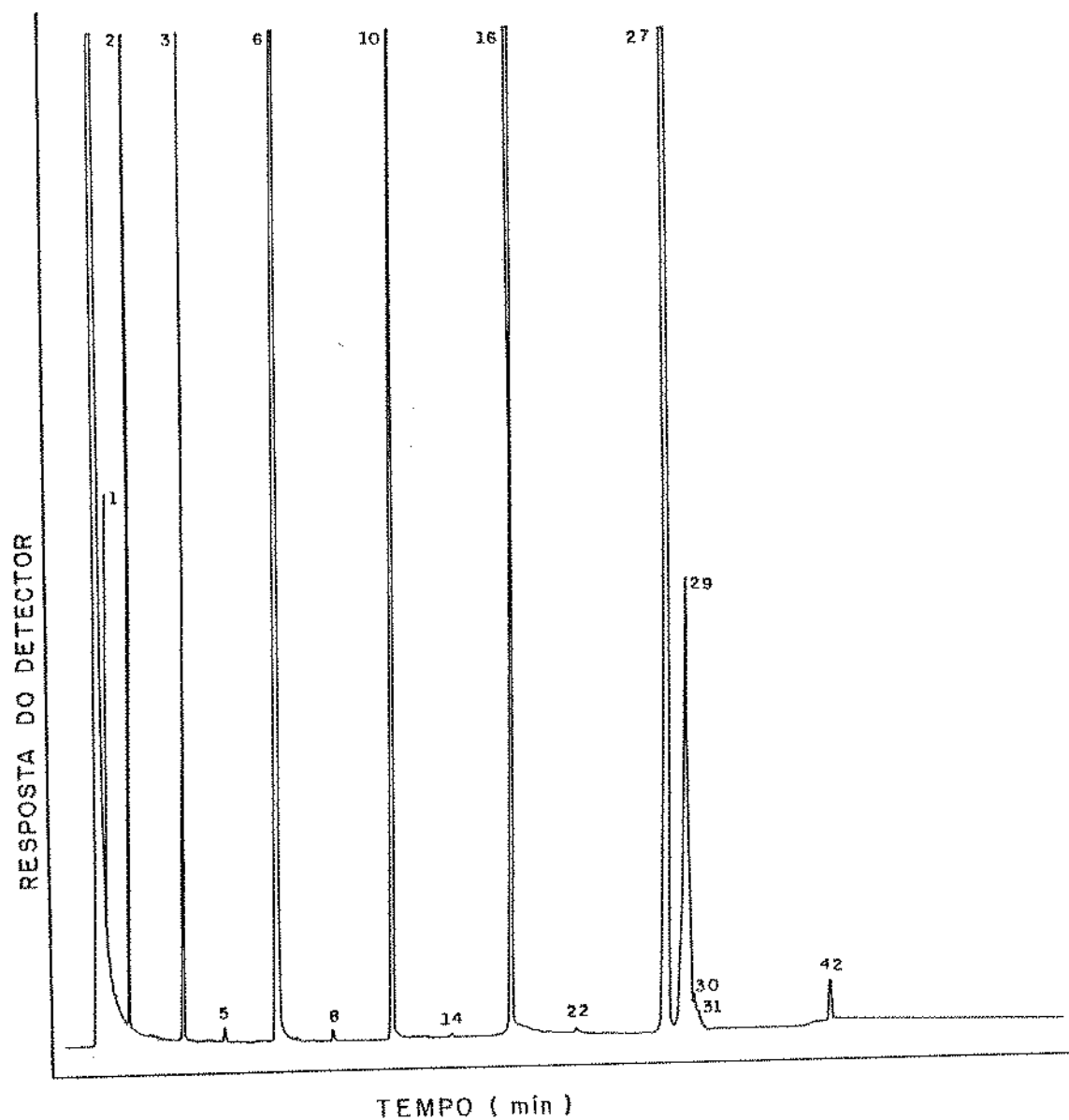


Figura 12 - Cromatograma de ácidos graxos de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC G) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

2.1.3. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE COBERTURA DE CHOCOLATE

Segundo a legislação Brasileira (Brasil, 1989), chocolate cobertura é o produto homogêneo preparado com massa ou pasta de cacau, manteiga de cacau e açúcares, com composição característica ao tipo de chocolate ao que se refere (amargo ou ao leite). Portanto, as gorduras permitidas nas coberturas são a manteiga de cacau e a gordura do leite.

Nas Tabelas 12 e 13 estão apresentadas as composições percentuais em ácidos graxos de coberturas de chocolate ao leite de cinco marcas nacionais. Os resultados obtidos demonstraram a presença dos ácidos graxos tais como ácido capróico (6:0), ácido caprílico (8:0), ácido cáprico (10:0), X_1 (ácido não identificado), ácido láurico (12:0), ácido miristóleico (14:1n5), ácido 13-metiltetradecanóico (i15:0), ácido 12-metiltetradecanóico (ai 15:0), ácido palmitoléico (16:1n9), ácido isomargárico (i17:0), ácido 7,10 hexadecadienóico (16:2n6), ácido margaroleico (17:1n11), ácido nonadecanóico (19:0) e ácido morótico (18:4n3) em todas as cinco amostras. Estes ácidos graxos não são encontrados na manteiga de cacau, evidenciando assim que originaram-se de outra gordura.

O cromatograma dos ácidos graxos característicos de cobertura de chocolate ao leite esta apresentado na Figura 13.

TABELA 12 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Cobertura de Chocolate ao Leite de Três Marcas Nacionais.

NP	AG	MC	MARCAS DE CHOCOLATES		
			A	B	C
1	6:0	nd	0,2±0,020	0,2±0,020	0,2±0,040
2	8:0	nd	0,2±0,040	0,1±0,010	0,1±0,009
3	10:0	nd	0,3±0,010	0,2±0,010	0,2±0,040
4	X ₁	nd	tr±0,001	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	0,4±0,010	0,2±0,010	0,2±0,030
8	13:0	nd	nd	nd	tr±0,000
9	i14:0	nd	nd	nd	tr±0,000
10	14:0	0,1±0,001	1,3±0,020	0,6±0,010	1,0±0,010
11	14:1n5	nd	0,1±0,009	tr±0,000	tr±0,000
12	i15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
13	ai15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
14	15:0	tr±0,000	0,1±0,001	0,1±0,060	0,1±0,056
16	16:0	26,4±0,493	26,7±0,150	26,3±0,230	26,5±0,470
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,4±0,02	0,3±0,030	0,4±0,020
20	i17:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
21	16:2n6	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,3±0,030	0,3±0,010	0,2±0,020
23	17:1n11	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	30,1±0,240	31,4±0,080	30,3±0,098
29	18:1n9	35,2±0,839	34,3±0,300	34,8±0,070	34,7±0,054
30	18:1n7	0,3±0,045	0,6±0,013	0,6±0,010	0,6±0,020

34	18:2n6	3,3±0,045	3,5±0,020	3,8±0,010	4,1±0,140
39	19:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
40	18:3n3	0,2±0,045	0,3±0,003	0,3±0,001	0,3±0,006
41	18:4n3	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,010	0,9±0,010	0,8±0,050
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	0,1±0,017	0,1±0,009
45	22:0	0,2±0,000	0,1±0,090	0,2±0,010	0,2±0,010
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000

NP = Número do pico

AG = Ácido Graxo

MC = Manteiga de Cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

tr = traços

nd = não detectado

TABELA 13 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Cobertura de Chocolate ao Leite de Duas Marcas Nacionais.

NP	AG	MC	MARCAS DE CHOCOLATES	
			D	E
1	6:0	nd	0,3±0,021	0,2±0,010
2	8:0	nd	0,2±0,009	0,1±0,006
3	10:0	nd	0,4±0,010	0,2±0,010
4	X ₁	nd	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	0,4±0,010	0,2±0,002
8	13:0	nd	nd	nd
9	i14:0	nd	nd	nd
10	14:0	0,1±0,001	1,5±0,040	0,7±0,002
11	14:1n5	nd	0,1±0,009	tr±0,000
12	i15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000
13	ai15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000
14	15:0	tr±0,000	0,1±0,090	0,1±0,0002
16	16:0	26,4±0,493	26,7±0,180	26,0±0,340
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,4±0,006	0,4±0,004
20	i17:0	nd	tr±0,000	tr±0,000
21	16:2n6	nd	tr±0,000	tr±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,3±0,020	0,2±0,002
23	17:1n11	nd	tr±0,000	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	29,6±0,290	31,0±0,050
29	18:1n9	35,2±0,839	33,6±0,240	35,6±0,290

30	18:1n7	0,3±0,045	0,7±0,010	1,1±0,030
34	18:2n6	3,3±0,045	3,8±0,070	3,9±0,040
39	19:0	nd	tr±0,000	tr±0,000
40	18:3n3	0,2±0,045	0,3±0,020	0,3±0,0001
41	18:4n3	nd	tr±0,000	tr±0,000
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,030	0,8±0,020
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
45	22:0	0,2±0,000	tr±0,005	0,2±0,0005
46	24:0	tr±0,000	0,1±0,009	tr±0,000

NP = Número do pico

AG = Ácido Graxo

MC = Manteiga de Cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

X = ácidos graxos não identificados

tr = traços

nd = não detectado

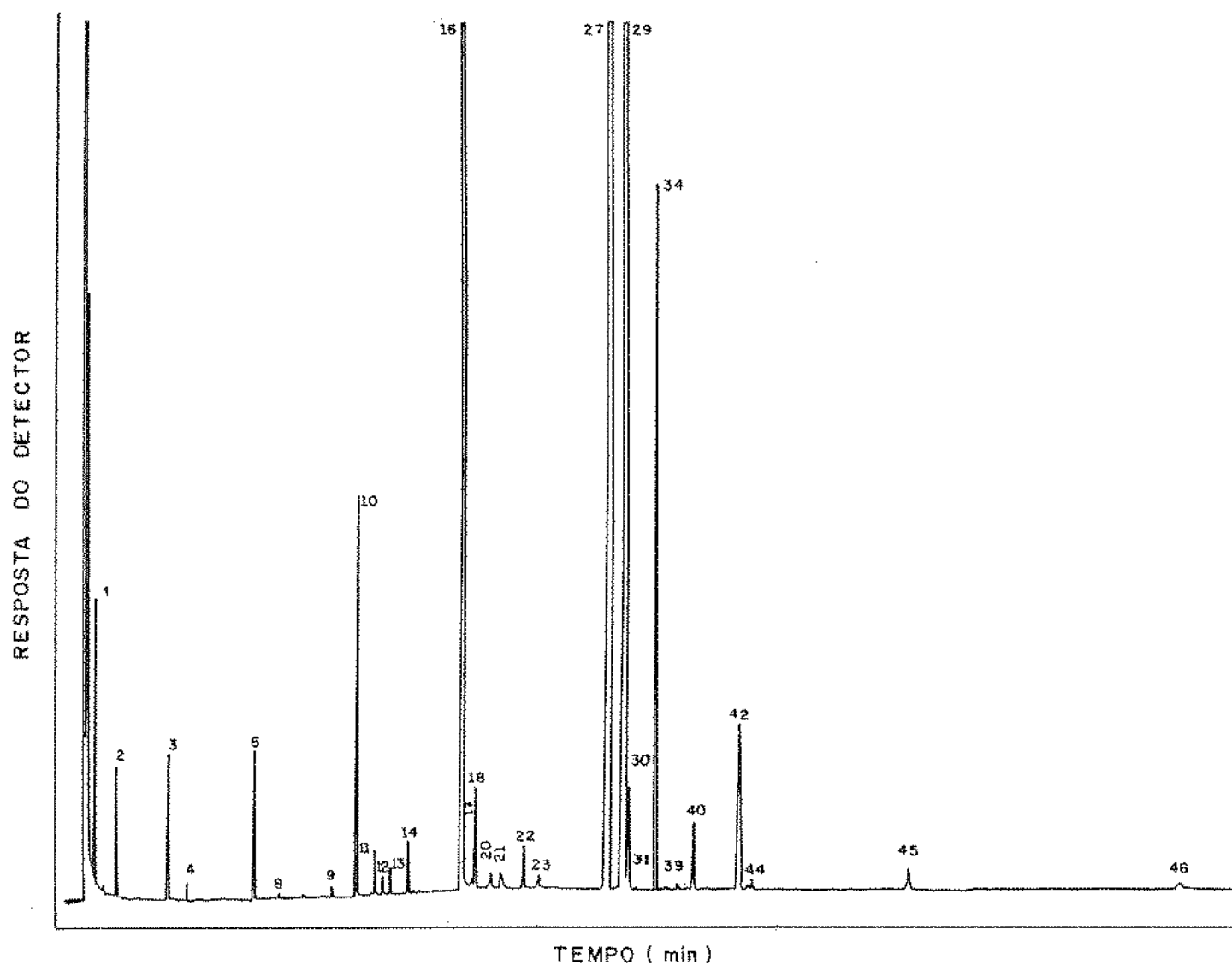


Figura 13 - Cromatograma de ácidos graxos de cobertura de chocolate ao leite (CCL) em coluna capilar de Carbowax 20M.
Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

Na Figura 14 e Tabela 14 estão apresentados, respectivamente, o cromatograma e a composição percentual dos ácidos graxos de uma amostra de leite em pó, onde pode ser observada a presença dos ácidos graxos não característicos da manteiga de cacau encontrados no chocolate ao leite. Entretanto, não se pode afirmar que estes ácidos graxos originaram apenas da gordura do leite. Desta forma, a metodologia de análise baseada na composição de ácidos graxos não se mostrou eficiente para detectar sucedâneos da manteiga de cacau em cobertura de chocolate ao leite.

A composição percentual em ácidos graxos das quatro amostras de cobertura de chocolate amargo esta apresentada na Tabela 15. Foi também detectada a presença de ácido caproico, ácido caprilico, ácido cáprico, X_1 e ácido láurico, porém em quantidades menores (traços) quando comparados com a cobertura de chocolate ao leite. Não sendo possível afirmar que esse cinco ácidos graxos originaram-se apenas da gordura do leite. Portanto, através da composição em ácidos graxos não é possível afirmar que não foi adicionado sucedâneos da manteiga de cacau nas quatro amostras de cobertura de chocolate amargo.

Na Figura 15 esta apresentado o cromatograma característico de cobertura de chocolate amargo.

2.1.4. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE

A Tabela 16 apresenta a composição em ácidos graxos de três marcas nacionais de barras de 200 gr de chocolate ao leite.

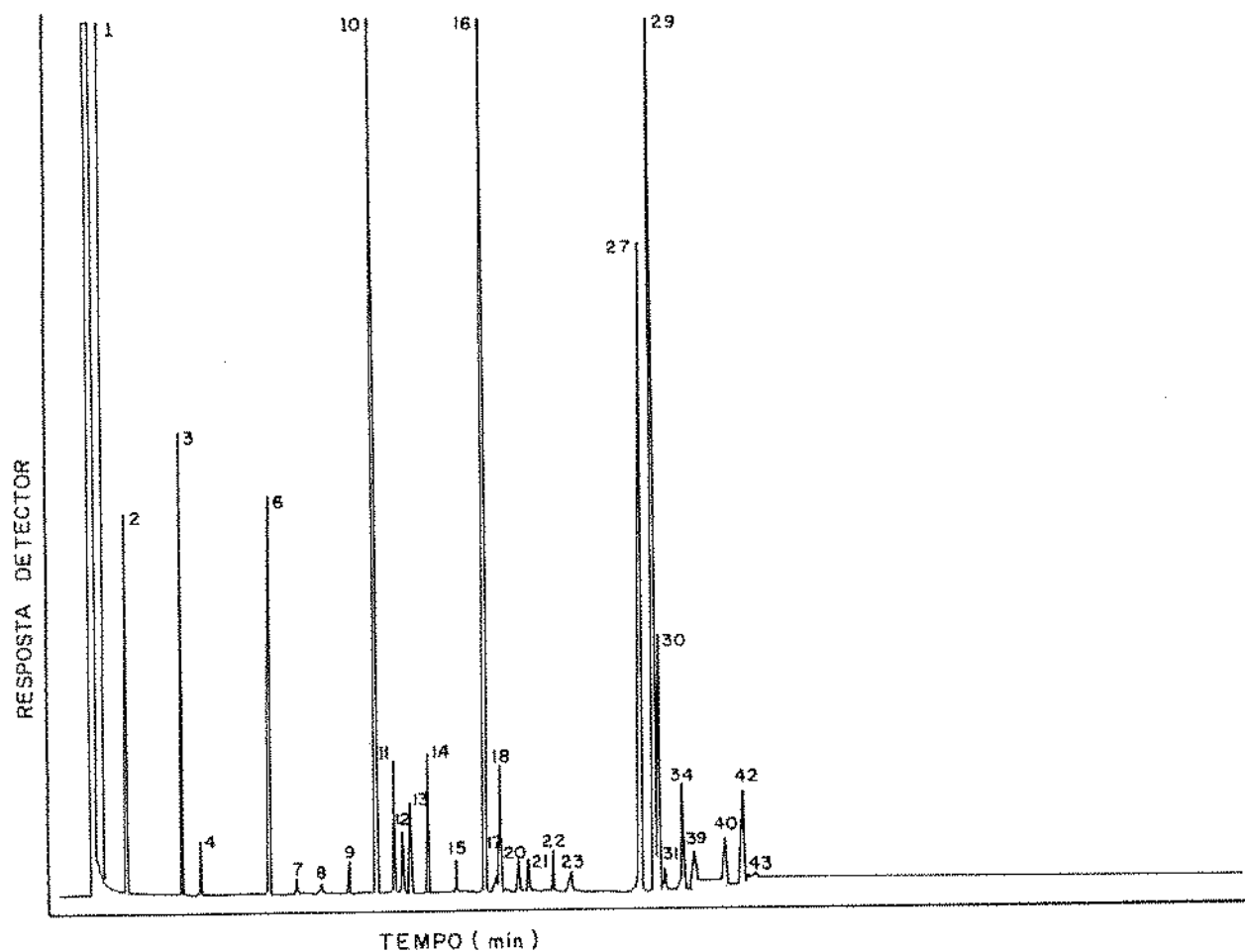


Figura 14 - Cromatograma de ácidos graxos de leite em pó em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

TABELA 14 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Leite em Pó.

NP	AG	LEITE EM PÓ
1	6:0	3,4±0,007
2	8:0	1,8±0,009
3	10:0	3,8±0,010
4	X ₁	0,5±0,008
5	11:0	tr±0,0003
6	12:0	4,1±0,020
7	X ₂	tr±0,000
8	13:0	tr±0,000
9	i14:0	0,3±0,002
10	14:0	13,0±0,089
11	14:1 ω^5	1,5±0,014
12	i15:0	0,6±0,0004
13	ai15:0	0,9±0,011
14	15:0	1,4±0,016
15	i16:0	0,3±0,008
16	16:0	26,0±0,39
17	16:1 ω^9	0,3±0,007
18	16:1 ω^7	1,7±0,018
20	i17:0	0,5±0,029
21	16:2 ω^6	0,4±0,0017
22	17:0	0,7±0,020
23	17:1 ω^{11}	0,3±0,009
27	18:0	9,2±0,031

29	18:1 ω^9	17,9 $\pm$ 0,450
30	18:1 ω^7	3,7 $\pm$ 0,046
31	18:1 ω^5	0,4 $\pm$ 0,029
34	18:2 ω^6	1,5 $\pm$ 0,059
39	19:0	0,4 $\pm$ 0,006
40	18:3 ω^3	tr $\pm$ 0,000
41	18:4 ω^3	0,6 $\pm$ 0,021
42	20:0	1,3 $\pm$ 0,025
43	20:1 ω^{11}	tr

NP = número do pico

AG = ácido Graxo

X = ácidos graxos não identificados

tr = traços

nd = não detectado

TABELA 15 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Cobertura de Chocolate Amargo de Quatro Marcas.

NP	AG	MC	MARCAS DE CHOCOLATES			
			A	B	C	D
1	6:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
2	8:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
3	10:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	0,2±0,003	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,001
10	14:0	0,1±0,001	0,2±0,010	0,1±0,004	0,3±0,005	0,1±0,001
14	15:0	tr±0,000	tr	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
16	16:0	26,4±0,493	26,5±0,330	25,9±0,360	26,5±0,210	25,0±0,100
17	16:1n9	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,3±0,030	0,2±0,010	0,3±0,020	0,2±0,009
22	17:0	0,2±0,000	0,2±0,001	0,2±0,010	0,2±0,002	0,2±0,001
23	17:1n11	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	nd
27	18:0	32,9±0,829	31,6±0,090	31,9±0,230	30,9±0,090	32,4±0,080
29	18:1n9	35,2±0,839	35,1±0,170	35,8±0,090	35,4±0,090	36,0±0,230
30	18:1n7	0,3±0,045	0,4±0,010	0,3±0,010	1,0±0,013	0,4±0,001
31	18:1n5	nd	nd	nd	0,3±0,020	nd
34	18:2n6	3,3±0,045	3,8±0,020	4,1±0,010	4,0±0,013	4,1±0,010
40	18:3n3	0,2±0,045	0,2±0,004	0,3±0,010	0,3±0,006	0,2±0,002
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,010	0,9±0,020	0,8±0,010	0,9±0,001
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	0,1±0,004
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,004	0,2±0,010	0,2±0,010	0,2±0,001
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	0,1±0,000

NP = número do pico, AG = ácido graxo, MC = manteiga de cacau X = ácido graxo não identificado, tr = traços, nd = não detectado

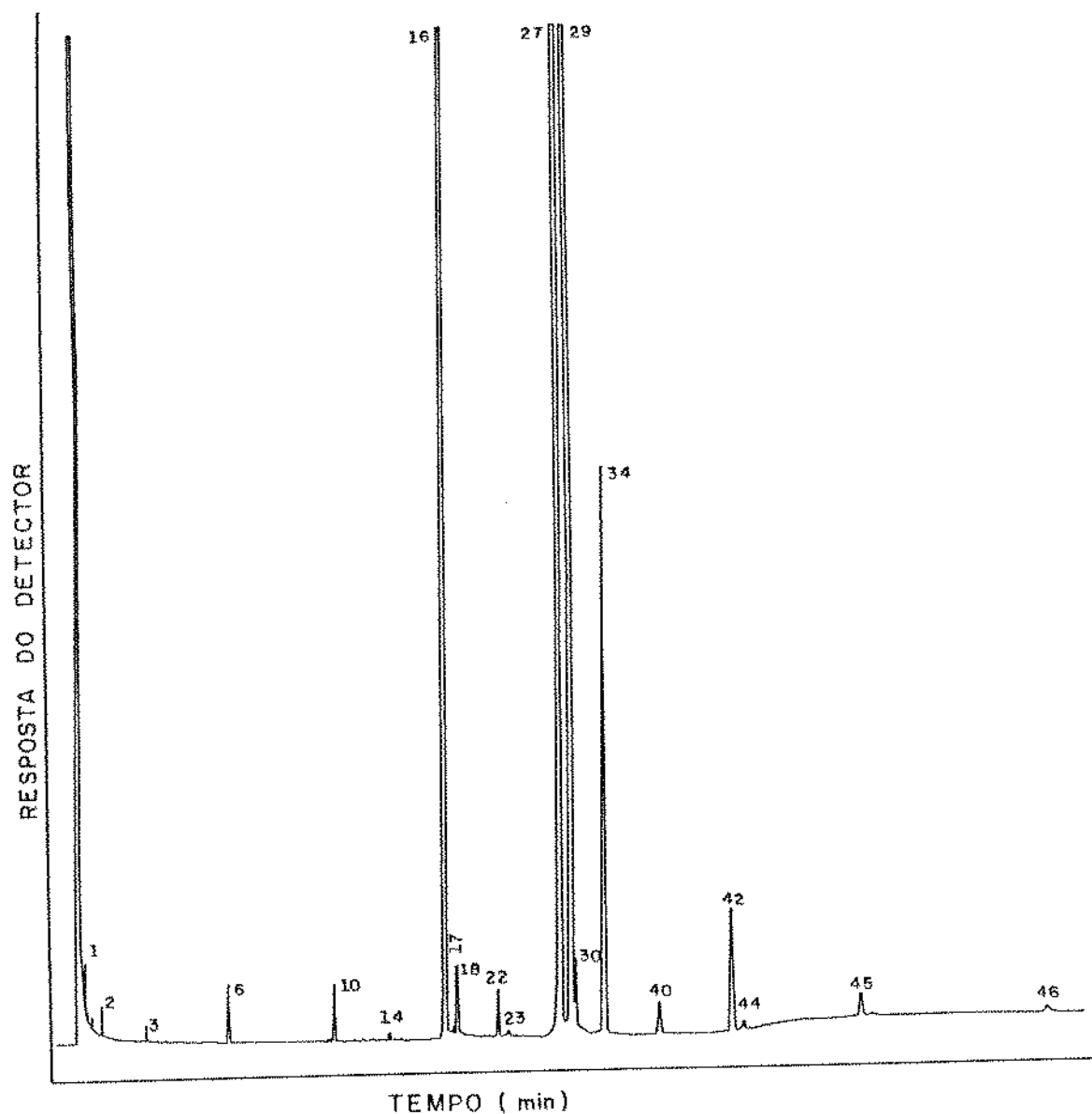


Figura 15 - Cromatograma de ácidos graxos de coberturas de chocolate amargo (CCA) em coluna capilar de Carbowax 20M.
Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

TABELA 16 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Barras de Chocolate ao Leite de Três Marcas Nacionais.

NP	AG	MC	MARCAS DE CHOCOLATES		
			A	B	C
1	6:0	nd	0,3±0,020	0,2±0,001	0,3±0,004
2	8:0	nd	0,2±0,003	0,2±0,010	0,2±0,020
3	10:0	nd	0,4±0,089	0,3±0,005	0,4±0,053
4	X ₁	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	0,5±0,020	0,4±0,057	0,5±0,015
10	14:0	0,1±0,001	1,7±0,066	1,3±0,007	1,4±0,055
11	14:1n5	nd	0,2±0,007	0,1±0,000	0,1±0,002
12	i15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
13	ai15:0	nd	tr±0,000	0,1±0,001	tr±0,000
14	15:0	tr	0,2±0,0011	0,2±0,050	0,2±0,022
15	i16:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
16	16:0	26,4±0,493	26,5±0,367	26,3±0,289	26,8±0,455
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,4±0,054	0,4±0,067	0,5±0,045
20	i17:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
21	16:2n6	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,3±0,0018	0,3±0,051	0,3±0,009
23	17:1n11	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	29,4±0,167	31,0±0,055	29,9±0,113
29	18:1n9	35,2±0,839	33,6±0,400	32,5±0,300	33,9±0,224
30	18:1n7	0,3±0,045	0,9±0,090	1,4±0,056	0,7±0,055
34	18:2n6	3,3±0,045	3,6±0,065	3,4±0,022	3,4±0,010

40	18:3n3	0,2±0,045	0,3±0,020	0,3±0,002	0,3±0,007
41	18:4n3	nd	0,2±0,045	0,1±0,000	0,1±0,002
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,090	0,8±0,009	0,8±0,020
43	20:1n11	tr±0,000	tr±0,000	0,2±0,050	tr±0,000
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,004	0,2±0,000	0,2±0,050
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000

NP = número do pico

AG = ácido graxo

MC = manteiga de cacau

X = ácido graxo não identificado

DMA = dimetilacetal

tr = traços

nd = não detectado

A amostra **A** constitui-se de 27 ácidos graxos, sendo também detectados 15 ácidos não característicos da manteiga de cacau e característicos da gordura do leite.

Nas amostras **B** e **C** foram identificados e quantificados os 27 ácidos graxos detectados na amostra **A** e o ácido 17:1n11 em traços.

Na Figura 16 esta apresentado o cromatograma do chocolate ao leite marca **C**.

As médias e os desvios-padrão de cada ácido graxo para as quatro amostras importadas estão apresentados na Tabela 17.

A composição em ácidos graxos da amostra importada **D** é constituída por 31 ácidos, sendo 19 não característicos da manteiga de cacau. A percentagem de ácido palmítico apresentou valor bem mais elevado que o da manteiga de cacau e dos ácidos esteárico e oléico (18:1n9) mais baixos.

A amostra **E** é composta por 29 ácidos graxos, os mesmos constituintes da amostra **D** não sendo detectados os isômeros do ácido oléico (18:1n11 e 18:1n5). A média do percentual do ácido palmítico foi bem próxima da manteiga de cacau e a dos ácidos esteáricos e oléico (18:1n9) um pouco abaixo.

Trinta e dois ácidos graxos fazem parte da composição da amostra **F**. Foi detectada a presença do isômero de posição do ácido palmitoléico (16:1n5) não detectado das demais amostras. A média do percentual do ácido esteárico (18:0) e oléico (18:1n9) estão abaixo do percentual da manteiga de cacau.

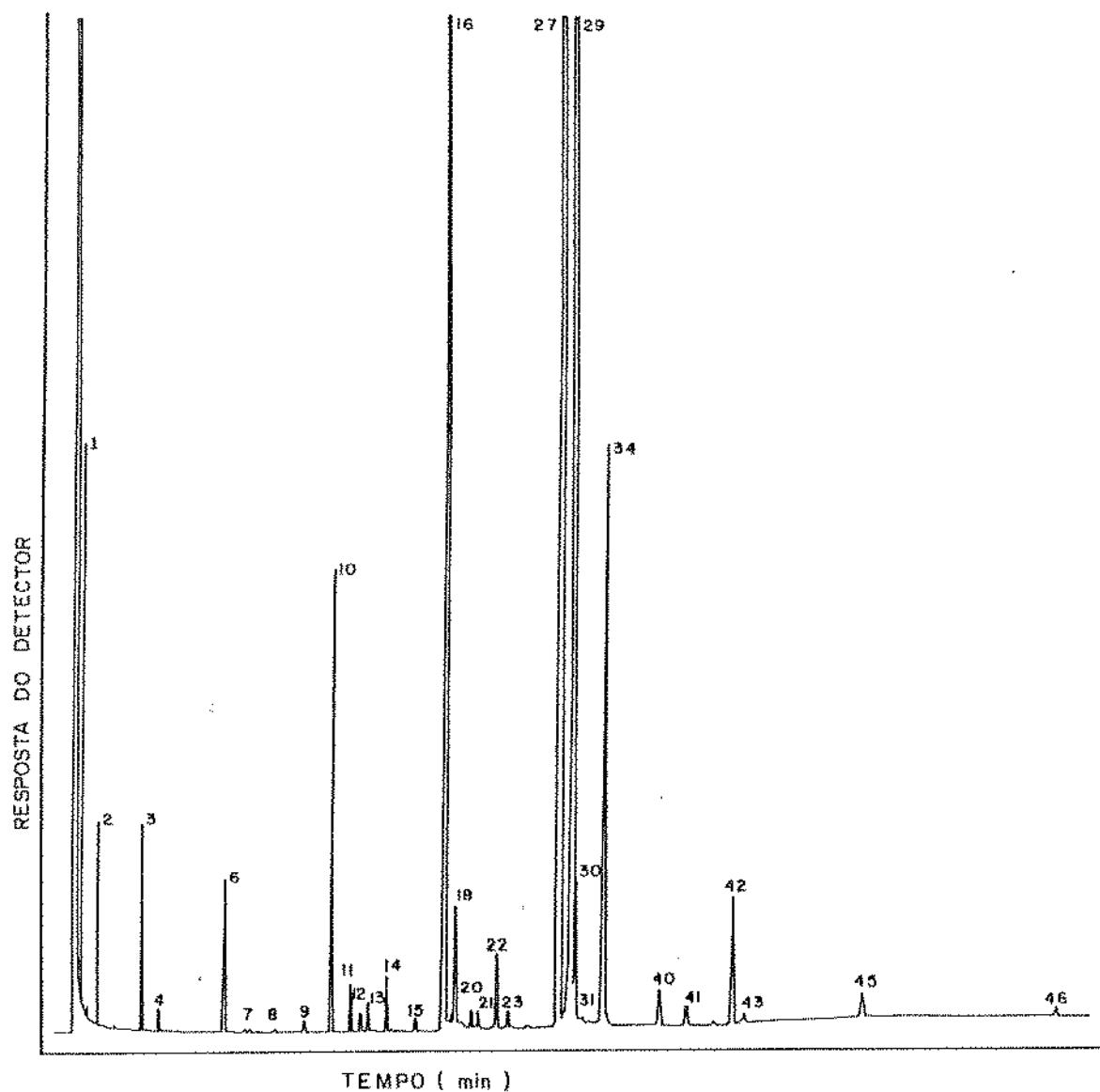


Figura 16 - Cromatograma de ácidos graxos de barras de chocolate ao leite (BARRA C) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C.

TABELA 17 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Barras de Chocolate ao Leite de Quatro Marcas Importadas.

NP	AG	MC	MARCAS DE CHOCOLATES			
			D	E	F	G
1	6:0	nd	0,8±0,020	0,7±0,020	0,7±0,008	0,9±0,006
2	8:0	nd	0,5±0,003	0,4±0,005	0,4±0,004	0,6±0,003
3	10:0	nd	1,0±0,009	0,8±0,050	0,9±0,050	1,1±0,050
4	X ₁	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	1,0±0,030	0,8±0,023	0,9±0,030	1,1±0,0040
10	14:0	0,1±0,001	3,0±0,010	2,0±0,010	2,5±0,020	3,0±0,010
11	14:1n5	nd	0,2±0,020	tr±0,000	0,2±0,008	0,2±0,009
12	i15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
13	ai15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
14	15:0	tr±0,000	0,3±0,020	0,2±0,006	0,3±0,009	0,3±0,010
15	i16:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
16	16:0	26,4±0,493	30,6±0,300	26,7±0,200	28, 5±0,250	30,6±0,300
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000	0,2±0,008	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,5±0,050	0,5±0,030	0,8±0,050	0,6±0,070
19	16:1n5	nd	nd	nd	0,1±0,004	nd
20	i17:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	0,1±0,006	tr±0,000
21	16:2n6	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,3±0,020	0,3±0,010	0,3±0,008	0,3±0,010
23	17:1n11	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
26	18:1 DMA	nd	nd	nd	nd	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	24,7±0,300	30,4±0,300	26,4±0,183	25,7±0,240
28	18:1n11	nd	0,2±0,020	nd	nd	nd
29	18:1n9	35,2±0,839	30,0±0,400	30,4±0,200	29,9±0,200	29,7±0,007

30	18:1n7	0,3±0,045	1,2±0,050	1,1±0,020	1,5±0,030	1,0±0,090
31	18:1n5	nd	0,4±0,008	nd	0,5±0,030	tr±0,000
32	18:1n4	nd	nd	nd	0,3±0,009	tr±0,000
34	18:2n6	3,3±0,045	3,3±0,010	3,7±0,030	4,2±0,002	3,3±0,010
40	18:3n3	0,2±0,045	0,3±0,020	0,4±0,060	0,2±0,010	0,3±0,010
41	18:4n3	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
42	20:0	0,9±0,055	0,6±0,020	0,8±0,020	0,7±0,020	0,8±0,010
43	20:1n11	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
45	22:0	0,2±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000

NP = número do pico

AG = ácido graxo

MC = manteiga de cacau (média e desvio padrão das cinco amostras de manteiga de cacau nacionais)

X = ácido graxo não identificado

DMA = dimetilacetal

tr = traços

nd = não detectados

A composição em ácidos graxos da amostra **G** é formada por 31 constituintes. Foi detectada a presença do 18:1DMA , em traços. Este ácido é característico da composição de sucedâneos da manteiga de cacau originados de gordura animal. Da mesma forma que a amostra **D**, a média da percentagem de ácido palmítico apresentou valor bem mais elevado que o da manteiga de cacau e dos ácidos estearico e oléico (18:1n9) mais baixos.

O cromatograma dos ácidos graxos da amostra importada **G** está representado na Figura 17.

Com exceção da amostra **G** não se pode afirmar através da composição em ácidos graxos se foi adicionado sucedâneos da manteiga de cacau nas demais amostras de barras de chocolate ao leite.

2.1.5. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE OVOS DE PÁSCOA

A composição em ácidos graxos das onze marcas de ovos de Páscoa comercializados na região de Campinas em 1993 está apresentada nas Tabelas 18, 19 e 20. Os resultados demonstraram que alguns ácidos graxos não característicos da manteiga de cacau foram também detectados nos ovos de Páscoa.

Na Figura 18 está representado o cromatograma da composição em ácidos graxos da amostra **B**, onde foram detectados 31 picos, sendo 14 característicos da manteiga de cacau e 17 característicos da gordura do leite.

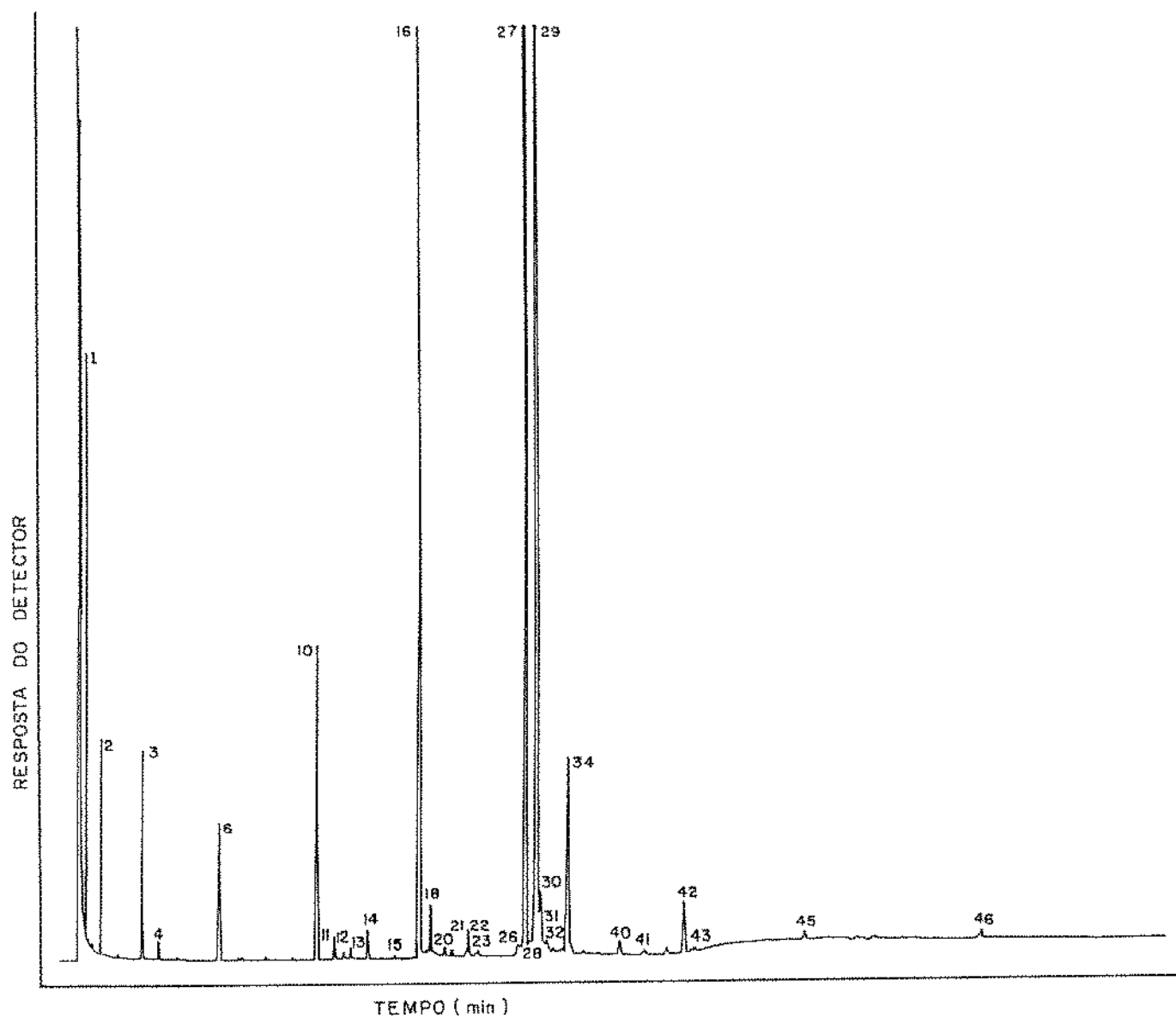


Figura 17 - Cromatograma de ácidos graxos de barras de chocolate ao leite (BARRA G) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C.

TABELA 18 - Composição Percentual de Ácidos Graxos de Ovos de Páscoa de Quatro Marcas.

NP	AG	MC	MARCAS DE OVOS DE PÁSCOA			
			A	B	C	D
1	6:0	nd	tr±0,000	0,2±0,020	tr±0,000	tr±0,000
2	8:0	nd	tr±0,000	0,2±0,020	tr±0,000	tr±0,000
3	10:0	nd	0,2±0,010	0,3±0,020	tr±0,000	tr±0,000
4	X ₁	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
6	12:0	nd	0,2±0,010	0,5±0,020	0,4±0,008	tr±0,000
7	X ₂	nd	tr±0,000	nd	nd	nd
9	i14:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
10	14:0	0,1±0,001	0,8±0,040	1,1±0,020	0,3±0,003	0,3±0,003
11	14:1n5	nd	tr±0,000	0,1±0,002	nd	tr±0,000
12	i15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
13	ai15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
14	15:0	tr±0,000	tr±0,000	0,1±0,002	tr±0,000	tr±0,000
15	i16:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
16	16:0	26,4±0,493	26,4±0,007	25,8±0,200	25,6±0,200	25,7±0,200
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,4±0,033	0,4±0,003	0,2±0,011	0,3±0,011
19	16:1n5	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
21	16:2n6	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
22	17:0	0,2±0,000	0,2±0,003	0,3±0,004	0,2±0,003	0,2±0,002
23	17:1n11	nd	tr±0,000	0,2±0,003	nd	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	29,4±0,007	30,6±0,200	31,3±0,100	31,1±0,158
29	18:1n9	35,2±0,839	34,7±0,100	34,5±0,400	35,3±0,100	36,0±0,060
30	18:1n7	0,3±0,045	0,7±0,030	0,8±0,020	0,7±0,040	0,5±0,007
31	18:1n5	nd	nd	tr±0,000	nd	nd

33	18:1n3	nd	nd	nd	nd	nd
34	18:2n6	3,3±0,045	5,3±0,040	3,7±0,009	4,4±0,040	4,3±0,015
39	19:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
40	18:3n3	0,2±0,045	0,4±0,025	0,2±0,006	0,3±0,007	0,3±0,005
41	18:4n3	nd	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,027	0,8±0,009	0,8±0,007	0,8±0,028
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
45	22:0	0,2±0,000	tr±0,000	0,1±0,024	0,2±0,002	0,2±0,007
46	24:0	tr±0,000	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000

NP = número do pico

AG = ácido graxo

MC = manteiga de cacau (média e desvio padrão das cinco amostras de manteiga de cacau nacionais)

DMA = dimetilacetal

X = não identificado

tr = traços,

nd = não detectado

TABELA 19 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Ovos de Páscoa de Quatro Marcas.

NP	AG	MC	MARCAS DE OVOS DE PÁSCOA			
			E	F	G	H
1	6:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	1,2±0,010
2	8:0	nd	tr±0,000	0,1±0,001	tr±0,000	0,7±0,040
3	10:0	nd	tr±0,000	0,1±0,008	0,1±0,005	1,1±0,030
4	X ₁	nd	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000
6	12:0	nd	0,3±0,020	0,1±0,003	0,2±0,004	0,9±0,010
7	X ₂	nd	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000
9	i14:0	nd	nd	nd	nd	tr±0,000
10	14:0	0,1±0,001	0,2±0,004	0,4±0,010	0,5±0,030	2,4±0,040
11	14:1n5	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
12	i15:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
13	ai15:0	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
14	15:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
15	i16:0	nd	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000
16	16:0	26,4±0,493	25,4±0,200	25,8±0,300	25,6±0,400	25,1±0,400
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,2±0,001	0,3±0,046	0,3±0,010	0,6±0,030
19	16:1n5	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
21	16:2n6	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,2±0,001	0,2±0,005	0,2±0,004	tr±0,000
23	17:1n11	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	30,0±0,100	31,3±0,200	31,0±0,100	26,4±0,400
29	18:1n9	35,2±0,839	35,0±0,100	35,6±0,300	35,9±0,400	33,3±0,300
30	18:1n7	0,3±0,045	0,5±0,034	0,5±0,049	0,5±0,010	1,5±0,010

31	18:1n5	nd	nd	nd	tr±0,000	nd
33	18:1n3	nd	0,2±0,035	nd	tr±0,000	nd
34	18:2n6	3,3±0,045	5,5±0,036	4,1±0,040	4,3±0,020	4,2±0,030
39	19:0	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000	nd
40	18:3n3	0,2±0,045	0,4±0,009	0,3±0,011	0,3±0,001	tr±0,000
41	18:4n3	nd	tr±0,000	nd	tr±0,000	tr±0,000
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,010	0,8±0,020	0,8±0,020	0,7±0,000
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,009	0,2±0,006	0,2±0,002	tr±0,000
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	nd	tr±0,000	nd

NP = número do pico

AG = ácido graxo

MC = manteiga de cacau (média e desvio padrão das cinco amostras de manteiga de cacau nacionais)

tr = traços

nd = não detectado

TABELA 20 - Composição Percentual em Ácidos Graxos de Ovos de Páscoa de Três Marcas.

NP	AG	MC	MARCAS DE OVOS DE PÁSCOA		
			I	J	L
1	6:0	nd	tr±0,000	0,2±0,030	tr±0,000
2	8:0	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
3	10:0	nd	tr±0,000	0,2±0,030	tr±0,000
4	X ₁	nd	nd±0,000	tr±0,000	nd
6	12:0	nd	tr±0,000	0,2±0,010	tr±0,000
7	X ₂	nd	nd	nd	nd
9	i14:0	nd	nd	nd	nd
10	14:0	0,1±0,001	0,2±0,001	0,8±0,002	0,1±0,005
11	14:1n5	nd	nd	tr±0,000	nd
12	i15:0	nd	nd	tr±0,000	nd
13	ai15:0	nd	nd	tr±0,000	nd
14	15:0	tr±0,000	nd	tr±0,000	tr±0,000
15	i16:0	nd	nd	tr±0,000	nd
16	16:0	26,4±0,493	25,4±0,300	26,1±0,500	25,5±0,400
17	16:1n9	nd	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,3±0,010	0,4±0,040	0,3±0,030
19	16:1n5	nd	nd	nd	nd
21	16:2n6	nd	nd	nd	nd
22	17:0	0,2±0,000	0,1±0,003	0,2±0,002	0,2±0,002
23	17:1n11	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000
27	18:0	32,9±0,829	31,3±0,200	30,0±0,200	31,2±0,200
29	18:1n9	35,2±0,839	36,0±0,300	35,1±0,400	35,2±0,200
30	18:1n7	0,3±0,045	0,6±0,010	nd	0,5±0,001
31	18:1n5	nd	nd	nd	nd

33	18:1n3	nd	nd	nd	nd
34	18:2n6	3,3±0,045	4,3±0,020	4,3±0,002	5,2±0,040
39	19:0	nd	nd	nd	nd
40	18:3n3	0,2±0,045	0,3±0,010	0,3±0,010	0,4±0,000
41	18:4n3	nd	nd	tr±0,000	tr±0,000
42	20:0	0,9±0,055	0,8±0,020	0,8±0,000	0,9±0,000
44	20:1n9	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,003	0,1±0,000	0,2±0,000
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000	tr±0,000

NP = número do pico

AG = ácido graxo

MC = manteiga de cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

DMA = dimetilacetal

X = ácido graxo não identificado

tr = traços

nd = não detectado

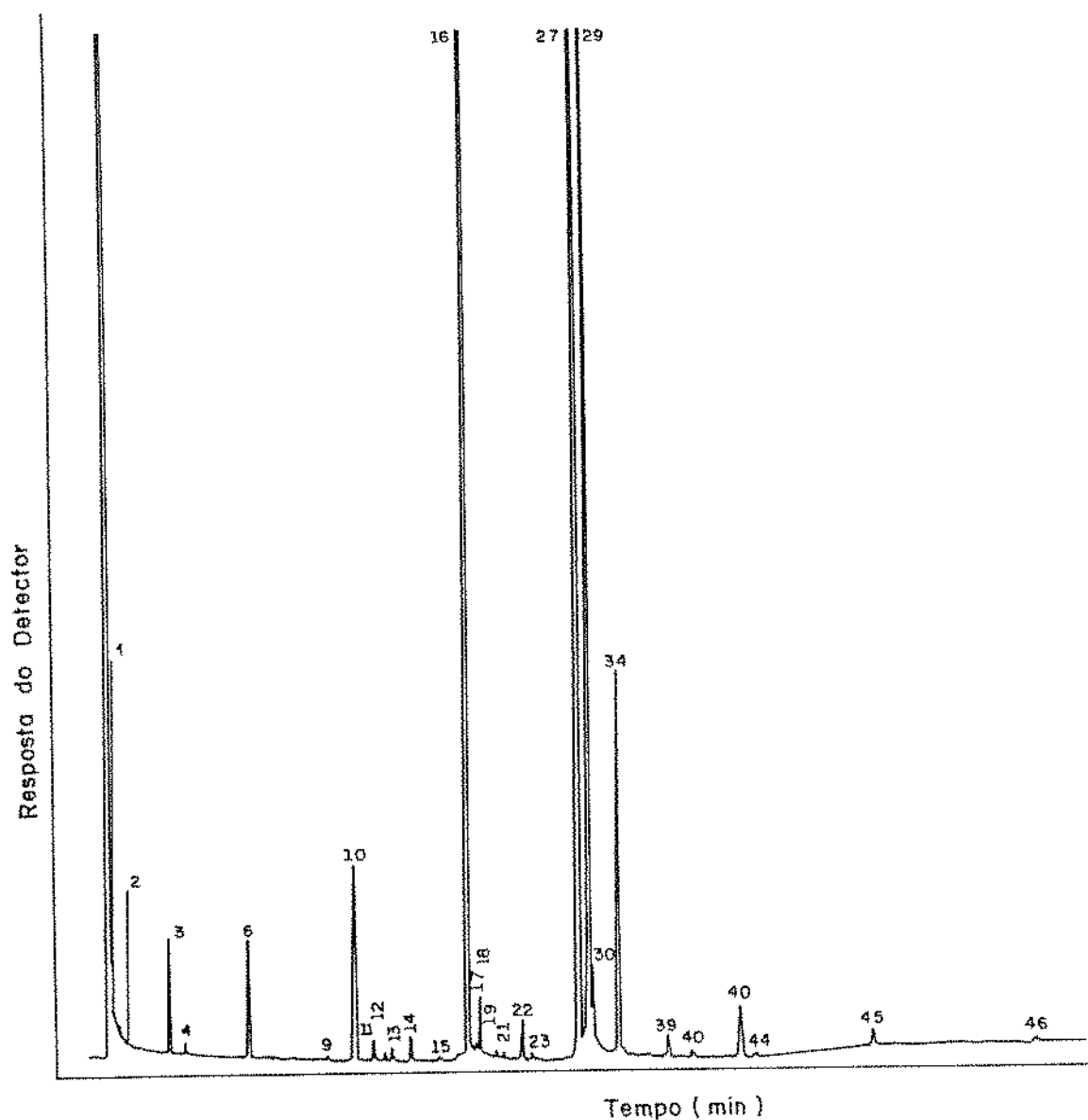


Figura 18 - Cromatograma de ácidos graxos de ovo de Páscoa (OP B) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

Das amostras analisadas, a amostra H com total de 28 ácidos graxos foi a que mais diferiu. Apresentando maior teor de ácidos graxos de cadeia curta (ácido capróico, ácido caprílico, ácido cáprico, X_1 , ácido láurico, X_2 , e ácido mirístico), e de ácido esteárico bem menor (26,4%) que na manteiga de cacau. O cromatograma da composição em ácidos graxos da amostra H está apresentado na Figura 19.

Não é possível afirmar que os picos não característicos da manteiga de cacau detectados nas amostras de ovos de Páscoa e as alterações na composição percentual dos ácidos graxos tenha sido causada exclusivamente pela gordura do leite. Logo, o método para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau em ovos de Páscoa baseado na composição em ácidos graxos não é adequado. Assim, é necessária a determinação da composição em triacilgliceróis.

2.1.6. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DAS AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADAS APENAS COM MANTEIGA DE CACAU

A composição das amostras, nas quais foram adicionadas três diferentes concentrações (1,5%, 3,0% e 5,0%) de manteiga de cacau na formulação base de cobertura de chocolate ao leite e chocolate amargo, constituem-se de 31 ácidos graxos (Figura 20).

Na Tabela 21 estão apresentadas as composições em ácidos graxos da manteiga de cacau, e das três amostras contendo apenas manteiga de cacau. Os ácidos capróico (6:0), caprílico, (8:0), cáprico (10:0), X_1 (ácido graxo não identificado), láurico (12:0), n-tridecílico (13:0), miristoéico (14:1n5), 13 metiltetradecanóico (15:0),

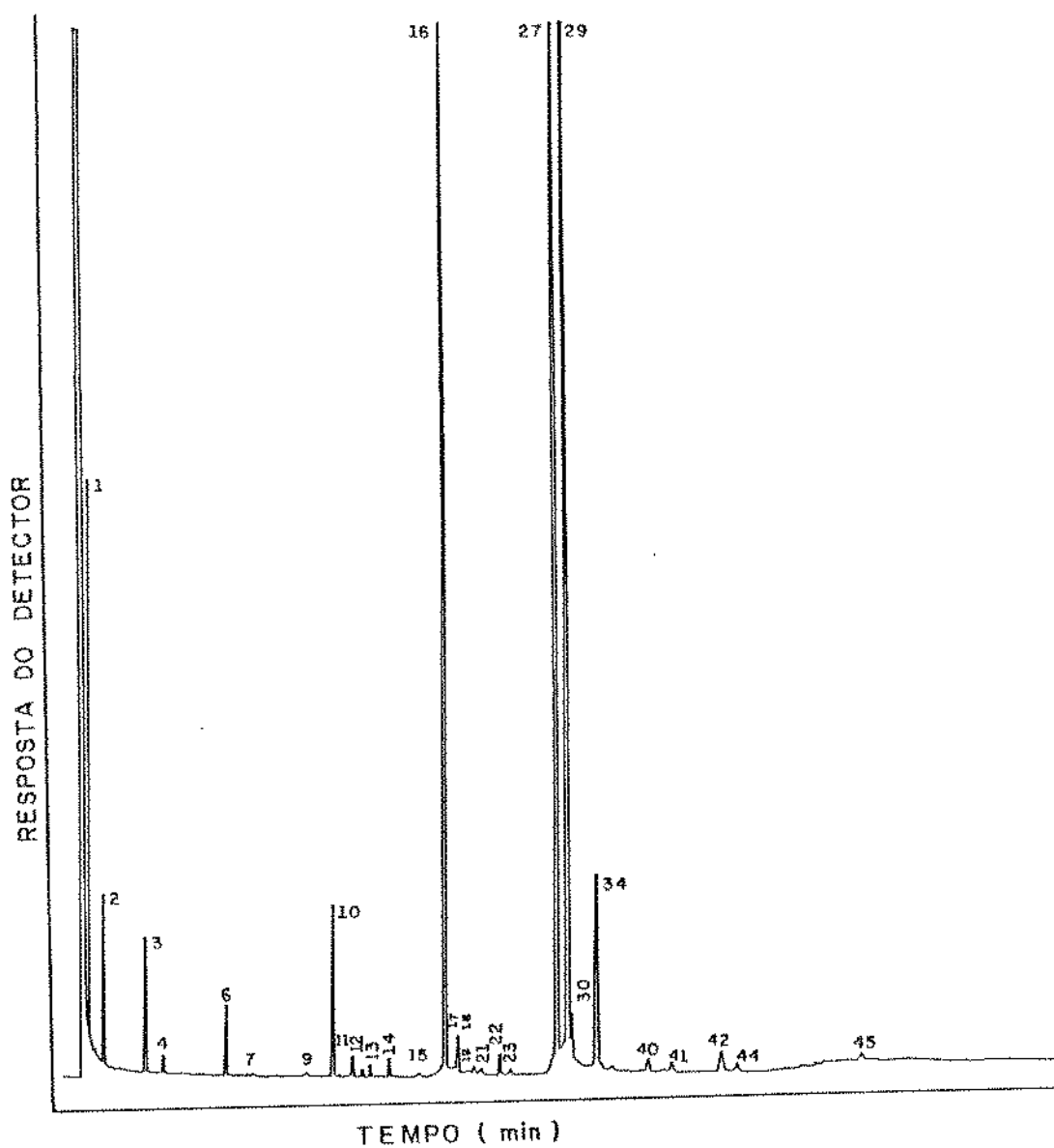


Figura 19 - Cromatograma de ácidos graxos de ovo de Páscoa (OP H) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

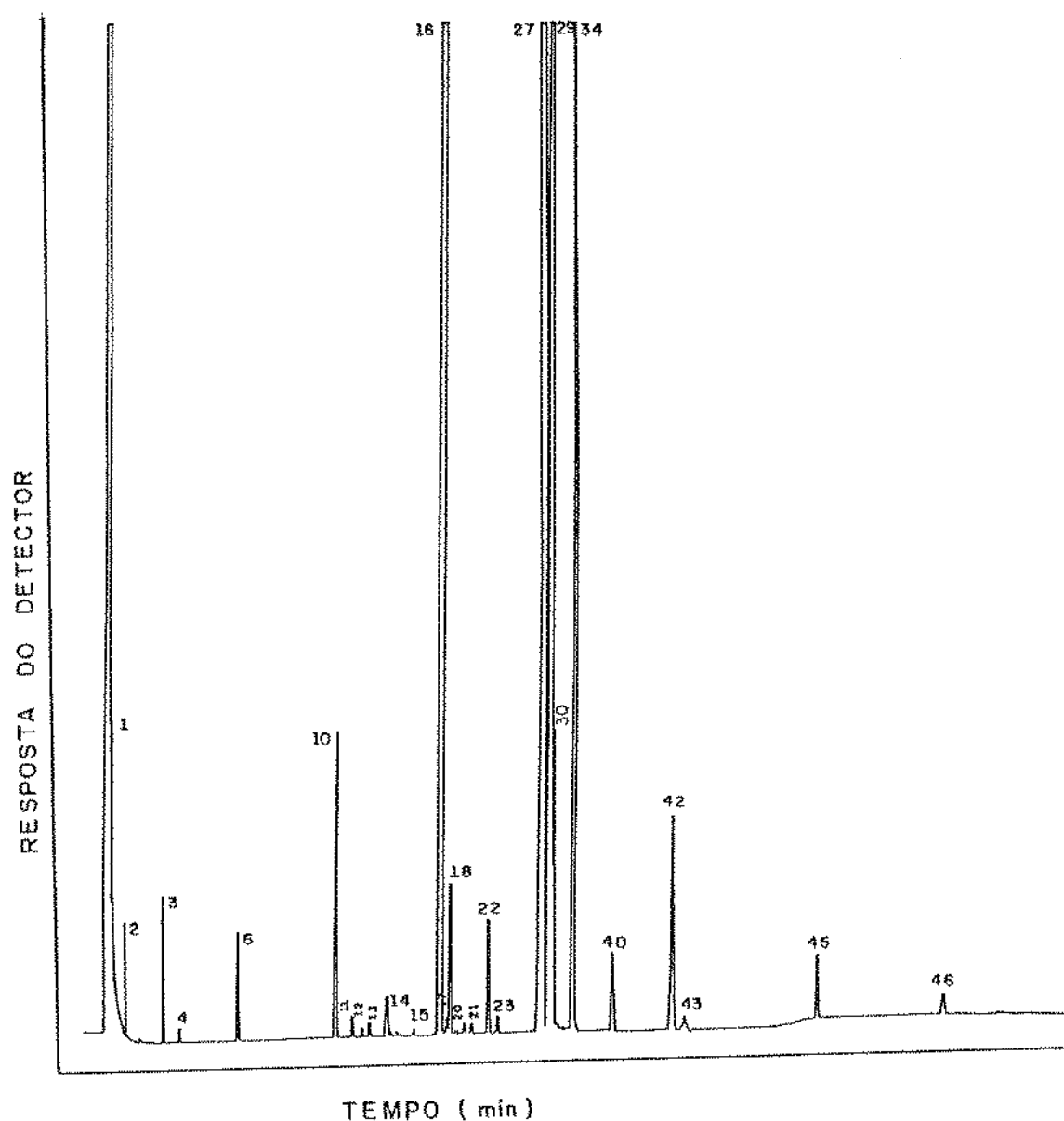


Figura 20 - Cromatograma de ácidos graxos de chocolate ao leite (5,0%MC) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5 °C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210 °C

TABELA 21 - Composição em Ácidos Graxos de Chocolate ao Leite com Manteiga de Cacau Adicionada a Mistura Base.

NP	AG	MC	CHOCOLATE AO LEITE		
			1,5%MC	3,0%MC	5,0%MC
1	6:0	nd	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,022	0,1 ^a ±0,000
2	8:0	nd	0,1 ^a ±0,007	0,1 ^a ±0,000	0,1 ^a ±0,004
3	10:0	nd	0,2 ^a ±0,018	0,2 ^a ±0,060	0,2 ^a ±0,053
4	X ₁	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
6	12:0	nd	0,2 ^a ±0,023	0,2 ^a ±0,050	0,2 ^a ±0,066
8	13:0	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	nd ^b
10	14:0	0,1±0,001	0,7 ^a ±0,013	0,6 ^b ±0,040	0,5 ^c ±0,067
11	14:1n5	nd	0,1 ^a ±0,010	tr ^b ±0,000	tr ^b ±0,000
12	i15:0	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
13	ai15:0	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
14	15:0	tr±0,000	0,1 ^a ±0,020	0,1 ^a ±0,000	tr ^b ±0,000
15	i16:0	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
16	16:0	26,4±0,493	26,0 ^a ±0,166	26,4 ^a ±0,454	26,5 ^a ±0,399
17	16:1n9	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
18	16:1n7	0,3±0,045	0,3 ^a ±0,041	0,3 ^a ±0,030	0,2 ^b ±0,025
20	i17:0	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
21	16:2n6	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
22	17:0	0,2±0,000	0,3 ^a ±0,000	0,2 ^b ±0,050	0,2 ^b ±0,066
23	17:1ω ¹¹	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
27	18:0	32,9±0,829	31,4 ^c ±0,220	31,7 ^b ±0,150	32,7 ^a ±0,278
29	18:1n9	35,2±0,839	34,2 ^c ±0,300	34,7 ^b ±0,300	34,9 ^a ±0,291
30	18:1n7	0,3±0,045	0,5 ^a ±0,020	0,4 ^b ±0,020	0,3 ^c ±0,050

31	18:1n5	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	nd ^b
34	18:2n6	3,3±0,045	3,6 ^a ±0,020	3,6 ^a ±0,030	3,5 ^b ±0,036
39	19:0	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	nd ^b
40	18:3n3	0,2±0,045	0,3 ^a ±0,020	0,3 ^a ±0,004	0,2 ^b ±0,050
41	18:4n3	nd	0,1 ^a ±0,004	tr ^b ±0,000	nd ^c
42	20:0	0,9±0,055	0,9 ^a ±0,020	0,9 ^a ±0,090	0,9 ^a ±0,060
43	20:1n11	tr±0,000	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,070	tr ^a ±0,000
45	22:0	0,2±0,000	0,2 ^a ±0,030	0,2 ^a ±0,070	0,2 ^a ±0,040
46	24:0	tr±0,000	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,003	tr ^b ±0,000

Médias com o mesmo superescrito, na mesma linha, não diferem significativamente ($p < 0,05$)

NP = número do pico

AG = ácido graxo

MC = manteiga de cacau (média e desvio padrão das cinco amostras nacionais)

1,5%MC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 1,5% de manteiga de cacau

3,0%MC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 3,0% de manteiga de cacau

5,0%MC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 5,0% de manteiga de cacau

X = ácido graxo não identificado

tr = traços

nd = não detectado

14 metiltetradecanoico (ai15:0), iso-palmitico (i16:0), isomargárico (i17:0), ácido 7,10 hexadecadienóico (16:2n6), ácido margaroleico (17:1n11) e morótico (18:4n3) não fazem parte da composição da manteiga de cacau, demonstrando assim que originaram unicamente do leite adicionado na formulação da cobertura de chocolate ao leite.

Através da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, observamos que as três amostras diferiram significativamente ao nível de 5% em relação a alguns ácidos graxos. A amostra 1,5% MC apresentou maiores concentrações dos ácidos mirístico, miristoleico, oléico (18:1n7) que as demais amostras. A amostra 5% MC apresentou maiores percentuais dos ácidos palmítico, esteárico e oléico (18:1n9), que são os ácidos responsáveis por aproximadamente 94% da composição triglicerídica da manteiga de cacau.

2.1.7. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE CONTENDO 1,5%SMC, 3,0%SMC E 5,0%SMC

A composição das amostras, nas quais foram adicionadas três diferentes concentrações (1,5%, 3,0% e 5,0%) de substituinte da manteiga de cacau (SMC), consistiu-se de 29 ácidos graxos (Figura 21).

Na Tabela 22 estão apresentadas as composições em ácidos graxos da manteiga de cacau, do substituinte da manteiga de cacau (SMC) adicionado na formulação base de chocolate ao leite e das três amostras contendo o SMC. Os ácidos X₁, miristoléico (14:1n5), 13 metiltetradecanóico (i15:0), 14 metiltetradecanóico (ai15:0), iso-palmitico (i16:0), isomargárico (i17:0), ácido 7,10 hexadecadienóico (16:2n7), margaroléico (17:1n11) e morótico (18:4n3) não fazem parte da

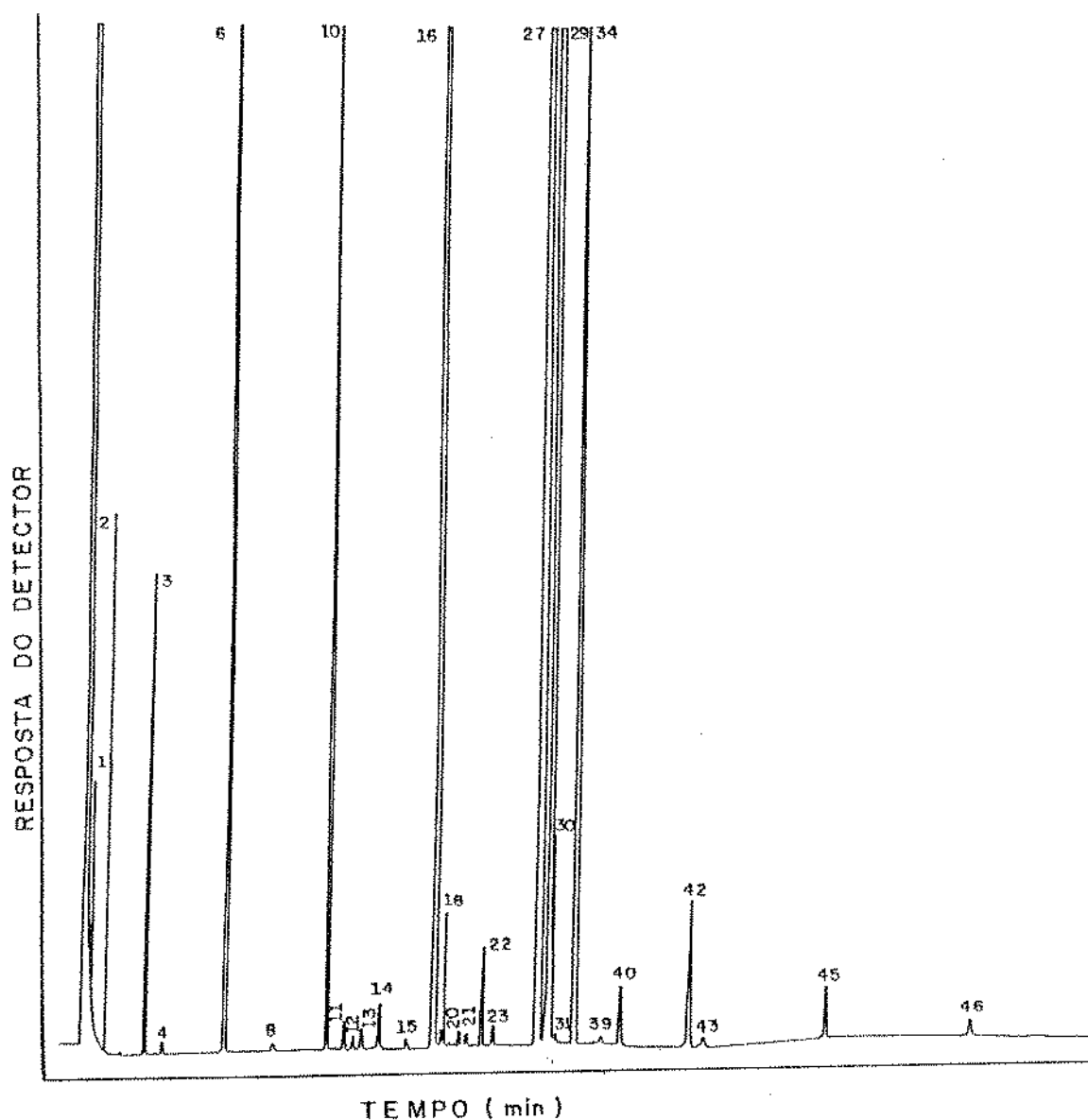


Figura 21 - Cromatograma de ácidos graxos de chocolate ao leite (5,0%SMC) em coluna capilar de Carbowax 20M.

Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

TABELA 22 - Composição em Ácidos Graxos de Chocolate ao Leite com SMC Adicionado à Mistura Base

NP	AG	SMC	MC	CHOCOLATE AO LEITE		
				1,5%SMC	3,0%SMC	5,0%SMC
1	6:0	0,1±0,005	nd	0,1 ^a ±0,006	0,1 ^a ±0,008	0,1 ^a ±0,003
2	8:0	2,3±0,100	nd	0,2 ^c ±0,009	0,3 ^b ±0,006	0,4 ^a ±0,005
3	10:0	3,0±0,017	nd	0,3 ^c ±0,013	0,5 ^b ±0,020	0,6 ^a ±0,023
4	X ₁	nd	nd	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,001
5	11:0	tr±0,000	tr±0,000	nd	nd	nd
6	12:0	53,2±0,400	nd	2,7 ^c ±0,047	5,4 ^b ±0,057	8,0 ^a ±0,069
8	13:0	0,1±0,000	nd	nd	nd	tr
10	14:0	19,4±0,350	0,1±0,001	1,6 ^c ±0,002	2,4 ^b ±0,007	3,4 ^a ±0,009
11	14:1n5	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
12	i15:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
13	ai15:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
14	15:0	tr±0,000	tr±0,000	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,004
15	i16:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
16	16:0	8,3±0,038	26,4±0,493	25,0 ^a ±0,28	24,0 ^b ±0,13	23,2 ^c ±0,10
17	16:1n9	nd	nd	tr ^b ±0,000	tr ^b ±0,000	0,1 ^b ±0,005
18	16:1n7	nd	0,3±0,045	0,3 ^a ±0,004	0,3 ^a ±0,004	0,3 ^a ±0,002
20	i17:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
21	16:2n6	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
22	17:0	0,1±0,021	0,2±0,000	0,2 ^a ±0,001	0,2 ^a ±0,002	0,2 ^a ±0,001
23	17:1n11	nd	nd	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,001	tr ^b ±0,000
27	18:0	9,7±0,054	32,9±0,829	30,0 ^a ±0,064	29,2 ^b ±0,056	27,6 ^c ±0,031
28	18:1n11	1,6±0,008	nd	nd	nd	nd

29	18:1n9	0,2±0,015	35,2±0,839	33,5 ^a ±0,062	31,7 ^b ±0,035	29,8 ^c ±0,049
30	18:1n7	0,2±0,005	0,3±0,045	0,5 ^a ±0,008	0,5 ^a ±0,0005	0,5 ^a ±0,0001
31	18:1n5	0,1±0,008	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
32	18:1n4	tr±0,000	nd	nd	nd	nd
33	18:1n3	nd	nd	nd	nd	nd
34	18:2n6	0,5±0,015	3,3±0,045	3,8 ^a ±0,001	3,6 ^b ±0,003	3,4 ^c ±0,002
35	18:2n4	tr±0,000	nd	nd	nd	nd
39	19:0	tr±0,000	nd	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,001
40	18:3n3	tr±0,000	0,2±0,045	0,3 ^a ±0,003	0,2 ^b ±0,001	0,2 ^b ±0,001
42	20:0	0,1±0,002	0,9±0,055	0,8 ^a ±0,001	0,8 ^a ±0,004	0,8 ^a ±0,007
43	20:1n11	nd	tr±0,000	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,003
45	22:0	tr±0,000	0,2±0,000	0,2 ^a ±0,008	0,2 ^a ±0,005	0,2 ^a ±0,006
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	0,1 ^a ±0,009	0,1 ^a ±0,010	0,1 ^a ±0,003

Médias com o mesmo superescrito, na mesma linha, não diferem significativamente (p,0,05).

NP = número do pico

AG = ácido graxo

SMC = substituinte da manteiga de cacau

MC = manteiga de cacau

1,5%SMC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 1,5% de substituinte da manteiga de cacau

3,0%SMC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 3,0% de substituinte da manteiga de cacau

5,0%SMC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 5,0% de substituinte da manteiga de cacau

X = ácido graxo não identificado

tr = traços

nd = não detectado

composição da manteiga de cacau e do SMC, demonstrando assim que originaram unicamente da gordura do leite. É importante ressaltar que todos os ácidos graxos detectados nas três amostras de chocolate (1,5% SMC, 3,0% SMC e 5% SMC) fazem parte da composição da manteiga de cacau e/ou da gordura do leite.

Através da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, observamos que as três amostras diferiram significativamente ao nível de 5% em relação a alguns ácidos graxos. A amostra contendo 1,5% SMC apresentou maiores concentrações dos ácidos palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1n9) e α -linolênico (18:3n3) e a amostra contendo 5,0% SMC maiores concentrações dos ácidos graxos de cadeia curta como, capríco (8:0), cáprico (10:0), láurico (12:0), n-tridecílico (13:0) e mirístico (14:0), porque o SMC adicionado ao chocolate caracteriza-se principalmente por conter estes ácidos. As três amostras não diferiram significativamente em relação aos ácidos caprílico (6:0), X_1 (ácido graxo não identificado), miristoléico (14:1n5), 13 metiltetradecanóico (i15:0), 14 metiltetradecanóico (ai15:0), pentadecílico (15:0), iso-palmítico (i16:0), palmitoléico (16:1n7), isomargárico (i17:0), ácido 7,10 hexadecadienóico (16:2n6), margárico (17:0), margaroléico (17:1n11), oléico (18:1n7 e 18:1n5), morótico (18:4n3), gadoléico (20:1n11), behênico (22:0) e lignocérico (24:0).

2.1.8. COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DE CHOCOLATE AO LEITE CONTENDO 1,5%EMC, 3,0%EMC E 5,0%EMC

A composição das amostras, as quais foram adicionadas três diferentes concentrações (1,5%, 3,0% e 5,0%) de equivalente de manteiga de cacau (EMC), constituiu-se de 32 ácidos graxos (Figura 22).

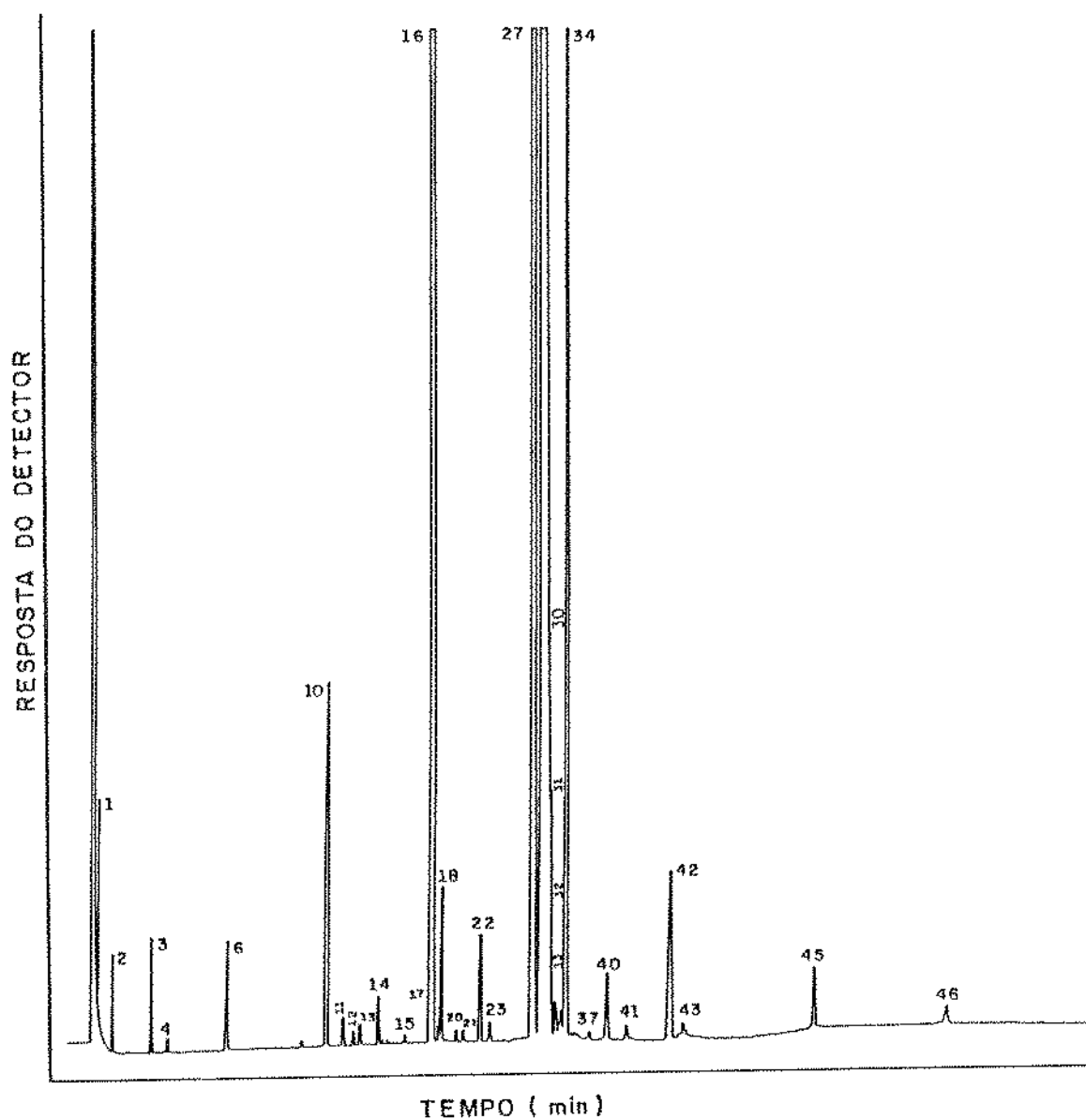


Figura 22 - Cromatograma de ácidos graxos de chocolate ao leite (5,0%EMC) em coluna capilar de Carbowax 20M.
Temperatura da coluna: 110 °C / 2min. programada a 5°C/min. até 180°C / 7 min., programada 10 °C/min. até 210°C

Na Tabela 23 estão apresentadas as composições em ácidos graxos da manteiga de cacau, do equivalente da manteiga de cacau (EMC) adicionado à formulação base de chocolate ao leite e das três amostras contendo o EMC. Os ácidos capríco (6:0), miristoléico (14:1n5), 13 metiltetradecanóico (i15:0), 14 metiltetradecanóico (ai15:0), iso-palmitico (i16:0), isomargárico (i17:0), ácido 7,10 hexadecadienóico (16:2n7) e morótico (18:4n3) não fazem parte da composição da manteiga de cacau e do EMC, demonstrando assim que originaram unicamente da gordura do leite. Os ácidos graxos 18:1n4, 18:1n3 e 18:3n6 não são característicos da gordura do leite e nem da manteiga de cacau, demonstrando que originaram de outra gordura. Entretanto, através da metodologia baseada na composição em ácidos graxos não é possível quantificar o sucedâneo da manteiga de cacau adicionado.

Através da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, observamos que as três amostras diferiram significativamente ao nível de 5% em relação a alguns ácidos graxos. A amostra contendo 1,5% EMC apresentou maiores concentrações dos ácidos cáprico (10:0), palmitico (16:0), esteárico (18:0) e ácido α -linolênico (18:3n3) e a amostra contendo 5,0% EMC maiores dos ácidos mirístico (14:0) e oléico (18:1n9, 18:1n7, 18:1n5 e 18:1n4). As três amostras não diferiram significativamente em relação aos ácidos caprílico (6:0), capríco (8:0), X_1 (ácido graxo não identificado), láurico (12:0), miristoléico (14:1n5), 13 metiltetradecanóico (i15:0), 14 metiltetradecanoico (ai15:0), pentadecílico (15:0), iso-palmitico (i16:0), palmitoleico (16:1n7), isomargárico (i17:0), ácido 7,10 hexadecadienóico (16:2n6), margárico (17:0), oléico (18:1n3), morótico (18:4n3), gadoléico (20:1n11), behênico (22:0) e lignocérico (24:0).

TABELA 23 - Composição em Ácidos Graxos de Chocolate ao Leite com EMC Adicionado a Mistura Base.

NP	AG	EMC	MC	CHOCOLATE AO LEITE		
				1,5%EMC	3,0%EMC	5,0%EMC
1	6:0	nd	nd	0,1 ^a ±0,006	0,1 ^a ±0,003	0,1 ^a ±0,004
2	8:0	tr±0,000	nd	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,001	tr ^b ±0,001
3	10:0	tr±0,000	nd	0,2 ^a ±0,000	0,1 ^b ±0,001	0,1 ^b ±0,001
4	X ₁	nd	nd	tr ^a ±0,0001	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,001
6	12:0	0,1±0,000	nd	0,2 ^a ±0,002	0,2 ^a ±0,006	0,2 ^a ±0,004
10	14:0	0,5±0,000	0,1±0,001	0,6 ^b ±0,004	0,6 ^b ±0,005	0,7 ^a ±0,006
11	14:1n5	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,001
12	i15:0	nd	nd	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,001
13	ai15:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,001
14	15:0	tr±0,000	tr±0,000	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,003	0,1 ^a ±0,002
15	i16:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
16	16:0	18,4±0,000	26,4±0,493	25,5 ^a ±0,128	24,9 ^b ±0,256	24,6 ^b ±0,421
17	16:1n9	0,2±0,000	nd	tr ^b ±0,000	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,001
18	16:1n7	tr±0,000	0,3±0,045	0,3 ^a ±0,054	0,3 ^a ±0,043	0,3 ^a ±0,022
20	i17:0	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
21	16:2n6	nd	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000
22	17:0	0,1±0,000	0,2±0,000	0,2 ^a ±0,017	0,2 ^a ±0,006	0,2 ^a ±0,005
23	17:1n11	0,1±0,000	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,001	tr ^a ±0,001
26	18:1DMA	tr±0,000	nd	nd	nd	nd
27	18:0	11,7±0,000	32,9±0,829	31,4 ^a ±0,211	29,9 ^b ±0,187	28,6 ^c ±0,112
29	18:1n9	49,8±0,000	35,2±0,829	34,5 ^c ±0,251	35,6 ^b ±0,423	35,9 ^a ±0,555
30	18:1n7	14,2±0,000	0,3±0,045	1,0 ^c ±0,003	1,5 ^b ±0,006	1,9 ^a ±0,008
31	18:1n5	1,3±0,000	nd	0,3 ^c ±0,004	0,7 ^b ±0,005	1,2 ^a ±0,006

32	18:1n4	1,0±0,000	nd	0,2 ^c ±0,003	0,4 ^b ±0,006	0,6 ^a ±0,006
33	18:1n3	0,4±0,000	nd	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,002	0,1 ^a ±0,001
34	18:2n6	0,6±0,000	3,3±0,045	3,5 ^a ±0,012	3,5 ^a ±0,009	3,4 ^b ±0,010
36	X ₃	0,1 ±0,000	nd	nd	nd	nd
37	18:3n6	0,3±0,000	nd	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,000	tr ^a ±0,001
40	18:3n3	0,2±0,000	0,2±0,045	0,3 ^a ±0,004	0,2 ^b ±0,002	0,2 ^b ±0,001
41	18:4n3	nd	nd	0,1 ^a ±0,002	tr ^b ±0,001	tr ^b ±0,002
42	20:0	0,3±0,000	0,9±0,055	0,9 ^a ±0,001	0,9 ^a ±0,003	0,7 ^b ±0,003
43	20:1n11	0,1±0,000	tr±0,000	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,004	0,1 ^a ±0,003
45	22:0	0,2±0,000	0,2±0,000	0,2 ^a ±0,005	0,2 ^a ±0,003	0,2 ^a ±0,002
46	24:0	tr±0,000	tr±0,000	0,1 ^a ±0,000	0,1 ^a ±0,001	0,1 ^a ±0,001

Médias com o mesmo superescrito, na mesma linha, não diferem significativamente (p<0,05)

NP = número do pico

AG = ácido graxo

EMC = equivalente da manteiga de cacau

MC = manteiga de cacau

1,5%EMC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 1,5% de equivalente da manteiga de cacau

3,0%EMC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 3,0% de equivalentes da manteiga de cacau

5,0%EMC = amostra de chocolate ao leite formulada a partir de uma mistura base mais 5,0% de equivalentes da manteiga de cacau

DMA = dimetilacetal

X = ácido graxo não identificado

tr = traços

nd = não detectado

2.2. COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM TRIACILGLICERÓIS COM 50, 52 e 54 ÁTOMOS DE CARBONO

2.2.1. TRIACILGLICERÓIS DA MANTEIGA DE CACAU

Nas Figuras 23 a 25 estão apresentados os cromatogramas da composição em triacilgliceróis das cinco amostras de manteiga de cacau. Em todas as amostras foram detectados picos de triacilgliceróis com 48, 50, 52, 54 e 56 átomos de carbono. Entretanto, os triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono são os predominantes.

Com os resultados obtidos da análise de triacilgliceróis, após normalização, determinou-se o percentual de triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono das cinco amostras de manteiga de cacau analisadas em triplicatas (Tabela 24).

Através de regressão linear dos dados obtidos das 15 análises determinou-se uma reta que correlaciona o percentual de triacilgliceróis com 50 átomos de carbono com os de triacilgliceróis com 54 átomos de carbono (Figura 26). A seguinte equação foi obtida:

$$C_{50} = 41,0944 - 0,6615 C_{54} \quad (17)$$

com um desvio padrão residual de 0,1593.

Através do gráfico de resíduos versus preditos (Figura 27), observa-se que não há nenhuma tendência aparente na distribuição dos resíduos em relação aos valores preditos. Além disso, o valor do coeficiente de correlação R^2 de 0,9726 indica que uma reta define bem a variação de C_{50} e C_{54} em amostra de manteiga de cacau.

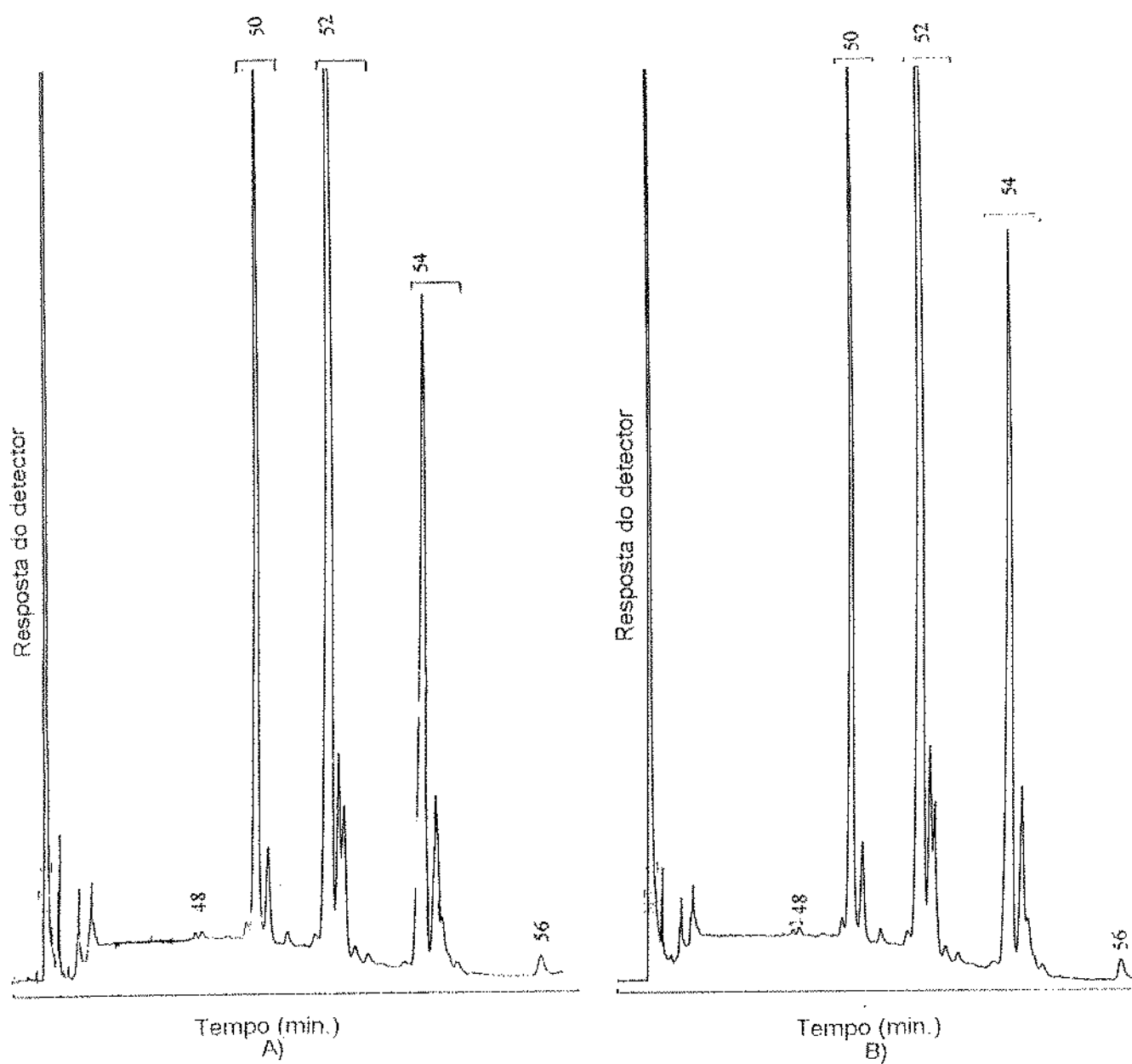


Figura 23 - Cromatogramas de triacilgliceróis de manteiga de cacau em
coluna capilar de TAP-CB.

Temperatura 348°C.

A) MC₁

B) MC₂

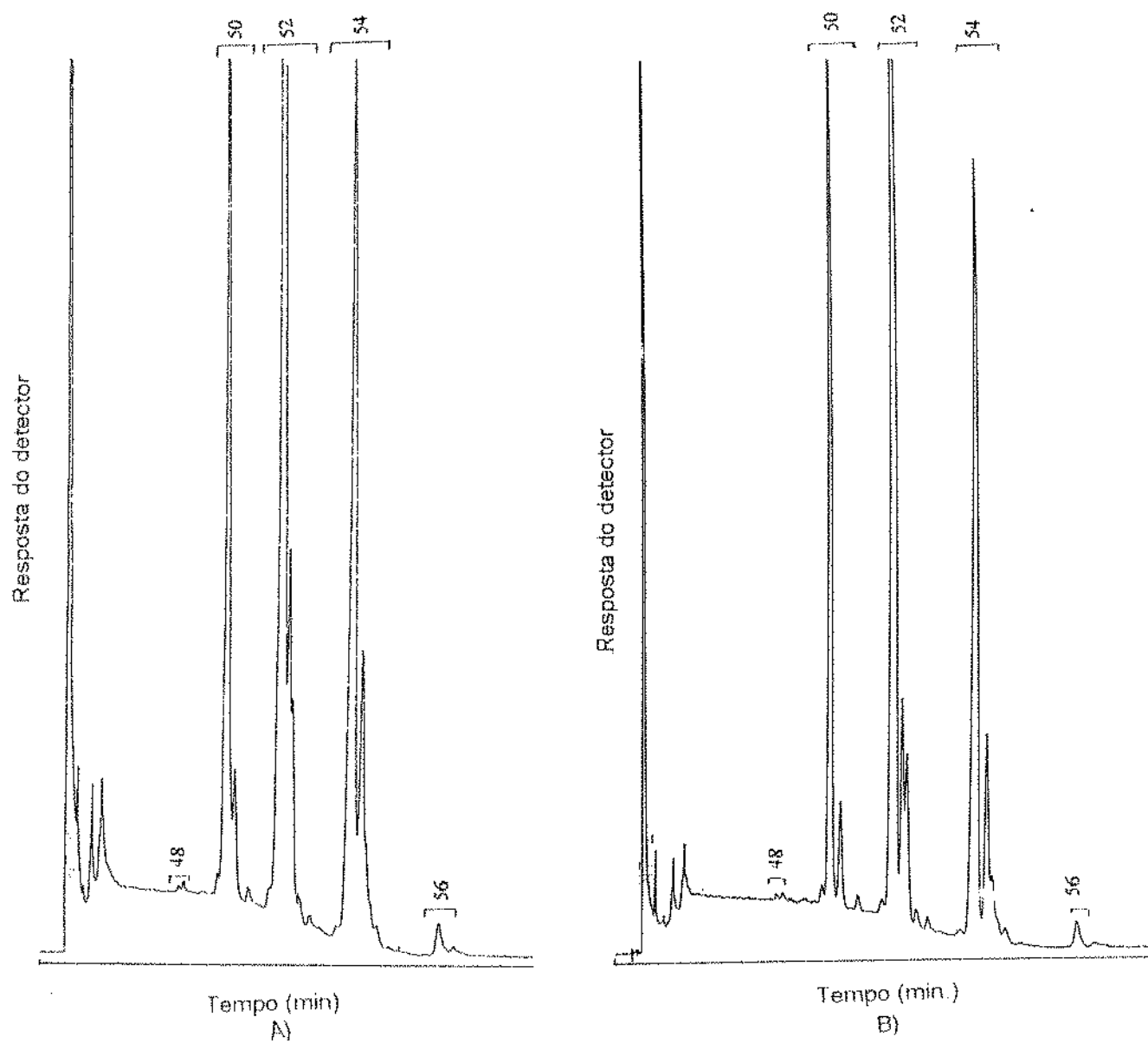


Figura 24 - Cromatogramas de triacilgliceróis de manteiga de cacau em coluna capilar de TAP-CB.

Temperatura 348°C.

A) MC₃

B) MC₄

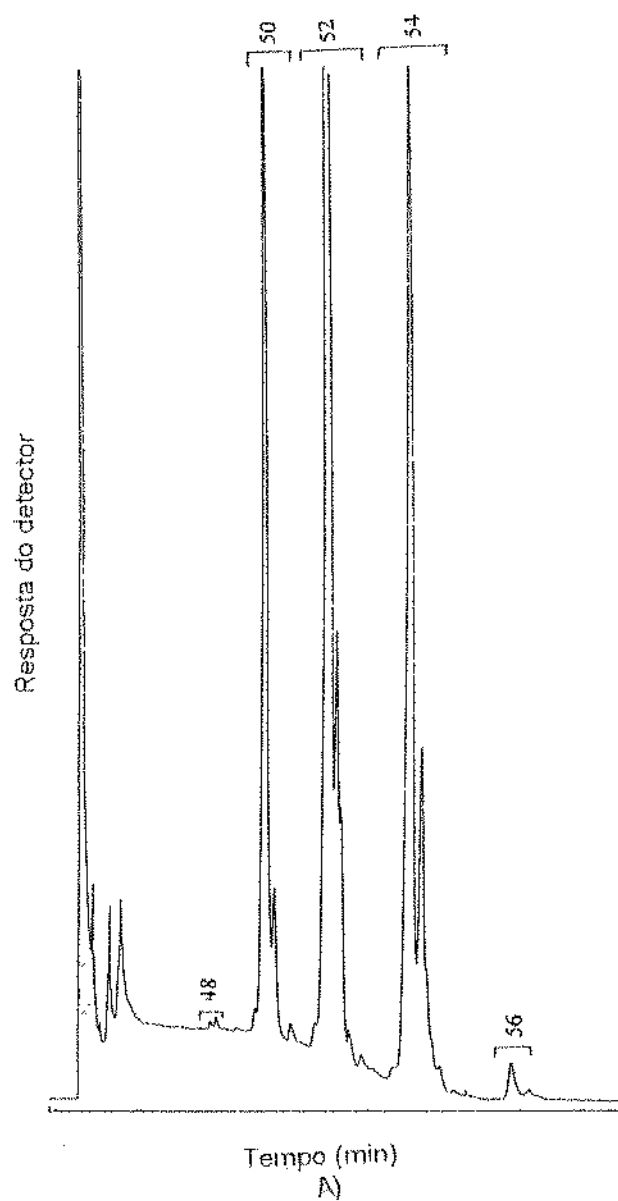


Figura 25 - Cromatograma de triacilgliceróis de manteiga de cacau (MC₅) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

TABELA 24 - Concentrações Normalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono de Manteiga de Cacau de Diferentes Fornecedores.⁽¹⁾

MANTEIGA DE CACAU	CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS		
	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄
MC ₁	21,1 ± 0,00	49,0 ± 0,17	30,2 ± 0,17
MC ₂	20,4 ± 0,11	48,3 ± 0,06	31,3 ± 0,11
MC ₃	21,8 ± 0,07	48,9 ± 0,15	29,3 ± 0,20
MC ₄	21,1 ± 0,00	48,9 ± 0,17	29,9 ± 0,17
MC ₅	21,5 ± 0,04	48,9 ± 0,05	29,5 ± 0,04

MC = manteiga de cacau

(1) = análise em triplicata

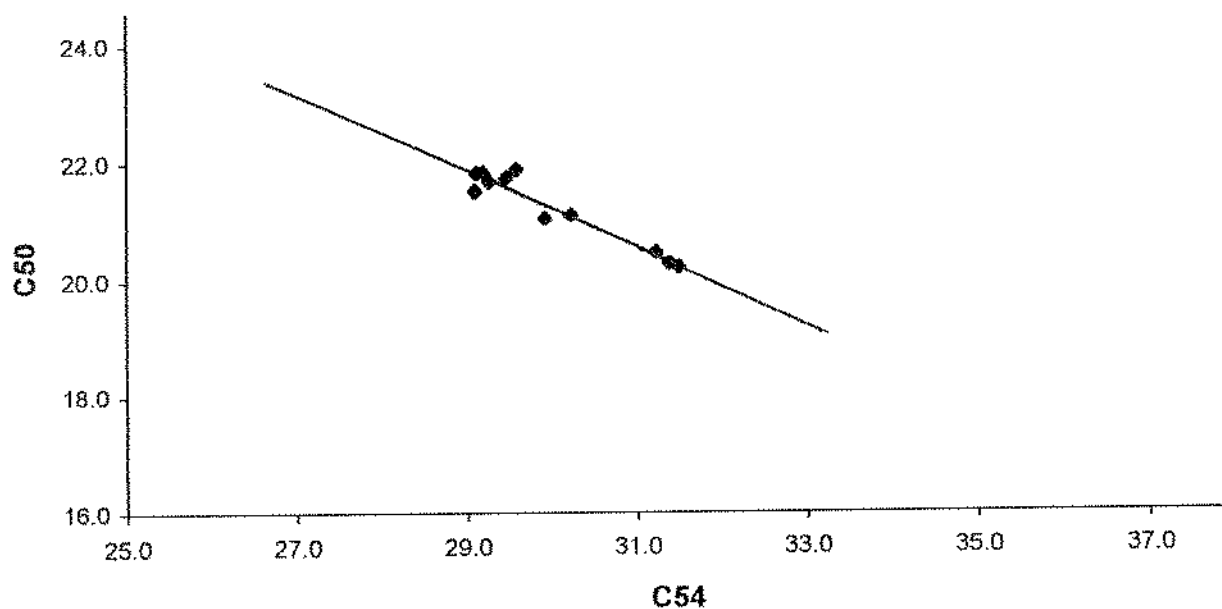


Figura 26 - Percentual de C_{50} versus C_{54} de amostras de manteiga de cacau.

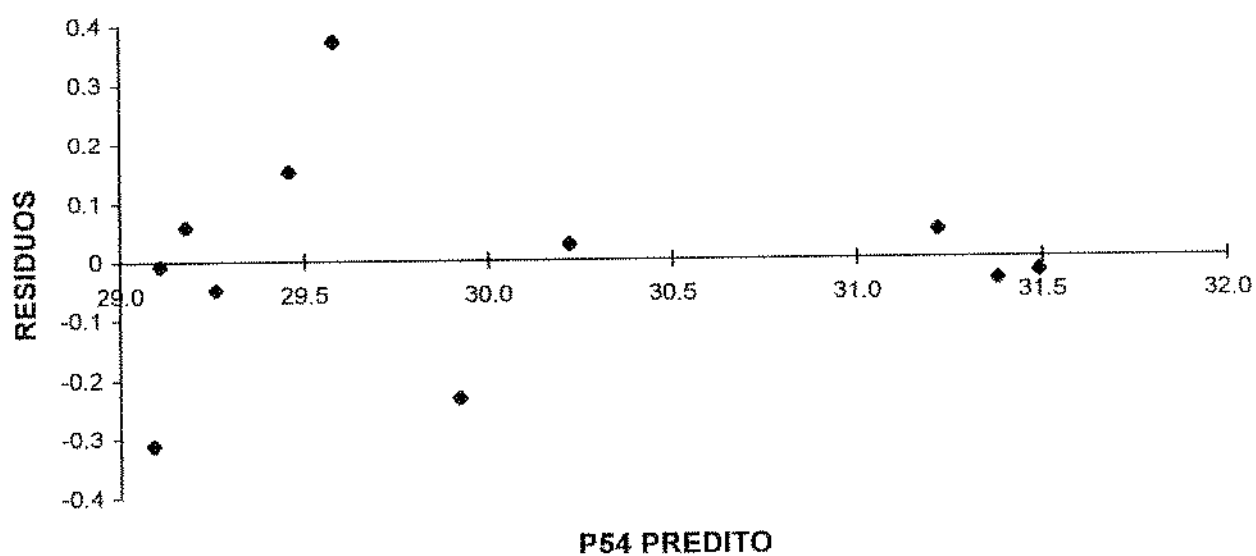


Figura 27 - Gráfico de resíduos versus valores preditos

A equação da reta acima é similar a obtida por Padley & Timms (1980) usando os resultados de Woidich *et alii* (1960) e os seus próprios resultados.

Desta forma, manteiga de cacau pura pode ser definida pela equação 17. Como a relação das concentrações percentuais de C_{50} e C_{54} seguem uma distribuição normal, então 95% das análises estarão compreendidas dentro de um intervalo dado pelo valor médio mais ou menos o valor de t (student) multiplicado pelo desvio padrão residual. Portanto, para manteiga de cacau pura o valor médio de C_{50} deve estar no seguinte intervalo:

$$41,0944 - 0,6615C_{54} - 1,761X0,1593 < C_{50} < 41,0944 - 0,6615C_{54} + 1,761X0,1593 \quad (18)$$

2.2.2. CÁLCULO DA PERCENTAGEM DE SUCEDÂNEOS DA MANTEIGA DE CACAU (SUMC) EM MISTURAS DE MANTEIGA DE CACAU (MC) E SUMC

Os cromatogramas da composição em triacilgliceróis referentes às amostras de **SUMC** estão apresentados nas Figuras 28 a 31. Para alguns sucedâneos não houve separação entre triacilgliceróis de mesmo número de carbono, porém isto não interfere nos resultados uma vez que para a análise do percentual de **SUMC** em manteiga de cacau os teores dos triacilgliceróis de mesmo número de carbono são somados.

Os valores percentuais normalizados de triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono para cada **SUMC** estão apresentados na Tabela 25.

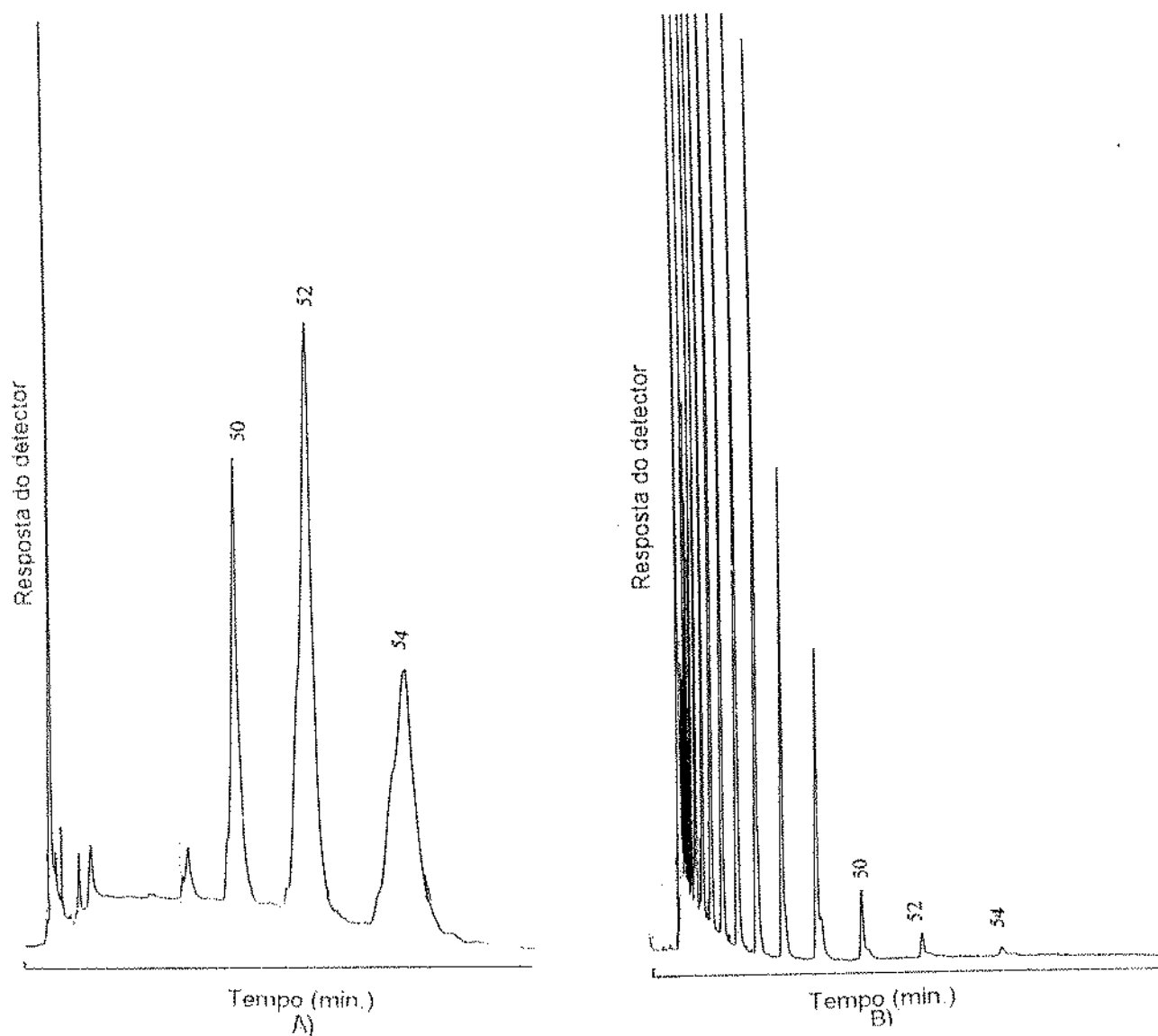


Figura 28 - Cromatogramas de triacilgliceróis de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) SUMC A B) SUMC B

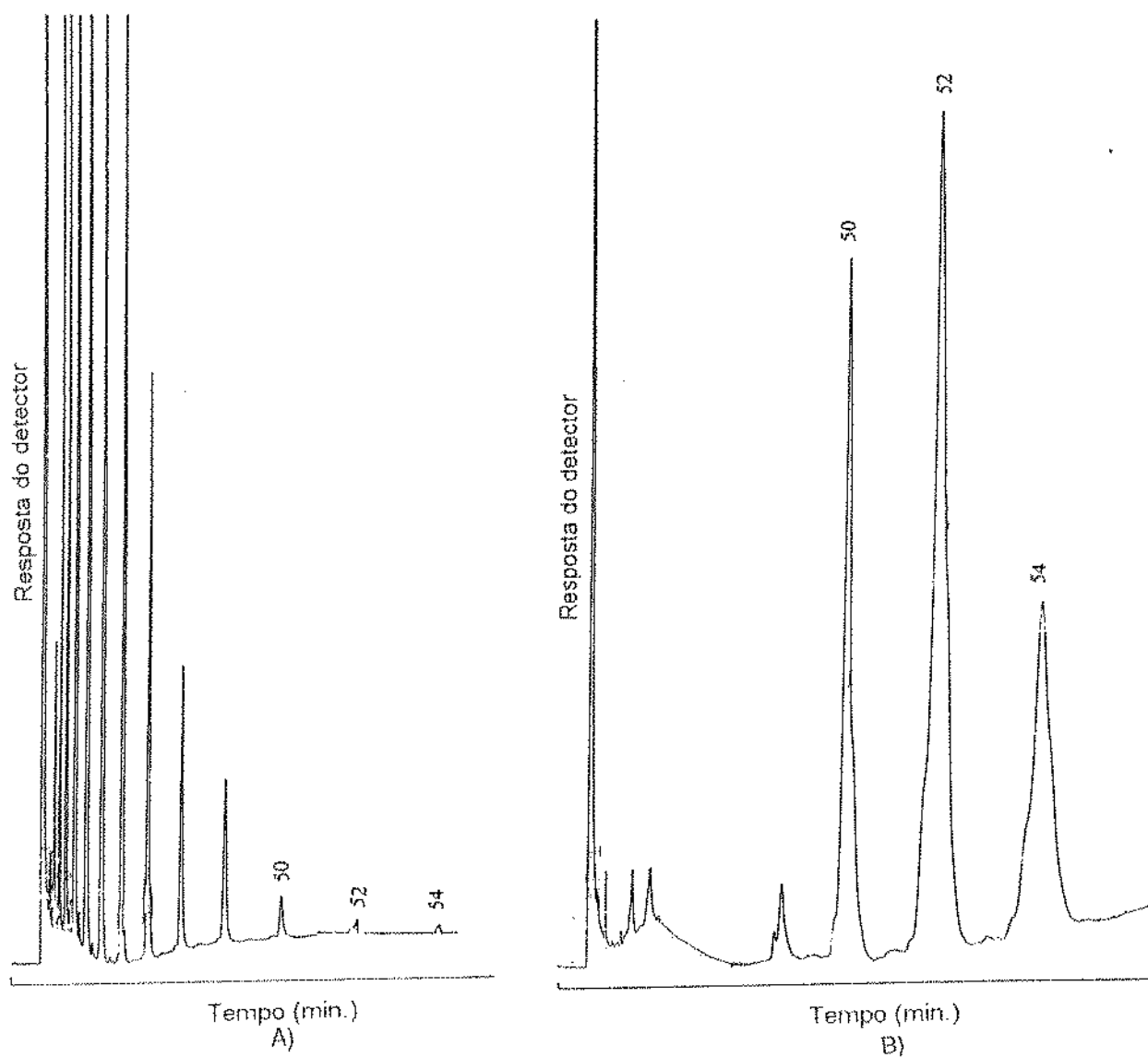


Figura 29 - Cromatogramas de triacilgliceróis de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) SUMC C B) SUMC D

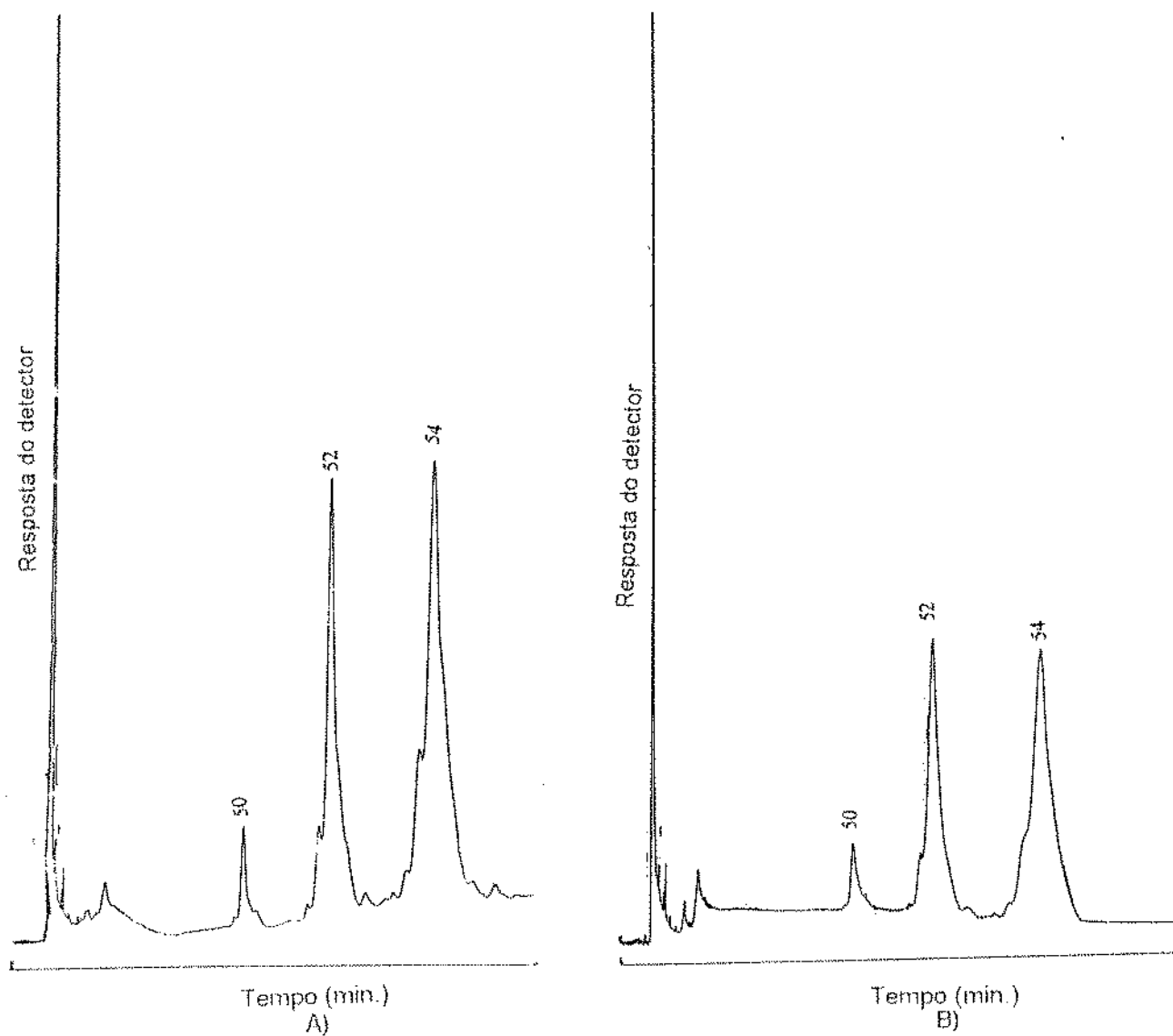


Figura 30 - Cromatogramas de triacilgliceróis de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) SUMC E B) SUMC F

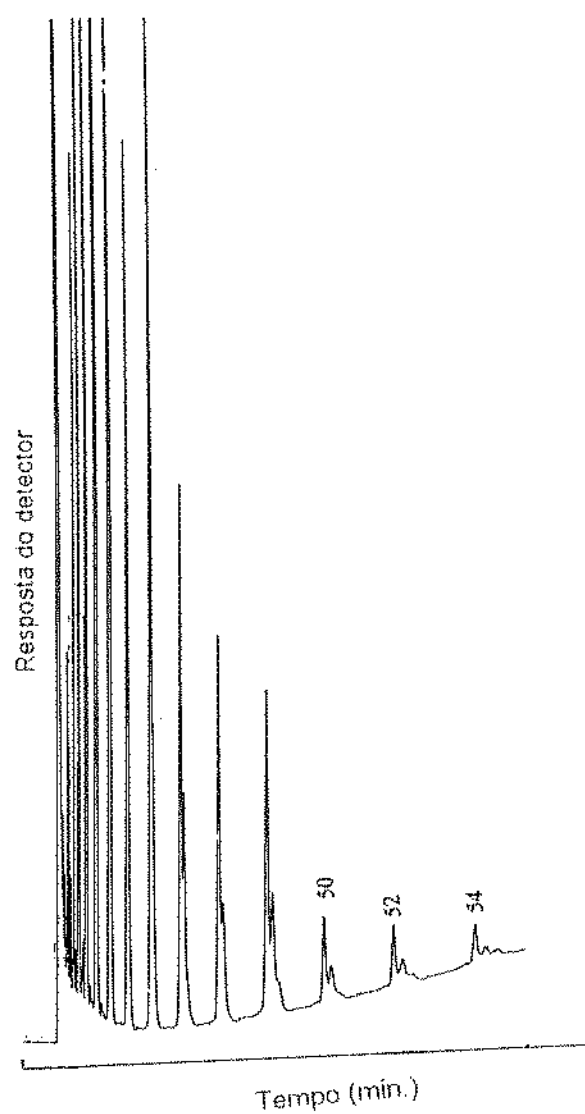


Figura 31 - Cromatograma de triacilgliceróis de succedâneo da manteiga de cacau (SUMC G) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

TABELA 25 - Concentrações Normalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono das Amostras de Sucedâneos da Manteiga de Cacau.

SUMC	CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS		
	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄
A	20,3 ± 0,03	41,7 ± 0,07	38,0 ± 0,07
B	67,2 ± 0,06	27,7 ± 0,05	5,1 ± 0,02
C	45,5 ± 0,08	31,2 ± 0,02	23,3 ± 0,03
D	25,5 ± 0,06	41,2 ± 0,03	33,3 ± 0,01
E	4,4 ± 0,01	44,3 ± 0,09	51,3 ± 0,08
F	6,9 ± 0,03	50,6 ± 0,04	42,4 ± 0,05
G	45,4 ± 0,10	32,9 ± 0,03	21,7 ± 0,04

SUMC =Sucedâneos da manteiga de cacau

Na Tabela 26 estão apresentados os percentuais de triacilgliceróis com 50 e 54 átomos de carbono obtidos após normalização dos resultados da análise cromatográfica das misturas de cada sucedâneo nas concentrações de 5, 10, 25 e 50% com a manteiga de cacau e o intervalo de C_{50} (95% de confiança) para considerar a amostra como sendo manteiga de cacau pura. Para todas as misturas os valores médios de C_{50} estiveram fora da região de domínio da regressão, comprovando assim que as amostras não são manteiga de cacau pura ($p \leq 0,05$).

Utilizando os valores das Tabelas 25 e 26, e através da equação abaixo, calculou-se o percentual de **SUMC** adicionado a manteiga de cacau.

$$X = \frac{C_{50}(MC + SUMC) - 41,0944 + 0,6615C_{54}(MC + SUMC)}{C_{50}(SUMC) - 41,0944 + 0,6615C_{54}(SUMC)} \quad (19)$$

onde X é a fração de sucedâneo da manteiga de cacau (**SUMC**) em mistura com manteiga de cacau.

Os percentuais calculados e o limite de confiança ($\alpha = 0,05$) para o conteúdo estimado de **SUMC** para cada mistura de **SUMC** e **MC** estão apresentados na Tabela 27.

Para os sete **SUMCs** o método para o cálculo das estimativas do percentual adicionado demonstrou-se com bastante exatidão, pois para as quatro misturas (5, 10, 25 e 50%), os valores calculados estiveram dentro do intervalo de 95% de confiança.

Tabela 26 - Concentrações Normalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono das Amostras de Misturas de SUMC em MC e Intervalo de C_{50} ⁽¹⁾.

SUMC em MC	CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS			INTERVALO DE C_{50} (95% CONFIANÇA)
	C_{50}	C_{52}	C_{54}	
5% A	$21,0 \pm 0,05$	$48,3 \pm 0,09$	$30,7 \pm 0,08$	20,51 - 20,94
10% A	$21,0 \pm 0,06$	$48,0 \pm 0,10$	$31,0 \pm 0,04$	20,31 - 20,87
25% A	$20,9 \pm 0,09$	$46,9 \pm 0,07$	$32,2 \pm 0,06$	19,51 - 20,07
50% A	$20,7 \pm 0,07$	$45,2 \pm 0,11$	$34,1 \pm 0,06$	18,26 - 18,82
5% B	$23,4 \pm 0,10$	$47,7 \pm 0,09$	$28,9 \pm 0,07$	21,7 - 22,26
10% B	$25,6 \pm 0,09$	$46,7 \pm 0,08$	$27,7 \pm 0,08$	22,49 - 23,05
25% B	$32,6 \pm 0,05$	$43,6 \pm 0,12$	$23,8 \pm 0,03$	25,07 - 25,63
50% B	$44,1 \pm 0,12$	$38,4 \pm 0,07$	$17,5 \pm 0,02$	29,24 - 29,80
5% C	$22,3 \pm 0,09$	$52,4 \pm 0,10$	$30,1 \pm 0,09$	20,90 - 21,46
10% C	$23,4 \pm 0,05$	$47,0 \pm 0,08$	$29,6 \pm 0,06$	21,23 - 21,79
25% C	$27,2 \pm 0,09$	$44,3 \pm 0,04$	$28,5 \pm 0,05$	21,96 - 22,52
50% C	$33,3 \pm 0,10$	$39,9 \pm 0,08$	$26,8 \pm 0,07$	23,09 - 23,65
5% D	$21,1 \pm 0,08$	$48,6 \pm 0,09$	$30,3 \pm 0,08$	20,77 - 21,33
10% D	$21,4 \pm 0,04$	$48,7 \pm 0,04$	$29,9 \pm 0,03$	20,57 - 21,13
25% D	$21,7 \pm 0,06$	$48,6 \pm 0,08$	$29,7 \pm 0,05$	20,37 - 20,93
50% D	$22,4 \pm 0,07$	$48,6 \pm 0,07$	$29,0 \pm 0,09$	19,85 - 20,40
5% E	$20,5 \pm 0,04$	$48,6 \pm 0,09$	$30,9 \pm 0,04$	20,40 - 20,93

10% E	19,6 ± 0,03	48,3 ± 0,11	32,1 ± 0,02	19,7 - 20,14
25% E	16,9 ± 0,02	47,6 ± 0,09	35,5 ± 0,09	17,33 - 17,89
50% E	12,7 ± 0,04	46,5 ± 0,08	40,8 ± 0,06	13,83 - 14,38
5% F	20,4 ± 0,05	49,0 ± 0,09	30,6 ± 0,07	20,57 - 21,13
10% F	19,7 ± 0,07	48,9 ± 0,07	30,6 ± 0,03	20,04 - 20,60
25% F	17,5 ± 0,04	49,1 ± 0,13	33,4 ± 0,07	18,72 - 19,28
50% F	14,0 ± 0,06	49,6 ± 0,09	36,4 ± 0,12	16,74 - 17,29
5% G	22,3 ± 0,05	47,9 ± 0,08	32,1 ± 0,02	19,7 - 20,14
10% G	23,6 ± 0,07	47,0 ± 0,07	29,4 ± 0,09	21,37 - 21,93
25% G	27,1 ± 0,08	44,7 ± 0,08	28,2 ± 0,04	22,16 - 22,72
50% G	33,2 ± 0,12	40,6 ± 0,06	26,2 ± 0,08	23,48 - 24,04

SUMC = Sucedâneos da manteiga de cacau

MC = manteiga de cacau

⁽¹⁾ = análise de triplicata.

Tabela 27 - Percentual Calculado e Intervalo de Confiança para as Misturas de **SUMC** em **MC**.

SUMC em MC	PERCENTUAL CALCULADO	INTERVALO DE CONFIANÇA (95%)
5% A	4,9	4,3-5,7
10% A	9,5	9,3-10,7
25% A	25,5	24,3-25,7
50% A	49,8	49,3-50,7
5% B	4,8	4,3-5,7
10% B	9,6	9,3-10,7
25% B	24,6	24,2-25,8
50% B	49,5	49,0-51,0
5% C	5,6	4,3-5,7
10% C	9,5	9,3-10,7
25% C	25,0	24,3-25,7
50% C	50,1	49,1-50,9
5% D	5,4	4,3-5,7
10% D	10,1	9,3-10,7
25% D	25,6	24,3-25,7
50% D	49,4	49,3-50,7
5% E	5,6	4,3-5,7
10% E	9,4	9,3-10,7
25% E	25,7	24,3-25,7

50% E	50,9	49,1-50,9
5% F	4,9	4,3-5,7
10% F	10,5	9,3-10,7
25% F	24,9	24,3-25,7
50% F	50,6	49,2-50,8
5% G	5,3	4,3-5,7
10% G	10,3	9,3-10,7
25% G	24,7	24,3-25,7
50% G	49,6	49,3-50,7

SUMC = Sucedâneos da manteiga de cacau

2.2.3. TRIACILGLICERÓIS DE COBERTURA DE CHOCOLATE

Nas amostras de cobertura de chocolate amargo somente foram detectados os picos característicos da manteiga de cacau (Figuras 32 e 33). Os valores percentuais normalizados de C_{50} , C_{52} e C_{54} das quatro amostras estão apresentados na Tabela 28.

A amostra **A** contém percentual de C_{54} igual a 31,0%. Com este valor e através da equação 18 definiu-se um intervalo de C_{50} para considerar a amostra pura (sem sucedâneos da manteiga de cacau), que ficou entre $20,31\% < C_{50} < 20,87\%$. Como o valor de C_{50} é 20,5% e esta dentro do intervalo, podemos considerar que não foi adicionada **SUMC** na amostra **A** de cobertura de chocolate amargo ao nível de 5% de significância.

O percentual de C_{54} da amostra **B** é 31,6% e, como consequência, o intervalo de C_{50} para considerar a amostra pura é $19,85\% < C_{50} < 20,40\%$. Portanto, como o valor de C_{50} é 19,9% e está dentro do intervalo, a amostra **B** pode ser considerada pura, ao nível de 5% de significância.

A amostra **C** de cobertura de chocolate amargo também é pura ($p \leq 0,05$), não contém sucedâneos da manteiga de cacau, uma vez que os valores percentuais de C_{50} e C_{54} são 20,73 e 30,55 respectivamente e o intervalo é de $20,61\% < C_{50} < 21,66\%$.

Sendo o valor de C_{50} da amostra **D** igual a 20,64% e o de C_{54} de 30,54%, com o intervalo de C_{50} é de $20,61\% < C_{50} < 21,17\%$, podemos considerar que nesta amostra não foi adicionado **SUMC**, ao nível de 5% de significância.

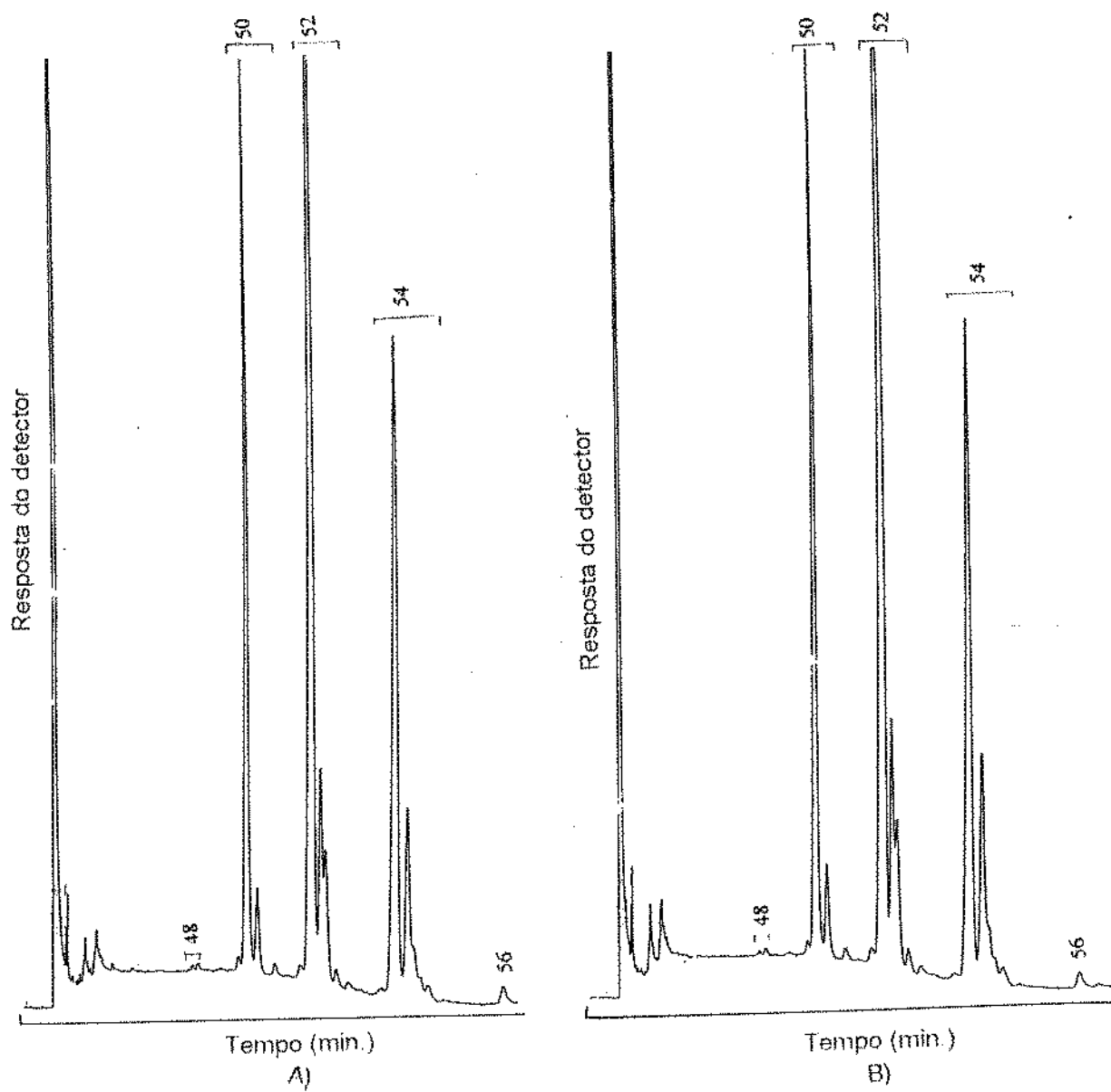


Figura 32 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de cobertura de chocolate amargo (CCA) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) CCA A

B) CCA B

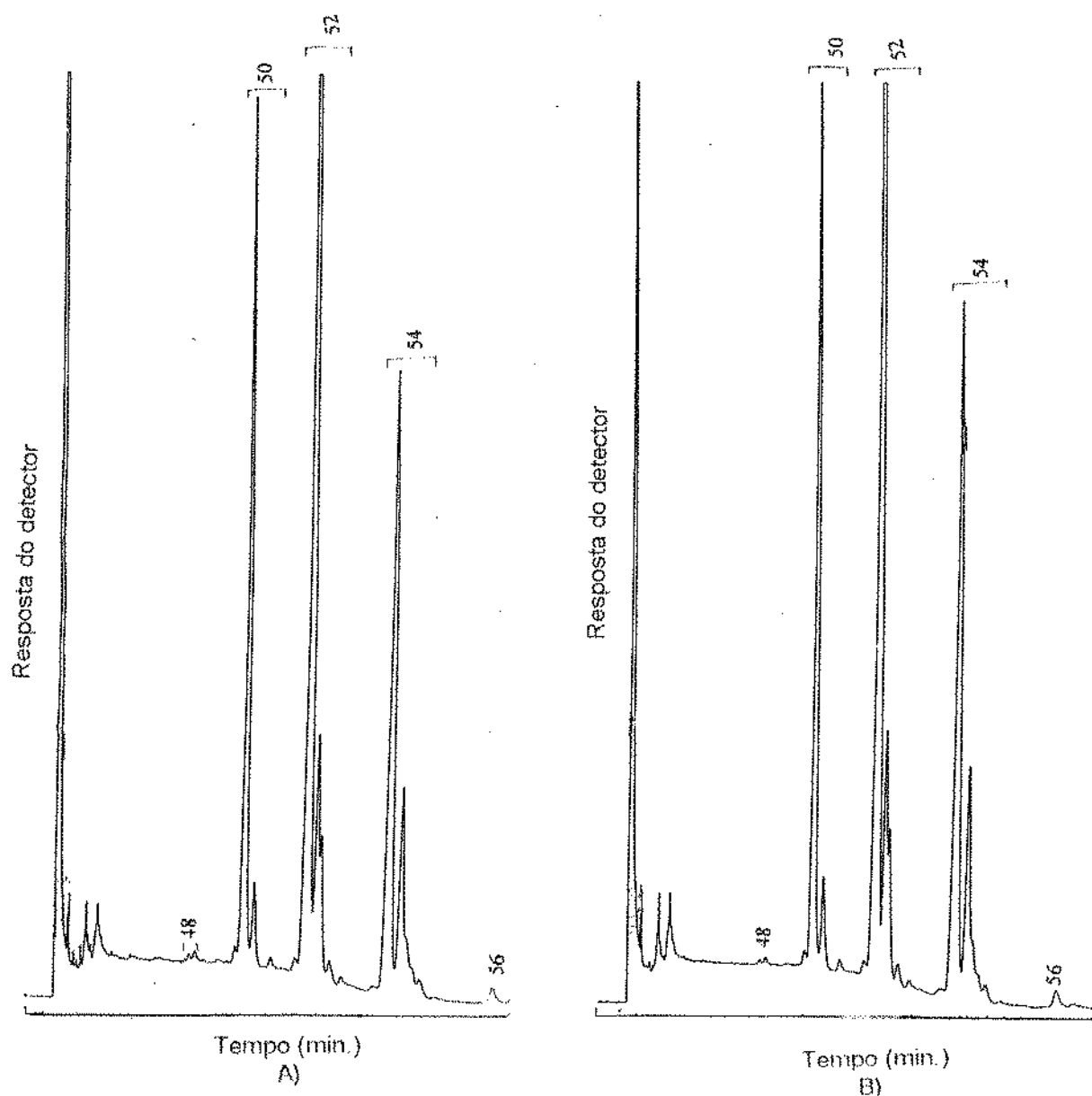


Figura 33 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de cobertura de chocolate amargo (CCA) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) CCA C

B) CCA D

TABELA 28 - Concentrações Normalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono de Coberturas de Chocolate Amargo e Intervalo de C_{50} (95% de confiança) ⁽¹⁾.

CCA	CONCENTRAÇÕES NORMALIZADAS			INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA)
	C_{50}	C_{52}	C_{54}	
A	$20,5 \pm 0,04$	$48,5 \pm 0,01$	$31,0 \pm 0,08$	20,31-20,87
B	$19,9 \pm 0,02$	$48,5 \pm 0,06$	$31,6 \pm 0,05$	19,85-20,40
C	$20,7 \pm 0,06$	$48,7 \pm 0,05$	$30,6 \pm 0,04$	20,61-21,66
D	$20,64 \pm 0,03$	$48,8 \pm 0,04$	$30,5 \pm 0,07$	20,61-21,17

CCA = Cobertura de chocolate amargo

⁽¹⁾ = Análise em triplicata

Nas Figuras 34 a 36 estão apresentados os cromatogramas das amostras de cobertura de chocolate ao leite onde foram detectados além dos picos característicos da manteiga de cacau, outros com 40, 42 e 44 átomos de carbono, que são característicos da gordura do leite. Segundo Padley & Timms (1984) é necessário fazer a correção dos valores de C_{50} , C_{52} e C_{54} obtidos para evitar a interferência da gordura do leite na interpretação dos resultados. Após subtrair 0,6% do valor de C_{50} , 0,7% do C_{52} e 0,4% do C_{54} , os valores obtidos foram renormalizados e estão apresentados na Tabela 29.

Através da equação 18 e com os valores de C_{54} renormalizados, calculou-se os intervalos de C_{50} para cada amostra para considerar o chocolate como puro, isto é, sem adição de **SUMC**.

Como pode-se observar através dos intervalos C_{50} apresentados na Tabela 29, os valores de C_{50} renormalizados, obtidos para as cinco amostras de cobertura, estão dentro do intervalo de C_{50} . Portanto, pode-se afirmar com 95% de confiança que todas as amostras de cobertura de chocolate ao leite não contém **SUMC**.

2.2.4. TRIACILGLICERÓIS DE BARRAS DE CHOCOLATE AO LEITE

Os cromatogramas da composição em triacilgliceróis das sete amostras de barras de chocolate ao leite importadas e nacionais estão apresentados nas Figuras 37 a 40.

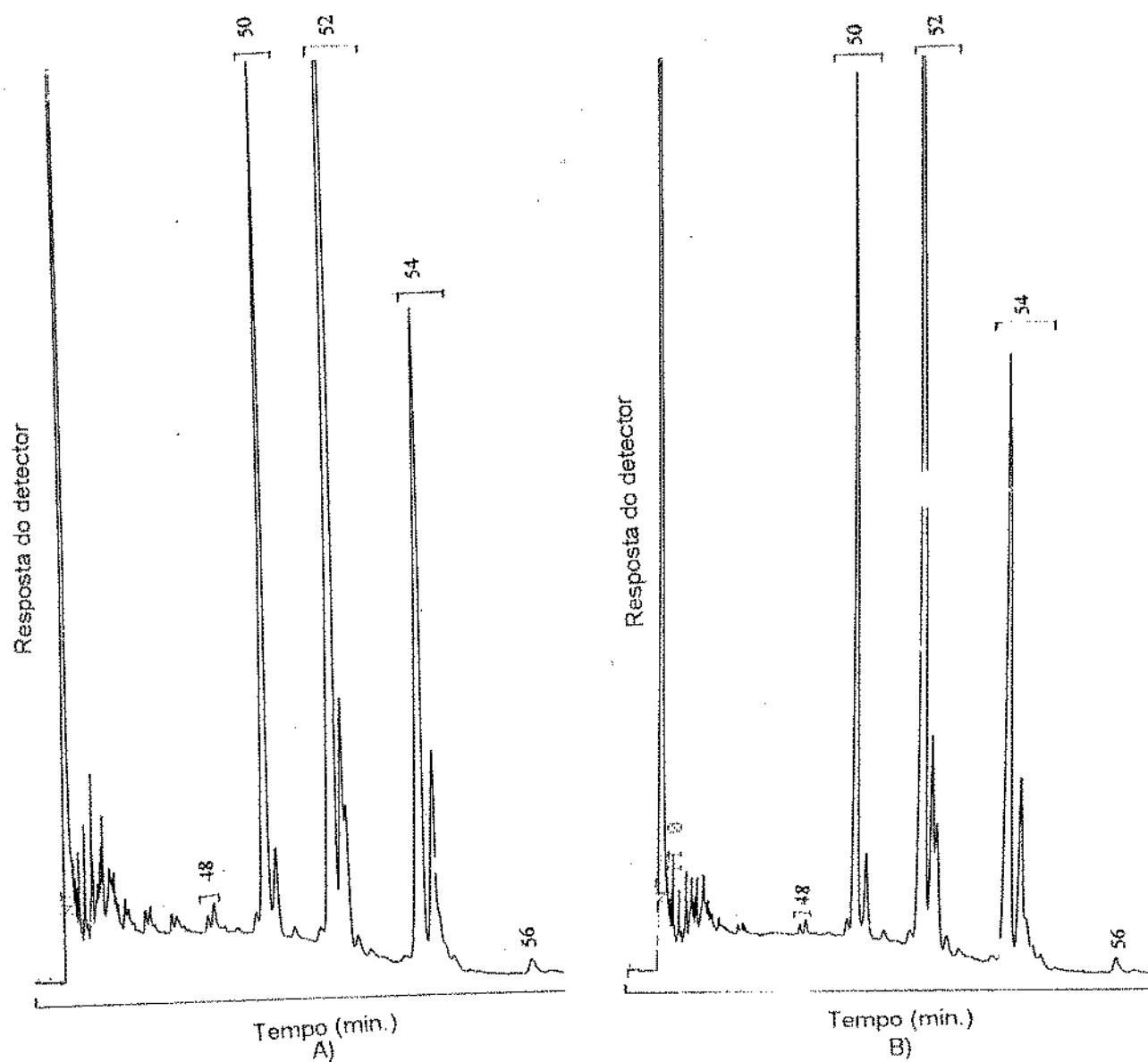


Figura 34 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de cobertura de chocolate ao leite (CCL) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) CCL A B) CCL B

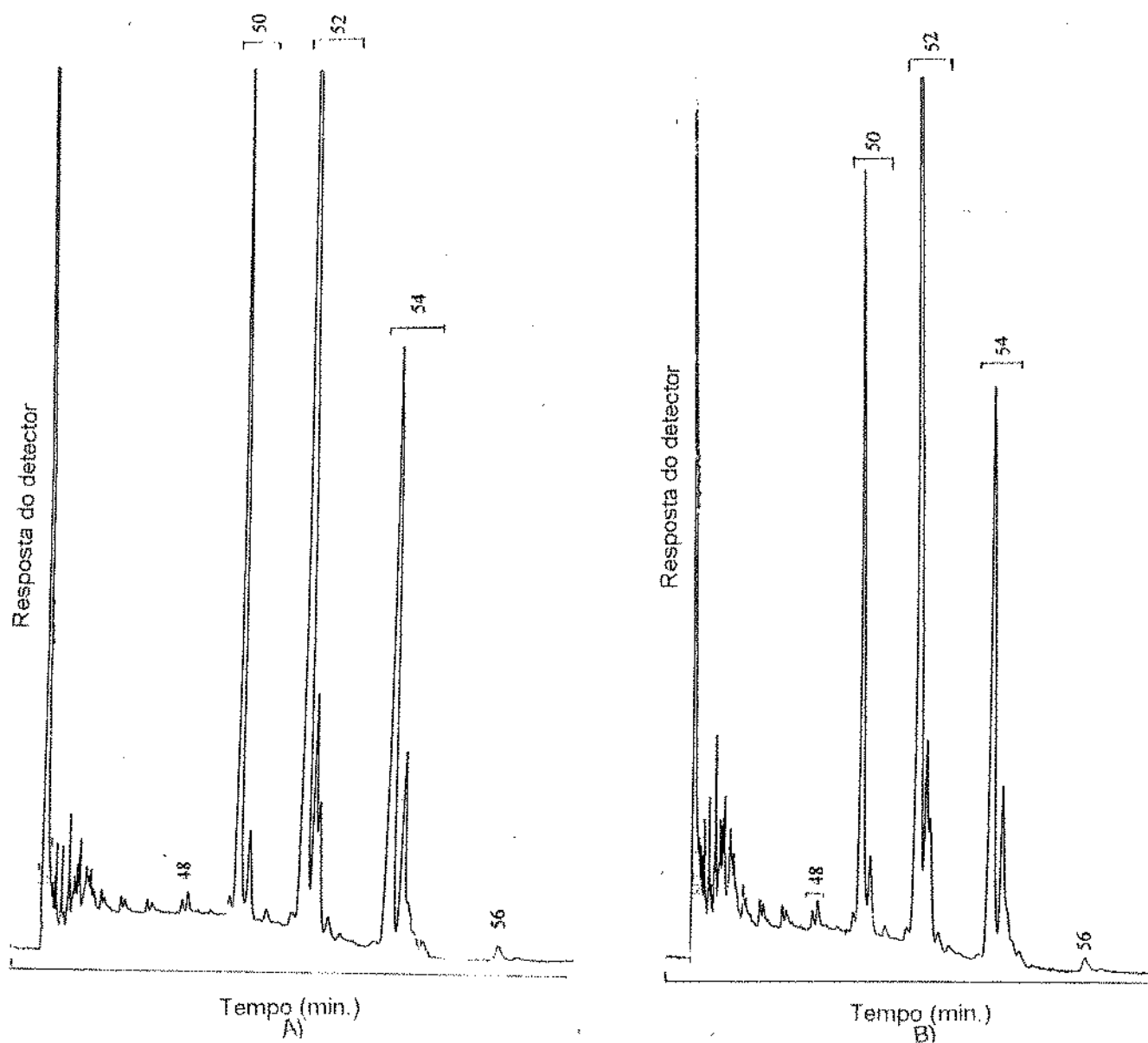


Figura 35 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de cobertura de chocolate ao leite (CCL) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) CCL C

B) CCL D

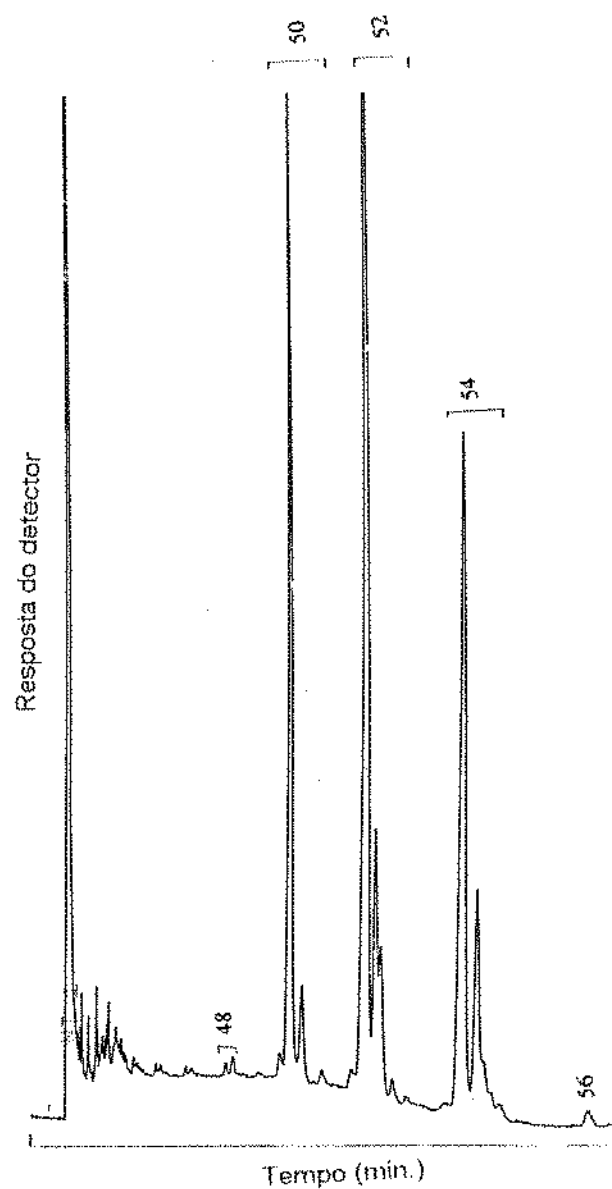


Figura 36 - Cromatograma de triacilgliceróis da amostra de cobertura de chocolate ao leite (CCL E) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

TABELA 29 - Concentrações Renormalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono de Coberturas de Chocolate ao Leite e Intervalo de C_{50} (95% de confiança)⁽¹⁾

CCL	CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS			INTERVALO DE C_{50} (95% DE CONFIANÇA)
	C_{50}	C_{52}	C_{54}	
A	21,7±0,05	49,0±0,08	29,3±0,07	21,43-21,99
B	20,9±0,06	48,9±0,02	30,2±0,09	20,84-21,40
C	20,4±0,07	48,6±0,04	31,0±0,07	20,31-20,87
D	21,3±0,03	49,1±0,08	29,6±0,10	21,23-21,79
E	21,0±0,04	49,8±0,12	30,3±0,04	20,77-21,33

CCL = Cobertura de chocolate ao leite.

⁽¹⁾ = Análise em triplicata

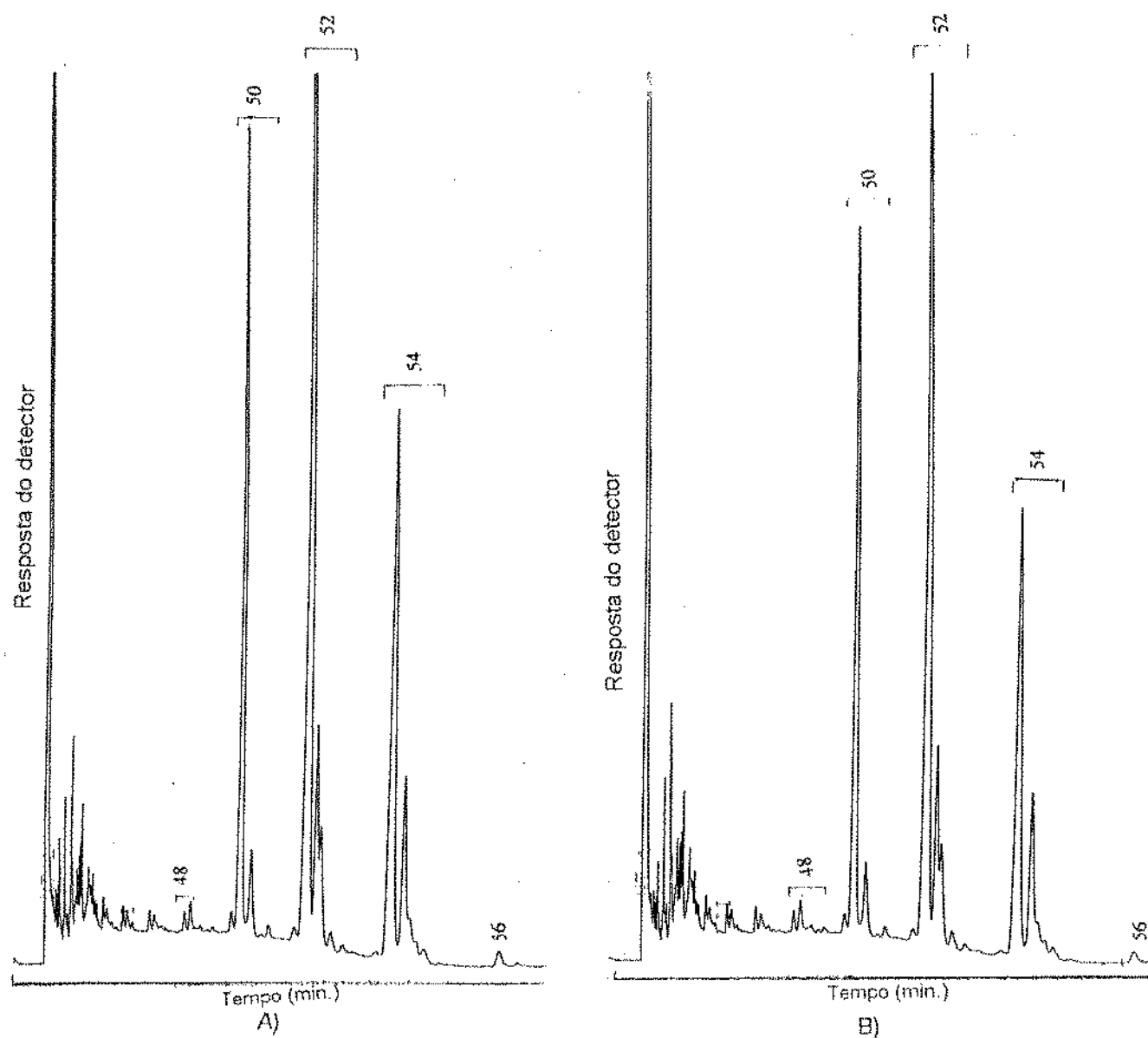


Figura 37 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de barras de chocolate ao leite (BARRA) em coluna capilar de TAP-CB.

Temperatura 348°C.

A) BARRA A

B) BARRA B

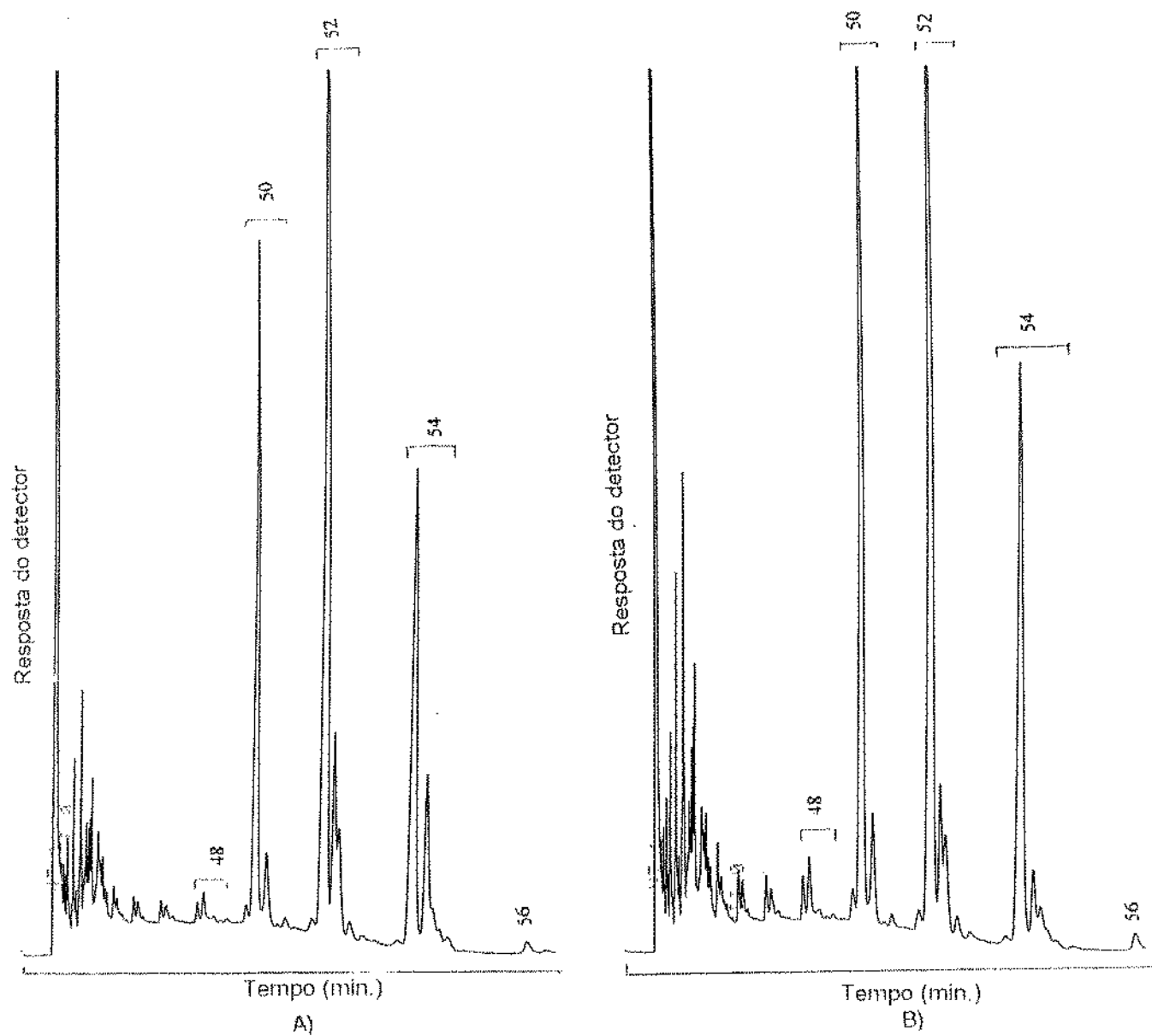


Figura 38 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de barras de chocolate ao leite (BARRA) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) BARRA C

B) BARRA D

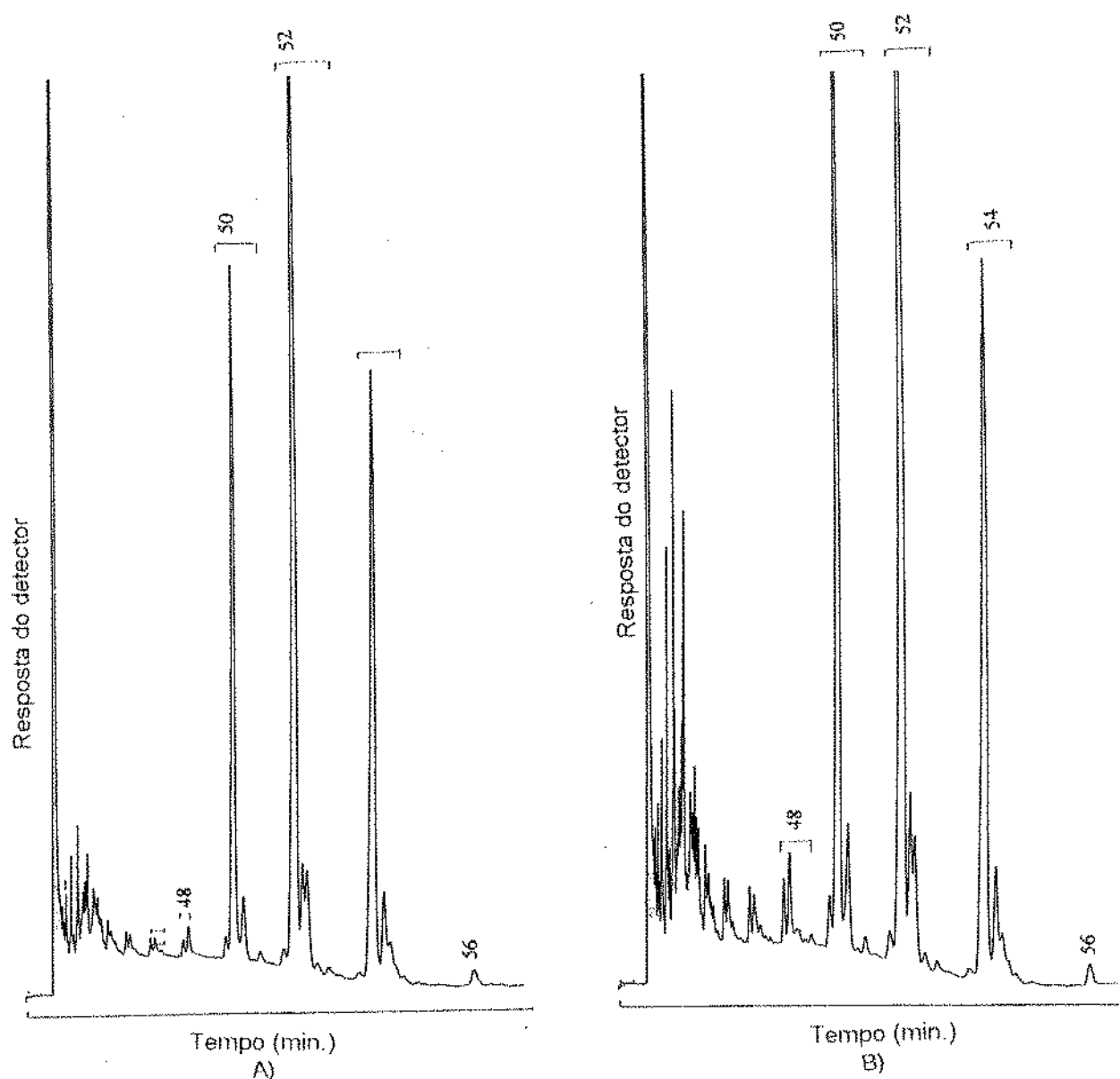


Figura 39 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de barras de chocolate ao leite (BARRA) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) BARRA E B) BARRA F

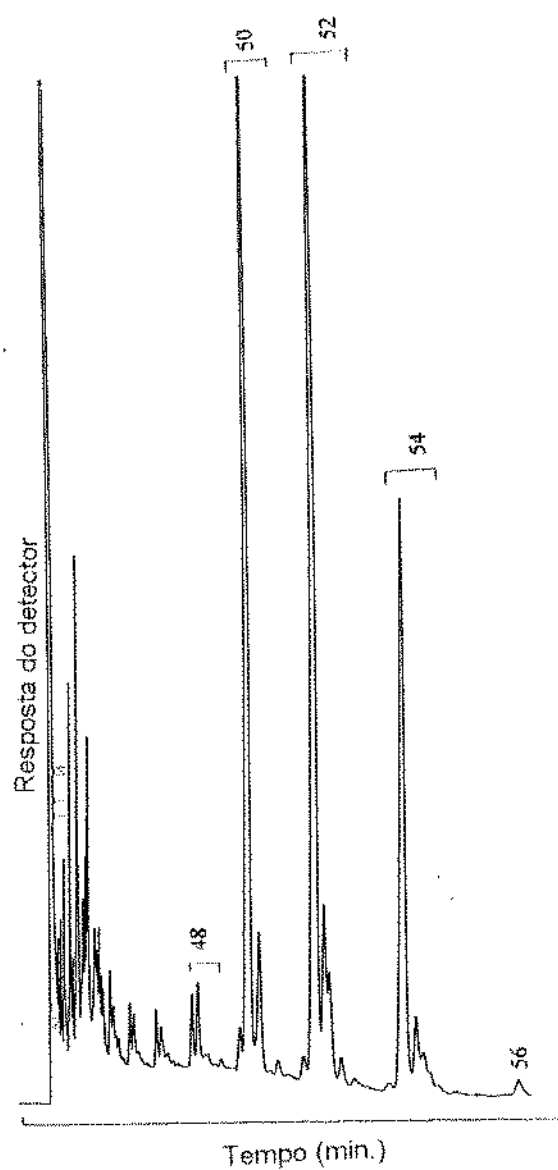


Figura 40 - Cromatograma de triacilgliceróis de amostra de barra de chocolate ao leite (BARRA G) em coluna capilar de TAP-CB.

Temperatura 348°C.

Dos valores percentuais de C_{50} , C_{52} e C_{54} obtidos por análise cromatográfica, foram retirados os percentuais destes triacilgliceróis referentes a gordura do leite e estes foram renormalizados. Na Tabela 30 estão apresentados os valores percentuais renormalizados de C_{50} , C_{52} e C_{54} das sete amostras de barras de chocolate ao leite importadas (inglesas) e nacionais.

Com os valores percentuais renormalizados, e através da equação 18, obteve-se os intervalos de C_{50} para considerar a pureza da amostra em manteiga de cacau na fração gordurosa (Tabela 30).

Os valores de C_{50} das três amostras nacionais **A**, **B** e **C** estão dentro do intervalo que considera a amostra pura, isto é, não contendo **SUMC**. Portanto, podemos afirmar ao nível de 5% de significância, que as barras de chocolate ao leite nacionais contém apenas manteiga de cacau na fração gordurosa.

Para o valor percentual renormalizado de C_{54} da amostra de barra de chocolate ao leite importada **D** obteve-se o intervalo de $24,21 < C_{50} < 24,84$. Como o valor de C_{50} é igual a 29,90%, e portanto maior que 24,84%, podemos afirmar que a fração gordurosa desta amostra contém **SUMC** ($p \leq 0,05$). É importante ressaltar que constava no rotulo do produto a adição de sucedâneos da manteiga de cacau. Dentre os sete sucedâneos analisados, os prováveis de estarem presentes na amostra são: **SUMC B**, **SUMC C** e **SUMC G**. Através da equação 19, calculou-se os percentuais destes **SUMC** na fração gordurosa, os valores obtidos foram: 18,1% de **SUMC B**, 26,9%, de **SUMC C** ou 28,6% de **SUMC G**. Os percentuais obtidos para os três **SUMCs** estão acima do permitido pela legislação inglesa que é de 15% na fração gordurosa. É importante ressaltar que os **SUMC B** e **C** são gorduras nacionais e o **SUMC G** é

TABELA 30 - Concentrações Renormalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono de Barras de Chocolate ao Leite ⁽¹⁾.

BARRA	CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS			INTERVALO DE C ₅₀ 95% DE CONFIANÇA
	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄	
A*	21,0±0,04	48,9±0,04	30,0±0,04	20,97-21,53
B*	22,2±0,02	49,1±0,02	28,7±0,04	21,83-22,39
C*	21,8±0,04	49,7±0,06	28,8±0,04	21,76-22,32
D**	29,9±0,08	45,1±0,04	25,0±0,12	24,28-24,84
E**	22,4±0,05	48,9±0,11	28,5±0,04	21,96-22,52
F**	29,2±0,03	45,7±0,06	25,02±0,03	24,26-24,82
G**	32,41±0,04	43,76±0,09	23,83±0,09	25,07-25,63

* = Barras de chocolate nacionais

** = Barras de chocolate importadas

⁽¹⁾ = Análise em triplicata

importada da Malásia, sendo necessário a análise de sucedâneos da manteiga de cacau da Inglaterra.

Na amostra importada **E**, o valor de C_{50} renormalizado está dentro do intervalo de C_{50} , podendo considerar que na fração gordurosa tem somente manteiga de cacau. Portanto, na amostra **E** não foi adicionado **SUMC** ($p \leq 0,05$), o que estava de acordo com o conteúdo do rótulo.

Os valores de C_{50} das duas amostras importadas (**F** e **G**) estão fora do intervalo para considerar a amostra pura, contendo apenas manteiga de cacau. Portanto, as barras de chocolate ao leite importadas **F** e **G** contém **SUMC** na fração gordurosa ($p \leq 0,05$), conforme constava nos rótulos dos dois produtos. Dentre os sete sucedâneos analisados, os prováveis de estarem presentes na amostra **F** são: **SUMC B**, **SUMC C** e **SUMC G**, nas concentrações de 16,1, 25,5 e 24,0% respectivamente, na fração gordurosa. Na amostra **G** foram encontrados os mesmos prováveis **SUMCs** nas concentrações de **SUMC B**, 37,8% de **SUMC C** e 37,8% de **SUMC G** de 23,81% na fração gordurosa, os valores obtidos para as duas amostras estão acima do permitido pela legislação inglesa que é de 15% na fração gordurosa.

2.2.5. TRIACILGLICERÓIS DE OVOS DE PÁSCOA

Nas amostras **A**, **B**, **H** e **J** foram detectados os picos de triacilgliceróis com número de átomos de carbono menor que 48, característicos da gordura do leite (Figuras 41 e 42). Segundo Padley & Timms (1980) é necessário fazer a correção dos valores de C_{50} , C_{52} e C_{54} obtidos para evitar a interferência da gordura do leite na interpretação dos resultados. Subtraiu-se 0,6% da valor de C_{50} , 0,7% do C_{52} e 0,4% do

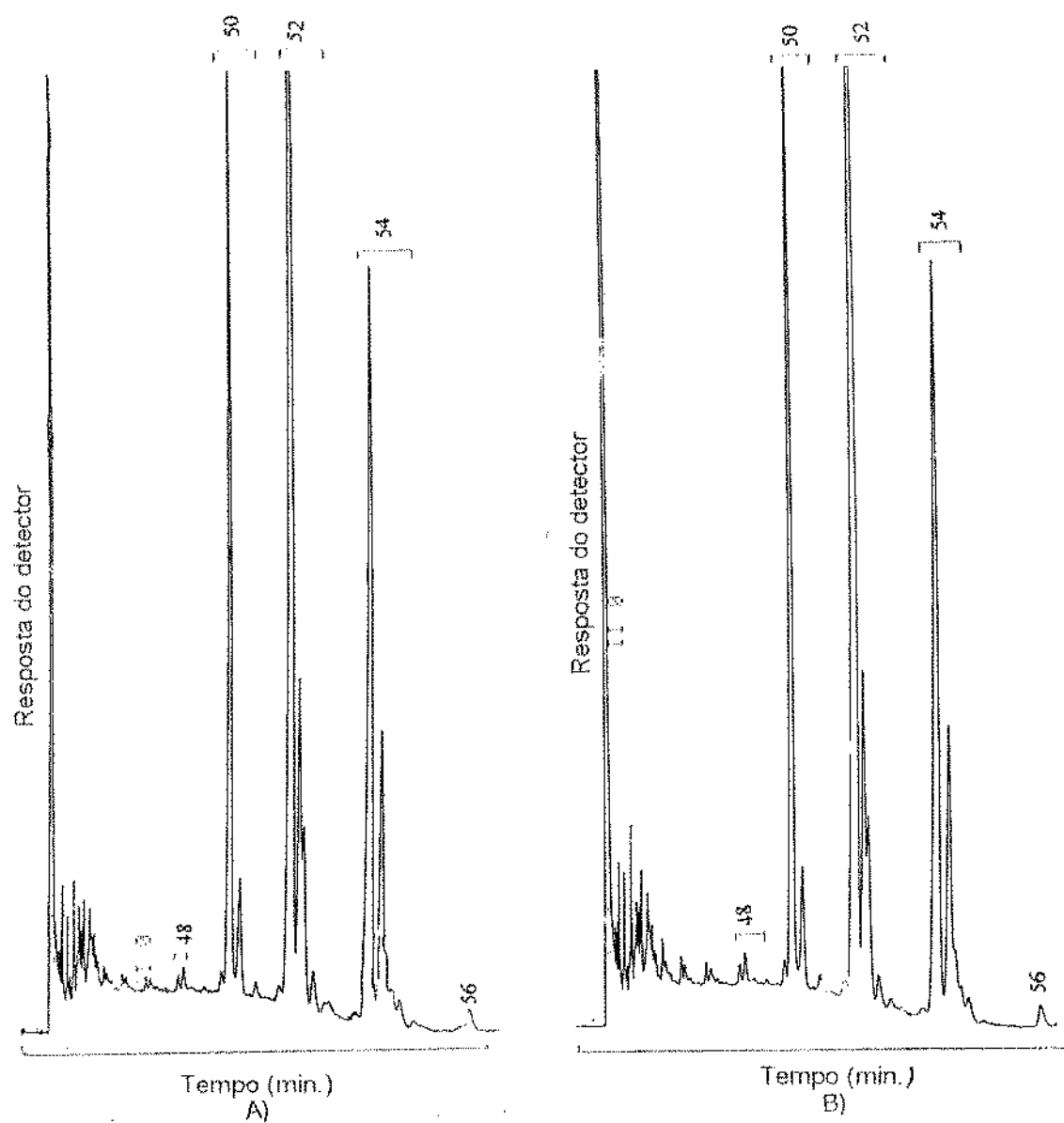


Figura 41 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de ovos de Páscoa (OP) em coluna capilar de TAP-CB.
 Temperatura 348°C.
 A) OP A B) OP B

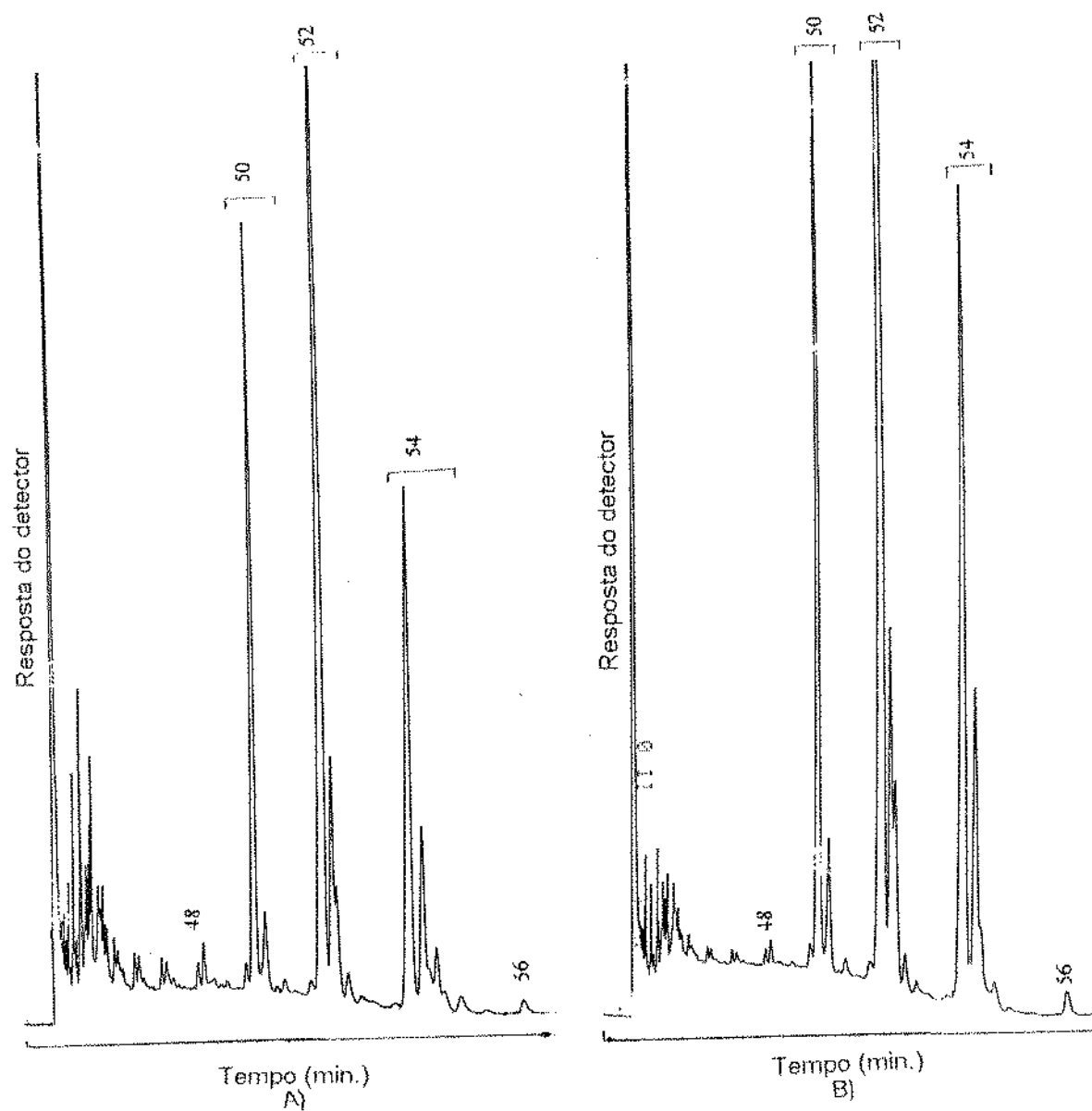


Figura 42 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de ovos de Páscoa (OP) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) OP H

B) OP J

C₅₄ e em seguida foi feita renormalização dos valores destes três grupos de triacilgliceróis. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 31.

Nas demais amostras de ovos de Páscoa não foi necessária a renormalização, porque os picos de triacilgliceróis com número de carbono menor que 48, característicos da gordura do leite, não foram detectados. Nas Figuras 43 a 46 estão apresentados os cromatogramas da composição em triacilgliceróis destas amostras. Os valores para cada uma das amostras após normalização estão demonstrados na Tabela 31.

Calculou-se com os C₅₄ para cada amostra o intervalo de C₅₀ para considerar a pureza da amostra com 95% de confiança. Os valores de C₅₀ para as amostras **A, B, C, D, E, F, G, I, e J** estão dentro do intervalo calculado para cada uma das amostras. Portanto, pode-se afirmar, ao nível de 5% de significância, que nas formulações destas nove marcas de ovos de Páscoa não foram adicionados sucedâneos da manteiga de cacau.

Na amostra **H** o valor de C₅₀ está fora do intervalo para considerá-la pura. Assim, pode-se afirmar, ao nível de 5% de significância, que a amostra **H** contém **SUMC**. Dentre os sete sucedâneos por nós analisados, os prováveis de estarem presentes na amostra são: **SUMC A, SUMC C e SUMC G**. Através da equação 19, calculou-se os percentuais destes **SUMCs** na fração gordurosa, os valores obtidos foram: 20,3% de **SUMC A**, 4,4% de **SUMC C** ou 1,6% de **SUMC G**. Como o teor de lipídeos totais determinado pelo método Bligh e Dyer (1959) é 33,40%, a concentração de **SUMC A** calculada é 6,8%, de **SUMC C** é de 1,5% e de **SUMC G** é de 1,6% no ovo de Páscoa.

TABELA 31 - Concentrações de Triacilgliceróis com 50,52 e 54 Átomos de Carbono de Ovos de Páscoa⁽¹⁾.

OVOS DE PÁSCOA	CONCENTRAÇÕES			INTERVALO DE C ₅₀ (95% DE CONFIANÇA)
	C ₅₀	C ₅₂	C ₅₄	
A*	20,2 ± 0,01	48,6 ± 0,04	31,2 ± 0,05	20,18-20,73
B*	20,0 ± 0,05	48,4 ± 0,08	31,6 ± 0,06	19,91-20,47
C**	21,1 ± 0,02	48,9 ± 0,06	30,0 ± 0,03	20,97-21,53
D**	20,3 ± 0,03	48,6 ± 0,03	31,1 ± 0,07	20,24-20,80
E**	20,4 ± 0,09	48,5 ± 0,10	31,1 ± 0,08	20,24-20,80
F**	20,4 ± 0,02	48,7 ± 0,03	30,9 ± 0,05	20,37-20,93
G**	20,4 ± 0,01	48,7 ± 0,06	30,9 ± 0,05	20,37-20,93
H*	21,2 ± 0,07	47,4 ± 0,04	31,4 ± 0,03	20,04-20,6
I**	20,5 ± 0,04	48,7 ± 0,06	30,8 ± 0,09	20,44-21,0
J*	20,8 ± 0,08	47,5 ± 0,10	30,4 ± 0,07	20,37-20,93
L**	19,8 ± 0,06	48,8 ± 0,09	31,4 ± 0,03	19,98-21,5

* valores renormalizados.

** valores normalizados.⁽¹⁾ = Análise em triplicata

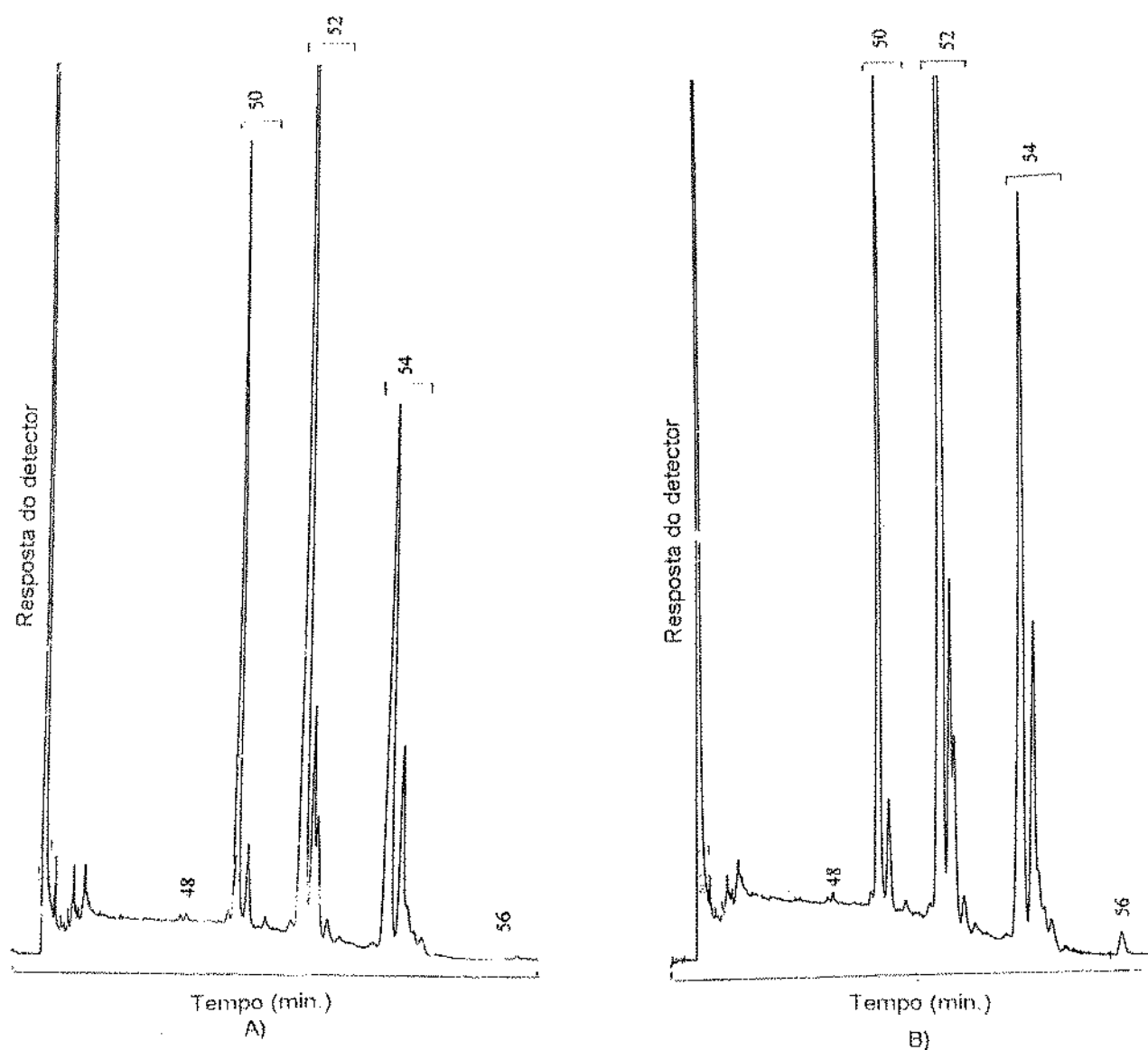


Figura 43 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de ovos de Páscoa (OP) em coluna capilar de TAP-CB.
Temperatura 348°C.
A) OP C B) OP D

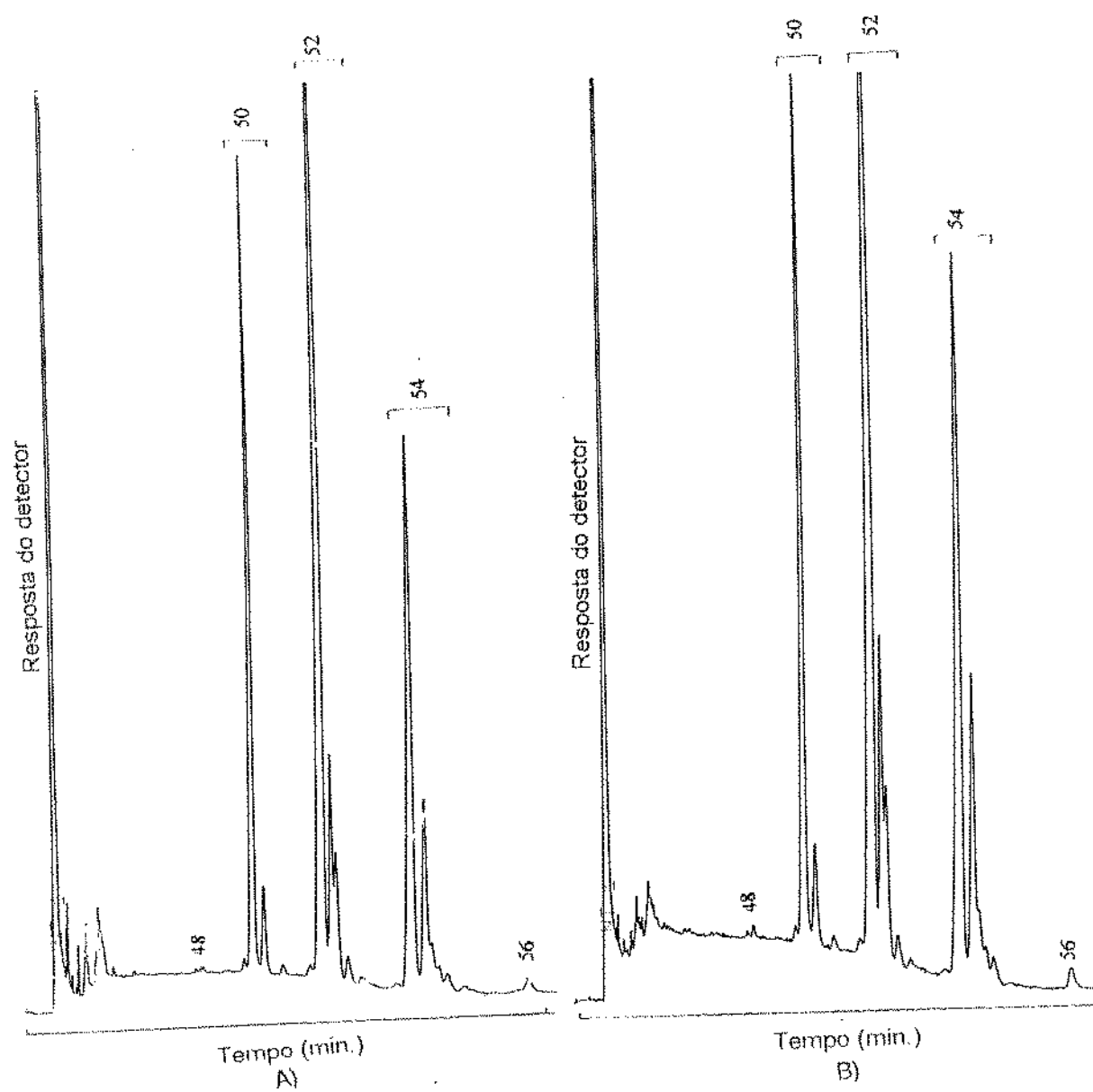


Figura 44 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de ovos de Páscoa (OP) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) OP E B) OP F

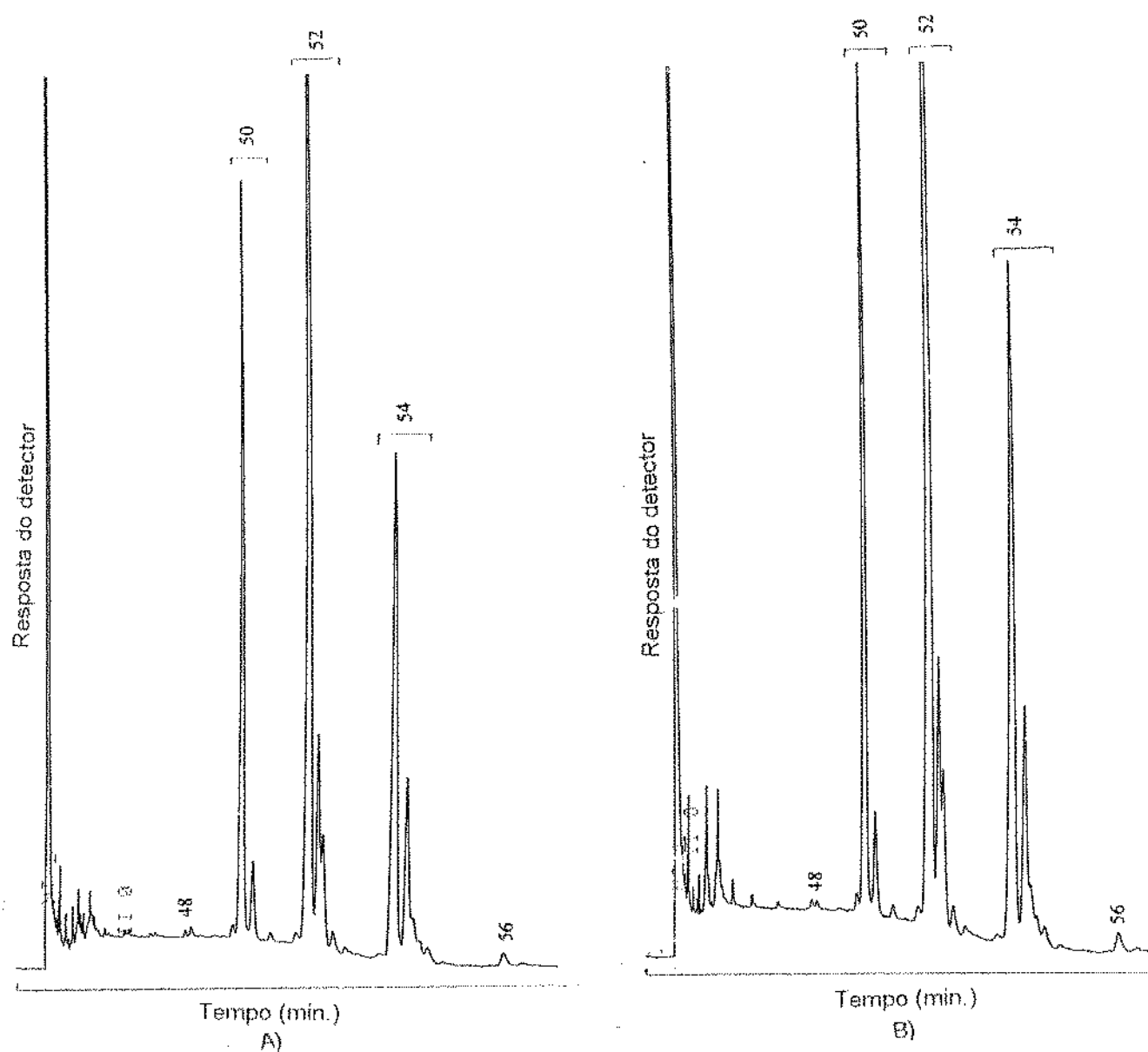


Figura 45 - Cromatogramas de triacilgliceróis de amostras de ovos de Páscoa (OP) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

A) OP G

B) OP I

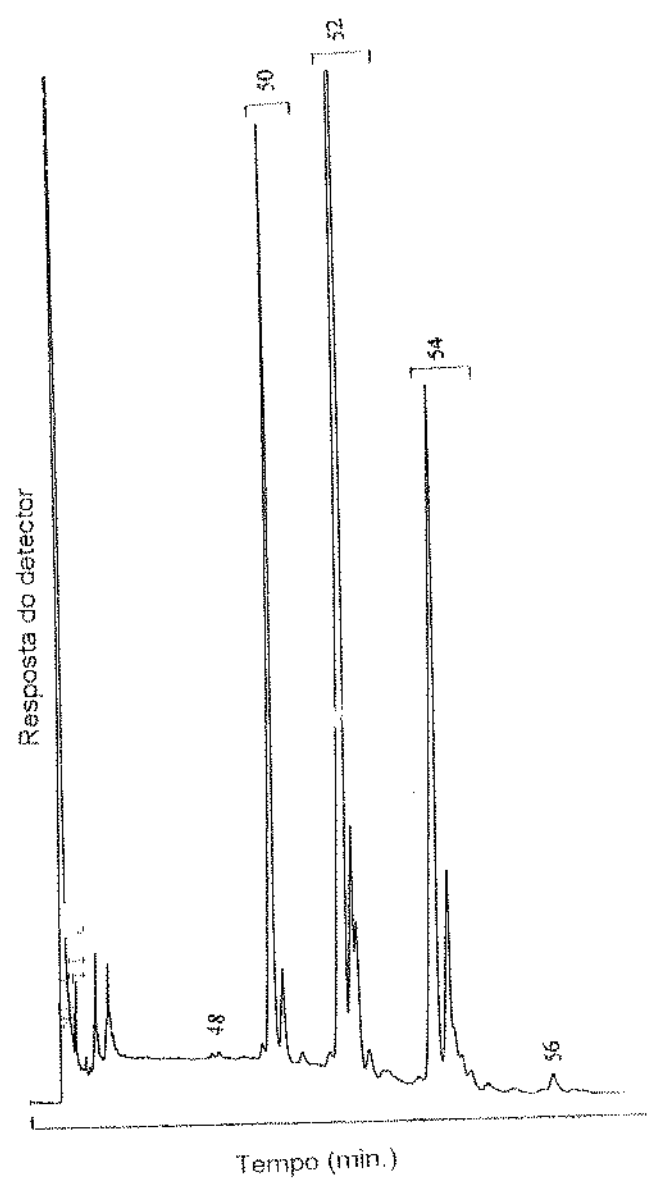


Figura 46 - Cromatograma de triacilgliceróis de amostra de ovo de Páscoa (OP L) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

O valor de C_{54} da amostra L é 31,54%, e consequentemente o intervalo de C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** é 19,98 a 21,50%. Desta forma, como o valor é 19,5 e está fora do intervalo, podemos afirmar ao nível de 5% de significância que foi adicionado **SUMC** nesta amostra. Dentre os sete sucedâneos por nós analisados, os prováveis de estarem presentes na amostra L são: **SUMC E** ou **SUMC F** nas concentrações de 19,0% e 8,6%, respectivamente, na fração gordurosa. Como o teor de lipídeos totais determinado pelo método Bligh e Dyer é 29,36 %, a concentração dos **SUMC E** é 5,6% ou **SUMC F** é 2,5% no ovo de Páscoa. É importante ressaltar que no rótulo deste produto constava a adição de gordura vegetal hidrogenada.

2.2.6. AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA NAS NOVE AMOSTRAS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADAS COM MC, EMC E SMC

2.2.6.1. TRIACILGLICERÓIS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS APENAS COM MC

Para avaliar a exatidão da metodologia foram analisadas três amostras de chocolate ao leite contendo manteiga de cacau em três concentrações diferentes (Tabela 6). Na Figura 47 está apresentado o cromatograma da composição em triacilgliceróis da amostra de chocolate ao leite contendo 5,0% de MC além do encontrado na formulação base.

Os valores percentuais de C_{50} , C_{52} e C_{54} das três amostras (1,5% MC, 3,0% MC e 5,0% MC) foram normalizados, após retirados os percentuais referentes a gorduras do leite foram renormalizados. Na Tabela 32 estão apresentados os valores renormalizados destes três

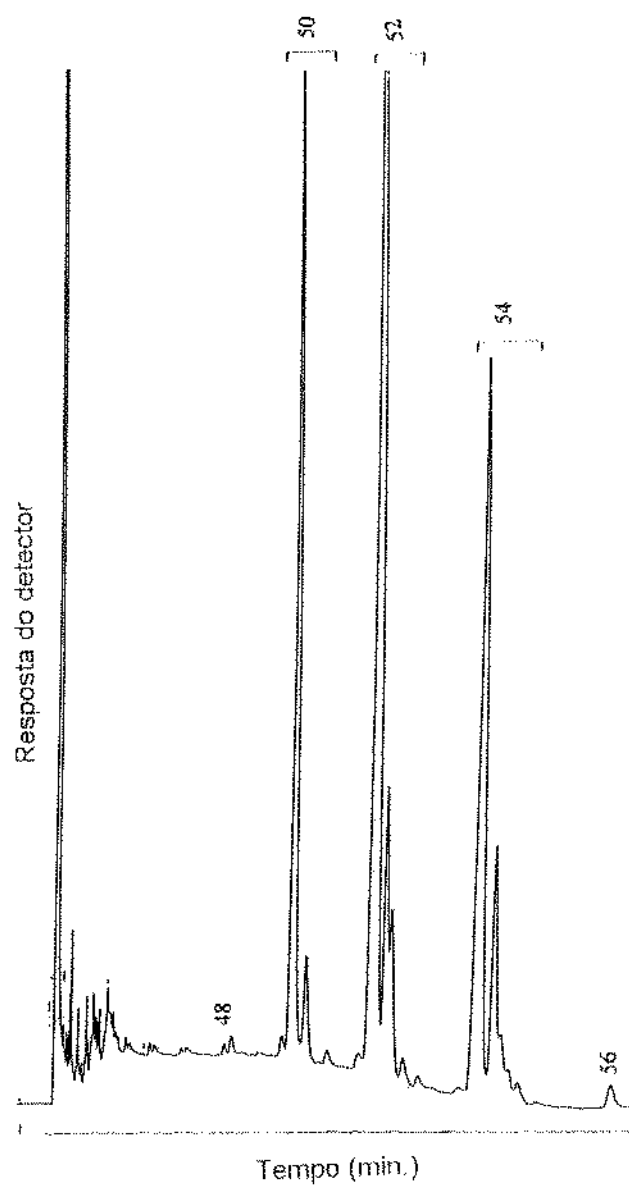


Figura 47 - Cromatograma de triacilgliceróis de amostra de chocolate ao leite (5% MC) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

TABELA 32 - Concentrações Renormalizadas de Triacilgliceróis com 50, 52 e 54 Átomos de Carbono e Intervalo de C_{50} (95% de confiança) de Chocolate ao Leite Formulados com Três Diferentes Concentrações de Manteiga de Cacao (MC)⁽¹⁾

CL	CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS			INTERVALO DE C_{50} - 95% DE CONFIANÇA
	C_{50}	C_{52}	C_{54}	
1,5% MC	21,5±0,05	48,7±0,06	29,8±0,07	21,10 - 21,66
3,0% MC	21,1±0,08	49,0±0,07	29,9±0,04	21,04 - 21,59
5,0% MC	21,1±0,09	48,9±0,09	30,0±0,05	20,97 - 21,53

CL = Chocolate ao leite.

⁽¹⁾ = Análise em triplicata

grupos de triacilgliceróis e o intervalo de C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** para cada uma das três concentrações. Como os percentuais de C_{50} , para as três amostras estão dentro dos intervalos obtidos podemos afirmar, ao nível de 5% de significância, que as amostras não contém **SUMC**. Portanto, confirmou-se que as três amostras contém apenas manteiga de cacau na fração gordurosa.

2.2.6.2. TRIACILGLICERÓIS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM SUBSTITUINTE DA MANTEIGA DE CACAU (SMC).

Na Figura 48 está apresentado o cromatograma da composição em triacilgliceróis da amostra de chocolate ao leite contendo 5,0% de **SMC**.

Os valores percentuais de C_{50} , C_{52} e C_{54} das três amostras (1,5%, 3,0% e 5,0% de **SMC**) foram normalizados, após retirados os percentuais referentes a gordura do leite foram renormalizados. Na Tabela 33 estão apresentados os valores renormalizados destes três grupos de triacilgliceróis e o intervalo de C_{50} para considerar a amostra sem sucedâneos da manteiga de cacau (**SUMC**), ao nível de 5% de significância, para cada uma das três amostras.

Na amostra onde foi adicionado 1,5% **SMC** (**SUMC C**) o valor de C_{54} é 30,0% e conseqüentemente o intervalo C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** é 20,97 a 21,53%. Como o valor de C_{50} é 22,2% e está fora do intervalo de C_{50} foi confirmado que a fração gordurosa da amostra não contém apenas manteiga de cacau ($p \leq 0,05$). Utilizando os valores de C_{50} e C_{54} da amostra e do **SUMC C**, e através da equação 19 determinou-se o percentual de 4,8% deste sucedâneo na fração gordurosa. Como o teor de lipídeos totais determinado pelo método Bligh

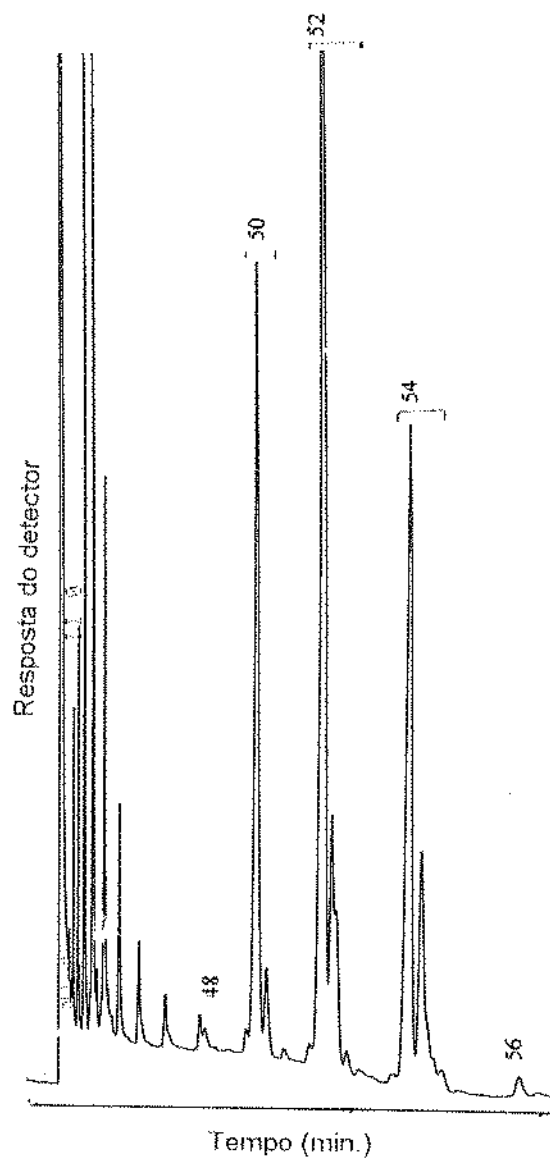


Figura 48 - Cromatograma de triacilgliceróis de amostra de chocolate ao leite (5% SMC) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

TABELA 33 - Concentrações Renormalizadas de Triacilgliceróis com 50,52 e 54 Átomos de Carbono e Intervalo de C_{50} (95% de confiança) de Chocolate ao Leite Formulados com Três Diferentes Concentrações de **SMC** ⁽¹⁾

CL	CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS			INTERVALO DE C_{50} 95% DE CONFIANÇA
	C_{50}	C_{52}	C_{54}	
1,5%SMC	22,2±0,05	47,8±0,02	30,0±0,06	20,97 - 20,53
3,0%SMC	23,1±0,05	47,2±0,09	29,7±0,07	21,17 - 21,73
5,0%SMC	24,2±0,08	46,4±0,04	29,4±0,03	21,37 - 21,93

CL =Chocolate ao leite.

SMC = Sucedâneo da Manteiga de Cacau

⁽¹⁾ = Análise em triplicata

e Dyer (1959) é 33,40% (Tabela 7) a concentração do **SUMC C** calculado é de 1,6%. O valor calculado está próximo do valor adicionado. A pequena diferença pode ser atribuída a erros de experimentação e formulação da amostra. Para amostra contendo 3,0% SMC (**SUMC C**) o percentual do sucedâneo calculado foi de 8,4% na fração gordurosa. Como o teor de lipídeos totais determinado foi de 35,1% (Tabela 7) a concentração do **SUMC C** calculado na amostra é de 2,9%.

O valor de C_{54} para a amostra contendo 5,0% SMC (**SUMC C**) é 29,4% e conseqüentemente o intervalo C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** é 21,37 a 21,93%. Como o valor de C_{50} é 24,2% e está fora do intervalo, foi confirmado que a fração gordurosa da amostra não contém apenas manteiga de cacau ($p \leq 0,05$). Utilizando os valores de C_{50} e C_{54} da amostra e do **SUMC C**, e através da equação 19 determinou-se o percentual de 12,9% deste sucedâneo na fração gordurosa. Como o teor de lipídeos totais determinado pelo método Bligh e Dyer (1959) é 37,0% (Tabela 7) a concentração do **SUMC C** calculado é de 4,8%. O valor calculado está bem próximo do valor adicionado. Esta pequena diferença, também, pode ser atribuída a erros de experimentação e formulação da amostra.

2.2.6.3. TRIACILGLICERÓIS DE CHOCOLATE AO LEITE FORMULADOS COM EQUIVALENTE DA MANTEIGA DE CACAU (EMC)

Na Figura 49 esta apresentado o cromatograma da composição em triacilgliceróis da amostra de chocolate ao leite contendo 5,0% de EMC.

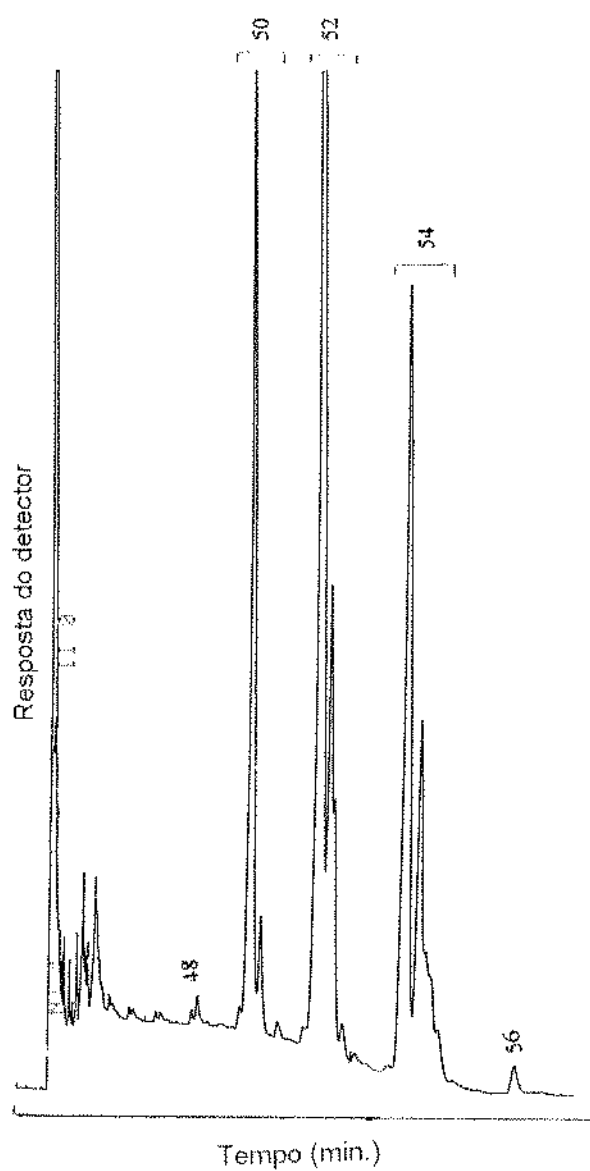


Figura 49 - Cromatograma de triacilgliceróis da amostra de chocolate ao leite (5% EMC) em coluna capilar de TAP-CB. Temperatura 348°C.

Os valores percentuais de C_{50} , C_{52} e C_{54} foram normalizados, após retirados os percentuais referentes à gordura do leite foram renormalizados. Na Tabela 34 estão apresentados os valores renormalizados destes três grupos de triacilgliceróis e o intervalo de C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** para cada uma das três amostras.

Na amostra onde foi adicionado 1,5% EMC (**SUMC F**) o valor de C_{54} é 30,9% e consequentemente o intervalo C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** é 20,47 a 20,93%. Como o valor de C_{50} é 20,4% e está fora do intervalo foi confirmado que a fração gordurosa da amostra não contém apenas manteiga de cacau ($p \leq 0,05$). Utilizando os valores de C_{50} e C_{54} da amostra e do **SUMC F**, e através da equação 19 determinou-se o percentual de 4,8% deste sucedâneo na fração gordurosa. Como o teor de lipídeos totais determinado pelo método Bligh e Dyer é 33,54% (Tabela 7) a concentração do **SUMC F** calculado é de 1,4%. O valor calculado está próximo do valor adicionado. A pequena diferença pode ser atribuída a erros de experimentação e formulação da amostra.

Para amostra contendo 3,0% EMC (**SUMC F**) o percentual do sucedâneo calculado foi de 8,0% na fração gordurosa. Como o teor de lipídeos totais determinado foi de 35,4% (Tabela 7) a concentração do **SUMC F** calculado na amostra é de 2,8%.

O valor de C_{54} para a amostra contendo 5,0% EMC (**SUMC F**) é 31,9% e consequentemente o intervalo C_{50} para considerar a amostra sem **SUMC** é 19,71 a 20,27%. Como o valor de C_{50} é 19,2% e está fora do intervalo, foi confirmado que a fração gordurosa da amostra não contém apenas manteiga de cacau. Utilizando os valores de C_{50} e C_{54} da amostra e do **SUMC F**, e através da equação 19 determinou-se o percentual de 13,0% deste sucedâneo na fração gordurosa. Como o teor

TABELA 34 - Concentrações Renormalizadas de Triacilgliceróis Renormalizados com 50,52 e 54 Átomos de Carbono e Intervalo de C_{50} (95% de Confiança) de Chocolate ao Leite Formulados com Três Diferentes Concentrações de EMC ⁽¹⁾

CL	CONCENTRAÇÕES RENORMALIZADAS			INTERVALO DE C_{50} - 95% DE CONFIANÇA
	C_{50}	C_{52}	C_{54}	
1,5%EMC	20,4±0,01	48,7±0,06	30,9±0,07	20,47 - 20,93
3,0%EMC	19,9±0,08	48,8±0,09	31,3±0,07	20,11 - 20,67
5,0%EMC	19,2±0,04	48,9±0,05	31,9±0,02	19,71 - 20,27

CL =Chocolate ao leite.

EMC = Equivalente da Manteiga de Cacau

⁽¹⁾ = Análise em triplicata

de lipídeos totais determinado pelo método Bligh e Dyer é 37,0% (Tabela 7) a concentração do **SUMC F** calculado é de 4,8%. O valor calculado está bem próximo do valor adicionado. A pequena diferença, também, pode ser atribuída a erros de experimentação e formulação da amostra.

O método proposto para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau baseado na composição percentual de triacilgliceróis com 50, 52 e 54 átomos de carbono demonstrou ser eficiente, pois as três amostras que não continham **SUMC**, foram consideradas puras ($p \leq 0,05$), isto é contendo apenas manteiga de cacau na fração gordurosa. Para as amostras que continham **SUMC**, foi possível detectá-los e quantificá-los. A exatidão foi boa com percentual de recuperação de 96,0 a 106,7% para os chocolates que continham substituinte da manteiga de cacau (**SMC**) e 93,3 a 96,0% para os que continham equivalente da manteiga de cacau (**EMC**).

3. ANÁLISE SENSORIAL

3.1. AVALIAÇÃO SENSORIAL DE CHOCOLATE AO LEITE

3.1.1. PRÉ-SELEÇÃO DE PROVADORES

Como critério de seleção, foi escolhido um mínimo de 50% de acertos totais obtido no teste de diferença. Desta forma, dos vinte e um provadores iniciais, apenas quinze foram selecionados para participarem do processo de desenvolvimento de terminologia descritiva.

3.1.2. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS PARA TESTE DESCRITIVO

Após a realização do teste de Diferença do Controle e da Análise de Variância dos resultados obtidos, observou-se que existe diferença significativa ao nível de 5% entre as amostras. Para saber quais das três amostras que continham manteiga de cacau diferiram do padrão (1,5%MC), o teste de média (DUNNETT) foi aplicado e concluiu-se que:

- Amostra 1,5%MC não diferia do padrão (1,5%MC) ao nível de 5% de significância.
- Amostra 3,0%MC não diferia do padrão (1,5%MC) ao nível de 5% de significância.
- Amostra 5,0%MC diferia do padrão (1,5%MC) ao nível de 5% de significância.

Como a amostra 3,0%MC não diferiu significativamente ao nível de 5% da amostra 1,5%MC, somente as amostras 1,5%MC e 5,0%MC foram analisadas por metodologia descritiva.

Os mesmos procedimentos foram realizados nas amostras contendo substituintes da manteiga de cacau (SMC) e os seguintes resultados foram obtidos:

- Amostra 1,5% SMC não diferia do padrão (1,5%SMC) ao nível de 5% de significância
- Amostra 3,0%SMC não diferia do padrão (1,5%SMC) ao nível de 5% de significância
- Amostra 5,0%SMC diferia do padrão (1,5%SMC) ao nível de 5% de significância

A amostra com 3,0%SMC não diferiu significativamente da amostra 1,5%SMC ao nível de 5% e portanto foi excluída da análise descritiva. Com isto, o número de amostras a ser analisada por método descritivo foi reduzido para sete (1,5% MC, 5,0% MC, 1,5% SMC, 5,0% SMC, 1,5% EMC, 3,0% EMC e 5,0% EMC).

3.1.3. ANÁLISE DESCRITIVA

3.1.3.1 LEVANTAMENTO DE TERMINOLOGIA DESCRITIVA

Após ter sido levantada uma ampla lista de termos descritivos, chegou-se por consenso entre todos os provadores a 16 descritores que melhor caracterizavam as amostras de chocolate ao leite (Tabela 35).

TABELA 35 - Definições dos Termos Descritivos para Chocolate ao Leite.

DESCRIPTORES	DEFINIÇÕES E REFERÊNCIAS
Cor Marrom	Cor característica de chocolate ao Leite.
Brilho	Qualidade de reflexão da luz.
Aroma e Sabor Característicos	Atributos de aroma e sabor de produto homogêneo preparado com massa de cacau, manteiga de cacau, açúcares e leite. Referência: Chocolate ao leite selecionado pelos provadores entre as três marcas mais vendidas.
Aroma e Sabor de Massa de Cacau.	Atributos de aroma e sabor de produto obtido de amêndoas de cacau torradas e moídas. Referência: massa de cacau
Aroma de Manteiga de Cacau	Aroma característico da gordura pura extraída do cacau. Referência: manteiga de cacau.
Sabor Doce	Atributo de sabor associado a sacarose.
Sabor Residual de Manteiga de Cacau	Sabor remanescente que fica na boca, após a ingestão de chocolate, característico de manteiga de cacau. Referência: manteiga de cacau.
Sabor Residual de Gordura Vegetal Hidrogenada	Sabor remanescente que fica na boca, após a ingestão de chocolate, característico da gordura vegetal hidrogenada. Referência: gordura vegetal hidrogenada
Dureza	É julgada sensorialmente como a força necessária para penetrar uma substância com o dente molar. Quanto maior a força necessária para penetrar o alimento, maior é sua dureza.

Fraturabilidade	É a força pela qual uma amostra salta dos dentes ao esmigalhar ou quebrar em pedaços
Granulosidade	Alguns chocolates, ao invés de "derreterem" na boca ao serem mastigados, formam pequenos granulos grosseiros, difíceis de serem mastigados. Quanto maior a facilidade de formar esses granulos grosseiros, maior a granulosidade do chocolate.
Espalhabilidade	É a propriedade de alguns chocolates derreterem na boca de forma homogênea.
Adesividade	É julgada pela força necessária para remover um material que adere à boca. Quanto mais difícil for para remover um material de seus dentes, palato, etc, maior a adesividade do material.

Para facilitar a avaliação dos 16 descritores selecionados foram discutidas as definições dos termos empregados citados na Tabela 35, que foi entregue aos provadores juntamente com a ficha de avaliação das amostras. Foi definido também quais seriam os termos para definição dos extremos inferior e superior das escalas não estruturadas de 9 cm usadas na ficha apresentada na Figura 50.

3.1.3.2. SELEÇÃO DE PROVADORES

Após a realização das análises de variância (ANOVA) de dois fatores (repetições e amostras) para cada um dos quinze provadores pré-selecionados, com resultados de cada um dos atributos em separado obteve-se os valores de significância (p) de $F_{amostra}$ e $F_{repetições}$ apresentados nas Tabelas 36 e 37 para cada provador.

Foram eliminados os provadores, 13, 14 e 15, porque além de apresentarem significância de $F_{amostras}$ maiores que 0,50 para pelo menos um dos atributos, também apresentaram significância de $F_{repetições}$ para pelo menos um dos atributos. Assim sendo, a equipe descritiva treinada que avaliou as amostras para caracterização do perfil sensorial das mesmas foi composta pelos provadores: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

3.1.3.3. AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS

A Figura 51 sugere que as sete formulações de chocolate contendo ou não sucedâneos da manteiga de cacau apresentaram diferentes perfis sensoriais. As diferenças sensoriais podem ser visualizadas com relação aos dezesseis atributos avaliados.

FICHA

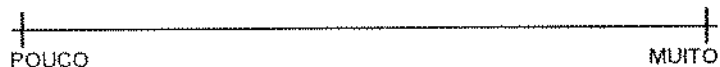
NOME: _____ DATA: _____

POR FAVOR, FAÇA UM TRAÇO VERTICAL NA ESCALA NO PONTO QUE MELHOR DESCREVE A INTENSIDADE DE CADA CARACTERÍSTICA DA AMOSTRA DE CHOCOLATE.

AMOSTRA: _____

APARÊNCIA:1) COR MARROM

CLARO _____ ESCURO

2) BRILHO

POUCO _____ MUITO

AROMA:1) CARACTERÍSTICO

FRACO _____ FORTE

2) MASSA DE CACAU

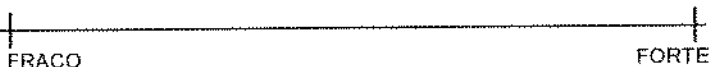
FRACO _____ FORTE

3) MANTEIGA DE CACAU

FRACO _____ FORTE

4) DOCE

FRACO _____ FORTE

SABOR:1) CARACTERÍSTICO

FRACO _____ FORTE

2) <u>MASSA DE CACAU</u>	FRACO	FORTE
3) <u>DOCE</u>	FRACO	FORTE
4) <u>RESIDUAL DE MANTEIGA DE CACAU</u>	FRACO	FORTE
5) <u>RESIDUAL DE GORDURA VEGETAL HIDROGENADA</u>	FRACO	FORTE
<u>TEXTURA:</u>		
1) <u>DUREZA</u>	POUCA	MUITA
2) <u>FRATURABILIDADE</u>	POUCA	MUITA
3) <u>GRANULOSIDADE</u>	POUCA	MUITA
4) <u>ESPALHABILIDADE</u>	POUCA	MUITA
5) <u>ADESIVIDADE</u>	POUCA	MUITA
COMENTÁRIOS: _____		

FIGURA 50 - Ficha de avaliação para chocolate ao leite.

TABELA 36 - Valores de Nível de Significância de $F_{amostras}$ da Análise de Variância de Dois Fatores para Cada Proveedor, por Atributo.

ATRIBUTO	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	P ₁₁	P ₁₂	P ₁₃	P ₁₄	P ₁₅
Cor marrom	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Brilho	0,39	0,01	0,02	0,20	0,01	0,04	0,03	0,29	0,01	0,01	0,02	0,31	0,09	0,04	0,05
Aroma Característico	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,07	0,00	0,03	0,07	0,02	0,01
Aroma de Massa de Cacau	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,12	0,05	0,00	0,07	0,10	0,01	0,00
Aroma de Manteiga de Cacau	0,03	0,49	0,08	0,01	0,02	0,01	0,10	0,06	0,05	0,11	0,01	0,24	0,59*	0,06	0,53*
Aroma Doce	0,11	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,35	0,11	0,29	0,27	0,07	0,25	0,08	0,07	0,01
Sabor Característico	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Sabor de Massa de Cacau	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,15	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00
Sabor Doce	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,27	0,01	0,02	0,01	0,01	0,13	0,21	0,03	0,07
Sabor R.M.C.	0,01	0,03	0,36	0,08	0,28	0,14	0,16	0,34	0,26	0,24	0,12	0,01	0,38	0,21	0,18
Sabor R.G.V.H.	0,09	0,27	0,28	0,03	0,09	0,02	0,10	0,01	0,23	0,22	0,07	0,49	0,62*	0,54*	0,57*
Dureza	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,10	0,01	0,08	0,24	0,05	0,03	0,01	0,09
Fraturabilidade	0,09	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,13	0,08	0,03	0,10	0,02	0,18
Granulosidade	0,04	0,01	0,01	0,02	0,26	0,03	0,00	0,03	0,02	0,02	0,07	0,02	0,22	0,57*	0,61*
Espalhabilidade	0,07	0,09	0,02	0,01	0,28	0,00	0,01	0,35	0,00	0,03	0,02	0,17	0,01	0,07	0,01
Adesividade	0,11	0,05	0,02	0,01	0,12	0,01	0,04	0,02	0,01	0,18	0,01	0,07	0,01	0,08	0,06

P = proveedor, Sabor R.M.C. = sabor residual de manteiga de cacau, Sabor R.G.V.H. = sabor residual de gordura vegetal hidrogenada e * valor de F não significativo ($P_{F_{amostras}} > 0,50$)

TABELA 37 - Valores de Nível de Significância de $F_{\text{repetições}}$ da Análise de Variância de Dois Fatores para Cada Proveedor, por Atributo.

ATRIBUTO	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	P ₉	P ₁₀	P ₁₁	P ₁₂	P ₁₃	P ₁₄	P ₁₅
Cor marrom	0,22	0,09	0,60	0,37	0,28	0,13	0,40	0,53	0,19	0,30	0,60	0,45	0,07	0,33	0,15
Brilho	0,50	0,50	0,72	0,47	0,54	0,39	0,29	0,33	0,77	0,27	0,69	0,28	0,13	0,40	0,42
Aroma Característico	0,50	0,75	0,35	0,74	0,36	0,70	0,49	0,50	0,27	0,14	0,18	0,20	0,30	0,02*	0,26
Aroma de Massa de Cacau	0,36	0,70	0,53	0,49	0,34	0,50	0,64	0,18	0,14	0,50	0,23	0,29	0,33	0,74	0,52
Aroma de Manteiga de Cacau	0,09	0,77	0,28	0,13	0,09	0,50	0,50	0,72	0,28	0,54	0,80	0,47	0,02*	0,09	0,21
Aroma Doce	0,92	0,73	0,41	0,68	0,54	0,50	0,37	0,83	0,08	0,21	0,50	0,56	0,32	0,44	0,08
Sabor Característico	0,93	0,50	0,50	0,65	0,28	0,50	0,54	0,72	0,50	0,31	0,09	0,67	0,27	0,12	0,39
Sabor de Massa de Cacau	0,40	0,51	0,18	0,44	0,39	0,48	0,21	0,27	0,59	0,24	0,38	0,61	0,27	0,23	0,31
Sabor Doce	0,18	0,36	0,41	0,60	0,63	0,30	0,50	0,20	0,21	0,28	0,18	0,26	0,60	0,70	0,41
Sabor R.M.C.	0,40	0,29	0,13	0,51	0,09	0,41	0,20	0,08	0,09	0,14	0,21	0,31	0,19	0,06	0,30
Sabor R.G.V.H.	0,26	0,70	0,06	0,36	0,20	0,50	0,50	0,27	0,75	0,18	0,63	0,74	0,03*	0,21	0,50
Dureza	0,33	0,50	0,14	0,50	0,53	0,35	0,74	0,29	0,64	0,70	0,50	0,49	0,37	0,44	0,35
Fraturabilidade	0,44	0,50	0,08	0,90	0,73	0,92	0,50	0,56	0,54	0,32	0,21	0,67	0,59	0,50	0,92
Granulosidade	0,53	0,50	0,50	0,49	0,49	0,93	0,99	0,66	0,36	0,22	0,60	0,65	0,92	0,38	0,04*
Espalhabilidade	0,37	0,72	0,96	0,80	0,29	0,93	0,86	0,29	0,14	0,14	0,53	0,64	0,73	0,14	0,28
Adesividade	0,37	0,59	0,92	0,58	0,47	0,44	0,58	0,45	0,26	0,31	0,47	0,58	0,43	0,30	0,30

P = proveedor, Sabor R.M.C. = sabor residual de manteiga de cacau, Sabor R.G.V.H. = sabor residual de gordura vegetal hidrogenada e * valor de F não significativo ($P_{\text{rep.}} < 0,05$)

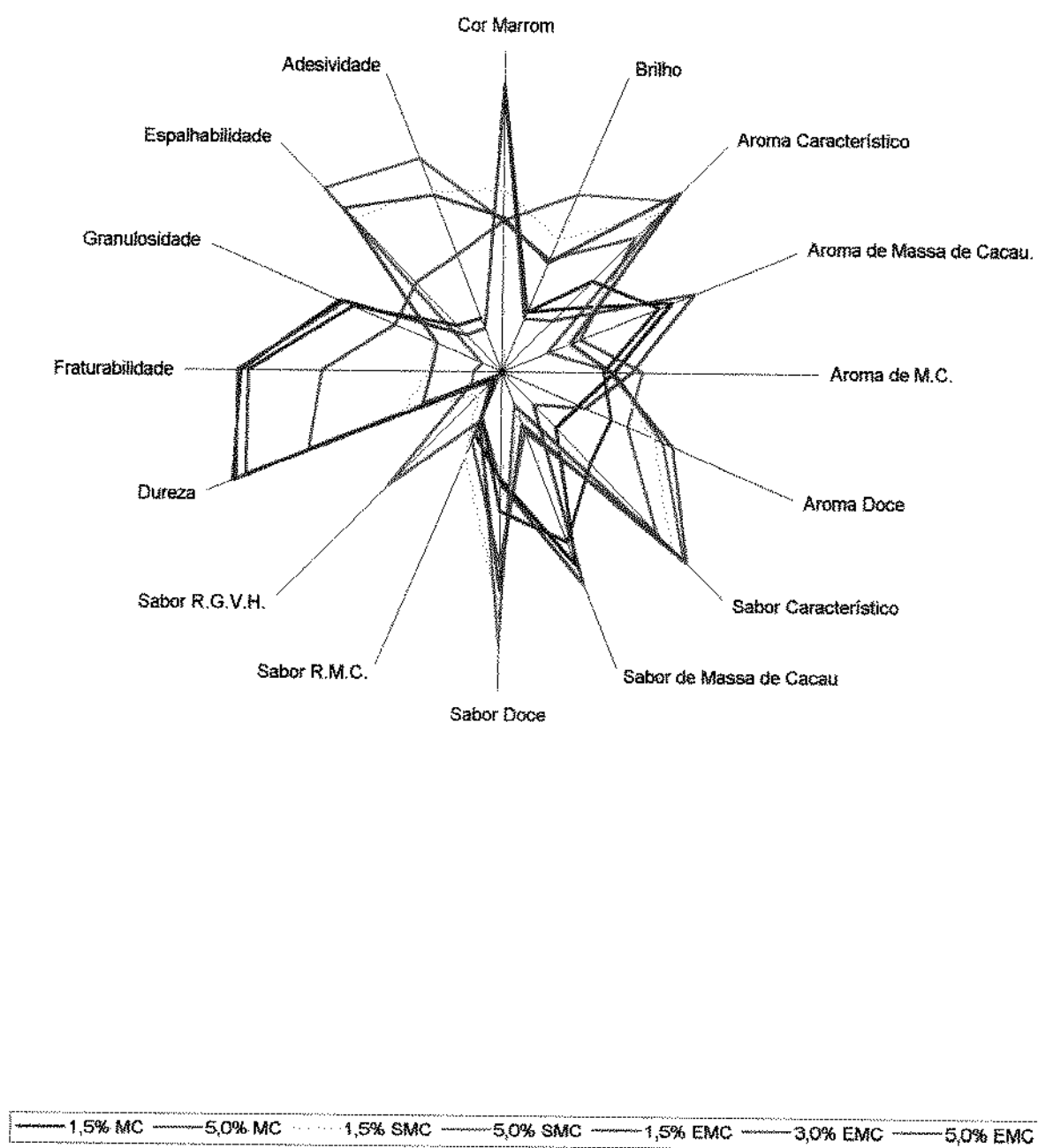


Figura 51 - Perfil sensorial (Gráfico Aranha) das sete amostras de chocolate ao leite

De fato, os resultados da ANOVA (Tabela 38) confirmam que existe diferença entre as amostras em todos os atributos ao nível de 5% de significância, pois as razões de variação calculadas (F_c) foram maiores que a tabelada ($F_{\text{tabelado}} = 2,10$).

Quanto aos provadores, existe diferença significativa ao nível de 5% entre eles para todos os atributos. Segundo Stone *et alli* (1974) e Powers, Cenciarelli & Schinholser (1984), isto não é crítico, provavelmente está relacionado ao fato de utilizarem diferentes partes da escala. Avaliando o termo amostra x provador verificamos que existe interação significativa ao nível de 1% de significância para todos os atributos à exceção do atributo brilho. Entretanto, após realizar a análise gráfica das médias de cada provador, para os 15 atributos separadamente, foi possível verificar que as interações não foram graves. Portanto, pode-se considerar que a equipe de provadores apresentou eficiência satisfatória.

Além do gráfico aranha apresentado na Figura 51, uma outra alternativa para representação gráfica dos resultados é a análise multivariada de análise de componente principal (ACP). A Figura 52 é uma projeção dos resultados obtidos através da ACP para as sete formulações de chocolate. Na representação gráfica por ACP, cada eixo explica uma percentagem da variação total que existe entre as amostras. O primeiro componente principal (PC), explica 77,97% da variância entre as amostras, e está associado aos atributos de aroma e sabor característico, aroma e sabor doce, adesividade, espalhabilidade, brilho, dureza, granulidade, fraturabilidade, aroma e sabor de massa de cacau e cor marrom. O segundo componente principal (PC) explica 8,93% da variabilidade entre as amostras e está associado aos atributos residual de manteiga de cacau e aroma de manteiga de cacau. Juntos os

TABELA 38 - Valores de F da Análise de Variância para Cada Atributo.

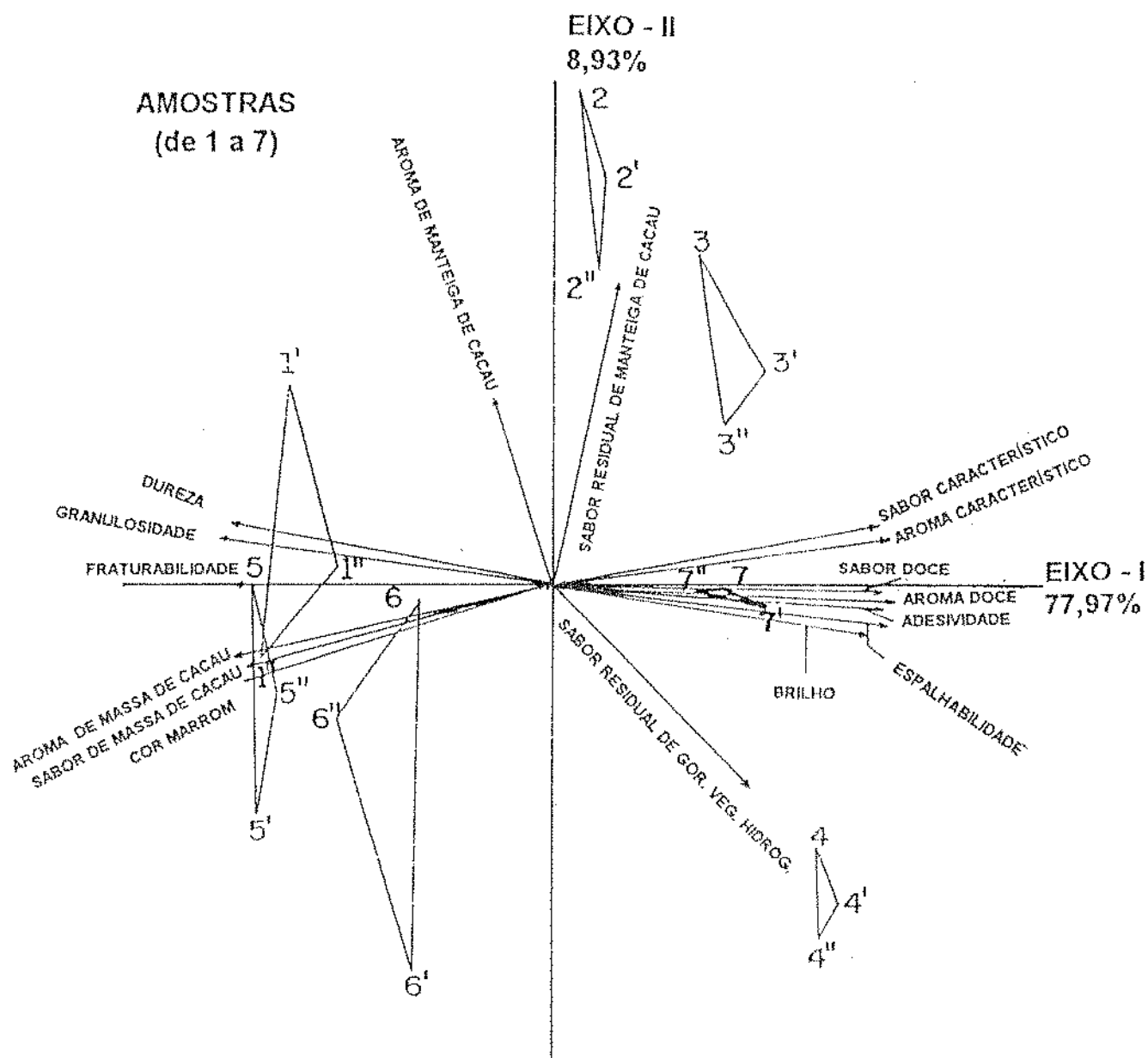
ATRIBUTOS	CAUSA DE VARIAÇÃO		
	AMOSTRA	PROVADOR	AMOSTRA X PROVADOR
Cor Marrom	165,40*	22,87*	3,86*
Brilho	73,97*	8,17*	1,29
Aroma Característico	156,02*	27,29*	2,99*
Aroma de Massa de Cacau	104,09*	47,06*	2,73*
Aroma de Manteiga de Cacau	5,64*	68,37*	2,21*
Aroma Doce	84,68*	97,78*	2,66*
Sabor Característico	268,91*	14,41*	4,10*
Sabor de Massa de Cacau	191,72*	30,99*	1,94*
Sabor Doce	131,17*	22,92*	2,50*
Sabor R.M.C.	9,72*	29,01*	3,41*
Sabor R.G.V.H.	286,43*	12,69*	5,24*
Dureza	329,63*	4,01*	1,50*
Fraturabilidade	284,18*	18,33*	2,41*
Granulosidade	93,40*	43,89*	7,36*
Espalhabilidade	243,93*	14,41*	4,19*
Adesividade	115,18*	18,98*	4,91*

Sabor R.M.C. = sabor residual de manteiga de cacau e Sabor R.G.V.H. = sabor residual de gordura vegetal hidrogenada.

F_{amostra} (tabelado) = 2,10 (5% de significância)

F_{provador} (tabelado) = 1,80 (5% de significância)

$F_{\text{amostra} \times \text{provador}}$ (tabelado) = 1,31 (5% de significância)



1, 1' e 1'' - 1,5% MC	2, 2' e 2'' - 5,0% MC	3, 3' e 3'' - 1,5% SMC
4, 4' e 4'' - 5,0% SMC	5, 5' e 5'' - 1,5% EMC	6, 6' e 6'' - 3,0% EMC
7, 7' e 7'' - 5,0% EMC		

FIGURA 52 - Projecção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para atributos sensoriais de chocolate ao leite, para os dois primeiros componentes principais

dois componentes principais explicam 86,90 % da variabilidade entre as sete amostras de chocolate ao leite.

Os atributos sensoriais são representados como vetores. Quanto maior o vetor maior a importância daquele atributo para explicar a variação entre as amostras. Desta forma, na Figura 52, o atributo de aroma de manteiga de cacau, por ser representado por um vetor de menor dimensão, é possivelmente o atributo que menos explica a variação entre as amostras, ou seja, a adição de sucedâneos da manteiga de cacau (SUMC) ao chocolate altera pouco o aroma de manteiga de cacau.

A separação espacial das sete amostras formuladas com diferentes gorduras em três concentrações sugere que as amostras 1,5%MC, 1,5%EMC e 3,0%EMC são as mais semelhantes entre si.

A Figura 52 sugere que amostras 5,0%MC e 1,5%SMC são caracterizadas pelo sabor residual de manteiga de cacau, enquanto a amostra 5,0%SMC caracteriza-se pelo sabor residual de gordura vegetal hidrogenada.

As informações sugeridas pela análise do componente principal foram confirmadas pela análise de variância e teste de Tukey (Tabela 39). As amostras 1,5%MC, 1,5%EMC e 3,0%EMC não diferem entre si ($p \leq 0,05$) nos atributos de cor, brilho, sabor residual de gordura vegetal hidrogenada, dureza, fraturabilidade, granulidade, espalhabilidade e adesividade. Apresentando maiores intensidades nos atributos de cor, dureza e fraturabilidade.

A amostra 5,0%SMC difere significativamente ($p < 0,05$) das demais amostras apresentando maior intensidade nos atributos: brilho, sabor doce, sabor residual de gordura vegetal hidrogenada,

TABELA 39 - Médias das Características Sensoriais das Amostras de Chocolate ao Leite.

ATRIBUTOS	1,5% MC	5,0% MC	1,5% SMC	5,0% SMC	1,5% EMC	3,0% EMC	5,0% EMC
Cor marrom	8.1 ^a	4.2 ^c	5.1 ^b	4.2 ^c	8.0 ^a	8.1 ^a	4.3 ^c
Brilho	1.8 ^c	3.4 ^b	4.0 ^b	5.4 ^a	1.6 ^c	1.8 ^c	3.3 ^b
Aroma Característico	2.5 ^e	5.3 ^c	6.3 ^b	6.8 ^{a,b}	2.0 ^e	3.6 ^d	7.1 ^a
Aroma de Massa de Cacau	5.2 ^{a,b}	2.4 ^c	2.0 ^{c,d}	1.4 ^d	5.9 ^a	4.8 ^b	2.1 ^{c,d}
Aroma de Manteiga de Cacau	3.2 ^{b,c}	4.0 ^a	3.1 ^{b,c}	3.2 ^{b,c}	3.7 ^{a,b}	2.9 ^c	3.1 ^{b,c}
Aroma Doce	2.4 ^d	3.9 ^c	4.7 ^b	5.0 ^{a,b}	2.6 ^d	3.4 ^c	5.3 ^a
Sabor Cacaracterístico	2.2 ^d	6.3 ^b	6.9 ^{a,b}	7.4 ^a	1.3 ^e	3.6 ^c	7.5 ^a
Sabor de Massa de Cacau	5.8 ^{a,b}	1.8 ^c	1.2 ^c	1.0 ^d	6.4 ^a	5.1 ^b	1.6 ^{c,d}
Sabor Doce	3.0 ^e	5.4 ^c	6.7 ^b	7.7 ^a	3.1 ^e	3.9 ^d	6.1 ^b
Sabor R.M.C	1.9 ^b	2.1 ^{a,b}	2.6 ^a	1.5 ^{b,c}	1.4 ^c	1.4 ^c	1.6 ^{b,c}
Sabor R.G.V. H.	0.2 ^c	0.2 ^c	0.9 ^b	4.5 ^a	0.3 ^c	0.3 ^c	0.4 ^c
Dureza	8.2 ^a	5.9 ^b	3.0 ^c	0.9 ^d	8.1 ^a	7.8 ^a	2.4 ^c
Fraturabilidade	7.4 ^a	5.1 ^b	2.1 ^c	0.8 ^d	7.5 ^a	7.2 ^a	2.0 ^c
Granulosidade	5.0 ^a	3.3 ^b	2.1 ^c	0.6 ^d	4.9 ^a	4.6 ^a	2.0 ^c
Espalhabilidade	1.4 ^d	3.5 ^c	6.0 ^b	7.2 ^a	1.4 ^d	1.8 ^d	6.4 ^b
Adesividade	1.3 ^d	3.5 ^c	5.4 ^b	6.4 ^a	1.3 ^d	1.6 ^d	5.3 ^b

Sabor R.M.C. = sabor residual de manteiga de cacau e Sabor R.G.V.H. = sabor residual de gordura vegetal hidrogenada.

Médias com mesmo superescrito, na mesma linha, não diferem significativamente entre si a $p < 0.05$.
A intensidade das características sensoriais foram avaliadas em escala não estruturada de 9 cm.

espalhabilidade e adesividade. E menor intensidade nos atributos de dureza, fraturabilidade e granulosidade.

Em relação ao atributo sabor característico de chocolate ao leite, as amostras onde foram adicionados na formulação maiores concentrações de sucedâneos da manteiga de cacau (5%SMC e 5%EMC) e a 1,5%SMC apresentaram maior intensidade que as demais amostras, demonstrando assim, que a adição destas gorduras intensifica o sabor característico de chocolate ao leite. Porém, é importante ressaltar que a amostra com 1,5%SMC apresenta alta intensidade de sabor residual de manteiga de cacau e a 5%SMC apresenta alta intensidade de sabor residual de gordura vegetal hidrogenada. Portanto, a adição de equivalentes da manteiga de cacau (EMC) é mais indicada porque intensifica o sabor característico de chocolate sem deixar na boca um sabor residual de gordura vegetal hidrogenada.

3.2. AVALIAÇÃO SENSORIAL DE OVOS DE PÁSCOA

Após ter sido obtida uma ampla lista de descritores, chegou-se por consenso entre todos os provadores, a uma lista menor com quatorze atributos que caracterizam sensorialmente as amostras de ovos de Páscoa (Tabela 40). Para facilitar a avaliação das amostras utilizando os atributos selecionados foram discutidas as definições dos termos empregados citados na Tabela 40, que era entregue aos provadores juntamente com a ficha de avaliação das amostras. Foi definido também quais seriam os termos para definição dos extremos inferior e superior das escalas não estruturadas de 9 cm usadas na ficha apresentada na Figura 53.

TABELA 40 - Definições dos Termos Descritivos para Ovos de Páscoa.

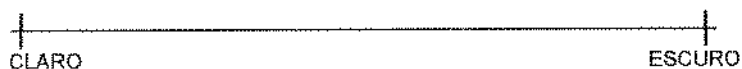
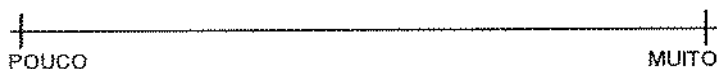
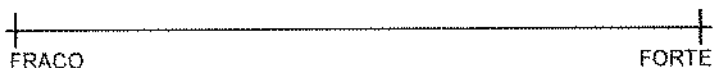
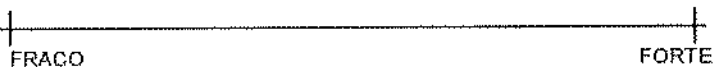
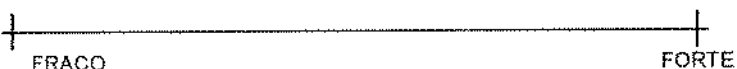
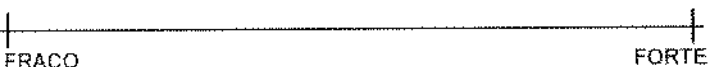
ATRIBUTOS	DEFINIÇÕES E REFERÊNCIAS
Cor marrom	Cor Característica de Chocolate ao Leite.
Brilho	Qualidade de reflexão da luz.
Aroma e Sabor Característico	Atributo de aroma e sabor de produto homogêneo preparado com massa de cacau, manteiga de cacau, açúcares e leite. Referência: Um chocolate ao leite selecionado pelos provadores entre as três marcas mais vendidas.
Aroma e Sabor de Massa de Cacau	Atributo de aroma e sabor de produto obtido de amêndoas de cacau torradas e moídas. Referência: massa de cacau
Aroma de Manteiga de Cacau	Aroma característico da gordura pura extraída do cacau. Referência: manteiga de cacau
Aroma e Sabor de Bebida Alcoólica	Atributo de aroma e sabor característico de bebida alcoólica. Referência: Solução de rum e água destilada (50%).
Sabor doce	Atributo de sabor associado a sacarose.
Dureza	É julgada sensorialmente como a força necessária para penetrar uma substância com o dente molar. Quanto maior a força necessária para penetrar o alimento, maior é sua dureza.
Fraturabilidade	É a força pela qual uma amostra salta dos dentes ao esmigalhar, ralhar ou quebrar em pedaços.
Espalhabilidade	É a propriedade de alguns chocolates se derreterem na boca de forma homogênea.
Adesividade	É julgada pela força necessária para remover um material que adere à boca. Quanto mais difícil for para remover um material de seus dentes, palato, etc, maior a adesividade do material

FICHA

NOME: _____ DATA: _____

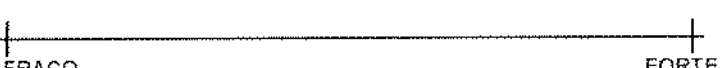
POR FAVOR, FAÇA UM TRAÇO VERTICAL NA ESCALA NO PONTO QUE MELHOR DESCREVE A INTENSIDADE DE CADA CARACTERÍSTICA DA AMOSTRA DE OVO DE PÁSCOA.

AMOSTRA: _____

APARÊNCIA:1) COR MARROMCLARO _____ ESCURO2) BRILHOPOUCO _____ MUITO**AROMA:**1) CARACTERÍSTICOFRACO _____ FORTE2) MASSA DE CACAUFRACO _____ FORTE3) MANTEIGA DE CACAUFRACO _____ FORTE4) BEBIDA ALCOÓLICAFRACO _____ FORTE**SABOR:**1) CARACTERÍSTICOFRACO _____ FORTE

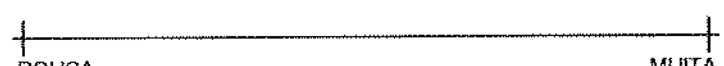
2) MASSA DE CACAU 

3) DOCE 

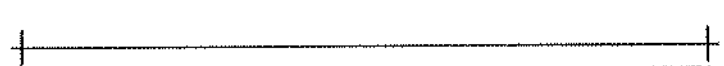
4) BEBIDA ALCOÓLICA 

TEXTURA:

1) DUREZA 

2) FRATURABILIDADE 

3) ESPALHABILIDADE 

4) ADESIVIDADE 

COMENTÁRIOS: _____

FIGURA 53 - Ficha de avaliação para ovos de Páscoa.

A Figura 54 sugere que as duas amostras de ovos de Páscoa apresentam diferentes perfis sensoriais. As diferenças sensoriais podem ser visualizadas com relação aos 14 atributos analisados.

De fato, os resultados da ANOVA (Tabela 41) confirmam que existe diferença significativa entre as duas marcas de ovo de Páscoa em todos os atributos ao nível de 5% de significância.

Quanto aos provadores, existe diferença significativa ao nível de 5% entre eles para todos os atributos. Segundo Stone *et alli* (1974) e Powers *et alli* (1984), isto não é crítico, provavelmente está relacionado ao fato de utilizarem diferentes partes da escala. Avaliando o termo amostra x provador verificamos que existe interação significativa ao nível de 5% de significância para todos os atributos à exceção dos seguintes atributos: aroma característico, aroma de manteiga de cacau e dureza. Entretanto, após realizar a análise gráfica das médias de cada provador, para os 11 atributos onde houve interação significativa entre amostra x provador ao nível de 5%, foi possível verificar que as interações não foram graves. Portanto, pode-se considerar que a equipe de provadores apresentou eficiência satisfatória.

Além do gráfico aranha apresentado na Figura 54, uma outra alternativa para representação gráfica dos resultados é através da análise do componente principal (ACP). A projeção dos resultados obtidos através da ACP está demonstrada na Figura 55. O primeiro componente principal (PC), explica 45,64% da variabilidade entre as amostras, e está associada aos atributos de cor, brilho, aroma e sabor de massa de cacau, aroma e sabor de característico de chocolate ao leite e aroma e sabor de bebida alcoólica. O segundo componente principal explica 16,85% da variabilidade entre as amostras e está associado aos atributos de espalhabilidade, adesividade, sabor doce e aroma de

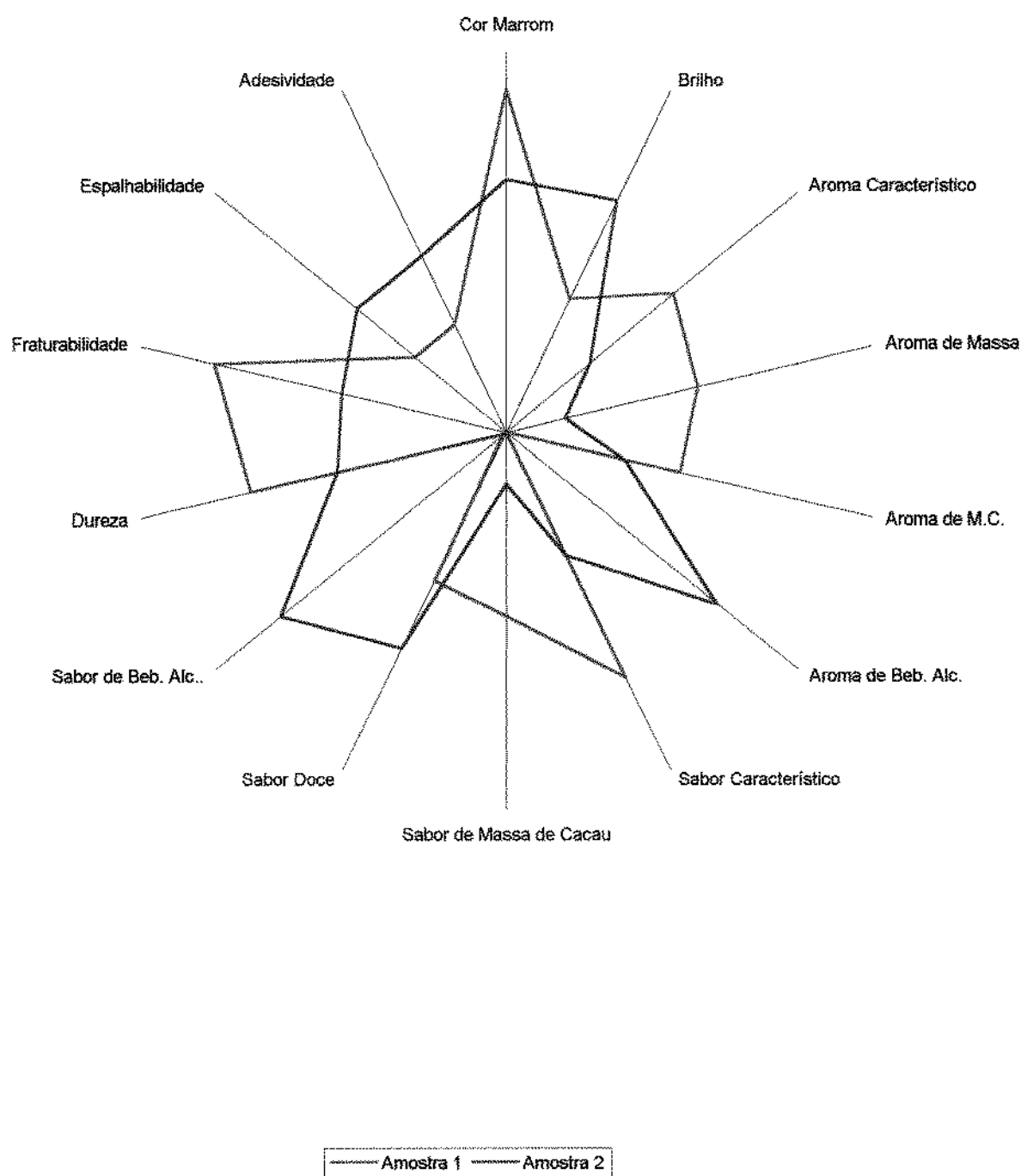
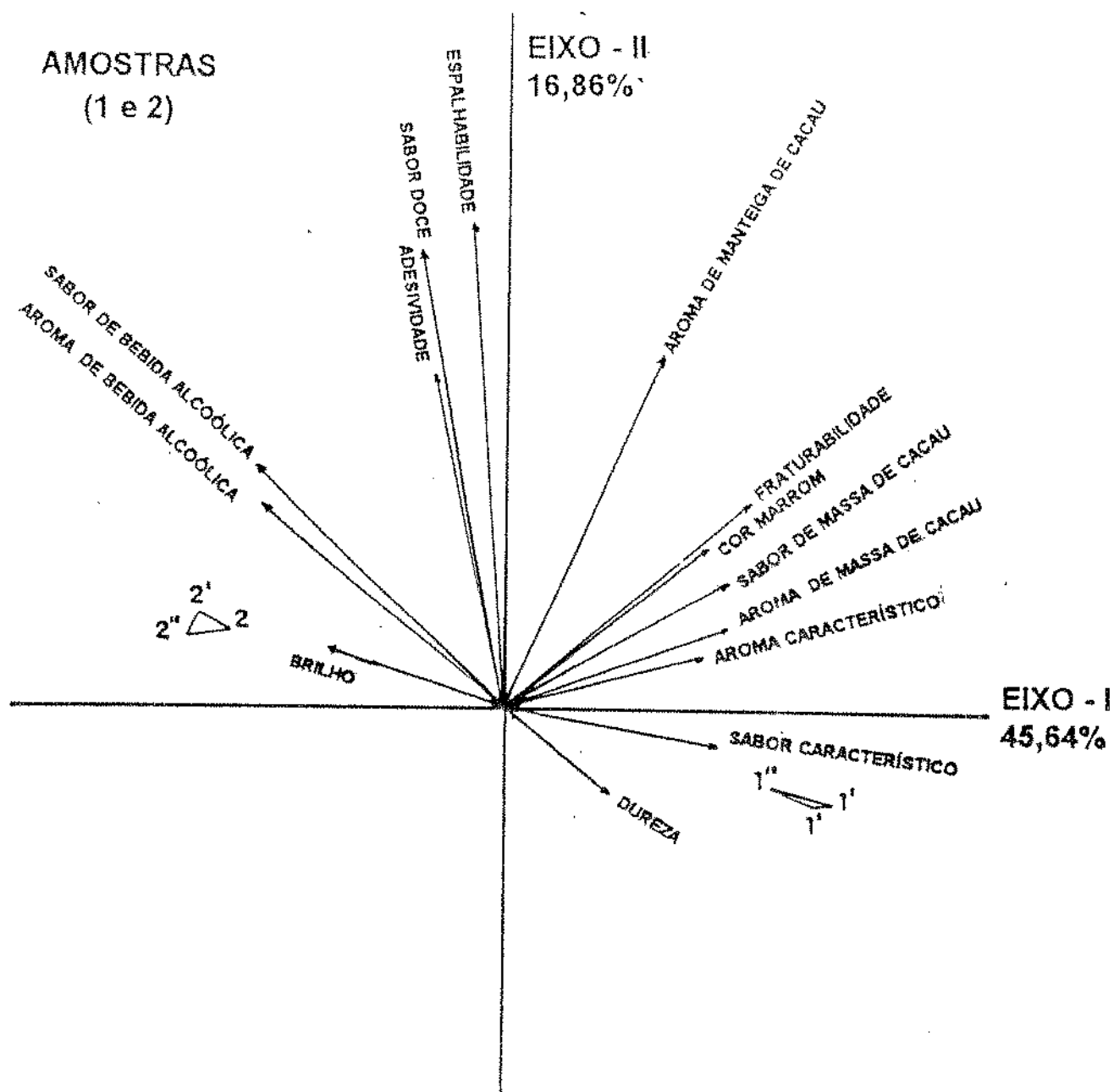


Figura 54 - Perfil sensorial (Gráfico Aranha) das amostras de ovo de Páscoa.

TABELA 41 - Valores de F da Análise de Variância para Cada Atributo

ATRIBUTOS	CAUSA DE VARIAÇÃO		
	AMOSTRA	PROVADOR	AMOSTRA X PROVADOR
Cor Marrom	133,00*	22,35*	9,21*
Brilho	104,48*	30,26*	6,62*
Aroma Característico	48,72*	5,42*	1,59
Aroma de Massa de Cacau	76,62*	8,60*	2,73*
Aroma de Manteiga de Cacau	13,07*	28,67*	2,12
Aroma de Bebida Alcoólica	701,06*	11,80*	11,75*
Sabor Característico	134,20*	8,59*	5,66*
Sabor de Massa de Cacau	123,01*	14,91*	13,24*
Sabor Doce	4,27*	15,30*	4,66*
Sabor de Bebida Alcoólica	343,99*	3,44*	3,60*
Dureza	51,50*	21,87*	0,47
Fraturabilidade	270,25*	42,37*	20,29*
Espalhabilidade	45,69*	18,68*	7,30*
Adesividade	25,37*	32,35*	3,42*

F_{amostra} (tabelado) = 4,12 (5% de significância)F_{provador} (tabelado) = 2,16 (5% de significância)F_{amostra x provador} (tabelado) = 2,16 (5% de significância)



1, 1' e 1'' - Ovo de Páscoa sem EMC

2, 2' e 2'' - Ovo de Páscoa com EMC

FIGURA 55 - Projeção bidimensional dos dados obtidos da análise de componentes principais para atributos sensoriais de ovo de Páscoa, para os dois primeiros componentes principais.

manteiga de cacau. Juntos os dois componentes principais explicam 62,50% da variabilidade entre as duas amostras de ovos de Páscoa.

A grande separação espacial das amostras sugere que elas realmente apresentam características sensoriais bem diferentes entre si.

A análise do componente principal sugere que a amostra 1 formulada apenas com manteiga de cacau é caracterizada por possuir maior intensidade de dureza, fraturabilidade, cor marrom, aroma e sabor característico de chocolate ao leite, aroma e sabor de massa de cacau e aroma de manteiga de cacau, enquanto a amostra 2, formulada com EMC, caracteriza-se por possuir maior brilho, adesividade, espalhabilidade, aroma e sabor de bebida alcoólica e sabor doce.

As informações sugeridas pela análise do componente principal foram confirmadas pela análise de variância e teste de Tukey. As amostras diferem significativamente ($p \leq 0,05$) em todos os atributos sensoriais avaliados sendo que a amostra 2 apresenta maior intensidade de brilho, adesividade, espalhabilidade, sabor doce, aroma e sabor de bebida alcoólica que a amostra 1 ao nível de 5% de significância (Tabela 42).

A amostra 2 por conter em sua formulação bebida alcoólica pode ter mascarado o sabor característico de chocolate ao leite, portanto este fato não pode ser atribuído apenas a presença de EMC.

TABELA 42 - Médias das Características Sensoriais das Amostras de Ovos de Páscoa

ATRIBUTOS	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2
Cor Marrom	7.2 ^a	5.3 ^b
Brilho	3.1 ^a	5.4 ^a
Aroma Característico	4.6 ^a	2.3 ^b
Aroma de Massa de Cacau	4.2 ^a	1.3 ^b
Aroma de Manteiga de Cacau	3.8 ^a	2.6 ^b
Aroma de Bebida Alcoólica	0.0 ^b	5.8 ^a
Sabor Característico	5.8 ^a	2.9 ^b
Sabor de Massa de Cacau	3.9 ^a	1.1 ^b
Sabor doce	3.5 ^b	5.1 ^a
Sabor de Bebida Alcoólica	0.1 ^b	6.2 ^a
Dureza	5.6 ^a	3.7 ^b
Fraturabilidade	6.4 ^a	3.6 ^b
Espalhabilidade	2.5 ^b	4.1 ^a
Adesividade	2.5 ^b	4.1 ^a

Médias com mesmo superescrito em comum, na mesma linha, não diferem significativamente entre si a $p < 0.05$.

A intensidade das características sensoriais foram avaliadas em escala não estruturada de 9cm.

Amostra 1 - Ovo de Páscoa que não contém EMC na formulação

Amostra 2 - Ovo de Páscoa que contém EMC.

VI. CONCLUSÕES

Os dados obtidos permitem formular as seguintes conclusões:

1. O método para determinação de **SUMC** em chocolate através da análise da composição em ácidos graxos não é eficiente, porque quando a gordura do leite está presente não se tem certeza se os ácidos graxos não característicos da **MC** são originários da gordura do leite ou de **SUMC**.
2. O método para determinação de **SUMC** em chocolate através da análise da composição em triacilgliceróis e da relação existente entre os percentuais de triglicerídeos com 50 e 54 átomos de carbono demonstrou ser uma técnica adequada, exata e precisa quando avaliada em misturas de **MC** contendo **SUMC** e de chocolate formulados com diferentes **SUMC** em diferentes concentrações.
3. Nas marcas de cobertura de chocolate amargo e de cobertura de chocolate ao leite analisadas não foi detectada a presença de **SUMC**.
4. Nas amostras de barras de chocolate ao leite nacionais não foi detectada a presença de **SUMC**. Das quatro importadas foi detectada a presença em três amostras, conforme constava nos rótulos.

5. Das onze marcas de ovos de Páscoa nacionais foi detectada a presença de **SUMC** em duas delas, indicando adulteração pois a legislação brasileira não permite a adição de **SUMC**, evidenciando assim a necessidade de uma metodologia para detectar tais adulterações.
6. Através do método Rede e do consenso entre os provadores chegou-se a uma lista de 16 atributos que melhor descrevem similaridades e diferenças entre chocolate ao leite formulados com **MC**, **MC** e **SMC** ou **MC** e **EMC**.
7. As amostras **1,5%MC**, **1,5%EMC** e **3,0%EMC** não diferiram entre si ($p < 0,05$) nos atributos de cor, brilho, sabor residual de gordura vegetal hidrogenada, dureza, fraturabilidade, granulidade, espalhabilidade e adesividade.
8. A adição de **EMC** intensifica o sabor característico de chocolate ao leite sem deixar, na boca, um sabor residual.
9. Através do método Rede e do consenso entre os provadores chegou-se a uma lista de 14 atributos que melhor descrevem similaridades e diferenças entre as duas marcas comerciais de ovos de Páscoa, dentre as quais, uma continha **SUMC** em sua formulação.
10. As amostras de ovos de Páscoa diferiram significativamente ao nível de 5% em todos os atributos avaliados.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKMAN, R. G.. WCOT (capillary) gas-liquid chromatography. In: Hamilton, R. J. and Rossell, J.B. eds., **Analysis of Oils and Fats.**, p.137-206. Elsevier Applied Science, Essex. 1987
- ALMEIDA, M.E.W. de, NAKANO, C. & BADOLATO, E.G... Cromatografia em fase gasosa de ácidos graxos de manteiga de cacau do Brasil. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, 36/36, 1975/1976.
- ALVIM, P. & ROSÁRIO, M.. **Cacau ontem e hoje**. Itabuna, CEPLAC, 83p.1972.
- ANTOLINI, P. R. **Chocolates Garoto**. Comunicação pessoal. 1995.
- AROZAN, N.. Beating the high cost of cocoa beans. **The New York Times**. New York. July. 1974.
- BANNON, C. D.; CRASKE, J.D. & NORMAN, L.M. Effect of overload of capillary gas-liquid chromatographic columns on the equivalent chain lengths of C₁₈ unsaturated fatty acid methyl esters. **J. Chromatog.**, 44:43-52.1988.
- BARROCO, H. E...**Sucedâneos da Manteiga de Cacau na Fabricação do Chocolate ao Leite**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa 97p.,1982.(Tese D.S.)
- BARROCO, H. E. & MENEZES, J. A. S... Aspectos Físicos, Econômicos e Políticos do Chocolate Brasileiro 1976-84. **Série estudos econômicos**,10:92p.1987.

- BERNARD, W. **Science and Technology**. Third Edition. Published by Van Nostrand. Reinhold. New York. 85 - 109p 1989.
- BLIGH, E. C. & DYER, W. J.. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Can J. Biochem. Physiol.** 37:911-917. 1959.
- BONAR, A. R.. The detection of other fats in cocoa.. **Rev. Int. Choc.**, 20:103 - 106.1965.
- BRACCO, V.; ROSTAGNO, W. & EGLI, R.H..A study of cocoa-butter-illipe butter mixtures (*Shorea steoptera* L.). **International Chocolate Review.**, 25 (2):38-48.1970.
- BURGER, J.. Sensory evaluation techniques for chocolate with different types of cocoa butter products. **Manufacturing-Confectioner** 72(10) 56-60. 1992.
- CANDY & SNACK INDUSTRY.. New York, vol. 146,no. 8, Aug. 1981
- CHASERI, S. & DIMICK, P.S.. Lipid and Hardness Characteristics of Cocoa Butters from Different Geographic Regions. **J. of the Am. Oil Chem. Soc.** 66(11): 1171-1176. 1989.
- CHAVERON, H.; ADENIER, H.; PADLEY, F. B.; DALLAS, M. S. J; MEIJBOOM, P. W. & JONGENOTHER, G. A.. **Annales des Falsificantes et de l'Expertise Chimique** 74(799): 455. 1981a. Citado por CHAVERON, H.; VERDOIA, C. & MEILLI, M.. Influence of polyunsaturated fats on detection and determination of vegetable fat in chocolate. **Annales des Falsifications de l'Expertise Chimique et Toxicologique** 77(833):571-585. 1984.

- CHAVERON, H.; OLLIOON, M.; ADENIER, H.; KUNUTSOR, K..Glyceride structure and criteria of evaluation of fats serving as cocoa butter substitutes.. **Annales des Falsificantes et de l'Expertise Chimique** 74(799): 443-453. 1981b.
- CHAVERON, H.; VERDOIA, C. & MEILLI, M.. Influence of polyunsaturated fats on detection and determination of vegetable fat in chocolate. **Annales des Falsifications de l'Expertise Chimique et Toxicologique** 77(833):571-585. 1984.
- CHAVERON, H. & VERDOIA, C.. Determination of vegetable fat in chocolate. **Annales des Falsifications de l'Expertise Chimique et Toxicologique** 77(833):401-426. 1985.
- CHAVES, J.B.P. & SPROESSER, R. **Práticas de laboratório de análise sensorial de alimentos e bebidas**. Viçosa, MG, Imprensa Universitária da Universidade Federal de Viçosa, 81p, 1993.
- CHRISTIE, W. W.. Equivalent chain-lengths of methyl ester derivatives of fatty acids on gas-chromatography. **J. Chromatog.** 447: 305-314. 1988.
- CHRISTIE, W. W.. **Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications** 10(3):148. 1987.
- COABISCO, Paris. **Monographie statistique 1977/78**. Paris. 105p. 1978.
- COABISCO, Paris. **Monographie statistique 1978/79**. Paris. 69p. 1979.
- COCHRAN, W.G. & COX, G.M.. **Experimental Design** 2ª ed. New York, Wiley Inc., p:470-476 1957.

- COLWILL, J.K.. **Methods for the collection of consumer acceptability and trainel painel sensory data**. Technical-Memorandum, Campden-Food-&-Research-Association, 506, 37pp. 1988.
- COMMODITIES BULLETIN. **Vegetable olis move ahead**. New York, Mar. 1976.
- CONFECTIONERY fats - for special uses. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 61(3):468 - 472, 1984.
- CORREL, D. W. . **The Versatility of Modern Confectionery Coatering** s.1., s. ed., 197p (Trabalho apresentado no PMCA-Twenty Eight Annual Production Conference). 1975.
- DAMÁSIO, M. H. & COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: Generación de descriptores y selección de catadores.**Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.** 31 (2): 165-178.
- DEOTALE, M.Y. PATIL, M.N. & ADINARAYANIAH. Thin layer chromatographic detection of kokum butter in cocoa-butter. **Journal of Food Science and Technology**, 27:230. 1990.
- DIMICK, P.S. & DE SCHEPPER, D.. Lipid and Hardness Chracteristics of cocoa butters from different geographic regions. **Journal. of the Am. Oil Chem. Soc.** 66(12): 1771 -1776. 1989.
- DIMICK, P.S.. Principles of cocoa butter crystallization. **The Manufacturing Confectioner** (may): 109-114,1991.
- ESTEVES, W.; BARRERA-ARELANO, D.; NUMES, M.L.; GALVÃO, M.T. & ANTONIASSI, R.. Composição de ácidos graxos e triglicerídeos de quatro cultivares de cacau. **Rev. de Ciência Tecnologia de Alimentos**, 14(2): 247-252. 1994.

FAO, Roma. **Consideration of amendment concerning flavour ed chocolate proposed by the committee to the step 9 standard for chocolate.** Roma. 27p. 1978a.

FAO, Roma. **Recommemded international standard for chocolate.** Roma 37p 1978b.

FINCKIE, A.. **Fette Seifen Anstrichm.** 73:534.-546. 1971. Citado em PADLEY & TIMMS, R.E.. The determination of cocoa butter equivalents in chocolate. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.** 57(9):286-292. 1980.

FINCKIE, A. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau** 76(11):76 - 162 1980a. Citado em YOUNG, C. C.. The interpretation of GC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: a new approach. **Journal of the Am. Oil Chem. Soc.** 61(3):576-581. 1984.

FINCKIE, A.. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau** 76(11):187 1980b. Citado em YOUNG, C. C.. The interpretation of GC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: a new approach. **Journal of the Am. Oil Chem. Soc.** 61(3):576-581. 1984.

FINCKIE, A. Möglichkeiten und Grenzen gaschromatographischer Triglyceridanalysen zum Nachweis fremder Fette in Kakaobutter und Schokoladenfetten. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau** 76(11):384 - 389 1980c.

FINCKIE, A.. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau** 78(11):389 1982. Citado em YOUNG, C. C.. The interpretation of GC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: a new approach. **Journal of the Am. Oil Chem. Soc.** 61(3):576-581. 1984.

- FLANZY, J.; BOUDON, M.; LEGER, C. & PIHET, J.. Aplication of carbowax 20M as an open-tubular liquid phase in analyses of nutritionally important fats and oils. **J. Chromatog. Sci.**, 14:17-24. 1976.
- FREGA, N. BOCCI, F. & LERCKER, G.. The HRGC determination of triglycerides. **Ital J. Food Sci.** 4: 257-264. 1990
- GEERAERT, E. & De SCHEPPER, D.. RP-HPLC of the triglyceides and brominated triglycerides. **Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications** 6(2):123 - 132. 1983.
- GEERAERT, E. & SANDRA, P.. In **Proceedings of the 6th International Symposium on Capillary Chromatography**. Dr. Alfred Huethig Publishers, Heidelberg, pp. 174-179. 1984.
- GEERAERT, E. & SANDRA, P.. Capillary GC of triglicerydes in fats and oils using a high temperature phenylmethylsilicone stationary phase. I. **Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications** 8(8):415-422. 1985.
- GEERAERT, E.. In **Chromatography of Lipids in Biomedical Reserch and Clinical Diagnosis**, Chap 2, pp59-73 (Kuksis, A. ed.) Elsevier Science Publishers, Amsterdam. 1987.
- GEERAERT, E. & SANDRA, P.. Capillary GC of triglicerydes in fats and oils using a high temperature phenylmethylsilicone stationary phase the analysis of chocolate fats. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.** 64(1):100 - 105, 1987.

- GEGIOU, D. & STAPHYLAKIS, K.. Detection of cocoa butter equivalents in chocolate. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.** 62(6):1047-1051. 1985.
- GELLINGER, I.; AMADO, R.; NEUKOM, H. KLEINER, J. & MIKLEN, H.. Influence of difference chocolate manufacturing processes on cocoa constituents, espeally cocoa starch. II Chemical and sensory analysis of chocolates. **Lebensmittel-Wissenschalt-und-Technologie**, 17(4): 201-204. 1984.
- GILLETTE, M.. Applications of descriptive analysis. **Journal os Food Protection** 47(5): 403-409, 1984.
- GROB, K., GROB, G. & GROB, K. Jr. **Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications** 2, 109-117. 1979.Citado em MARES, P. High temperature capillary gasliquid chromatography of triacycerols and other intact lipids. **Prog. Lipid Res.** 27: 107-133. 1988.
- GROB, K. Jr.; NEUHOM, H. P.; BATTAGLIA, R.. Triglyceride analysis with glass capillary gas chromatography. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.** 57(9):282 - 286. 1980.
- GROB, K.Jr.. **Journal Chromatography** 287,1-14. 1984. Citado em MARES, P. High temperature capillary gasliquid chromatography of triacycerols and other intact lipids. **Prog. Lipid Res.** 27: 107-133. 1988.
- GÜNTHER, W.. **Tagungsband Zur Incom, Git Verlag, Darmstadt** Seiteen 398p. 1990.

- HANSEN, H.L. & ANDRESEN, K.. Calculation of the retention time of the "air peak" in gas chromatograms. **J. Chromatog.**, 34:246-248. 1968.
- HOFBERGER, R.. Chocolate - differentiating the tastes. **Manufacturing-Confectioner** 73(11) 64-68. 1993.
- ICCO, London. **Report on matters referred to in articles 51 and 52 of international Cocoa Agreement 1972**. 20p.1976.
- IVERSON, J.L.. Gas liquid chromatographic detection of Palm Kernel and Coconut oils in cocoa butter. **Journal of AOAC** 55(6):1319 - 1322. 1972.
- JEE, M. H. & RITCHIE, A. S... Two-dimensional thin-layer chromatography technique for use in lipid analysis. **Journal of Chromatography** 299(2):460-462. 1984.
- KLASSE, V. R. & GUPTA, A.K.S.. Kakaobutter und ihre alternativen für schokoladenprodukte. **Fat Sci Technol.** 92(12):485-492. 1990.
- KIMMEY, R. L. & PERKINS, E. G... Confectionery fat analysis with high performance liquid chromatography. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.** 61(7):1209-1211. 1984.
- KRAMER, J. K. G.; FOUCHARD, R. C. & JENKINS, K.L. Differences in chromatographic properties of fused silica capillary columns coated, crosslinked, bonded, or crosslinked and bonded with polyethylene glycols (carbowax 20M) using complex fatty acid methyl ester mixtures. **J. Chromatog. Sci.**, 23:54-56. 1985.
- LANNES, S.C.S. & GIOIELLI, L.A.. Características físico-químicas da manteiga de cacau e sucedâneos comerciais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 15(1): 89-94, 1995.

- MAIA, E.L.. **Caracterização dos constituintes lipídicos e composição em aminoácidos de peixes de água doce**. Campinas - SP, Universidade Estadual de Campinas, 246p. 1992 .(Tese D.S.) .
- MARKOV, E. & TSCHEUSCHNER, H.D.. Instrumental texture studies on chocolate. IV Comparison between instrumental and sensory texture studies. **Journal of Texture Studies** 20(2)151-160. 1989.
- MARES, P. High temperature capillary gasliquid chromatography of triacycerols and other intact lipids. **Prog. Lipid Res.** 27: 107-133. 1988.
- McEWAN, J.A.; COLWILL, J.S. & THOMSON, D.M.H.. The application of two free-choice profile methods investigate sensory chracteristics of chocolate. **Journal of Sensory Studies** 3(4)271-286. 1989.
- MEILGARD, M. CIVILLE, V. & CARR, B. T.. **Sensory Evaluation Techniques**. CRC Press Inc. Boca Raton, Florida. 279p. 1988.
- METCALFE, L. D.; SCHMITZ, A. A. & PELKA, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. **Anal. Chem.** 38: 514-515. 1966.
- MIWA, T. K. MIKOLAJCZAK, K.L.; EARLE, F.R. & WOLFF, I.A.. Gas chromatographic characterization of fatty acids. Identification constants for mono and dicarboxylic methyl esters. **Anal. Chem.**, 32:1739-1742. 1960.
- MOSKOWISTZ, H. R. **Product testing and sensory evaluation of foods-marketing and R&D approaches**. Food & Nutrition Press, Inc. Westport, 605p, 1983.
- MOSKOWITZ, H.R. **Applied sensory analysis of foods**. Vol. 1. CRC Press, INC. Boca Ratton, 259 p, 1988.

- MONSEIGNY, A. VIGNERON, P.Y. LEVACO, M. & AWOBADA, F..
Analyse chromatographique quantitative des triglycérides sur colone
capillaire de verre. **Revue Francaise des Corps Gras** 26(3): 107-
120. 1979.
- PADLEY & TIMMS, R.E.. The determination of cocoa butter equivalents in
chocolate. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.** 57(9):286-292. 1980.
- PETERSON, B.; PODLAHA, O. & TOREGARD, B.. HPLC Separation of
natural oil triglycerides into fractions with the same carbon number
and numbers of double bonds. **Journal of the Am. Oil Chem Soc.**
58(11):1005 -1008. 1981.
- PHILLIPS, F.C.; ERDAHL, W.L.; SCHMIT, J. A. & PRIVETT,
O.S..Quantitative analysis of triglyceride species of vegetable by
high performance liquid chromatography via a flame ionization
detector.. **Lipids** 19(11):880-887. 1984.
- POWERS, J.J., CENCIARELLI, S., SCHINHOLSER, E.. El uso de
programas estadísticos generales en la evaluación de los resultados
sensoriales. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**,
24(4): 469-484, 1984.
- PURR, A. Détermination de graisses étrangères dans le produits á base
de cacao.**Rev. Int. Choc.** 14:204-240. 1959.
- RISVIK, E.; COLWILL, J.S.; Mc EWAN, J.A. & LYON, D.H. Multivariate
analysis of conventional profiling data: a comparison of British and a
Nowegian trained panel. **Journal of Sensory Studies** 7(2): 97-118.
1992.
- ROSENSTEIN, J.. Cacao y chocolate. 1984. Citado por MEINRS, A.,
KREITEN, K. & JOIKE, H., eds. **Silesia confeterie**, 2:670-
798.1985.

- SCHALLER, V. H.. Anwendung von Hochtemperatururphasen für die triglyceridanalytik mittels kapillar-GC. **Fat Sci. Technol.** 93:510-515. 1991.
- SCHMID, P.P., MÜLLER, M.D. & SIMON, W.. **Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications** 2,675-676. 1979. Citado em MARES, P. High temperature capillary gasliquid chromatography of triacycerols and other intact lipids. **Prog. Lipid Res.** 27: 107-133. 1988.
- SELAMAT, J.. Acidic chracteristics of cured and roasted cocoa beans from different countries of origin and flavor of the resulting chocolate. **Dissertation Abstracts International** 49 (4) 964 - 966. 1988.
- SHRIDHAR, R. & LAKSHMINARAYAMA, G..Triacylglycerol compositions of some vegetable fats with potential for preparation of cocoa butter equivalents by high performance liquid chromatography. **Journal of the Oil Technologists Association of India**: 23(3):42-43.1991.
- SHUKLA, V. K. S.; SCHIOTZ NIELSEN, W. & BATSBERG, W.. A simple and direct procedure for evaluation of trigliceride composition of cocoa butters by HPLC -a comparison with the existing TLC - GC method. **Fette Seifen Anstrichmittel** 85(7):274 - 278, 1983.
- STONE, H.; SIDEL, J. L.; OLIVER, S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, R.C..Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis **Food Technology** 28 (11): 24-34. 1974
- STONE, H. & SIDEL, J. L..**Sensory Evaluation Practicez**. Academic Press, Inc., London 311p. 1985.

- TAKAHASHI, K. HIRANO, T. & ZAMA, K.. A new concept for determining triglyceride composition of fats and oils by liquid chromatography. **Journal of Am. Chem. Soc.** 61(7): 1226-1229. 1984.
- TOSTA FILHO, I.. **Cacau manjar dos Deuses**. Bahia, ICB/COMCAUBA, 38p. 1952.
- TRATTER, H. & PRÉVÔT, A.. Gas chromatographic separation of triglycerides according to their degree of insaturation on glass capillary columns. **Journal of High Resolution Chromatography and Chromatography Communications** 4(3):109 - 114. 1981.
- VAN WYNGAARDEN, D.T.; THYSSEN, L.A. & OSSINGA, T.D.. **Fatty acid composition of cocoa butter by gas chromatography**. Z. Lebesmen. Unters Forsch., 137(3)171-179. 1968.
- VANNIEUWENHUYZE, F. & SANDRA, P. Selectivity optimization for the capillary gas chromatographic analysis of bacterial celular fatty acids. **Chromatographia**, 23: 850-855. 1987.
- WOIDICH, H.; GNAUER, H. RIEDL, O. & GALINOUSKY, E. Über die Zusammensetzung der kako-butters. **Z. Lebensmittel Unters U. Forsch.** 2, 91- 95. 1964.
- YOSHIKAWA, S.; NISHIMARU, S.; TASHIRO, T. & YOSHIDA, M.. Collection and classification of words for description of food texture. I. Collection of words. **J. Texture St.** 1: 437-442.
- YOUNG, C. C.. The interpretation of GC triglyceride data for the determination of cocoa butter equivalents in chocolate: a new approach. **Journal of the Am. Oil Chem. Soc.**, 61(3):576-581. 1984.