

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

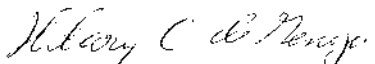
**PROCESSO DE ALCALINIZAÇÃO DOS "NIBS" DE CACAU
(*Theobroma cacao* L.) E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO
PÓ**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Eliete da Silva Bispo, aprovada pela Comissão Julgadora em 03 de novembro de 1999.

Campinas, 03 de novembro de 1999

Eliete da Silva Bispo

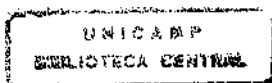

Profa. Dra. Hilary C. de Menezes
Presidente da Banca

**Orientadora: Profa. Dra. Hilary Castle de Menezes
Co-orientadora: Dra. Vera Lucia Pupo Ferreira**

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

Campinas - SP - Brasil

1999



Aos meus pais

JOSÉ BISPO

"in memoriam "

HELENA DA SILVA BISPO

Pelo exemplo de vida incentivo e amor

Aos meus irmãos

Aos meus sobrinhos

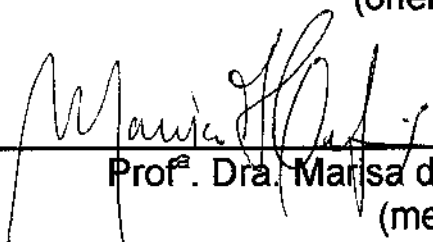
Pelo amor, carinho e compreensão que sempre nos uniu.

DEDICO

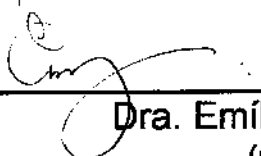
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dra. Hilary Castle de Menezes
(orientadora)



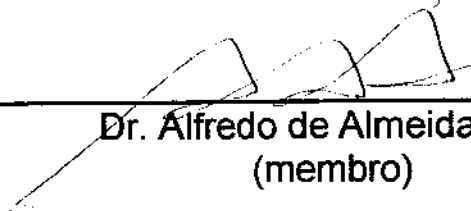
Prof.^a. Dra. Marisa de Nazaré Hoelz Jackix
(membro)



Dra. Emília Emico Miya Mori
(membro)



Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García
(membro)



Dr. Alfredo de Almeida Vitali
(membro)

Prof.^a. Dra. Maria Aparecida Azevedo Pereira da Silva
(suplente)

Dra. Vera Lúcia Signorelli Baldini
(suplente)

Campinas, novembro de 1999

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela coragem de acreditar sempre na vida.

À Vera Lúcia Pupo Ferreira, pelo incentivo, amizade, sugestões e idéias que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Barros, pela valiosa compreensão, carinho e companheirismo constante, que tanto me faz feliz.

À professora Hilary, pelo apoio e atenção sempre dispensada.

A minha grande irmã Jucilia pelo apoio, incentivo e colaboração durante o meu período de ausência.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos, em particular aos pesquisadores: Alfredo Almeida Vitali, Flávio Schmitt, Emília Emico Miya Mori, Vera Lúcia Signorelli Baldini e Katumy Yotsuyanagi, pela valiosa colaboração.

Aos amigos Margarida, Lino, Melissa e Paulo, pela ajuda, prontidão, amizade e solidariedade. Que o tempo e a distância sirva somente para reforçar a nossa amizade.

A todos os colegas, professores e funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, em particular aos professores Horácio e Marisa, pela grande demonstração de amizade e ajuda sincera.

À Universidade Federal da Bahia e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela oportunidade e apoio financeiro concedido.

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento a esta pesquisa.

Ao Laboratório de Bromatologia da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, pelo apoio constante no desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

Página

Lista de Tabelas do Capítulo 1.....	iv
Lista de Tabelas do Capítulo 2.....	iv
Lista de Tabelas do Capítulo 3.....	iv
Lista de Tabelas do Capítulo 4.....	x
Lista de Tabelas do Capítulo 5.....	x
Lista de Figuras do Capítulo 1.....	xi
Lista de Figuras do Capítulo 2.....	xi
Lista de Figuras do Capítulo 3.....	xii
Lista de Figuras do Capítulo 4.....	xiii
Lista de Figuras do Capítulo 5.....	xiii
Resumo	xiv
Summary	xvii

Introdução.....	1
-----------------	---

CAPÍTULOS

CAPÍTULO I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....4

1. O CACAU.....	5
1.1. Introdução.....	5
1.2. Características da planta	6
1.3. Variedades.....	8
1.4. Composição química da amêndoa do cacau.....	8
1.5. Aspectos tecnológicos do cacau.....	9
1.5.1. Fermentação.....	10
1.5.2. Torração.....	13
1.5.3. Conchagem.....	18
1.5.4. Produção da manteiga.....	19
1.5.5. Produção do pó de cacau.....	20
1.5.6. Processos de alcalinização.....	21
2. A COR NOS ALIMENTOS.....	27
3. CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE SENSORIAL.....	29
4. CONSIDERAÇÕES SOBRE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	34
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

CAPÍTULO II. CARACTERIZAÇÃO DOS “NIBS” DE CACAU.....42

1 INTRODUÇÃO.....	43
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	45
2.1 Material.....	45
2.2 Métodos.....	45
2.2.1 Avaliação das amêndoas por prova de corte (“cut test”).....	45
2.2.2 Massa de 100 amêndoas colhidas ao acaso.....	46
2.2.3 Teor de umidade das amêndoas e do “nibs”.....	46

2.2.4 Classificação dos “nibs” (granulometria).....	46
2.2.5 pH.....	47
2.2.6 Teor de gordura.....	47
2.2.7 Teor de cinzas.....	47
2.2.8 Proteína.....	47
2.2.9 Fibra alimentar total.....	47
2.2.10 Teobromina e cafeína.....	47
2.2.11 Análise microbiológica.....	47
2.2.12 Microscopia das amêndoas e “nibs” de cacau.....	48
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
3.1 Análises da matéria-prima.....	48
3.1.1 Avaliação das amêndoas: Prova de corte (“cut test”), umidade e massa das amêndoas de cacau.....	48
3.2 Análises dos “nibs”.....	49
3.2.1 Classificação dos “nibs” (Granulometria).....	49
3.2.2 Determinações físicas e químicas.....	50
3.2.3 Análises microbiológicas.....	53
3.3 Microscopia da amêndoa fermentada, “nibs” fermentado e torrado e “nibs” torrado e alcalinizado.....	54
4 CONCLUSÕES.....	58
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
 CAPÍTULO III. PROCESSOS DE ALCALINIZAÇÃO DOS “NIBS” DE CACAU..62	
1 INTRODUÇÃO.....	63
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	65
2.1 Matéria prima.....	65
2.2 Processo de alcalinização dos “nibs” de cacau.....	65
2.2.1 Descrição das etapas dos processos.....	66
2.3 Delineamento estatístico.....	71
2.4 Análises dos pós de cacau alcalinizados.....	74
2.5 Análises estatísticas dos dados.....	75
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
3.1 Efeitos das variáveis independentes nos teores de cinzas, pH, e COR L*/a*b*, b*/a* e os dos pós de cacau alcalinizados.....	76
3.2 Análise sensorial (teste de aceitabilidade).....	102
4 CONCLUSÕES.....	118
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
 CAPÍTULO IV. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS E DA MANTEIGADE CACAU.....121	
1 INTRODUÇÃO.....	122
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	123
2.1 Material.....	123
2.2 Métodos.....	124
2.2.1 Análises microbiológicas dos “nibs” de cacau alcalinizado.....	124
2.2.2 Análises realizadas nos pós de cacau alcalinizados.....	125
2.2.2.1 Teor de umidade.....	125

2.2.2.2 Teor de gordura.....	125
2.2.2.3 Proteína.....	125
2.2.2.4 Teor de cinzas.....	125
2.2.2.5 Fibra alimentar total.....	125
2.2.2.6 Alcalinidade das cinzas solúveis e insolúveis.....	125
2.2.2.7 Teobromina e cafeína.....	125
2.2.2.8 Acidez (em ácido oleico).....	125
2.2.2.9 Índice de saponificação.....	126
2.2.2.10 Índice de peróxido.....	126
2.2.2.11 Granulometria.....	126
2.2.2.12 Sedimentação.....	126
2.2.2.13 Densidade aparente acomodada.....	126
2.2.2.14 Distribuição dos tamanhos das partículas.....	127
2.2.2.15 Potencial zeta das partículas.....	128
2.2.2.16 Análise dos componentes voláteis do cacau.....	130
2.2.2.17 Análises estatísticas.....	131
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	132
3.1 Análises microbiológicas dos "nibs" alcalinizados.....	132
3.2 Umidade, gordura e proteína.....	134
3.3 Teores de fibras, alcalinidade das cinzas solúveis e insolúveis.....	136
3.4 Cafeína e teobromina.....	142
3.5 Avaliação química da manteiga de cacau.....	143
3.6 Sedimentação, densidade aparente acomodada, finura e potencial zeta.....	145
3.7 Determinação da distribuição do tamanho das partículas.....	148
3.8 Teor de metilpirazinas nos pós de cacau alcalinizados.....	149
4 CONCLUSÕES.....	152
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153

CAPÍTULO V. ANÁLISE SENSORIAL DESCRITIVA E QUANTITATIVA DOS PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS.....	155
1 INTRODUÇÃO.....	156
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	159
2.1 Material.....	159
2.2 Método.....	160
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	162
3.1 Desenvolvimento de terminologia descritiva.....	162
3.2 Seleção de provadores para análise descritiva quantitativa do aroma dos pós de cacau.....	162
3.3 Seleção de provadores para análise descritiva quantitativa das bebidas achocolatadas.....	164
3.4 Análise descritiva quantitativa para os pós de cacau alcalinizados e achocolatados.....	164
3.4.1 Representação da análise dos componentes principais.....	169
3.4.2 Representação no gráfico aranha.....	172
4 CONCLUSÕES.....	176
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	177

ANEXOS.....	178
Anexo I.....	179
Anexo IA.....	180
Anexo II.....	181
Anexo III.....	191
Anexo IV.....	192
Anexo IVA.....	193
Anexo V.....	194
Anexo VI.....	195
Anexo VIA.....	196
Anexo VII.....	197

Lista de tabelas do Capítulo 1

1. Composição química dos "nibs" de cacau.....	9
2. Componentes voláteis do aroma de cacau.....	17
3. Composição química do pó de cacau antes e após a alcalinização.....	24
4. Condições de processo para a produção de pó de cacau alcalinizado a Partir do pó de cacau natural.....	24
5. Condições de processo de pó de cacau alcalinizado a partir da torta de cacau natural.....	25
6. Análises físicas e químicas do pó de cacau alcalinizado e natural.....	26

Lista de tabelas do Capítulo 2

1. Valores médio e desvio padrão nas determinações da prova de corte das amêndoas de cacau.....	49
2. Classificação dos tamanhos dos "nibs" de cacau.....	50
3. Valores médios das análises físicas e química dos "nibs" de cacau.....	51
4. Valores médios dos resultados das análises microbiológicas nos "nibs" de cacau.....	53

Lista de tabelas do Capítulo 3

1. Balanço de massa de K_2CO_3 em 2kg de "nibs" com 3% de umidade.....	67
2. Tempo e pressão utilizados na otimização da prensagem da massa de cacau alcalinizada.....	71
3. Níveis de variações das variáveis independentes.....	72
4. Delineamento experimental para as variáveis independentes.....	73
5. Valores dos dados de pH, cinzas e cor $L^* a^* b^*$ e b^*/a^* obtidos dos pós de cacau alcalinizados.....	77
6. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre os teores de cinzas dos pós de cacau alcalinizados.....	78
7. Análise de Variância para o teor de cinzas nos pós alcalinizados.....	79
8. Estimativa dos efeitos sobre o pH.....	81
9. Análise de Variância para o pH.....	82
10. Estimativa das variáveis independentes sobre os valores da cor L^* dos pós de cacau alcalinizados.....	85
11. Análise de variância para Luminosidade L^* dos pós de cacau alcalinizados.....	86
12. Estimativa dos efeitos das variáveis sobre a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	89
13. Análise de variância para a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	90
14. Estimativa dos efeitos sobre a cor b^* dos pós de cacau alcalinizados.....	93
15. Análise de variância para a cor b^*	94
16. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre a relação da b^*/a^* da cor dos pós de cacau alcalinizados.....	97
17. Análise de variância para relação b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	98
18. Valores médios da aceitabilidade da cor, sabor, aceitação geral e Aparência global dos achocolatados.....	102

19. Estimativa das variáveis independentes sobre a aceitação da cor.....	103
20. Análise de Variância do teste de aceitação de cor.....	103
21. Estimativa das variáveis independentes sobre a aceitabilidade do sabor dos achocolatados.....	106
22. Análise de variância para a aceitabilidade do sabor.....	107
23. Estimativa das variáveis sobre a aceitabilidade da aparência global dos achocolatados.....	110
24. Análise de variância dos dados da aparência global.....	111
25. Estimativa das variáveis sobre a aceitação de uma forma geral dos achocolatados.....	114
26. Análise de variância do teste de aceitação de forma global.....	115

Lista de tabelas do Capítulo 4

1. Níveis decodificados do Delineamento Experimental do processo dos "nibs" de cacau alcalinizados.....	124
2. Característica da estabilidade em relação ao potencial zeta.....	130
3. Valores médios de determinações das contagens de <i>Bacillus cereus</i> . Contagem total de aeróbios mesófilos, bolores termoresistentes, bolores e leveduras, <i>salmonella</i> , coliformes totais e fecais e <i>S. aureus</i> nos "nibs" de cacau alcalinizados.....	133
4. Valores médios dos dados de umidade, proteína e gordura dos pós de cacau alcalinizados.....	135
5. Valores médios dos dados de cinzas, fibras, alcalinidade das cinzas solúveis e insolúveis.....	136
6. Estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre os teores de alcalinidade das cinzas solúveis dos pós de cacau alcalinizados.....	139
7. Análise de variância para a alcalinidade das cinzas solúveis.....	140
8. Valores médios das determinações de cafeína e teobromina em 7 Amostras de pós de cacau alcalinizado.....	143
9. Índices de acidez, de saponificação e de peróxido das manteigas extraídas das massas de cacau alcalinizadas.....	144
10. Valores médios de sedimentação, densidade aparente, finura (granulometria) e potencial zeta dos pós de cacau alcalinizados.....	146
11. Tamanho médio das partículas e intervalos característico da curva de distribuição do tamanho das partículas para cada ensaio dos pós de cacau alcalinizados.....	149
12. Concentração das metilpirazinas em amostras de pó de cacau natural e Alcalinizados em µg/kg do pó.....	151

Lista de tabelas do Capítulo 5

1. Dados dos processos de alcalinização dos pós de cacau analisados a partir do "nibs".....	159
2. Valores médios obtidos de 13 provadores e três repetições para as Avaliações dos atributos de aroma dos pós de cacau alcalinizados.....	165
3. Valores médios obtidos de 13 provadores e três repetições para os	

atributos das bebidas achocolatadas.....	165
--	-----

Lista de Figuras do Capítulo 1

1. Árvore do cacau com fruto maduro.....	7
2. Fluxograma do processo de obtenção da manteiga, do pó de cacau alcalinizado e não alcalinizado, e do chocolate.....	12
3. Metodologia geral da análise sensorial.....	31

Lista de Figuras do Capítulo 2

1. Parênquima da amêndoa fermentada a (800x), tendo as espessas Paredes celulares destacadas por coloração com Safrinina.....	55
2. Parênquima cotiledonar da amêndoa fermentada (500x), sem coloração Histológica, demonstrando relativa entre células naturalmente pigmentadas e células não pigmentadas.....	55
3. O mesmo parênquima cotiledonar da figura anterior (2000x), células Pigmentadas (P) e demarcação (A) de algumas áreas contendo grânulos de amido.....	55
4. Parênquima cotiledonar da amêndoa fermentada (500x), observada sob luz polarizada para destacar os grânulos de amido (A). As áreas escuras (não polarizadas) pertencem às células pigmentadas e zonas por onde se difundiu o conteúdo das células pigmentadas durante a fermentação.....	55
5. Parênquima da amêndoa fragmentada (500x), contrastado com lugol e demonstrando a frequência do amido dentro do parênquima.....	56
6. Parênquima da amêndoa fermentada (800x), contrastado com lugol demonstrando que os grânulos do amido agrupam-se em blocos irregulares e não ocupam todo espaço celular.....	56
7. Parênquima da amêndoa fermentada (500x), contrastado com Azul de Coomassi Brilhante para evidenciar as frações proteicas. As células pigmentadas estão mais contrastadas demonstrando maior quantidade de proteína.....	56
8. Detalhamento da figura anterior (2000x), demonstrando que as frações proteicas tem distribuição irregular dentro do parênquima e que sofreram possível difusão após o processo de fermentação.....	56
9. Parênquima do "nibs" torrado (500x), evidenciando a porção lipídica pelo Sudam IV.....	57
10. Detalhamento da figura anterior (800x), demonstrando que as gotículas de óleo, após o corte histológico, coalescem e extravasam sobre a superfície do parênquima.....	57

Lista de Figuras do Capítulo 3

1. Fluxograma do processo de alcalinização do pó de cacau a partir dos "nibs".....	66
--	----

2. Sistema para alcalinização dos "nibs" de cacau utilizando tacho Encamisado.....	68
3. Fotografia da prensa hidráulica, matriz e pistão de prensagem.....	70
4. Valores observados vs preditos das variáveis independentes sobre os teores de cinzas.....	79
5. Efeito da Temperatura e da conc. de K_2CO_3 no teor de cinzas dos pós de cacau alcalinizados.....	80
6. Efeito do Tempo e da conc. de K_2CO_3 no teor de cinzas dos pós de cacau alcalinizados.....	80
7. Valores de observados vs preditos das variáveis independentes sobre o pH.....	83
8. Efeito das variáveis independentes Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre o pH dos pós alcalinizados.....	84
9. Efeito das variáveis independentes Tempo e conc. de K_2CO_3 sobre o pH dos pós alcalinizados.....	84
10. Valores observados vs previstos das variáveis independentes sobre a cor L^*	87
11. Efeito das variáveis Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre a cor L^* nos pós de cacau alcalinizados.....	88
12. Efeito das variáveis independentes Tempo e conc. de K_2CO_3 sobre a cor L^* dos pós de cacau alcalinizados.....	88
13. Valores observados vs previstos para o parâmetro de cor vermelha a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	91
14. Efeito das variáveis independentes Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	92
15. Efeito das variáveis independentes Tempo e conc. de K_2CO_3 sobre a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	92
16. Valores observados vs preditos para os parâmetros da cor b^* dos pós de cacau alcalinizados.....	95
17. Efeito das variáveis independentes Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre a cor b^*	96
18. Efeito das variáveis independentes Tempo e conc. de K_2CO_3 sobre a cor b^* dos pós de cacau alcalinizados.....	96
19. Valores Observados vs Preditos sobre a relação b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	99
20. Efeito das variáveis independentes Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre a relação da cor b^*/a^*	100
21. Efeito das variáveis independentes Tempo e conc. de K_2CO_3 sobre a relação da cor b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados.....	100
22. Região de otimização do pó de cacau comercial nas faixas de temperatura e concentração de K_2CO_3 , considerando as interseções de pH, cor L^* , a^* , b^* e relação b^*/a^*	101
23. Valores Observados vs Previstos para o teste de aceitação de cor.....	104
24. Efeito das variáveis independentes Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação de cor.....	105
25. Efeito das variáveis independentes tempo e conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação de cor dos achocolatados.....	105

26. Valores Observados vs Previstos para o teste de aceitação do sabor.....	108
27. Efeito das variáveis independentes Temperatura e conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação de sabor dos achocolatados.....	109
28. Efeito das variáveis independentes Tempo e conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação do sabor dos achocolatados.....	109
29. Valores Observados vs Previstos da aceitabilidade da Aparência Global.....	112
30. Efeito das variáveis independentes Temperatura e Conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação da aparência global dos achocolatados.....	113
31. Efeito das variáveis independentes Tempo e Conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação da aparência global dos achocolatados.....	113
32. Valores Observados vs Previstos da Aceitabilidade geral.....	116
33. Efeito das variáveis independentes Temperatura e Conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação dos achocolatados de uma forma global.....	117
34. Efeito das variáveis independentes Tempo e Conc. de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação de uma forma global.....	117

Lista de Figuras do Capítulo 4

1. Desenho esquemático do aparelho zeta-meter.....	129
2. Valores Observados vs Preditos da Alcalinidade das cinzas solúveis.....	140
3. Efeito da Temperatura e da Conc. de K_2CO_3 nos teores de cinzas solúveis..	141
4. Efeito do Tempo e da Conc. de K_2CO_3 nos teores de cinzas solúveis.....	141
5. Concentração das metilpirazinas em amostras de pós de cacau torrado e torrado e alcalinizado, em $\mu g/kg$ do pó de cacau.....	151

Lista de Figuras do Capítulo 5

1. Modelo da ficha de avaliação desenvolvida pelo método ADQ.....	163
2. Projeção bidimensional da análise de componentes principais da avaliação do aroma das amostras dos pós de cacau alcalinizados.....	170
3. Projeção bidimensional da análise de componentes principais das bebidas achocolatadas.....	171
4. Gráfico Aranha com as médias dos atributos sensoriais da avaliação do aroma dos pós de cacau alcalinizados.....	173
5. Gráfico Aranha com as médias dos atributos sensoriais avaliados nas bebidas achocolatadas.....	175

RESUMO

Com o lançamento de novos produtos, que vem ocorrendo nos últimos anos, em virtude de fatores como o desenvolvimento tecnológico, crescimento da concorrência externa, competitividade do setor e exigência do consumidor, que incorporou novos valores às suas preferências, as indústrias do Brasil, estão necessitando aprimorar o processo de desenvolvimento de novos produtos, visando uma velocidade de lançamento cada vez maior, de maneira mais econômica e eficiente. Diante deste cenário, a utilização de produtos de cacau vem aumentando consideravelmente. Embora as indústrias brasileiras de produtos de cacau se utilizem de controle rigoroso no processo para obtenção de pós de cacau, elas apresentam dificuldades nos parâmetros de controle mais adequados que determinam a obtenção destes. Este trabalho teve como objetivo estudar a alcalinização do "nibs" de cacau e avaliar a qualidade do pó alcalinizado. Nas faixas do processo de alcalinização estudada, é possível obter pós de cacau alcalinizado com parâmetros de cor L^* , a^* , b^* , b^*/a^* de grande importância comercial.

Na primeira etapa, efetuou-se a classificação física das amêndoas de cacau utilizadas na produção dos "nibs". Foram realizadas determinações físicas, químicas e microbiológicas nos "nibs" torrados utilizados como matéria-prima para o processo de alcalinização. Foram realizadas análises microscópicas sobre cortes histológicos observados sob luz normal e polarizada das amêndoas e "nibs", com a finalidade de observar as mudanças ocorridas no parênquima cotiledonar durante as etapas de fermentação, torração e alcalinização. A classificação das amêndoas de cacau se encontravam de acordo com os padrões do Conselho Nacional do Comércio Exterior. Os resultados das determinações físicas, químicas e microbiológicas dos "nibs" estavam de acordo com as especificações da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. As análises microscópicas das amêndoas de cacau evidenciaram no parênquima cotiledonar a presença de proteínas, grânulos de amido, células pigmentadas

(polifenóis) e, no "nibs" torrado e alcalinizado, demonstraram que as gotículas de óleo coalesceram e extravasaram sobre a superfície do parênquima.

Na segunda etapa, utilizou-se um planejamento experimental composto rotacional central, tendo com variáveis independentes (fatores): temperatura (60; 72; 90; 108; 120°C), tempo (30; 54; 90; 126; 150 min.) e concentração de K_2CO_3 (0,0; 1,22; 3,0; 4,78; 6%). A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi usada para estudar o efeito do pH, cor $L^*a^*b^*$ dos pós obtidos e análise sensorial de aceitabilidade dos pós formulados como achocolatados. Para cada resposta, foi realizada a análise de variância (ANOVA) para determinar as diferenças significativas entre as várias combinações de tratamentos, os modelos foram ajustados e utilizados para construção de gráficos de superfície utilizando o programa STATISTICA. A temperatura e concentração de K_2CO_3 foram as variáveis que mais influenciaram o processo de alcalinização para as respostas de teor de cinzas, pH, cor $L^*a^*b^*$ e relação b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados. A otimização do processo para as respostas obedeceu aos limites de concentração de K_2CO_3 e teores de cinzas, conforme estabelecido pela legislação brasileira. A região de otimização do processo de alcalinização do pó de cacau comercial foi encontrada por meio de técnicas de processamento digital de imagens (superposição), sendo representada pelas seguintes condições: temperatura na faixa de 90 a 92,8°C e concentração de K_2CO_3 na faixa de 3,0 a 3,22%. A aceitabilidade da cor foi bastante influenciada pela temperatura, tempo e concentração de K_2CO_3 , sendo a aceitabilidade do sabor dos achocolatados muito pouco influenciada pelo processo de alcalinização, nas faixas experimentais estudadas.

Nas etapas seguintes, foram realizadas determinações microbiológicas, físicas, químicas e análise sensorial descritiva e quantitativa dos pós de cacau alcalinizados. Para o estudo comparativo das médias, foi feito o teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Em alguns casos, as médias foram tratadas por análise de regressão múltipla da metodologia de superfície de resposta. Os valores de umidade se situaram na faixa de 7,01 a 11,75%; os de gordura, de 8,33 a 15,10%; e os de proteína, de 20,74 a 23,79%. Utilizando a MSR, verificou-se

que os valores da alcalinidade das cinzas solúveis foram bastante influenciados pela concentração de K_2CO_3 . Os teores de fibra alimentar total foram influenciados pelo processo de alcalinização; os teores de teobromina e cafeína nas sete amostras analisadas não diferenciaram significativamente ao nível de 5%. As análises realizadas nas manteigas extraídas da massa alcalinizada mostraram que a alcalinização pouco alterou os índices de acidez, saponificação e peróxido. A distribuição dos tamanhos das partículas apresentou uma distribuição satisfatória quando comparada ao pó de cacau comercial. O processo de alcalinização não influenciou os valores das metilpirazinas em relação ao cacau em pó não alcalinizado. O processo de alcalinização influenciou a cor, aroma e sabor alcalino, adstringência, aroma e sabor de chocolate e aroma de queimado dos pós e das bebidas achocolatadas. De uma maneira geral, os melhores tratamentos foram os de n^{os} 4, 11, e 12, e o pior tratamento foi o de n^o 7.

Palavra-chave: cacau.

SUMMARY

With the constantly increasing appearance of new products on the market, which has occurred as a result of factors such as technological development, growth of internal and external competition and consumer demands, incorporating new values into their preferences, brazilian industries need to improve their new product development programmes, aiming at a more economic and efficient system, thus increasing the frequency and decreasing the time taken to introduce new products onto the market. Within this context, the use of cocoa products has considerably increased. Although the brazilian cocoa products industries apply rigorous controls to their processes used to obtain cocoa powders, they encounter difficulties in determining the most adequate control parameters to do this. This research aimed at studying the alkalization of cocoa nibs and evaluating the quality of the alkalized cocoa powder. In the range of alkalization processes studied it was possible to obtain cocoa powders with L^* , a^* , b^* and b^*/a^* colour parameters of great commercial importance.

In the first stage, the cocoa beans used for the production of the nibs were physically classified. The roasted nibs used for the alkalization process were then analyzed physically, chemically and microbiologically. Microscopic evaluations of histological sections of the beans and nibs were also carried out, using normal and polarized light, with the objective of following changes in the parenchymal tissue of the cotyledons during the processes of fermentation, roasting and alkalization. The classification of the cocoa beans was within the standards of the National Council for External Commerce. The results of the physical, chemical and microbiological analyses of the nibs were in accordance with the specifications of the Secretary for Sanitary Vigilance of the Ministry of Health. The microscopic observations showed the presence of proteins, starch granules and pigmented cells (polyphenols) in all samples and in the roasted nibs and alkalized roasted nibs, coalescence of oil droplets could be seen spreading over the parenchymal surface.

In the second stage, a central composite experimental design was used. The variable independents (factors) were: temperature (60, 72, 90, 108, 120°C), time (30, 54, 90, 126, 150 min.) and K_2CO_3 concentration (0.0, 1.22, 3.0, 4.78, 6.0%). Response surface methodology was used to study the effect on pH and $L^*a^*b^*$ colour of the powders obtained, and a sensory analysis for the acceptability of the formulated chocolate powders. For each response, an analysis of variance (ANOVA) was used to determine any significant differences between the various combinations of treatment, the models being adjusted and used for the regression procedure to construct surface graphs using the programme STATISTICA. Temperature and K_2CO_3 concentration were the variables which most influenced the alkalinization process for the responses of ash content, pH $L^*a^*b^*$ colour and the ratio of b^*/a^* of the alkalinized cocoa powders. Optimization of the process for the responses obeyed the limits for K_2CO_3 concentration and ash content imposed by the brazilian legislation. The optimum conditions of the process were established by means of digital processing techniques, being represented by the following conditions: temperature between 90 and 92,8°C, and K_2CO_3 concentration between 3,0 and 3,22%. The acceptability of the colour was highly influenced by temperature, time and K_2CO_3 concentration, the acceptability of flavour of the chocolate powders being little influenced by the alkalinization process in the range studied.

In the following stages, microbiological, physical and chemical analyses were carried out and a descriptive and quantitative sensory analysis of the alkalinized cocoa powders. Tukey's test was used for a comparative study of the means at a level of 5% significance. In some cases the means were submitted to the multiple regression analysis of the response surface methodology. The moisture contents were in the range from 7.01 to 11.75% and the fat contents between 8,33 and 15.10%. The values for protein varied between 20.74 and 23.79%. Using RSM it was shown that the values for the alkalinity of the soluble ash were considerably influence by the K_2CO_3 concentration. The values for total food fibre were highly influenced by the alkalinization process. It was observed that the values for theobromine and caffeine in the seven samples analyzed did not

differ significantly at the 5% level of significance. The analyses carried out on the cocoa butter extracted from the alkalinized mass showed that the alkalinization process little affected the acidity, saponification and peroxide indexes. The particle size distribution showed a satisfactory distribution when compared to commercial cocoa powders. The alkalinization process did not affect the values for methylpyrazines, when compared to the untreated cocoa powder. The alkalinization process did affect the colour, alkaline aroma and taste, astringency, chocolate aroma and taste and burnt aroma of the formulated chocolate powders and drinks. In general it can be concluded that the best treatments were n^{os} 4, 11 and 12 and the worst n^o 7.

Key-words: cocoa.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do sabor de chocolate, além de estar intimamente relacionado à variedade do cacau utilizado, depende principalmente dos processos de fabricação, que se iniciam no campo com a fermentação e secagem das sementes do cacau, estendendo-se às etapas industriais de torração das amêndoas, tratamento térmico, conchagem da massa de cacau, e dos processos de alcalinização (BECKETT, 1994).

A alcalinização afeta as tonalidades de cor do pó de cacau, que variam do marrom amarelado ao marrom avermelhado, chegando ao marrom escuro e até ao preto, dependendo das condições de processamento e do tipo de cacau utilizado para o processamento (SCHENKEL, 1973; ANDRES, 1983; MARTIN, 1987; MINIFIE, 1989; MINSON, 1992; O'CARROL, 1995; KATTENBERG, 1995).

O processamento do pó de cacau alcalinizado é de grande importância comercial por aumentar a molhabilidade e as propriedades de suspensão do pó, conferir sabor agradável, reduzindo ainda a contagem microbiana inicial (SCHENKEL, 1973).

A alcalinização pode ser feita em várias etapas do processamento, nas amêndoas, "nibs", massa ou torta. Cada tipo de processo apresenta vantagens e desvantagens. No caso da alcalinização dos "nibs", as vantagens residem na obtenção de uma gama maior de cores e sabores de pó de cacau com qualidade superior (COOK, 1972).

Pesquisas bioquímicas e tecnológicas, relacionadas ao desenvolvimento de sabor do chocolate nas diversas etapas do processamento do cacau, estão sendo realizadas para assegurar uma alta qualidade e uniformidade do produto final.

O processo de alcalinização de produtos de cacau envolve o tratamento desses produtos com agentes alcalinizantes com variações de temperatura, tempo e fluxo de ar, elevando o pH de seu valor inicial (pH 5,0) para 7,0 ou até 8,5. Por esse processo, tanto a cor como o perfil de sabor são significativamente modificados.

Dos três principais atributos de qualidade dos alimentos - cor, sabor e textura - a cor torna-se cada vez mais importante para a aceitabilidade pelo consumidor. Muitas vezes precisa-se adicionar cor aos alimentos para promover ou aumentar sua apetitosidade e atratividade (FERREIRA, 1981). É o que acontece no uso de produtos de cacau alcalinizado em bolos, biscoitos, coberturas, recheios e outros produtos.

A cor do pó de cacau é mais intensa quando o teor residual de gordura é maior. No entanto, com a diminuição do tamanho das partículas, estas ficam mais dispersíveis nos líquidos, tornando-se possível o uso do pó de cacau com teor de gordura mais reduzido (SCHENKEL, 1973) .

Modificações nas diversas fases do processo de alcalinização e utilização de vários agentes alcalinizantes têm sido testados visando a melhoria do processo. A concentração de cada ingrediente e os métodos de processamento são específicos de cada fabricante e considerados segredos industriais ou protegidos por patentes.

WELCH (1981) relata que o pH, a cor e a dispersibilidade são os fatores mais importantes, o que indica a necessidade de programas de controle de qualidade efetivos para melhoria desses parâmetros.

Embora as indústrias de produtos de cacau no Brasil se utilizem de controle rigoroso no processo para obtenção de pós na tonalidade e pH desejados, faltam dados sobre os parâmetros que determinam a obtenção de produtos com perfis de cor e sabor e propriedades físicas desejadas.

Para a maioria dos centros de pesquisa e indústrias nacionais, a falta de informações técnicas e a necessidade de importação de equipamentos específicos para testes em pequena escala têm dificultado o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de melhorar a qualidade e reduzir custos de produtos industrializados de cacau.

OBJETIVOS

- Definir os parâmetros do processo de produção do pó de cacau alcalinizado, a partir dos "nibs", para o desenvolvimento de tecnologia nacional, e obtenção de produtos com características sensoriais, físicas e químicas desejadas.
- Otimizar o processo de alcalinização dos "nibs" de cacau com base nos principais parâmetros de qualidade: pH, cor, sabor, dispersibilidade.
- Caracterizar física, química e sensorialmente os produtos obtidos.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. O CACAU

1.1. INTRODUÇÃO

O cacau (*Theobroma cacao* L.) pertence à família *Sterculiaceae*. Encontra-se na floresta amazônica, e suas principais variedades são cultivadas nas Américas, África, Ásia e Oceania (ROHAN, 1964; LAJUS, 1982).

A produção mundial de cacau é de aproximadamente 2,4 milhões de toneladas por ano. Os maiores produtores são: Costa do Marfim, Gana, Indonésia, Malásia e Brasil. No Brasil, a Bahia detém a maior área cultivada, tendo o cultivo se iniciado com a variedade Forastero, trazida da Amazônia (BECKETT, 1994). Segundo a Organização Internacional do Cacau, a produção de cacau no Brasil em 1994/95 foi de 245 mil toneladas, o que corresponde a aproximadamente 10% da produção mundial. No biênio 1996/97, o Brasil foi o 4º maior produtor mundial de cacau (IOCC, 1998).

A amêndoa de cacau, ingrediente essencial do chocolate, é a semente da árvore *Theobroma cacao* L., que é cultivada em seu continente nativo (América do Sul), onde forma parte da flora nativa. Atualmente, é cultivada em todas as regiões da selva tropical úmida, principalmente aos 17° de latitude (BECHETT, 1994).

As amêndoas eram apreciadas pelos astecas, tanto por sua utilização como moeda como para produção de uma bebida forte chamada chocolate. Cita-se que o imperador asteca Montezuma bebia diariamente 50 copos desta bebida, que era considerada como possuindo propriedades afrodisíacas (BECKETT, 1994).

As primeiras sementes de cacau foram levadas à Europa por Cólón. Posteriormente, foram exportadas comercialmente para serem usadas na fabricação da bebida chamada chocolate; desta forma, sua popularidade foi se expandindo para o centro e norte da Europa (MINIFIE, 1989).

No início do século XIX, a mistura das sementes de cacau trituradas com açúcar não produzia chocolate sólido, e sim um produto que não agradava ao paladar. Em 1828, Van Houter, na Holanda, conseguiu extrair o conteúdo graxo da

semente de cacau, conhecido como manteiga de cacau, e o adicionou à mistura, produzindo então a barra de chocolate. O pó restante da extração, pobre em gordura, foi incorporado à água ou leite, produzindo uma bebida ("chocolate para beber"), geralmente preferido por ser menos energético que a mistura original, rica em gordura (BECKETT, 1994).

1.2. CARACTERÍSTICAS DA PLANTA

A árvore do cacau mede aproximadamente 6 m de altura e o fruto tem forma oval com 15 a 20 cm de comprimento do eixo maior, e cor amarela quando maduro. A Figura 1 apresenta o fruto maduro da árvore do cacau, que possui cerca de 30 a 40 sementes dispostas em 5 fileiras. O cotilédone e um pequeno gérmen de planta embrionária são recobertos por uma película denominada testa, e a semente é revestida por uma polpa branca com tons rosados, mucilaginosa e adocicada (BECKETT, 1998).

O comprimento das sementes de cacau é aproximadamente 2,5 cm. Os cotilédones representam a parte aproveitável da semente na fabricação de produtos de cacau, sendo comercialmente denominados de "nibs" quando fragmentados (designação inglesa, internacionalmente adotada para se referir aos fragmentos de cotilédones torrados) (LAJUS, 1982).

As folhas chegam a 20 cm de comprimento. O cacaueiro em um bom ambiente começa a florir com dois anos e meio, chegando a produzir cerca de 20.000 a 100.000 flores por ano, sendo que, destas, somente 1-5% produzem frutos. A primeira produção de frutos é escassa e se inicia aos três anos, sendo sua maior produtividade aos oito ou nove anos, dependendo dos espaçamentos entre as árvores e da natureza do híbrido. Da floração até a maturação do fruto decorrem cinco a seis meses (MINIFIE, 1989).



Figura 1. Árvore do cacau com fruto maduro.

As flores do cacaueiro são pequenas e com pétalas de cores que variam de branco a rosa nas diferentes variedades. O ovário é fertilizado durante um período de quase seis meses até o tamanho normal do cacau (BECKETT, 1994).

A colheita do cacau na Bahia começa com o fruto “temporão” em abril, chegando até agosto, quando começam a amadurecer os frutos “da safra”, cuja colheita continua até início de dezembro.

A mucilagem (polpa) que envolve as sementes do cacau maduro é constituída de 85% de água, 11% de açúcar, pentosanas, ácido cítrico, proteínas e vários sais inorgânicos; tais compostos são de grande importância para o processo da fermentação.

1.3. VARIEDADES

Distinguem-se 3 variedades de cacau: o Criollo, o Forastero e o Trinitário. O Criollo caracteriza-se pela forma alongada dos frutos, sementes ovais e ausência de células pigmentadas nos cotilédones. O Forastero tem frutos de forma mais arredondada, sementes achatadas, sabor mais ácido e adstringente e cotilédones de pigmentação violeta, representando praticamente a totalidade do cacau consumido no mundo. O Trinitário apresenta sementes com características morfológicas intermediárias entre ambos os grupos, e cotilédones de coloração que pode variar do branco até o roxo escuro (BECKETT, 1994).

1.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA AMÊNDOA DO CACAU

A composição química da amêndoa do cacau pode variar em função de vários fatores, como: variedade, época de colheita, tamanho do fruto, grau de maturação, condições climáticas, tipo de solo e manuseio pós-colheita (MINIFIE, 1989).

PEARSON (1981), citado por MINIFIE (1989) analisou a composição química dos "nibs" de cacau (Tabela 1), e os resultados mostram que a gordura (manteiga de cacau) é o componente presente em maior concentração, seus teores variando de 48 a 57%, e de maior valor econômico. O nitrogênio total está presente em teores que variam entre 2,2 e 2,5%, os teores de amido variam entre 6,5 e 9,0%, e a fibra bruta, entre 2,2 e 3,2%.

Os alcalóides, cujos teores máximos presentes são 1,3% de teobromina e 0,7% de cafeína, conferem gosto amargo e contribuem para o perfil do sabor do cacau e do chocolate. Esses teores variam em função do grau de maturação do fruto, da intensidade da fermentação e da variedade do cacau (ZOUMAS *et al.*, 1980).

ZAMALLOA(1994), analisando a composição centesimal de dez cultivares de cacau produzidas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), encontrou os

seguintes valores médios (em base seca): 13,89% de proteína, 55,80% de gordura, 2,63% de cinzas, 6,16% de fibras e 22,07% de carboidratos.

Tabela 1. Composição química dos “nibs” de cacau.

Compostos	Teores nos “nibs” (%)	
	Máximo	Mínimo
Água	3,2	2,3
Gordura	57	48
Cinzas	4,2	2,6
Nitrogênio total	2,5	2,2
Teobromina	1,3	0,8
Cafeína	0,7	0,1
Amido	9	6,5
Fibra bruta	3,2	2,2

Fonte: MINIFIE (1989)

1.5. ASPECTOS TECNOLÓGICOS DO CACAU

Os processos de produção de pó, massa, manteiga de cacau e chocolate estão descritos na Figura 2. Basicamente, as sementes de cacau são fermentadas, secas, limpas, descascadas, torradas e moídas para a produção de massa de cacau, que tanto pode ser usada diretamente para produção de chocolate, como ser prensada para a separação da torta de cacau. O cacau em pó é obtido por pulverização da torta (MINSON 1992).

Nas etapas do processo industrial de obtenção da massa de cacau e pó de cacau natural e alcalinizado, são utilizadas máquinas de grande porte produzidas nos Estados Unidos e Europa, sem disponibilidade para pequena produção.

Na fabricação de produtos de cacau, o desenvolvimento do sabor de chocolate inicia-se no campo, com a fermentação e secagem das sementes, estendendo-se às etapas industriais de torração das sementes, tratamento térmico, prensagem e moagem (BECKETT,1994).

1.5.1. Fermentação

No processo de fermentação, consideram-se como fatores importantes: sistema de fermentação, temperatura ambiente da massa a fermentar, pH e acidez da polpa e do cotilédono, tempo e temperatura de processo, revolvimento da massa, microflora e outros (SCHWAN *et al.*, 1990).

Os sistemas mais comuns para fermentação são em montões, caixas, cestos, sacos de lonas, gavetas de madeiras dentre outros. O processo de fermentação que é uma etapa essencial do processamento, sem a qual não se desenvolvem os precursores do sabor do chocolate. No Brasil, segue-se o método recomendado pela CEPLAC (Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira) (CEPLAC,1970), que utiliza caixas de madeira de aproximadamente 1m³ (1m x 1m x 1m) dispostas em série, denominadas de cochos.

Resumidamente, a fermentação do cacau se processa nas seguintes etapas:

- Fase anaeróbia: multiplicação de leveduras, que convertem os açúcares da polpa em álcool etílico; a temperatura da massa da semente aumenta para 35^o – 50^oC e as células começam a se romper nas primeiras 24-36 horas (dependendo da região produtora do cacau). A seguir, promove-se aerações consecutivas da semente, através do seu revolvimento, de 24 em 24 horas, até o final da fermentação, que ocorre em 5-6 dias, propiciando o desenvolvimento dos microorganismos aeróbios.
- Fase aeróbia: O substrato etanol, presente no meio, é transformado pelas bactérias acéticas em ácido acético e água (fermentação acética). A difusão do ácido acético, láctico e outros na semente causa autólise das células e perda da

capacidade germinativa da semente. A partir desse momento, as sementes passam a ser denominadas de amêndoas (LOPEZ & McDONALD, 1981) e (SHEPHERD, 1976, citado por ZAMALLOA, 1994).

Substanciais mudanças ocorrem no interior da célula pela permeabilização da membrana e rompimento dos componentes celulares. Essas transformações, acompanhadas de reações enzimáticas causadas pelas glicosidases, proteases e polifenoloxidasas, dão início à formação dos precursores do sabor de chocolate, a saber: glicose, frutose, aminoácidos, cianidinas e peptídeos e compostos aromáticos, tais como pirazinas e aldeídos (MARTIN, 1987; ZIEGLEDER, 1982).

A etapa de secagem dos grãos inicia-se logo após a fermentação, quando ocorrem as reações de oxidação dos polifenóis, catalisadas pelas enzimas polifenoloxidasas, importantes para a formação dos precursores do sabor do chocolate (BECKETT, 1994).

REINECCIUS *et al.* (1972) relatam que aminoácidos e açúcares redutores livres são os principais precursores para a formação de componentes do sabor, que, principalmente na fase de torração, participam na síntese das pirazinas, componentes de grande importância no sabor do chocolate.

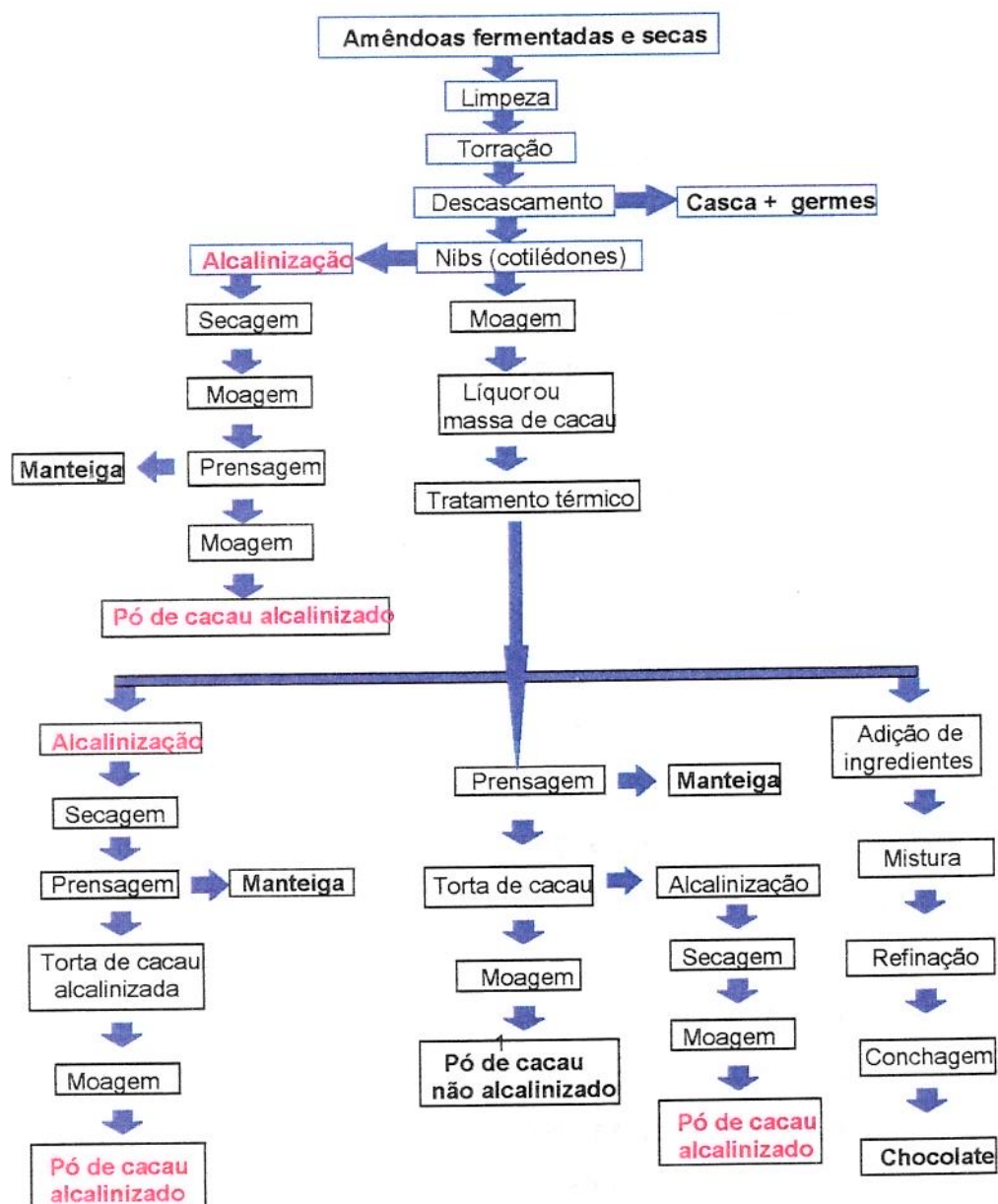


Figura 2. Fluxograma do processo de obtenção da manteiga, do pó de cacau alcalinizado e não alcalinizado, e do chocolate.

1.5.2. Torração - Desenvolvimento do sabor e aroma do cacau

O aroma é uma sensação complexa conferida por uma série de compostos voláteis que contribuem para o sabor típico dos alimentos (FRANCO, 1992). Dentre os voláteis mais conhecidos, pode-se mencionar os ésteres, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, mercaptanos, pirazinas e lactonas; pequenas modificações na estrutura de tais compostos pode mudar não só a intensidade como a qualidade do aroma (CHEFTEL & CHEFTEL, 1983).

O sabor do chocolate também está relacionado com a reação de escurecimento não enzimático (Reação de Maillard) durante o processo de torração, que se inicia com os açúcares redutores e aminoácidos produzidos durante a fase de fermentação, tendo como produtos finais ésteres, hidrocarbonetos, ácidos, cetonas, aldeídos, furanos e compostos pirazínicos (BAUMREISTER, 1981; HERMANN, 1995).

A Reação de Maillard é um conjunto de reações compreendendo três fases: inicial, intermediária e final, que seguem rotas diferentes, às vezes até competitivas, dando origem a um número elevado de compostos finais (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

BAREL *et al.* (1985) relatam que, na Reação de Maillard, os aminoácidos livres, presentes na amêndoa do cacau após a fermentação, condensam-se com os açúcares disponíveis nos cotilédones para formar cetonas e compostos carboxílicos, que se condensam com os aminoácidos livres formando aldeídos e aminas. As pirazinas são formadas em seguida, por ciclização

HEINZLER & EICHNER (1991), citados por HERRMANN (1995), avaliaram a contribuição dos compostos intermediários da Reação de Maillard (compostos de Amadori) na torração do cacau, construindo um modelo com alanina e frutose presentes no cacau não torrado e pré-seco, com controle de temperatura, tempo e atividade de água. Os pesquisadores concluíram que os compostos da Reação de Amadori contribuem essencialmente para o aroma do cacau. Temperaturas elevadas e períodos de tempo longos levam à formação de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio, e baixas temperaturas por período curto de

tempo leva à formação de derivados de furanos, sendo em maior quantidade o 2-acetil-pirrol, 5-metil-furfural e 5-acetil-furano. Com o aumento da atividade de água, diminui a produção de pirazina, piridina e furanos e aumento das pirroles.

Equipamentos modernos e sofisticados são necessários para quantificar as frações voláteis do aroma dos produtos. A cromatografia gasosa é a técnica mais amplamente utilizada e baseia-se nas diferentes distribuições dos solventes entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa).

Segundo ZAMALLOA (1994), o uso da cromatografia gasosa na quantificação das frações voláteis do aroma do cacau requer controle rigoroso nas etapas de separação, concentração e fracionamento das frações voláteis, bem como a identificação e quantificação dos mesmos.

As pirazinas representam 25% do total dos componentes identificados na fração aromática do cacau torrado, constituindo um dos grupos de componentes mais importantes da fração aromática do chocolate e, conseqüentemente, do sabor deste produto (BAREL *et al.*, 1985; ZIEGLEDER, 1982; FORS & ERIKSSON, 1986). A formação das metilpirazinas a partir dos precursores depende diretamente do tempo e da temperatura de torração, sendo a tetrametilpirazina e a 2,5-dimetilpirazina consideradas como bons indicadores do grau de torração (BAUMREISTER, 1981). Contudo, os estudos de REINECCIUS *et al.* (1972), confirmados por ZAK (1988), relatam a presença de tetrametilpirazina em amêndoas bem fermentadas do cacau de Gana.

PEZOA (1989) detectou, por cromatografia gasosa, além da tetrametilpirazina, a presença da trimetilpirazina e da 2,3-dimetilpirazina em amêndoas fermentadas e não torradas de cacau da Costa do Marfim, Brasil, Pará e Rondônia.

ZAMALLOA (1994) relacionou a qualidade de dez clones de cacau cultivados pelo IAC com alguns dos compostos responsáveis pelo sabor, como a 2,5-di-, 2,3-di-, 2,3,5-tri- e 2,3,5,6-tetrametilpirazinas, e concluiu que estas já poderiam estar presentes naturalmente nas amêndoas antes da fermentação, ou terem sido produzidas por via microbiana antes da fermentação.

A origem e tipo da amêndoa, período de colheita, tratamentos anteriores, umidade, tamanho das amêndoas e tamanho dos "nibs" influenciam o processo de torração (BAUERMEISTER, 1981).

Apesar dos processos de desenvolvimento do sabor do cacau ainda não estarem completamente entendidos, pesquisas vêm sendo realizadas para assegurar o máximo do potencial aromático do cacau durante a torração e para estabelecer a correlação direta desta com a qualidade nutricional do cacau.

Com o objetivo de exemplificar como o clima e as práticas de fermentação afetam o sabor das amêndoas de cacau, URBANSKI (1992) comparou as amêndoas de cacau de diferentes origens - Costa do Marfim, Brasil, Equador, Malásia, Java, Caracas e Sanchez (República Dominicana) - sob as mesmas condições de torração (140°C por 30 minutos), e observou que elas desenvolveram sabores bastante distintos.

As amêndoas da Costa do Marfim exibiam um forte sabor de cacau, e baixos níveis de acidez e amargor; as amêndoas do Brasil foram bastante ácidas, amargas, adstringentes e com sabor bastante fraco de chocolate; as do Equador exibiam um forte sabor "frutal" com perfil mais balanceado; as da Malásia eram mais ácidas que as brasileiras, com forte sabor de fumaça e presença de compostos fenólicos; as de Java possuíam um leve "sabor de nozes".

Pelo exposto, o perfil aromático desejado no cacau depende não somente de uma torração em condições exatamente definidas, controladas e programadas, como também das práticas de fermentação e do clima.

GILABERT (1997) comparou a torração do cacau por microondas (3.200KW ou 290,80 Wh/seg) com a torração tradicional (torrador rotativo), concluindo que, além da redução do tempo no processo de microondas, o sabor da massa de cacau apresentou similaridade com a do cacau tradicionalmente torrado. Verificou ainda que a viscosidade plástica da massa de cacau foi diminuída, o que poderia representar uma redução na quantidade de manteiga de cacau a ser adicionada no processo de fabricação do chocolate.

FADINE (1998) comparou o processo de torração da amêndoa e do "nibs" de cacau em forno elétrico rotativo à temperatura de 150°C e por um período de tempo de 40 a 42,44 min, com o processo por microondas, utilizando as intensidades de potência aplicadas de 236,15; 254,31; 272,48 e 290,64 Wh/Kg para as amêndoas inteiras e intensidade de potência de 218,53; 227,27; 244,75 e 262,23 Wh/Kg para os "nibs", com um período de tempo de processo que variou de 8 a 9 min. Sete importantes compostos aromáticos presentes no cacau torrado foram avaliados quantitativamente por cromatografia gasosa nas amostras de cacau torrado: as 2-metilpirazinas; 2,5-dimetilpirazinas; 2,6-dimetilpirazina; etilpirazina; 2,3-dimetilpirazina; 2,3,5-trimetilpirazina e 2,3,5,6-tetrametilpirazina. Os resultados demonstraram que é possível a utilização de energia de microondas para a torração, pois permitiu o desenvolvimento da Reação de Maillard, levando à formação das metilpirazinas.

DRUMMOND (1998) avaliou a qualidade nutricional do cacau torrado à temperatura de 150°C por 0, 20, 30, 40 ou 50 minutos, alimentando cinco grupos de dez ratos Wistar recém-desmamados com dietas contendo 9,26% de caseína e 0,74% de proteína de cacau, e um grupo com dieta padrão, isenta de cacau e contendo 10% de caseína. A determinação do coeficiente de eficácia protéica (PER), demonstrou que o pior índice de aproveitamento protéico foi dado pelo cacau torrado por 50 minutos; por outro lado, a dieta isenta de cacau apresentou um PER - ganho de peso (g) / ingestão de proteína (g) - maior do que as dietas que continham cacau cru ou torrado.

Diferentes técnicas de torração estão sendo objeto de numerosas discussões. BERTINI (1989) demonstrou que a torração da massa de cacau oferece vantagens em relação à torração convencional, além de melhorar a condução de calor e considerável redução de energia.

Cerca de 532 compostos (Tabela 2) já foram encontrados no chocolate (SILWAR, 1988) e, no entanto, a correlação direta dos perfis cromatográficos da fração do aroma com o sabor tem sido de difícil compreensão (COOK, 1972; CROS, 1988). URBANSKI (1992) relata que o sabor típico do chocolate tem sido

associado mais de perto como fenilacetaldeído, isovaleraldeído, isopentanal e várias pirazinas. As propriedades sensoriais das pirazinas são bastante diversas, sendo as alquilpirazinas relacionadas ao sabor de nozes torradas; as metoxipirazinas, a notas de terra vegetal, e as pirazinas bicíclicas contribuem com uma diversidade de notas de sabor queimado, torrado ou grelhado.

TABELA 2. Componentes voláteis do aroma de cacau.

COMPONENTES	Número	COMPONENTES	Número
1. ALIFÁTICOS	194	4. HETEROCÍCLICOS	201
Hidrocarbonetos	10	Compostos oxigenados	37
Álcoois	18	Furanos	22
Aldeídos	16	Sulfetos	01
Hidroxicetonas	18	Lactonas	06
Ácidos	35	Outros	08
Ésteres	47	Compostos Nitrogenados	140
Éteres	06	Piroles	14
Aminas	33	Piroles halogenados	02
Nitrilos	01	Piridinas	13
Compostos sulfurados	10	Pirazinas	79
2. ALICÍCLICOS	20	Ciclopentapirazinas	13
Hidrocarbonetos	07	Quinoxateinas	10
Esteres	01	Outros	09
Álcoois	05	Tiazóis	09
Cetonas, dicetonas	04	Oxazóis	15
Outros	03		

Fonte: SILWAR (1988)

Outra classe de compostos que contribuem para a formação do sabor do chocolate são os pirroles, dos quais os mais conhecidos são o 2-formil-pirrole e o 2-acetil-pirrole, que conferem, respectivamente, notas de sabor de milho doce e caramelo; outros pirroles contribuem com notas de verde a picante/ apimentado. Os derivados do furano também têm sua participação na formação do perfil de sabor do chocolate, entre eles as piranonas que são associadas a notas de

caramelo de doces, frutais, de nozes e de sabor queimado. Compostos heterocíclicos sulfurados, como tiofenóis, tiazoles e tiazolinas, conferem notas verdes, de hortaliças, de nozes e de carne. Em particular, o trimetiltiazol é relatado como tendo notas de cacau e nozes, e os tiofenóis são considerados como responsáveis por conferir notas que variam de pungente a semelhante a madeira.

No processo de torração, além da importância fundamental para a obtenção das características do sabor do chocolate, ocorre perda de água, inativação de enzimas e redução dos teores de voláteis indesejáveis produzidos nas etapas anteriores do processo (BAUERMEISTER, 1981).

O tratamento térmico da massa de cacau tem como finalidade a eliminação dos ácidos voláteis, principalmente o acético, a redução do teor de taninos, a redução considerável do teor de umidade e o desenvolvimento de compostos de cor e sabor de chocolate (BECKETT, 1994).

Os mais recentes avanços na torração da massa de cacau empregam o sistema controlado de aquecimento da massa e das condições atmosféricas, que leva a um nível sofisticado de controle do processo que, além de produzir o sabor desejado, remove as características indesejáveis do sabor (URBANSKI, 1992).

A torração da massa permite ainda a redução do tempo de conchagem, já que as transformações para a formação do aroma foram praticamente efetuadas (BERTINI, 1989).

1.5.3. Conchagem

A operação de conchagem na produção do chocolate é de grande importância, uma vez que, durante esta operação, ocorrem processos físicos e químicos que não devem ser considerados separadamente, nos quais se atinge o desenvolvimento do sabor desejado do chocolate. Esta operação se realiza em três fases: fase seca, fase pastosa e fase líquida. Na fase seca, o conteúdo de água do chocolate é reduzido de 1,6% a 0,6-0,8%; juntamente com a umidade eliminada, são arrastadas muitas substâncias de sabor não desejado. Desta

forma, volatilizam-se aproximadamente 30% de ácido acético e cerca de 50% de aldeídos de baixo ponto de fusão, responsáveis pela adstringência e pela acidez. A eliminação parcial dessas substâncias ácidas ajuda a conferir ao produto final o sabor pleno de chocolate. A fase pastosa promove o desenvolvimento do sabor de chocolate por meio do cisalhamento e aquecimento da massa (BECKETT, 1994).

À medida em que prossegue a conchagem, melhoram as propriedades de fluência do chocolate. Em suma, a finalidade da conchagem é a de melhorar a viscosidade do chocolate, produzir e/ou liberar compostos responsáveis pelo aroma e promover mudanças de cor, o que resulta em um produto de boas características de fusão e de sabor. BECKETT (1994) relata ainda que a diminuição da concentração de substâncias fenólicas durante a conchagem é devida à interação irreversível proteína-fenol, formada por um mecanismo de oxidação, produzindo um chocolate mais suave, e que os principais ácidos voláteis removidos durante o processo são: acético, propiônico, isobutírico e isovalérico.

A complexidade química do sabor do chocolate é evidente devido aos numerosos parâmetros que influenciam o seu desenvolvimento (COOK, 1972; BECKETT, 1994). Esta afirmação é válida quando se considera que, até os dias de hoje, não se conseguiu reproduzir quimicamente o perfil de sabor do chocolate.

1.5.4. Produção da manteiga

Na composição do chocolate, a manteiga é o ingrediente de maior importância, estando presente na proporção de 25-35%, sendo responsável pelo brilho, textura e maciez do chocolate. A manteiga exibe um complexo sistema de cristalização, dado pela combinação de vários ácidos graxos que conferem formas polimórficas cristalinas, cujas características são importantes na temperagem do chocolate, para formação de cristais estáveis na solidificação do produto final.

A manteiga é o produto de maior valor econômico do cacau, podendo ser extraída por prensagem da massa ou do "nibs", em prensa hidráulica, sendo subsequentemente refinada e filtrada. Dependendo do fim a que se destina, a manteiga também pode ser extraída por prensa "expeller" ou por solvente. Na sua

composição, segundo MINIFIE (1989), são encontrados os seguintes ácidos graxos: esteárico (35,4%), palmítico (24,4%), oleico (38,1 %) e uma pequena quantidade de linoleico (cerca de 2%).

1.5.5. Produção do pó de cacau

No processamento do cacau, além da produção da manteiga e do chocolate, o processamento do pó de cacau é de grande importância comercial, pois, além de seu uso em bebidas achocolatadas, ocupa lugar de grande interesse na indústria como ingrediente que confere cor, sabor e aroma de chocolate a muitos produtos de confeitaria e panificação.

A Holanda foi o maior exportador de pó de cacau do mundo em 1990/91, com cerca de 101.742 ton. Em segundo lugar esteve o Brasil, com cerca de 58.675 ton., e em terceiro, a Alemanha, com 38.087 ton. (WAERDEN, 1992).

Independentemente do que se deseja produzir, chocolate, manteiga de cacau ou cacau em pó, a redução do tamanho das partículas é uma etapa importante do processo, devendo-se obter uma massa fina com tamanho de partículas o mais uniforme possível. Vários são os métodos empregados para determinar o tamanho das partículas em produtos de cacau, com o uso de microscópio, micrômetro, peneiras usando água ou solvente de petróleo, sedimentação e foto-sedimentômetro.

A redução do tamanho das partículas aumenta a dispersibilidade e pigmentação do pó de cacau em água, leite, bolos e biscoitos (MINIFIE, 1989). Além disso, o tamanho das partículas tem efeito sobre as características da percepção sensorial; como os botões gustativos não conseguem distinguir diferença de tamanho de partículas menores que 10μ , os chocolates são refinados para atingir dimensões variando entre 10 a 15μ . Sendo esta faixa não perceptível sensorialmente, observa-se apenas a maciez e fluidez desejável no chocolate, sorvete, coberturas, entre outros (URBANISKI, 1992).

1.5.6. Processos de Alcalinização

Como descrito na Figura 2, a alcalinização do cacau pode ser realizada a partir dos "nibs", da massa, da torta e do pó de cacau. O pó de cacau alcalinizado é de grande interesse tecnológico e comercial devido às suas características diferenciadas com relação à cor, sabor e dispersibilidade (MINIFIE, 1989).

A alcalinização dos produtos de cacau teve início em 1828 com Van Houter, na Holanda, e desde então tem sido amplamente utilizada (MINIFIE, 1989). O pH do produto alcalinizado é aumentado de valores iniciais ao redor de 5,0 a valores variáveis entre 7,0 e 7,5 numa alcalinização branda, podendo atingir 8,0 ou até valores superiores numa alcalinização intensa, sendo esses valores, em muitos países, como EUA e Brasil, controlados por legislação (MINIFIE, 1989; TERINK & BRANDON, 1982).

Basicamente, o material a ser tratado recebe a solução aquosa alcalinizante sob diferentes binômios de tempo e temperatura e em presença de O₂, quando ocorrem as reações que dão origem às alterações de cor, sabor e dispersibilidade (ANÔNIMO, 1970; SCHENKEL, 1973; TERINK & BRANDON, 1982; MARTIN, 1987; MINIFIE, 1989; ANÔNIMO, 1994).

MINIFIE (1989) relata que o controle da cor e sabor é condição fundamental no controle do processo do cacau alcalinizado, sendo o sabor assunto bastante polêmico, já que alguns acham que a alcalinização aumenta o sabor de chocolate e outros alegam que o verdadeiro sabor de chocolate é perdido, provavelmente pelo diferente uso como ingrediente do produto alcalinizado em bebida, coberturas ou biscoitos. KOSTIC (1997) afirma que a alcalinização suaviza o sabor ácido devido à neutralização dos ácidos graxos livres.

Os compostos do cacau que influenciam a formação da cor são monômeros e polímeros de hidroxifenóis (taninos), sendo reconhecido o componente básico flavana. Pela adição de grupos OH⁻ nos anéis dos compostos (hidroxifenol, por exemplo), forma-se o catecol. Através de uma reação de cetonação da flavana, formam-se flavonas, flavonóides e flavonóis que são os compostos responsáveis pela formação de cores diferentes, dependendo do pH, presença de metais etc.

(SCHENKEL, 1973). Também, as leucocianidinas, através de um processo de condensação durante a alcalinização, produzem compostos de cor marrom, contribuindo para a cor do pó de cacau alcalinizado (SCHENKEL, 1973).

O uso do pó de cacau em achocolatados confere melhor cor e sabor em valores de pH em torno de 6,8 a 7,2. Já em sorvetes, o teor de gordura deverá estar em torno de 15 a 18%, e o pH, em torno de 6,8 a 7,2 (WELCH, 1981).

KOSTIC (1997) relata que a obtenção da cor do pó de cacau alcalinizado também é bastante influenciada pela origem do cacau. Cor avermelhada é obtida com mais intensidade quando utiliza-se cacau da Bahia ou Camarões; cor marrom e marrom- avermelhada, quando se utiliza cacau da Costa do Marfim; a Indonésia e o Equador produzem melhor cor marrom-acinzentada.

O processo de obtenção do pó de cacau alcalinizado no "nibs" e na massa de cacau envolve as etapas de secagem, prensagem (para redução do teor de manteiga) e moagem da torta.

A cor do pó de cacau é mais intensa quando há maior conteúdo residual de manteiga. Com a diminuição da granulometria, as partículas coloridas do pó de cacau ficam mais dispersíveis nos líquidos, tornando possível o uso do pó de cacau alcalinizado com teor de gordura mais reduzido (SCHENKEL, 1973).

A manteiga de cacau resultante da extração da massa ou "nibs" de cacau alcalinizado tem acidez reduzida e é de cor escura, sendo necessário um processo de desodorização para posterior utilização (KOSTIC, 1997).

As condições de prensagem da massa alcalinizada variam consideravelmente, em comparação com a massa não alcalinizada. Em geral, a prensagem da massa alcalinizada é mais lenta do que a prensagem da massa não alcalinizada. Também a torta alcalinizada é mais resistente à moagem do que a não alcalinizada (WELCH, 1981; MINIFIE, 1989).

Durante a alcalinização, há ruptura das estruturas celulares, compostas de proteínas, pectinas, celulose e hemicelulose, com conseqüente redução nas

diferenças de densidade entre as partículas de cacau e o solvente, e redução nas taxas de sedimentação (SCHENKEL, 1973; CAMPOS & THIER, 1993).

A alcalinização promove aumento do potencial zeta das partículas, o que implica em um comportamento físico diferenciado em relação aos pós não alcalinizados. Quando aplicado em alimentos, o pó alcalinizado é mais rapidamente dispersível do que o não alcalinizado, interagindo diferencialmente com os outros ingredientes do alimento, dependendo de sua composição química (KATTENBERG, 1995).

As composições químicas do pó de cacau alcalinizado e não alcalinizado, segundo ANÔNIMO (1970), são apresentadas na Tabela 3. Os dados encontrados mostram que a composição dos pós antes e após o processo de alcalinização são muito próximas. Nota-se que, em decorrência da alcalinização há uma pequena redução nos teores de proteínas, carboidratos e polifenóis, aumento nos teores de cinzas, e pequenas reduções nos teores de celulose e de teobromina.

Têm sido desenvolvidos vários processos patenteados, envolvendo variações de temperatura, tempo, concentração de álcali e combinações desses, com o objetivo de alcançar uma tecnologia adequada na alcalinização do cacau, para a elaboração de produtos de boa aceitação de cor, sabor e dispersibilidade

Numa patente sobre alcalinização, ELLIS & COUNTY (1992) relataram a produção pó de cacau alcalinizado de cores vermelha, marrom e preta, a partir do pó de cacau natural (Tabela 4), usando grandes quantidades de água (de 50 a 80%), baixas temperaturas de cozimento ($77,7 - 87,7^{\circ}\text{C}$), e tempo de 45-60 min sob pressão atmosférica com injeção de ar durante o cozimento (cerca de 0,025-20 CFM de ar por cm^3), e solução de álcali de 1-6%. Os autores não fazem nenhum comentário sobre a qualidade do produto final.

Tabela 3. Composição química do pó de cacau antes e após a alcalinização.

Compostos (%)	Pó não alcalinizado	Pó alcalinizado
Cinzas	6,3	10,3
Teobromina	2,9	2,8
Cafeína	0,5	0,5
Polifenóis	14,6	14,0
Proteínas	28,1	27,0
Sacarose	2,4	2,3
Amido	14,6	14,0
Celulose	22,0	21,2
Pentoses	3,7	3,4
Ácidos	3,7	3,4
Demais substâncias	1,2	1,1

Fonte: ANÔNIMO (1970)

Tabela 4. Condições de processo para a produção de pó de cacau alcalinizado a partir do pó de cacau natural (sendo: PC = pó de cacau).

Composição	PC vermelho	PC vermelho escuro	PC preto	PC marrom
Pó de cacau natural (kg)	435,88	426,30	430	430
Água a 69°C (%)	78,45	76,14	79,15	79,15
K ₂ CO ₃ (%)	4,5	—	0,78	2,5
NaOH (%)	—	6	4,29	2,5
Alcali peroxidado	—	4,08	—	—
Temperatura (°C)	77,7	80,5	87,7	83,3
Tempo (min)	60	60	60	45

Fonte: ELLIS & COUNTY (1992).

WIANT & LYNCH (1991) patentaram as condições dos processos de alcalinização para a produção de pó de cacau vermelho escuro e preto, com baixo valores de pH e sabor agradável (Tabela 5), a partir da torta de cacau, variando a concentração e tipo de álcali, temperatura, tempo, umidade, e com injeção constante de ar. Os autores relataram que o pó de cacau avermelhado tinha sabor bem semelhante ao do chocolate e uma leve nota alcalina, e que o pó de cacau preto tinha um forte sabor alcalino, e seu uso foi indicado como corante ou em mistura com outros pós de cacau, com o objetivo de intensificar a cor e o sabor.

Tabela 5. Condições de processo de pó de cacau alcalinizado a partir da torta de cacau natural.

Composição	Pó de cacau vermelho escuro	Pó de cacau preto
Torta de cacau (Kg)	22,6	22,70
Água a 65°C (%)	45,14	45,0
Carbonato de potássio (%)	4,23	5,9
Bicarbonato de amônia (%)	-----	1,41
Temperatura (°C)	96 ± 15	121 ± 127
Tempo (min)	47	135
Pressão (psi)	100	100
pH final	8,0	6,4

Fonte: WIANT & LYNCH (1991).

TERINK & BRANDON (1981) patentaram a obtenção do pó de cacau alcalinizado, a partir do pó de cacau natural proveniente de Camarões e Gana, utilizando no processo 1200 g de pó de cacau natural com solução contendo 6,8g de hidróxido de potássio em 153 mL de água a 93°C. O processo de alcalinização ocorreu à temperatura de 75°C por 4 horas. O pó de cacau alcalinizado foi comparado ao pó de cacau natural (Tabela 6) quanto aos teores de gordura,

umidade, cinzas, pH, alcalinidade das cinzas, cor e relação de pH / alcalinidade das cinzas. O sabor foi avaliado em uma torta preparada com 3,5% do pó de cacau alcalinizado. Os julgadores observaram a presença de adstringência e gosto levemente alcalino e salgado.

Tabela 6. Análises físicas e químicas do pó de cacau alcalinizado e natural.

Determinações	Pó de cacau natural	Pó de cacau alcalinizado
Gordura (%)	10,0	9,8
Umidade (%)	3,0	5,1
pH	5,75	7,3
Cinzas (%)	7,0	110,8
Alcalinidade das cinzas (%)	93,2	162,3
Cor	L=22,1; a=10,2; b=8,5	L=12,0; a=6,8; b=3,8
pH / alc. das cinzas	0,061	0,045

Fonte: TERINK & BRANDON (1981).

A patente sobre o processo de alcalinização realizada por BANDI *et al.* (1982), citado por MARTIN (1987), mostra que os autores pretenderam apenas a solubilização da massa de cacau através da sua exposição a um sistema de injeção sob pressão de solução alcalina, com homogeneização contínua sob temperaturas maiores que 120°C por 30-80 segundos. Após este período a massa foi submetida a uma rápida expansão e secagem.

EGGEN (1982), citado por MARTIN (1987), patenteou o processo de alcalinização do pó de cacau com a finalidade de aumentar a sua dispersibilidade, utilizando a enzima amilase para degradar o amido em uma pasta fluida do pó de cacau. Após a ação da enzima, a massa foi alcalinizada e preparou-se um xarope com adição de açúcar; a massa foi desidratada para obtenção do pó de cacau.

WISSGOTT (1986) patenteou os processos de alcalinização na massa e no pó de cacau em fase aquosa com 1-3% de hidróxido de sódio, amônia, potássio ou magnésio em solução de 10-50% de água em relação ao peso do pó, ou 10-100% de água em relação ao peso da massa de cacau. Os processos foram realizados em dois estágios; o primeiro sem evaporação da água e sob pressão de 1-3 atm, temperaturas menores que 120°C e período de tempo que variou de 30 minutos a 4 horas. O segundo estágio foi conduzido sob as mesmas condições do 1º estágio, porém com a evaporação da água. O autor concluiu que as vantagens da alcalinização sem evaporação da água são: a possibilidade de trabalhar com condições de controle de processo, e a possibilidade de reter o restante da água por um período de tempo desejado para a completa reação de alcalinização, o que promove o desenvolvimento do sabor do chocolate e a solubilização dos pigmentos do cacau. A desvantagem está na maior quantidade de energia gasta no processo de secagem do produto final.

CHALIN (1972) desenvolveu o processo de alcalinização do pó de cacau por extrusão, em que o pó com 20-35% de solução alcalina foi extrusado e peletizado em temperaturas de 65,5-110°C, sob pressões progressivas de 500 a 1500 kg. Os paletes foram desidratados em atmosfera inerte de gases nitrogênio e argônio, e a umidade inicial de 33% foi reduzida para 4% no produto final. A cor, o sabor, o pH, a viscosidade e a flora microbiana foram analisados no produto final. A patente não relata os dados desses parâmetros.

2. A COR NOS ALIMENTOS

A cor é um atributo visual das características de qualidade dos mais importantes nos alimentos, sendo que o impacto visual causado pela cor se sobrepõe aos causados pelos outros atributos como determinantes na aceitação ou rejeição ou na seleção de um produto. Isto ocorre porque as cores caracterizam de sobremaneira os objetos. Diferentes cores num mesmo produto podem induzir à sensação de diferentes sabores (FERREIRA, 1981).

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (1993), a cor é definida como uma sensação produzida pela estimulação da retina pelos raios luminosos de comprimento de onda variáveis, devendo-se considerar a faixa de comprimentos de onda do espectro.

A cor é uma resposta do olho humano à luz refletida por qualquer substância. Fisicamente, a cor é uma característica da luz, mensurável em termos de intensidade (energia radiante) e comprimento de onda. Ela surge da presença de luz em maior intensidade em alguns comprimentos de onda do que em outros. (CHAVES, 1980).

Quando aproximadamente toda a energia radiante do espectro visível é refletida de uma superfície opaca, o objeto aparece como branco. Se a luz é parcialmente absorvida e refletida, o objeto é colorido, e quando é praticamente toda absorvida, o objeto é preto. Este relacionamento geral da absorção com a reflexão, sem considerar comprimentos de onda específicos, é chamado psicologicamente de luminosidade. No entanto, se a energia radiante for absorvida em certo comprimento de onda mais que em outro, o observador vê o que ele chama de cor (CHAVES, 1980).

Sofisticados métodos com o objetivo de medir a cor têm sido desenvolvidos, visando a uma aproximação cada vez maior ao que os olhos fazem. Os equipamentos mais utilizados para a medição são os espectrofotômetros, cujo sistema tem capacidade de aproximadamente reproduzir a resposta do olho humano à luz refletida e transmitida. Estes instrumentos oferecem várias opções de medições em sistemas de cor, e todas são transformadas matematicamente dos valores triestímulos CIE X, Y, Z, que são as medidas da contribuição proporcional dos componentes primários relacionados às cores primárias reais - vermelho, verde e azul - dentro do espectro visível (OLIVER *et al.*, 1992).

A "Comissão Internationale d'Eclairage" (CIE), organização internacional ligada à normatização de unidades de luz e cor, em evento realizado em Paris (1931), normatizou internacionalmente a unidade de cor, estabelecendo uma nomenclatura e um espaço de cor, método para expressar a cor de um objeto ou

uma fonte de luz, usando algumas formas de notações, por exemplo sistema CIE (Yxy), baseado nos valores triestímulos XYZ (FIGUEREDO, 1998).

O sólido de cor CIELAB (L^*, a^*, b^*) foi definido pelo CIE, em 1976, para proporcionar mais uniformidade nas diferenças de cores visuais e reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original Yxy . Neste espaço de cor, L^* indica a luminosidade, e a^* e b^* são os valores dos três estímulos ($+a^*$ =vermelho; $-a^*$ =verde; $+b^*$ =amarelo; $-b^*$ =azul, e o centro é acromático) (FIGUEREDO, 1998).

Segundo WIAANT & LYNCH (1991), a análise de cor do pó de cacau nunca foi padronizada na indústria de alimentos. Com o objetivo de conseguir um método adequado para analisar a cor dos pós de cacau alcalinizados de cores vermelho e preto, os autores utilizaram 2,5% do pó de cacau em uma solução aquosa de 5% de gelatina, e uma certa quantidade dessa dispersão foi colocada em placas de Petri para solidificar à temperatura de $15,6^{\circ}\text{C}$. Após solidificação, a amostra foi retirada da placa, e a cor foi medida com quatro repetições, usando o colorímetro Hunter. Os resultados encontrados foram: $L=14,3$, $a=7,31$, $b=3,64$ e $a/b = 2,01$ para o pó vermelho escuro, e $L=10,60$, $a=2,75$, $b=1,62$ e $a/b=1,7$ para o pó preto.

WISSGOTT(1986) analisou cor da massa de cacau alcalinizada em fase aquosa em espectrofotômetro PYE UNICAM, encontrando os seguintes valores: $L=20,0$, $a=5,59$, $b= 3,23$ e $a/b=1,73$. O autor não relata o método utilizado.

3. CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE SENSORIAL

A análise sensorial é definida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (1993) como sendo uma disciplina científica usada para atribuir, medir, analisar e interpretar reações das características dos alimentos e materiais, como são percebidas pelos sentidos da visão, olfato, gosto, tato e audição.

A qualidade sensorial de um produto depende tanto da função dos estímulos procedentes dos alimentos como também das funções fisiológicas, psicológicas e sociológicas do indivíduo ou equipe que avalia o alimento. Para isto

é necessário um controle rígido das condições de aplicação dos testes sensoriais e da metodologia utilizada, para se evitar erros de natureza fisiológica-psicológica (AMERINE *et al.*, 1961, citado por COSTELL & DURÁN, 1981).

O sabor e o aroma dos alimentos resultam da estimulação dos receptores situados na boca e na cavidade nasal por um grande número dos constituintes dos alimentos. A natureza e estrutura desses constituintes, as quantidades presentes nos alimentos e a intensidade das percepções sensoriais que provocam constituem a base de numerosas pesquisas (CHEFTEL & CHEFTEL, 1983).

Os quatro gostos básicos são: amargo, doce, salgado e ácido, e estão ligados aos alimentos por vários compostos cuja estereoquímica e composição é atribuída à propriedade de produzir nas mucosas da boca um ou mais dos gostos básicos (BOBBIO & BOBBIO, 1995).

A análise sensorial pode ser utilizada no controle de qualidade dos alimentos com a finalidade de resolver problemas de naturezas diversas, que determinam o tipo de teste a se realizar, as características do grupo de provadores e as condições de análise (COSTELL & DURÁN, 1981).

As seqüências de operações e os distintos aspectos que se deve considerar na análise sensorial estão descritos na Figura 3. O delineamento abrange o objetivo geral do trabalho, da amplitude a sensação que se deseja medir, e quantidade e a qualidade das amostras a analisar. Com esses dados previamente estudados, o analista já se encontra em condições de planejar, realizar e interpretar os dados da análise sensorial (COSTELL & DURÁN, 1981).

Existe um grande número de métodos sensoriais de diferentes características e campos de aplicação, podendo ser classificados em discriminativos, descritivos ou afetivos.

Os métodos discriminativos permitem estabelecer se existem diferenças entre duas ou mais amostras. Os afetivos são os de preferência e aceitabilidade, utilizados para investigar a opinião do consumidor – a saber, o método de preferência para investigar qual a amostra preferida, e o de aceitabilidade, o grau de aceitação de um produto.

Os métodos descritivos são os mais sofisticados daqueles representativos da análise sensorial, permitindo estabelecer não somente se existe diferença entre duas ou mais amostras, mas também quantificando os distintos atributos da qualidade sensorial do alimento, e são mais utilizados no desenvolvimento de novos produtos, nos estudos de vida-de-prateleira e controle de qualidade.

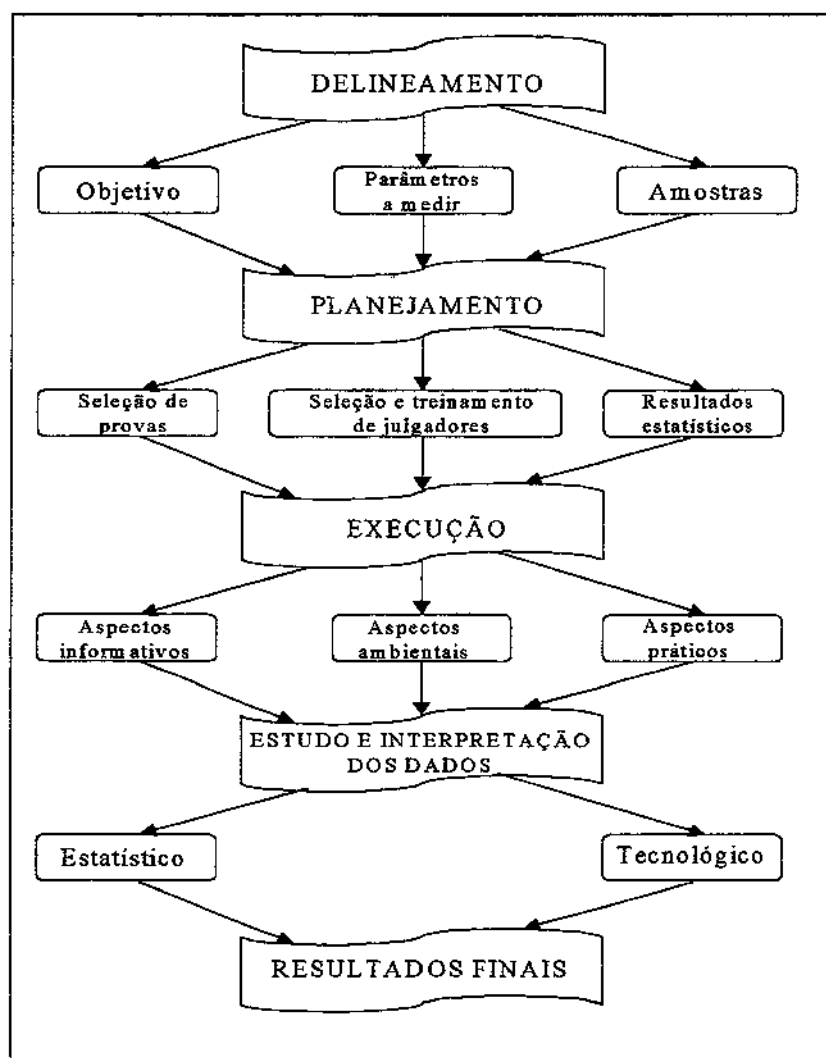


Figura 3. Metodologia geral da análise sensorial.

Fonte: COSTELL & DURÁN (1981).

Um dos métodos de análise sensorial descritiva mais utilizado nos últimos anos é a análise descritiva quantitativa (ADQ) descrita por STONE & SIDEL (1985). A ADQ possui um caráter tipicamente analítico, devendo ser utilizado por equipe selecionada e treinada, que deve apresentar uma normalidade da percepção fisiológica e habilidade discriminatória, como também a capacidade de demonstrar boa reprodutibilidade (COSTELL, 1983; DAMÁSIO & COSTELL, 1991).

Como o principal objetivo da análise sensorial descritiva é a descrição da qualidade sensorial de um produto em função dos atributos que se percebe do mesmo, a seleção dos termos para identificar os atributos não é uma tarefa fácil. Para isso, têm-se proposto diferentes métodos para gerar os termos que descrevam as distintas características de um produto pela equipe, que são métodos de discussão aberta com o moderador, discussão entrecruzada, associação controlada, podendo ainda haver uma lista prévia de descritores. Para avaliar a capacidade discriminatória e seleção da equipe deve-se utilizar da análise da variância (ANOVA).

LOPEZ & McDONALD,(1981) dividiram os descritores mais freqüentemente utilizados na avaliação do sabor do chocolate em:

- **Sabor básico de chocolate:** são a adstringência e o sabor amargo (inerente à semente de cacau); os sabores desenvolvidos após o processamento, que são os de tanino, nozes, ácido/característico de frutal e torrado. A deficiência ou excesso de qualquer um desses pode causar um desbalanceamento do sabor, acarretando uma redução da qualidade do produto final.
- **Sabores auxiliares:** podem ser componentes básicos do chocolate ou outros sabores capazes de realçar o sabor, conferindo-lhe características especiais. Os sabores auxiliares mais citados são: ácido torrado, caramelo, frutal, de mel, de nozes, de uva-passa, "toffee" e "fudge".
- **Sabores estranhos (off-flavors):** podem ser quaisquer tipos de sabor, incluindo aqueles pertencentes às duas categorias acima citadas, que mascarem ou depreciem o chocolate. Incluem: adstringência, sabor amargo,

ácido, fenólico /de planta, de pão, de terra/mofo, alcalino, de peixe, de remédio, de óleo e de fumaça.

Certos sabores podem passar de um grupo para outro, dependendo da intensidade na qual estão presentes e do seu efeito no sabor de chocolate como um todo, como, por exemplo, os gostos amargo e ácido e a adstringência, que são característicos do chocolate, tornando-se indesejáveis quando presentes em excesso.

Os resultados da análise sensorial pelo método ADQ são avaliados individualmente para cada atributo por meio da análise de variância (ANOVA) ou análise multivariada (MANOVA), pelo gráfico aranha e pela análise de componentes principais (ACP).

A análise de componentes principais permite a análise simultânea dos dados como um todo, mostrando as relações existentes entre as variáveis estudadas. No gráfico aranha, a intensidade média de cada atributo representado, tomando o ponto central como zero, apenas sugere similaridade ou diferença entre as amostras avaliadas (STONE & SIDEL, 1985; VUATAZ, 1976/77).

KATTEMBERG (1995) relata a análise sensorial realizada com coberturas de pó de cacau produzido na América do Sul, no Oeste da África, na Ásia, nos Camarões e em Gana, com 12 provadores treinados. O autor utilizou a análise dos componentes principais para visualizar o perfil do sabor que existe nas diferentes origens.

DRUMMOND (1998) utilizou em seu trabalho a análise descritiva quantitativa, e correlacionou o grau de torração do cacau com os resultados obtidos no experimento biológico (valores de PER). Os resultados demonstraram que a amostra de cacau cru se destacou das demais em relação aos atributos de aparência, aroma e sabor, não observando correlação linear entre as médias sensoriais e os valores de PER obtidos no ensaio biológico.

4. CONSIDERAÇÕES SOBRE O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é utilizado para análise de problemas em que diversas variáveis independentes (fatores) influenciam uma variável dependente (resposta), identificando relações matemáticas e estatísticas entre níveis pré-determinados das variáveis independentes e a resposta. Um dos objetivos desta metodologia é otimizar a resposta (THOMPSON, 1982).

BARROS NETO *et al.* (1996) definem que um planejamento consiste em um grupo de técnicas para o estudo empírico das relações entre uma ou mais respostas, medidas analiticamente, e um número de variáveis que possam ser controladas.

Para iniciar um experimento, um problema comum é a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse, isto é, como a resposta depende dos fatores.

O primeiro passo do planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar e definir que objetivo se pretende alcançar com os experimentos.

Os métodos de planejamentos experimentais mais conhecidos são:

- Simplex
- Planejamento fatorial
- Método de análise por superfície de resposta.

Estes métodos permitem a verificação dos efeitos individuais e de interações de todas as variáveis mais importantes para o processo. Através de programas estatísticos de análise de regressão, os resultados são analisados e, conseqüentemente, obtém-se a definição das faixas ótimas de operações do processo, respeitando restrições, quando houver.

O planejamento fatorial consiste em selecionar um número fixo de níveis para cada uma das variáveis de entrada e então executar experimentos com todas as possíveis combinações. Como se deseja reduzir o número de ensaios ao

mínimo possível, um planejamento fatorial com 2 níveis (+1 e -1) para cada variável é suficiente. Se n variáveis estiverem envolvidas no estudo de um determinado sistema, o número de experimentos que devem ser realizados para investigar todas as combinações possíveis é 2^n ; por exemplo, no caso de 3 variáveis independentes, existem 8 pontos fatoriais formando os vértices de um cubo, cujo ponto central coincide com a origem das coordenadas.

Com o objetivo de estimar o erro experimental, acrescentam-se no mínimo três repetições no ponto central, no qual todas as variáveis independentes são tomadas em seus valores médios com as coordenadas codificadas (0, 0, 0). Pode-se ainda completar o planejamento realizando ensaios nos pontos axiais para um modelo de 2ª ordem, situado a uma distância codificada α ($\alpha = 2^{n/4}$) do ponto central. O nº de pontos axiais é $2n$. No caso de 3 variáveis independentes, a distância α é 1,682 e o número de pontos axiais é 6; esses pontos se situam sobre os eixos das coordenadas, e a distância α corresponde à metade da diagonal do cubo formado. As coordenadas codificadas dos pontos axiais são $(\pm \alpha, 0, 0)$ e $(0, 0, \pm \alpha)$ (BARROS NETO *et al.*, 1996). Os dados obtidos são analisados, e tratados pela Metodologia de superfície de Resposta (MSR) através da análise de regressão múltipla, para desenvolver modelos matemáticos de segunda ordem contendo termos lineares, quadráticos e de interação das variáveis independentes. É possível ainda ser utilizado como parâmetro o coeficiente de correlação da regressão e o valor estimado para o teste t, usando o programa STATISTICA.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRES, C. New cocoa powders offer improved color and flavor. **Food Processing**, v.44, n.3, p: 36-37, 1983.
- ANÔNIMO. Cocoa powder composition and nutritive value. In: **Gordian: Kakaopulves**, v70, p170-172, 1970.
- ANÔNIMO. Descripción del proceso de producción de granos de cacao alcalinizado y esterilizado y sus produtos derivados cacao en polvo y manteca de cacao, a partir de habas de cacao. **Research Disclosure**, n 365, p 363-367, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Métodos de análise sensorial dos alimentos e bebidas NRB 12994, Rio de Janeiro: ABNT, p.2-8, 1993.
- BAREL, M.; GUYOT, B.; VINCENT, J. C. Les fractions protéiques du cacao avant et après torréfaction. Influence de la fermentation. **Café Cacao, Thé**. nº 27, p.127-144, 1985.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, S; I. NETO, B; B. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2ed, ed. UNICAMP, 299p. 1996.
- BAUERMEISTER, P. Cocoa liquor roasting. **The Manufacturing Confectionery**, Glen Rock, v10, p 43-45, 1981.
- BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. Trad. Mariano González Alonso. Zaragoza: Acribia, 1994. 432p.
- BERTINI, A. Torrefacción del licor de cacao. **Alimentaria**, v.26, n 204, p 33-39, 1989.
- BOBBIO, F. O., BOBBIO, P. A . **Introdução à química de alimentos**. 2.ed, Campinas, ed. UNICAMP, 1995. 223p.

- CAMPOS, G. & THIER, H. P. Zeitschrift-für-Lebensmittel-Untersuchung-und-Torsehung, v 197, n 4, p, 363-364, 1993.
- CEPLAC (COMISSÃO EXECUTIVA DO PLANO DE LAVOURA CACAUEIRA). Normas técnicas para cultivo de cacau no Recôncavo Bahiano. Ilhéus, Centro de Pesquisa de Cacau, 1970, 43p.
- CHALIN, L. M. **Method of dutching cocoa**. Int. Cl. A 23g 1/100 continuation in patent nº.253,339. May 16, 1972.
- CHALIN, L. M. **Method of dutching cocoa**. Int. Cl. 426/262; 426/454; 426/459; 426/464; 425/465; 426/516; 425/631. Continuation in patent nº 443,517, Feb, 19, 1974 Pat. nº 3.868,469 feb. 24. 1975. continuation in patent nº 253,839, May 16, 1972.
- CHAVES, J. B. P. **Controle de Qualidade para a Indústria de Alimentos**. Viçosa, Minas Gerais, 1980. 93p
- CHEFTEL, J. C. & CHEFTEL, H. **Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos**. vol II Zaragoza, Acribia, 1983,404p.
- COOK, R.L. **Chocolate production and use**. 1.ed. New York: Books for Industry, Inc., 1972. 503 p.
- COSTELL, E.; DURÁN, L. El análisis sensorial em el contol de calidad de los alimentos. III: Panificación, selección de juices y diseño estadístico. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment**, v. 21, n.4, p. 455-470, 1981.
- COSTELL, E. El equipo del catadores como instrumento del análises. **Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment**. v23, n 1, p 1-10, 1983.
- CROS, E. Potencial aromatique du cacao: influence de la fermentation. **Monte e Institut de Recherches du Café et du Cacao**. 14 p. CIRAD, 1988.
- DAMÁSIO, M. H. & COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo generación de descriptors y selección de catadores. **Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment**, v.31, n 2, p. 165-178, 1991.

- DRUMMOND, M. C. M. **Relação entre o grau de torração de cacau *Theobroma cacao* L, sua qualidade nutricional e atributos sensoriais.** Campinas, 1998, 127p. Tese de dissertação de mestrado- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- ELLIS, D. L; COUNTY, L. Processo for making dark cocoa. **Consolidated Flavor Corporation, Bridgeton, Mo.** Int. Cl⁵ A23G 1/00 21 nov, 1990 Patent 5,114,730 19 maio 1992.
- FADINE, A. L. **Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau frente ao processo por microondas.** Campinas, 1998, 122p. Tese de dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FERREIRA, V.L.P. **Princípios e aplicações da colorimetria em alimentos.** Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo, Campinas, 1981.
- FIGUEREDO, R. M. F. **Caracterização físico-química do suco e pó de acerola *Malpighia puniceifolia*, L..** 1998.184p, tese de doutorado em engenharia de alimentos Universidade Estadual de Campinas UNICAMP.
- FORS, S.M.; ERIKSSON, C.E. Pirazines in estructed malt. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v 37, n 10, p 991-1000, 1986.
- FRANCO, B. M. R. **Componentes voláteis e sabor de Manga (*Mangifera indica* L.) (*Carioca papaya* L.).** 1992. 230p Tese de doutorado em ciências de alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas São Paulo.
- GILABERT, M. V. E. **Comparação das propriedades reológicas da massa de cacau torrada convencionalmente e por microondas.** Campinas, 1997, 88p. Tese de dissertação de mestrado em Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- HERMANN, K. Neure erkenntniss über kakaoïnhaltsstoffe Internationale Zeitscheff fur Lebensmittl und Leberssmitteltechnologie- Internatinal journal for food and Food Tecnology GORDIAN 1995 p 7-8.

- IOCC. Annual Report 1996/97. **Intrantional Cocoa Organization**, 1998. 45p
- KATTENBERG, R.H. The application of cocoa powder in chocolate confectionery. **The Manufacturing Confectioner**, v 3, p 73-83, 1995.
- KOSTIC, J; M. Cocoa alkalization **The Manufacturing Confectioner** v 6, p 128-130, 1997.
- LAJUS, B. **Estudo de alguns aspectos da tecnologia do cacau**. São Paulo, 1982. 81 p. Tese dissertação de mestrado Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.
- LOPEZ, A. S.; McDONALD C. R. A definition of descriptors to be used for the qualification of chocolate flavours in organoleptic testing. **Revista Theobroma**, v.11, n.3, p. 209-217, 1981.
- MARTIN, J.R. Chocolate. In: CHICHESTER, C.O.; MRAK, E.M.; SCAWEIGERT, B.S. (eds.) **Advances in food research**. San Diego: Academic Press, 1987. v.31, p. 211-342.
- MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: AnAv, 1989. 904 p.
- MINSON, E. Chocolate manufacture: beans through liquor production. **Manufacturing Confectioner**, v 72, n 11, p 61-67, 1992.
- O'CARROL, P. Defining chocolate color. **World of Ingredients**, jan/fev, p 34-37, 1995.
- OLIVER, J. R. ; BLAKENEY, A. B.; ALLEN, H. M. Measurement of flour color in color space parameters. **Cereal Chemitry**, v 69, n 5, p 546-551, sept./oct., 1992.
- PEZOA, G. N. H. **Contribution a l'étude d'um capteur por controlar en continu le procede de torréfaction**. França, 1989, 170p. These Docteur Université de Technologie de Compiègne.

- REINECCIUS, G. A.; ANDERSEN, D. A.; KAVANAGH, T. E.; KEENEY, P. G. Identification and Quantification of Free Sugars in Cocoa Beans. **J. Agr. Food Chem**, v. 20, p. 199-201, 1972
- ROHAN, T. A. The precursors of chocolate flavor: comparative study of fermented and unfermented cocoa beans. **Journal of Food Science**, v 29, n 4 p 456-459; 1964.
- SCHENKEL, H.J. Colour formation in the Dutch processing of cocoa. **Manufacturing Confectioner**, v 53,n 8, p 26-28, 30, 32-33, n 10,p 44, 1973.
- SCHWAN, R.F.; LOPEZ, A.; SILVA, D.O.; VANETTI, M.C.D. Influência da frequência e intervalos de revolvimentos sobre a fermentação do cacau e qualidade do chocolate. **Agrotípica**, v 2, n 1,p 22-31, 1990.
- SILWAR, R.R. Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of cocoa aroma, quantitative determination of steam volatile aroma constituents. **Cafe, Cacao, Thé**, v 32 n 3, p 243-250, 1988.
- STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory evaluation practices**. Orlando: Academic Press, 1985. 311 p.
- THOMPSON, D. R. Response surface experimentation. **Journal of Food Processing and Preservation**, Wetport, v 6 n 3, p 155-188, 1982.
- TERINK, J.L.; BRANDON, M.J. Alkalized cocoa powders and foodstuffs containing such powders. **Cacaofabrik de Zaam B.U**; Int Cl³ A23G 1/00;A23G1/02 NL. 8102377. 14 maio 1981. Patent 4,435,436. 6 março, 1982. FSTA, 1969 a 12/94.
- URBANSKI, J.J. Chocolate flavor: origins and descriptions, the effects of process and bean source. **Manufacturing Confectioner**, v 72,n 11, p 69-82, 1992.
- VUATAZ, L. Some points of Methodology in Multidimensional Data Analysis as Applied to Sensory Evaluation. **Nestlé Research News**, p. 57-71, 1976/77.
- WAERDEN, D.V. Netherlands cocoa and chocolate industry. **Manufacturing Confectioner**,v 72, n 9, p 105-109, 1992

- WELCH, C; R. Dutched or Alkalized cocoa nib process. The manufacturing Confectionner n 3, p 52-53, 1981.
- WIANT, J. M; LYNCH, R. W. Method for producing deep red and black cocoa. **Kraft General Foods, Inc; Glenview, Ill** ; Int Cl³ A23L 1/272; A23L 2/38 Dec. 18, 1989. Patent 5,009,917 23 abril, 1991.
- WISSGOTT, U. Process of alkalization of cocoa in aqueous phase Int. Cl4. A23G 1/00 n 914,053 oct. 1, 1986.
- ZIEGLEDER, G.H. Volatile cocoa-flavour constituents as indicators during cocoa processing: review for chocolate. **Confectionery and Bakery**, v 22, v 7, p 17-18, 20-22, 1982.
- ZAK, D. L. The Development of chocolate flavor. **The Manufacturing Confectioner** V.68, n 11, p 79-74, 1988
- ZAMALLOA, C.W.A. **Caracterização físico-química e avaliação de metil pirazinas no desenvolvimento do sabor em dez cultivares de cacau (*Theobroma cacao* L.) produzidos no estado de São Paulo.** Campinas, 1994. 111p. tese de dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas
- ZOUMAS, B.L.; KREISER, W.R.; MARTIN, R.A. Theobromine and caffeine content of chocolate products. **Journal of Food Science**, v 45, p 314-316, 1980.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO DOS "NIBS" DE CACAU

1. INTRODUÇÃO

O cacau (*Theobroma cacao* L.) é nativo da densa floresta Amazônica, onde cresce em condições de sombreamento e alta umidade.

A semente é a parte do fruto utilizada no processamento dos produtos de cacau, e é envolvida por uma mucilagem denominada polpa, e uma película ou testa que separa o cotilédone da polpa. A polpa é constituída de água, açúcar, pentosana, ácido cítrico, proteínas e vários sais inorgânicos muito importantes durante o processo de fermentação (URBANSKI, 1992).

A testa da semente é composta de células epidérmicas, feixes vasculares e células de mucilagem, que têm a função de proteger a semente e de transporte entre o cotilédone e os constituintes da polpa (URBANSKI, 1992).

O parênquima possui dois tipos de células de reserva: as polifenólicas e as lipoprotéicas. Essas células apresentam grandes vacúolos cheios de polifenóis e alcalóides. Os alcalóides do cacau são: cafeína, teobromina e teofilina. Os polifenóis são os responsáveis pela cor púrpura escura do cotilédone do cacau Forastero (URBANSKI, 1992).

Uma etapa essencial para a obtenção de amêndoa de cacau de boa qualidade consiste em uma adequada fermentação natural das sementes de cacau. A fermentação envolve as atividades microbiana que causam a remoção da mucilagem das sementes, morte do embrião e reações bioquímicas no interior dos cotilédones, provocando, entre outros fenômenos, o desenvolvimento dos precursores do sabor de chocolate (ROHAN, 1964).

Os ácidos acético, láctico e outros, além do etanol, produzidos durante o processo fermentativo, difundem-se para o interior da semente e, em conjunto com o aumento de temperatura (45-50°C), provocam a morte do gérmen, e o valor do pH da semente cai de 6,5 para 5,0 a 4,5. A partir desse momento, as sementes passam a ser chamadas de amêndoas de cacau (MINIFIE, 1989).

Ao final da fermentação, as amêndoas de cacau da variedade Forastero devem apresentar uma coloração interna marrom, e não violeta. A presença de amêndoas de cacau de cor violeta é característica de um produto mal fermentado e está relacionada com um fraco sabor de chocolate (ROHAN, 1964). As proteínas e os açúcares devem estar hidrolisados em aminoácidos e açúcares redutores, respectivamente, os quais são os precursores indispensáveis ao desenvolvimento do aroma de chocolate, particularmente durante a torração (ROHAN, 1964; MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994).

Durante o processo de fermentação, os cotilédones do cacau ganham umidade, e a textura muda de uma massa esponjosa para uma estrutura com fissuras, e, quando desidratadas, são friáveis e quebradiças, sendo então denominadas de "nibs" (MINIFIE, 1989).

O processo de secagem após a fermentação é de fundamental importância, pois, além da redução de umidade de 40-50% para 6-8%, evitando os riscos de desenvolvimento de microorganismos, ocorre uma redução do nível de ácido acético e bloqueio das reações enzimáticas (JAQUET *et al.*, 1980).

No processo de limpeza das amêndoas de cacau, além da retirada de matérias estranhas, é removida a testa, o que é de grande importância para a redução do teor de cinzas e contagem microbiana no produto final (MINIFIE, 1989).

A qualidade das amêndoas de cacau fermentadas e secas é avaliada visualmente pelo teste de corte ("cut test"), avaliando a qualidade da fermentação pela cor, infestação por insetos, amêndoas germinadas e contaminadas por bolores e leveduras (MINIFIE, 1989).

SCHENKEL (1973) e CAMPOS & THIER (1993) relatam que, durante a alcalinização, ocorre a ruptura das estruturas celulares das amêndoas de cacau, compostas de proteínas, pectinas, celulose e hemicelulose.

Neste trabalho, avaliou-se a qualidade das amêndoas de cacau fermentadas e secas, bem como os "nibs" após a torração na indústria, incluindo os aspectos microscópicos, de acordo com a legislação vigente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. MATERIAL

As amêndoas de cacau fermentadas e secas da variedade "Forastero" foram recebidas pela indústria de produtos de cacau Chadler Industrial da Bahia S.A., Ilhéus, Bahia. Na recepção, as amêndoas foram analisadas através de testes físicos, como umidade das amêndoas, massa de 100 amêndoas colhidas ao acaso e prova de corte ("cut test"). Em seguida, foram encaminhadas para o processo de limpeza, torradas em torrador contínuo marca "Probat" com 20min de retenção à temperatura de 120 °C, e rapidamente resfriadas e enviadas à máquina de separação da testa e gérmen, com conseqüente transformação em "nibs". Foram coletados 200 kg dos "nibs" em sacos de polietileno de 50 kg, e encaminhados para o Laboratório de Frutas e Hortaliças da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, onde foram armazenados em câmara fria a 15° C para posteriores análises e processamento.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Avaliação das amêndoas por prova de corte ("cut test")

Durante a recepção da matéria-prima, foram recolhidas três amostras contendo 1 kg de amêndoas fermentadas e secas, e classificadas por prova de corte, conforme método proposto na Resolução nº 42 do Conselho Nacional de Comércio Exterior (CONCEX, 1968), a qual admite a tolerância dos seguintes defeitos:

- a) Amêndoas mofadas e danificadas por insetos: total máximo de 4% (contadas e não pesadas), e não mais de 2% de cada defeito isoladamente.
- b) Amêndoas ardósias (mal fermentadas): máximo de 2%, contadas.
- c) Amêndoas germinadas, achatadas e/ou outros defeitos: tolerância máxima de 2%, contadas.

Por definição pela Resolução nº 42 do Conselho Nacional de Comércio Exterior (CONCEX, 1968), as características de amêndoas bem fermentadas são:

- a) Amêndoas de coloração marrom, mesmo com variação de tonalidades em toda a superfície exposta, e com cotilédones facilmente separáveis; ou
- b) Amêndoas de coloração marrom, em mistura com as cores violeta, roxo ou púrpura, em pontos ou difusas na superfície exposta, e com cotilédones separáveis.

Além disso, as amêndoas de cacau devem ser livres de insetos e odores estranhos.

2.2.2. Massa de 100 amêndoas colhidas ao acaso

Foram colhidas 100 amêndoas ao acaso e pesadas em balança semi-analítica Mettler, em três repetições.

2.2.3. Teor de umidade das amêndoas e do "nibs"

Método gravimétrico, nº 931.04 da AOAC, 1994.

2.2.4. Classificação dos "nibs" (granulometria)

Realizado em agitador de peneira Granutest com reostato na posição 8, e peneiras com abertura de malhas de 6,3mm, 4,75mm, 3,35mm e 2,38mm.

2.2.5. pH

Em potenciômetro previamente calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, à temperatura de 20°C, segundo método nº 970.21 da AOAC, 1994.

2.2.6. Teor de gordura

Segundo método nº 963.10 da AOAC, 1994.

2.2.7. Teor de cinzas

Segundo o método nº 972.15, AOAC, 1994.

2.2.8. Proteína

Segundo método nº 970.22, AOAC, 1994.

2.2.9. Fibra alimentar total

Segundo método enzimático gravimétrico nº 985.29, AOAC, 1990.

O princípio do método consiste no emprego de enzimas para hidrolisar praticamente tudo que é digerível nos alimentos, permanecendo na fração fibrosa os componentes indigeríveis como celulose, hemiceluloses, pectinas, gomas, outros polissacarídeos não amiláceos, cera, cutina, ácido fítico, ligninas, além de proteínas e amidos resistentes à digestão enzimática (SGARBIERI, 1999).

2.2.10. Teobromina e cafeína

Método espectrofotométrico UV, descrito por SHUFEN *et al.* (1990).

2.2.11. Análise microbiológica

Contagem total de aeróbios mesófilos, coliformes fecais, *Salmonella*, bolores e leveduras, segundo métodos descritos por VANDERZANT & SPLITTSTOESSER (1992).

2.2.12. Microscopia das amêndoas e "Nibs" de cacau

Amêndoas fermentadas e secas, "nibs" torrados e torrados alcalinizados sob temperatura de 90°C, por 90min, a uma concentração de K₂CO₃ de 3%, foram seccionados em micrótomo manual, em seções de 6µm de espessura, montados sobre lâminas histológicas e observados com luz normal e polarizada. Para a observação do amido, utilizou-se lugol; para a localização das frações protéicas, o material foi colorido com "Azul Brilhante de Coomassie"; as paredes celulósicas e a lignificação foram realçadas com o emprego da coloração por Safranina; e o óleo foi localizado com solução alcoólica de Sudan IV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISES DA MATÉRIA-PRIMA

3.1.1. Avaliação das amêndoas - Prova de corte ("cut test"), umidade e massa

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, as amêndoas de cacau, com respeito à umidade, números de defeitos, bem como a massa de 100 amêndoas contadas aleatoriamente foram classificadas como sendo de primeira qualidade, segundo a Resolução nº 42 do Conselho Nacional do Comércio Exterior (CONCEX, 1968), seguindo as tolerâncias descritas no item 2.2.1.

Tabela 1. Valores médios e desvio padrão nas determinações da prova de corte e peso das amêndoas de cacau.

Amêndoas	Média g%	Desvio Padrão
Cheiro de fumaça	2,00	1,73
Germinadas	1,66	2,08
Bichadas	0,66	1,15
Ardósias	6,33	6,02
Atrofiada	0,00	0,00
Violeta	6,00	3,46
Mofada	3,66	2,30
Umidade	6,70	0,26
Peso de 100 amêndoas (g)	101,6	

3.2. ANÁLISES DOS "NIBS"

3.2.1. Classificação dos "nibs" (Granulometria)

A granulometria dos "nibs" de cacau foi realizada com a finalidade de separar os tamanhos médios e grandes para o processo de alcalinização (ver capítulo 3).

A distribuição do tamanho dos "nibs" é apresentada na Tabela 2. Dos "nibs" de tamanho grande, 95,46% ficaram retidos nas peneiras de abertura 6,3mm, 4,75mm e 3,35mm; dos "nibs" de tamanho médio, 90,87% ficaram retidos nas peneiras de abertura 4,75mm e 3,35mm. Os de tamanho pequeno apresentaram

maior retenção nas peneiras de abertura 2,38mm (52,33%), sendo que 21,47% ficaram depositadas no fundo.

Tabela 2. Classificação dos tamanhos dos “nibs” de cacau*.

Abertura peneiras (mm)	%“nibs” grandes	%“nibs” médios	%“nibs” pequenos
6,3	15,26	0,800	0,00
4,75	46,87	17,87	0,00
3,35	33,33	73,00	26,00
2,38	3,53	7,20	52,33
fundo	0,93	1,13	21,47

* Valores médios de 3 determinações.

3.2.2. Determinações físicas e químicas.

Os resultados das determinações físicas e químicas dos “nibs”, realizadas segundo o item 2.2, são apresentados na Tabela 3. Os teores de umidade, lipídios e resíduo mineral fixo estão de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 12/21 ABIA (1992), que limita valores máximo de 7% para umidade, mínimo de 50% para lipídios e máximo de 5% para o resíduo mineral fixo.

Os constituintes físicos e químicos da manteiga de cacau variam muito pouco, embora modernos métodos de análises tenham demonstrado algumas diferenças na estrutura da molécula dos glicerídeos, bem como em algumas propriedades físicas, incluindo a curva de cristalização. A manteiga de cacau é composta de aproximadamente 94% de triglicerídeos, pequena quantidade de

diglicerídeos (4%) e menos de 0,5% de monoglicerídeos. Cerca de 1,3% de ácidos graxos livres também estão presentes (MARTIN, 1987; MINIFIE, 1989).

A presença dos vários ácidos graxos combinados na manteiga de cacau aumenta as pesquisas para o entendimento do fenômeno da cristalização que ocorre na temperagem do chocolate. Os triglicerídeos da manteiga de cacau possuem seis diferentes formas polimórficas, sendo que somente quatro delas são as mais importantes: γ , α , β' e β , sendo esta última a mais estável. Quando presente em um chocolate, confere características como melhor cor e dureza, facilidade de manipulação, melhores características de acabamento e conservação (MINIFIE, 1989).

Tabela 3. Valores médios das determinações físicas e química dos "nibs" torrados.

Determinações	Valores médios
Umidade (%)	$3,25 \pm 0,08$
Lipídios (%)	$50,0 \pm 0,11$
Proteínas (%)	$12,91 \pm 0,19$
Resíduo mineral fixo (cinzas %)	$2,62 \pm 0,06$
Carboidratos * (%)	$31,22 \pm 0,11$
Alcalinidade das cinzas solúveis (ml HCl 1N/100g)	$14,45 \pm 0,15$
Teobromina (%)	$1,34 \pm 0,05$
Cafeína (%)	$0,11 \pm 0,05$
pH	$5,77 \pm 0,01$
Fibra alimentar total (%)	$15,10 \pm 0,01^{**}$

Valores médios e desvio padrão em 3 determinações em base úmida* carboidratos calculados por diferença ** Os cálculos foram feito no material desengordurado e os resultados foram corrigidos para o material original.

Os valores de proteína, teobromina, cafeína e pH (Tabela 3) estão de acordo com os encontrados por MINIFIE (1989).

Segundo TARKA (1982) e ZOUMAS *et al.* (1980), a concentração média de teobromina em preparações comerciais de pó de cacau é de 1,89%, e a concentração de cafeína é de 0,24%.

Os resultados de fibra alimentar total encontrados estão na faixa dos valores obtidos por VALIENTE *et al.* (1994), que avaliaram o efeito da torração sobre a fibra alimentar total (TDF) dos grãos de cacau, encontrando os valores de 17,8% para os grãos crus e 16,1% para os grãos torrados. Os resultados revelaram que a torração não afetou significativamente a TDF nos grãos de cacau. O conteúdo de fibra alimentar total encontrado (15,1%) pode ter sofrido influência da variedade, clima, solo, dentre outras condições ambientais.

A evolução do conceito do que constitui a fibra dos alimentos se deu em virtude da importância da fibra alimentar na nutrição e na fisiologia animal e humana, além do aperfeiçoamento das metodologia de análise. A fibra alimentar total ou fibra dietética inclui vários componentes da classe dos carboidratos ou até mesmo não carboidratos (SGARBIERI, 1999).

As fibras solúveis em água (pectinas, gomas, mucilagem, e algumas hemiceluloses) retardam a passagem intestinal, o esvaziamento gástrico e a absorção da glicose ajudando a reduzir o colesterol no soro sanguíneo. As fibras não solúveis em água (lignina, celulose e algumas hemiceluloses) aceleram o trânsito intestinal, aumentam o peso das fezes, desaceleram a hidrólise do amido e retardam a absorção da glicose, contribuindo para a redução do risco de alguns males do cólon (ALABASTER, 1997).

3.2.3. Análises microbiológicas

Os resultados das análises microbiológicas (Tabela 4) estão de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 12/21 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (1978), que estabelece:

- *Salmonella*: ausência em 25g da amostra;
- Bolores e leveduras: máximo de 5×10^2 UFC/g;
- Contagem padrão em placas: máximo de 2×10^5 UFC/g;
- Bactérias do grupo coliforme: máximo de 10^2 NMP/g;
- Bactérias do grupo coliforme de origem fecal: ausência.

Tabela 4. Valores médios* dos resultados das análises microbiológicas nos "nibs".

Determinações	Resultados
Contagem totais aeróbios Mesófilos (UFC/g) ²	$1,8 \times 10^1$
Coliformes totais (NMP/g) ¹	< 3,0
Coliformes fecais (NMP/g) ¹	< 3,0
Bolores e Leveduras (UFC/g) ²	19,6
<i>Salmonella</i> (em 25g)	Ausente.

* Média de 3 determinações; ¹ Número mais Provável por grama; ² Unidades formadoras de colônias.

O processo de torração normalmente destrói as bactérias presentes nos "nibs" de cacau, exceto as bactérias termorresistentes. Entretanto, os sistemas de

segurança e qualidade na fabricação de alimentos, como as Boas Práticas de Fabricação, Análises de Perigos e Pontos Críticos de Controle, bem como a implantação da ISO 9000 nas indústrias de cacau, asseguram a qualidade do produto final.

3.2.4. Microscopia da amêndoa fermentada, "nibs" fermentado e torrado e "nibs" torrado e alcalinizado

As micrografias elucidam que as amêndoas fermentadas permaneceram com o parênquima organizado, o qual é constituído por células de paredes reforçadas e intercaladas com células fortemente pigmentadas, que estocam polifenóis (Figuras 1 a 3). Estas mesmas células possuem maior quantidade de elementos protéicos (Figuras 7 e 8). O amido está disperso pelo parênquima, porém não predomina no citosol (Figuras 4 a 6). As gotículas de óleo são os elementos que predominam no parênquima no "nibs" torrado (Figura 9). Estas gotículas demonstram mobilização rápida, isto é, a ruptura celular causada pelo corte histológico permitiu a rápida coalescência das gotículas. Após alcalinização, a coalescência ocorreu com maior rapidez devido à provável alteração da parede celular. De fato, as oleosinas, isto é, glicoproteínas que envolvem os corpos lipídicos de muitas oleaginosas estão ausentes no cacau (LEPRIENCE *et al.*, 1998), o que explica o rápido deslocamento do óleo quando o tecido é lesado ou processado.

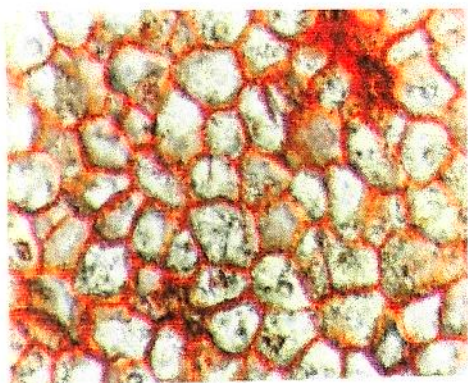


Figura 1. Parênquima da amêndoa fermentada (800x), tendo as espessas paredes celulares destacadas por coloração com safranina.

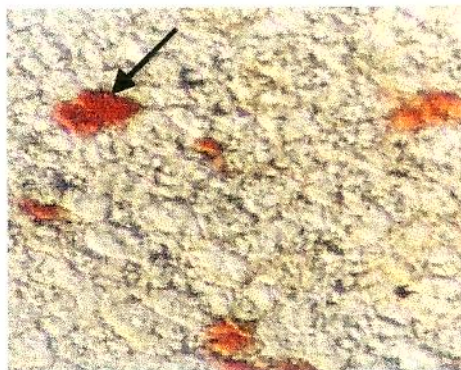


Figura 2. Parênquima cotiledonar da amêndoa fermentada (500x) sem coloração histológica, demonstrando relação entre células naturalmente pigmentadas e células não pigmentadas.

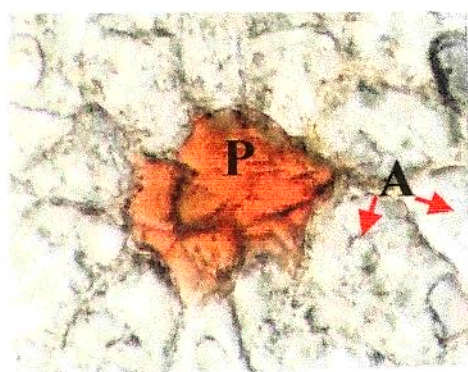


Figura 3. O mesmo parênquima cotiledonar da Figura 2 (2000x), células pigmentadas (P) e demarcação (A) de algumas áreas contendo grânulos de amido.

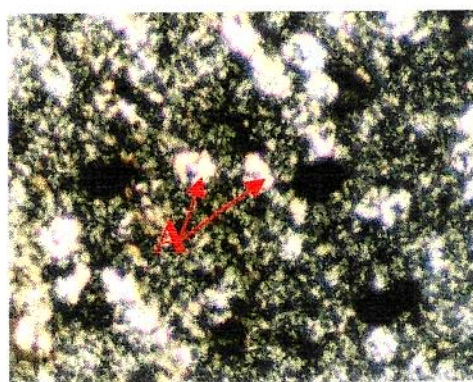


Figura 4. Parênquima cotiledonar da amêndoa fermentada (500x), observada sob luz polarizada para destacar os grânulos de amido. As áreas escuras (não polarizadas) pertencem às células pigmentadas e zonas por onde se difundiu o conteúdo das células pigmentadas durante a fermentação.

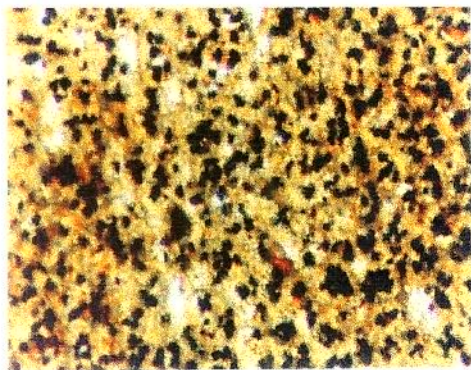


Figura 5. Parênquima da amêndoa fermentada (500x), contrastando com lugol, demonstrando a freqüência do amido dentro do parênquima.

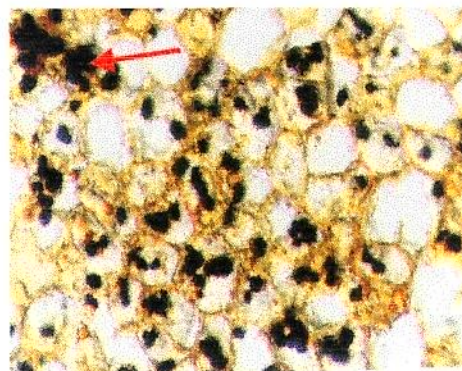


Figura 6. Parênquima da amêndoa fermentada (800x), contrastando com lugol, destacando que os grânulos de amido agrupam-se em blocos e não ocupam todo o espaço celular.

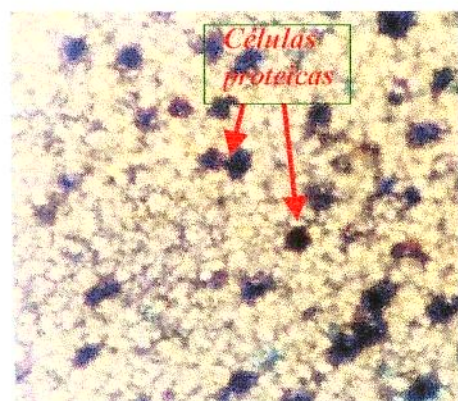


Figura 7. Parênquima da amêndoa (500x), contrastando com Azul de Coomassie Brilhante para evidenciar as frações protéicas. As células pigmentadas estão mais contrastadas, indicando maior quantidade de proteína.

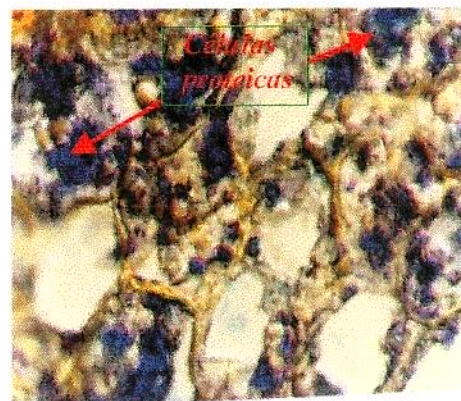


Figura 8. Detalhamento da Figura 7 (2000x), indicando que frações protéicas têm distribuição irregular dentro do parênquima, e que sofreram possível difusão após o processo de fermentação.



Figura 9. Parênquima do “nibs” torrado (500x), evidenciando a porção lipídica pelo Sudam IV.

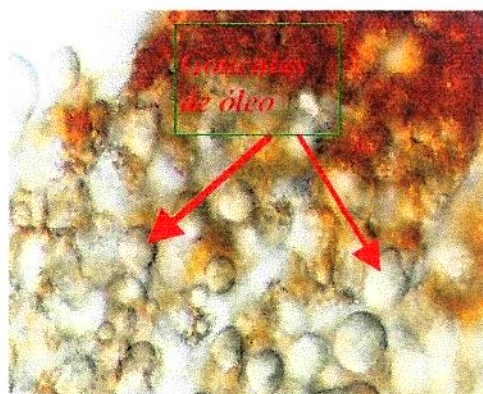


Figura 10. Detalhamento da Figura 9 (800x), demonstrando que as gotículas de óleo, após o corte histológico, coalescem e extravasam sobre superfície do parênquima.

BRITO *et al.* (1997) avaliaram em microscopia eletrônica de varredura as estruturas celulares das amêndoas de cacau com 0, 24, 48 e 72 h de fermentação, e de amêndoas secas e torradas. Os resultados revelaram que, nas células cotiledonares, predominaram as formações de formas globulares. O mesmo foi observado no presente trabalho e foi possível evidenciar que eram massas protéicas e predominantemente amido e corpos lipídicos.

BRITO *et al.* (1997) observaram ainda numerosas células de tamanho muito maior do que as de reserva, totalmente preenchidas por material fenólico, as quais não foram mais observadas no cacau com 72h de fermentação. No presente trabalho, as células fenólicas (ou pigmentadas, como definimos) da amêndoa fermentada dispersaram uma parte do conteúdo celular para áreas vicinais; todavia, observamos que permaneceram estruturalmente definidas e com o material intracelular parcialmente reduzido.

Finalmente, quanto à alteração da estrutura das paredes celulares, o trabalho de BRITO *et al.* (1997) sugere a esperada ocorrência de fraturas nas paredes celulósicas do cacau torrado. No presente trabalho, o extravasamento

dos conteúdos celulares sugerem também modificações da permeabilidade celular. Todavia, um estudo aprofundado das alterações pós-torrção resta a ser efetuado sob microscopia de maior resolução.

4. CONCLUSÕES

A classificação das amêndoas de cacau mostraram-se dentro do limite da Resolução nº 42 do Conselho Nacional do Comércio Exterior. As determinações físicas, químicas e microbiológicas apresentaram-se dentro dos padrões vigentes. A análise microscópica da amêndoa fermentada elucida a presença de parênquima organizado, constituído de células de paredes reforçadas e intercaladas com células fortemente pigmentadas de estocagem de fenóis. Estas mesmas células possuem maior quantidade de elementos protéicos, e o amido se encontra disperso pelo parênquima. As gotículas de óleo são os elementos que predominam no parênquima dos "nibs" torrados e nos torrados e alcalinizados, devido à provável alteração da parede celular e ausência da oleosina no cacau.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALABASTER, O. A importância das fibras alimentares **Boletim Informativo da Kellogg's sobre nutrição e saúde** vol 7 2º semestre 1997
- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists.: Official Methods of Analysis. 16. ed. Washington, Ass. Off. Agric. Chem, 1990, p.1105-1106.
- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists.: Official Methods of Analysis. 16. ed. Washington, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. **Compêndio da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões para alimentos.** 5.rev. São Paulo: ABIA, 1992. v.1.
- BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial del chocolate.** Trad. Mariano González Alonso. Zaragoza: Acribia, 1994. 432p.
- BRITO, E.S. ; PEZOA GARCIA, N. H. GALLÃO, M. I. ; CORTELAZZO, A. L. **Avaliação da estrutura celular de cacau *Theobroma cacao* L. por microscopia eletrônica de varredura, durante a fermentação, secagem e torração.** XVI Congresso da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos Rio de Janeiro 1997.
- CAMPOS, G; THIER, H. P. Zeitschrift-für-Lebensmittel-Untersuchung-und-Torsehung, v,197,n. 4,: p.363-364, 1993.
- CARR, J. G. Cocoa. **Economic-Microbiology**, n.7, p. 275-292, 1982.
- CONSELHO NACIONAL DO COMÉRCIO EXTERIOR (BRASIL). Resolução Nº 42, Rio de Janeiro. 1968. 9 p.

- DRUMMUND, M. C. de M. **Relação entre o grau de torração de cacau *Theobroma cacao* L, sua qualidade nutricional e atributos sensoriais.** Campinas, 1998, 127p. Tese de dissertação de mestrado- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- JAQUET, M; VINCENT, J. C.; HAHN, J.; LOTODÉ, R. Le sechage artificiel des fèves de cacao. **Café, Cacao, Thé**, v.24, n.1, p.43-56, 1980.
- MARTIN, J.R. Chocolate. In: CHICHESTER, C.O.; MRAK, E.M.; SCAWEIGERT, B.S. (eds.) **Advances in food research.** San Diego: Academic Press, 1987. v.31, p. 211-342.
- MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology.** 3.ed. New York: AnAv, 1989. 904 p.
- O. LEPRINCE; A .C. Van AELST; H.W. PRITCHARD; D.J. MURPHY, Oleosins present oil-boy coalescence during seed imbibition as sugges ted by a low-temperature scanning elecrtion microscope study of desiccation-tolerant and-sensitive oilseed. **Planta** v.204, p. 109-119, 1998.
- ROHAN, T; A. The precusors of chocolate flavor: comparative study of fermented and unfermented cocoa beans. **Journal of Food Science.** v.29 n.4, p.456-459; 1964.
- SCHENKEL, H.J. Colour formation in the Dutch processing of cocoa. **Manufacturing Confectioner**, v.53 n.8, p. 26-28, 30, 32-33, n.10, p. 44, 1973.
- SGARBIERI; V. C. Fibras alimentares e suas virtudes. **Boletim informativo do Centro de Química de Alimentos** ano 2, n. 1, 1999.
- SHUFEN, L.; BERGER, J.E.; HARTLAND, S. UV spectrophotometric determination of theobromine and caffeine in cocoa beans. **Anal. Chem. Acta**, v. 232, p.:409-412, 1990

- URBANSKI; J.J. Chocolate Flavor/origins and descriptions the effects of process and bean source. **The Manufacturing Confectioner**; v.72, n.11, 1992.
- VALIENTE, C. R. M. ESTEBAN, E. MOLLÁ, & F.J. LÓPEZ-ANDRÉU. Roasting effects on dietary fiber composition of cocoa beans. **Journal of food science** v.59, n.1, 1994.
- VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D.F. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. Washington: American Public Health Association, 1992.

CAPÍTULO III

PROCESSO DE ALCALINIZAÇÃO DOS "NIBS" DE CACAU

1. INTRODUÇÃO

A alcalinização de produtos de cacau teve início em 1828 com Van Houter na Holanda, e desde então tem sido amplamente estudada com o objetivo de obter produtos de melhor qualidade.

No processamento dos produtos de cacau, além da fermentação e da torração, que resultam no desenvolvimento das características desejáveis no produto final, utiliza-se também a alcalinização para acentuar o sabor e aroma, pela redução da acidez e adstringência e para obtenção de diferentes cores.

O processo de alcalinização de produtos de cacau envolve o tratamento com agentes alcalinizantes com variações de temperatura, tempo e fluxo de ar, elevando o pH do valor inicial ao redor de 5,0 para 7,0 ou até 8,0.

A alcalinização de produtos de cacau pode ser realizada em várias etapas do processamento: nos "nibs" (cotilédones fragmentados), na massa, na torta ou no pó de cacau. Cada tipo de processo apresenta vantagens e desvantagens. No caso da alcalinização nos "nibs", as vantagens residem na obtenção de uma gama maior de cores e sabores de pó de cacau (COOK, 1972).

Basicamente, o material a ser tratado durante a alcalinização recebe a solução aquosa alcalinizante, e é submetido a diferentes binômios de tempo e temperatura em presença de oxigênio, quando ocorrem as reações que dão origem às alterações de cor, sabor e dispersibilidade. De acordo com o "Code of Federal Regulations" CRF 21, Food and Drugs, Part 163.110, (1980), no Codex Alimentarius (1994), os agentes alcalinizantes são limitados a bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos de sódio, amônia ou potássio, carbonatos ou óxido de magnésio, ou misturas desses. No Brasil, além dos agentes alcalinizantes, é limitado o teor de cinzas para produtos de cacau alcalinizados máximo de 14%.

As diferentes cores produzidas pelo processo de alcalinização variam de marrom amarelado ao marrom avermelhado, chegando ao marrom escuro e até ao preto, dependendo das condições de processamento e do tipo de álcali utilizado (SCHENKEL, 1973, ANDRES, 1983, MARTIN, 1987, MINIFIE, 1989;

MINSON, 1992; O'CARROL, 1995, KATTENBERG, 1995). Os compostos que influenciam na formação da cor são monômeros e polímeros de hidroxifenóis (taninos), sendo reconhecido o componente básico flavana. Pela adição de grupos -OH nos anéis dos compostos (hidroxifenóis, por exemplo), forma-se o catecol. Através de uma reação de cetonação da flavana, formam-se flavonas, flavonóides e flavanóis, que são os compostos responsáveis pela formação de diferentes cores, sob diferentes valores de pH (SCHENKEL, 1973).

KATTENBERG (1995) comparou os perfis de sabor dos pós de cacau alcalinizado e não alcalinizado quando preparados na forma de cobertura, e concluiu que o sabor básico do pó de cacau não é comprometido pela alcalinização, e que outros aspectos do sabor como a acidez e a adstringência são reduzidos. MEURSING (1990) afirma que com um bom controle no processo de alcalinização produtos com vários sabores e cores apropriadas para diferentes aplicações podem ser produzidos.

Os diversos tipos de pós de cacau alcalinizados são utilizados em vários produtos tais como achocolatados, "mousses", pós para preparo de pudins, bolos, coberturas, pós para sorvetes e biscoitos, dentre outros, tornando-os mais atrativos e com sabor mais agradável, além de oferecer opções para redução no uso de corantes sintéticos.

Embora as indústrias cacaueiras se utilizem de controle rigoroso no processo para obtenção de pós nas tonalidades e pHs desejados, faltam dados sobre os parâmetros que determinam a obtenção de produtos com perfis de cor e sabor diferentes dos obtidos atualmente, e com as propriedades físicas e químicas desejadas.

Modificações nos diversos estágios do processo de alcalinização e utilização de vários agentes alcalinizantes têm sido testados com variações dos binômios de temperatura e tempo, visando a melhoria do processo. A concentração de cada ingrediente e os métodos de processamento são específicos de cada fabricante e são considerados como negócio secreto ou protegidos por patentes (KATTENBERG, 1995; MARTIN, 1987).

O presente trabalho teve como objetivo definir os parâmetros de processo de produção de pó de cacau alcalinizado a partir dos "nibs", para obtenção de produtos diferenciados quanto às características de cor, pH, sabor e dispersibilidade, com o desenvolvimento de tecnologia nacional para o processo de alcalinização.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. MATÉRIA-PRIMA

O experimento foi conduzido a partir dos "nibs" (cotilédones fragmentados) de amêndoas de cacau da variedade "Forastero", fermentadas e torradas, com tamanhos definidos como grandes e médios, respectivamente (15,26% e 0,8% retidos na peneira de abertura de 6,3 mm, 46,87% e 17,87% retidos na peneira de abertura de 4,75mm, 33,33% e 73,0% retidos na peneira de 2,38mm - ver capítulo 2), provenientes do estado da Bahia, e doadas pela indústria de produtos de cacau Chadler Industrial da Bahia S.A., Ilhéus, BA.

2.2. PROCESSO DE ALCALINIZAÇÃO DOS "NIBS" DE CACAU

O delineamento experimental utilizado foi baseado na Metodologia de Superfície de Resposta, segundo THOMPSON (1982).

O estabelecimento dos fatores de maior influência sobre o processo foi feito com base em dados da literatura e em testes preliminares.

Foram estabelecidos as seguintes faixas de interesse experimental (níveis) para cada um dos fatores.

- Temperatura: 60 a 120°C;
- Tempo: 30 a 150 minutos;
- Concentração da solução de álcali (carbonato de potássio): 0 a 6,0%.

2.2.1. Descrição das etapas dos processos

- **Alcalinização dos “nibs” de cacau.**

A etapa do processo de alcalinização dos “nibs” de cacau foi realizada na planta piloto de Operações unitárias do Centro de Tecnologia de Hortifrutícolas do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL), seguindo-se o fluxograma descrito na **Figura 1**.

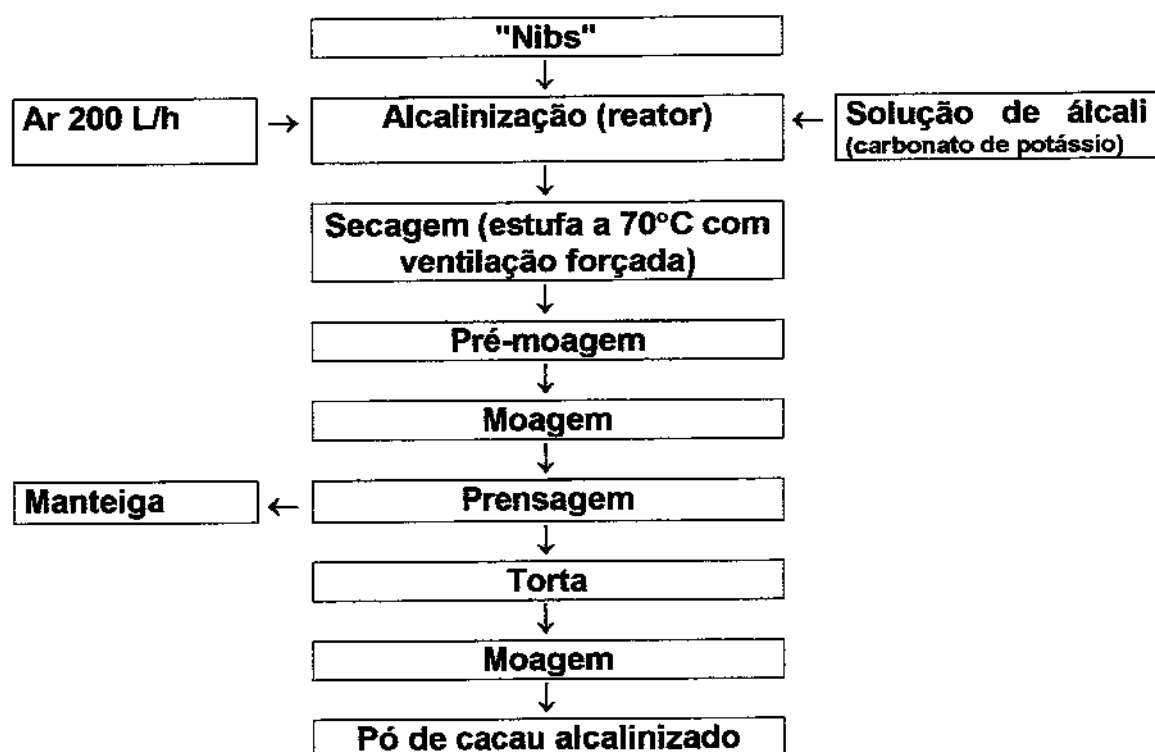


Figura 1. Fluxograma do processo de alcalinização do pó de cacau a partir dos “nibs”.

O preparo das soluções de carbonato de potássio nas concentrações requeridas foi baseado em balanço de massa, chegando-se a uma umidade final de 45% para 2 kg de “nibs” (Tabela 1).

Tabela 1. Balanço de massa de K_2CO_3 em 2 kg de "nibs"

% de álcali adicionado	Água (g)	K_2CO_3 (g)	Solução (%)
0	900	---	---
1,22	900	24,4	2,7
3	900	60,0	6,67
4,78	900	95,6	10,62
6,0	900	120,0	13,33

O sistema para alcalinização foi composto de um tachó encamisado de marca **GROEN** com 2 agitadores (um central em âncora do tipo raspador e um agitador descentralizador), que giram em sentidos opostos, proporcionando uma boa mistura, com termômetro de haste bimetálica e escala de temperatura de 0 a 120°C, monovacuômetro com escala de -1 a 1 kg/cm², com subdivisões de 0,05, válvula de segurança, e tampa com ferrolhos e travas. Para o controle na linha de vapor, instalou-se um manômetro com escala de 0 a 60 lb/pol², uma válvula reguladora de pressão e um rotâmetro para controlar a vazão do fluxo de ar. O sistema pode ser visualizado na Figura 2. Seguindo as recomendações estatísticas, os experimentos foram realizados de forma aleatória.

Durante o processo de alcalinização (Figura 1), os "nibs" contidos no tachó (Groen) receberam as soluções alcalinas à temperatura de 90°C, e o sistema foi misturado durante 5min. para homogeneização da distribuição da solução de álcali nos "nibs". O fluxo de ar permaneceu constante durante todo o processo e foi o mesmo para todos os tratamentos (11 psi de pressão e vazão de ar de 200L/h). O controle do tempo, temperatura e pressão do vapor foi monitorado durante os ensaios.

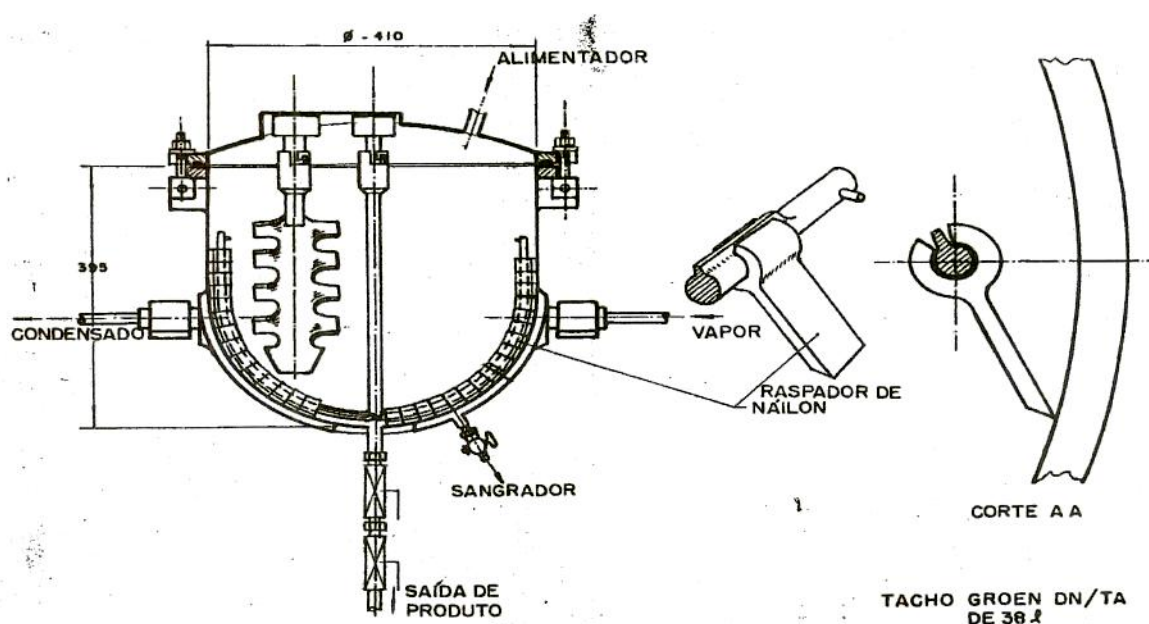
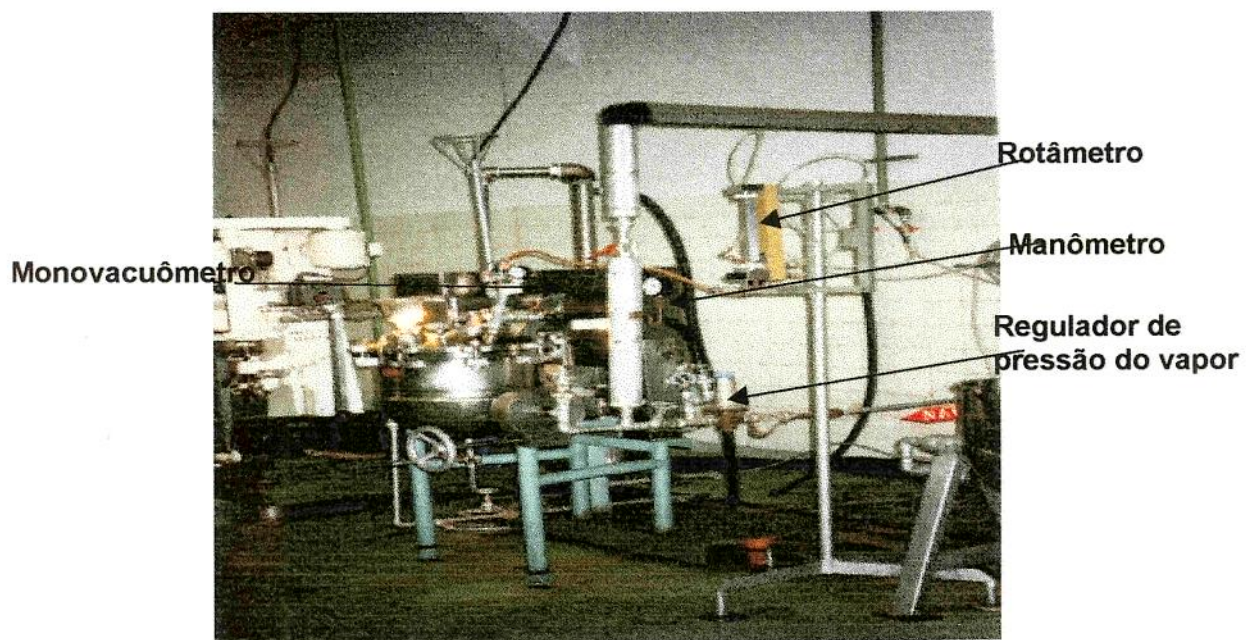


Figura 2. Sistema para alcalinização dos "nibs" de cacau utilizando tacho encamisado.

- **Secagem**

Após o processo de alcalinização, os "nibs" foram distribuídos em bandejas e levados imediatamente para estufa com ventilação forçada à temperatura de 70°C por 2 h até umidade final de 2%.

- **Pré-moagem**

A pré-moagem dos "nibs" alcalinizados e secos, em moinhos de cilindros marca Suprema, utilizado em panificação, com motor de potência 3 hp, foi necessário na redução dos tamanhos dos "nibs", e posterior transformação em massa de cacau.

- **Moagem**

Utilizou-se moinho de 3 cilindros resfriados, marca Pilon, obtendo-se uma finura de 99% em peneira de 200 mesh da massa de cacau após quatro passagens no referido moinho, com pressão máxima do ajuste dos rolos.

- **Prensagem**

O processo de prensagem da massa de cacau alcalinizada, para a redução do teor de gordura, foi realizado em prensa hidráulica manual, marca EVA, com capacidade de 100ton. Foram aquecidos 500g da massa de cacau à temperatura de 100°C. A massa foi acondicionada em sacos de lona e inserida em um compartimento de aço inox (matriz) (Figura 3), e em seguida foi submetida a pressão através de um pistão que penetrava na matriz. Foram testados vários binômios tempo x pressão para uma máxima extração da manteiga. A máxima extração foi conseguida utilizando-se os binômios tempo x pressão com aumento gradual da pressão até atingir 50 ton/cm², e um período total de tempo de 45 min., conforme Tabela 2. Uma bandeja de alumínio foi colocada abaixo da matriz com a finalidade de coletar a gordura liberada. A gordura liberada pelas laterais da

finalidade de coletar a gordura liberada. A gordura liberada pelas laterais da matriz de compressão foi acondicionada em frascos de vidros para análises posteriores, e a massa desengordurada, que consiste na torta de cacau, foi submetida ao processo de moagem em moinhos de rolos.

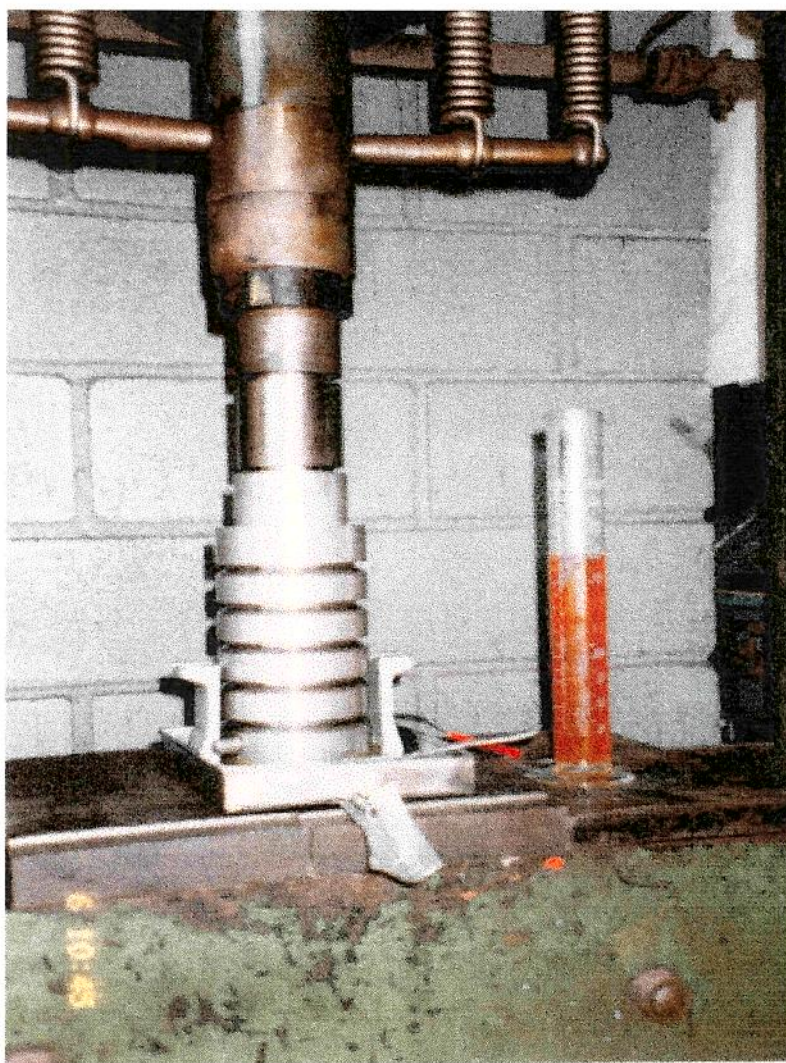


Figura 3. Fotografia da prensa hidráulica, matriz e pistão de prensagem.

Tabela 2. Tempo e pressão utilizados na otimização da prensagem da massa de cacau alcalinizada.

Tempo (min)	Pressão (ton/cm ²)
5	10
5	20
5	30
15	40
15	50

- **Moagem**

Após a redução do teor de gordura, a torta de cacau alcalinizada foi submetida a uma passagem no moinho de 3 cilindros marca Pilon, para redução do tamanho das partículas e obtenção do pó de cacau alcalinizado com características comerciais.

2.3. DELINEAMENTO ESTATÍSTICO

Foi empregado planejamento experimental do tipo composto rotacional central de 2 níveis, com os ensaios divididos em:

- Pontos fatoriais: em número igual a 2^n (sendo n o número de variáveis independentes), e de níveis codificados como ± 1 . No caso, com 3 variáveis independentes, existem 8 pontos fatoriais, formando os vértices de um cubo, cujo ponto central coincide com a origem das coordenadas.
- Pontos axiais ou estrelas: em número igual a $2n$, situados a uma distância do centro igual à distância de cada vértice (um nível em α e os outros em zero) (valores mínimos e máximos). O valor de α depende do número de pontos do

modelo fatorial (F) e do número de fatores (n), sendo calculado pela equação:
 $\alpha = (F)^{1/4} = (2^n)^{1/4}$. Neste caso, com 3 variáveis: $(2^3)^{1/4} = 1,682$.

- Pontos centrais: pontos no centro do modelo (nível zero).

O delineamento constou de 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 4 repetições do ponto central, perfazendo um total de 18 ensaios. Os valores correspondentes aos diferentes níveis das variáveis são apresentados na Tabela 3. Os valores codificados e reais das 3 variáveis utilizadas no delineamento estatístico do ensaio são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3. Níveis de variações das variáveis independentes

Níveis codificados	Temperatura(°C)	Tempo (minutos)	K ₂ CO ₃ (%)
- α (= -1,682)	60	30	0,0
-1	72	54	1,22
0	90	90	3,0
1	108	126	4,78
α (=1,682)	120	150	6,0

Tabela 4. Delineamento experimental para as variáveis independentes, sendo:
 X_1 = temperatura; X_2 = tempo; X_3 = % de K_2CO_3 .

Ensaio	X_1	X_2	X_3	T (°C)	t (min)	K_2CO_3 (%)
1	-1	-1	-1	72	54	1,22
2	1	-1	-1	108	54	1,22
3	-1	1	-1	72	126	1,22
4	1	1	-1	108	126	1,22
5	-1	-1	1	72	54	4,78
6	1	-1	1	108	54	4,78
7	-1	1	1	72	126	4,78
8	1	1	1	108	126	4,78
9	-1,68	0	0	60	90	3,00
10	1,68	0	0	120	90	3,00
11	0	-1,68	0	90	30	3,00
12	0	1,68	0	90	150	3,00
13	0	0	-1,68	90	90	0,00
14	0	0	1,68	90	90	6,00
15	0	0	0	90	90	3,00
16	0	0	0	90	90	3,00
17	0	0	0	90	90	3,00
18	0	0	0	90	90	3,00

2.4. ANÁLISES DOS PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS

- Teor de cinzas: Segundo método nº 972.15, AOAC, 1994. É considerado um fator limitante pela legislação brasileira nos produtos de cacau alcalinizado.
- pH: medido em potenciômetro previamente calibrado com solução tampão de pH 7,0 e 4,0, a temperatura de 20°C, segundo método 970.21, AOAC, 1994.
- Cor: determinada em espectrofotômetro triestímulo segundo WIANZ & LYNCH (1991) e TERINK & BRANBON (1982), com modificações:

Em béquer de 150 mL, foram adicionados 1,5 g de pó de cacau alcalinizado, 2 g de ágar bacteriológico e 100 mL de água destilada; a mistura foi aquecida com agitação manual à temperatura de 80°C até completa dissolução; 15 mL da mistura ainda quente foi adicionada em triplicata em placas de Petri de 8,5 cm de diâmetro e deixado esfriar por 15 minutos. Os géis foram retirados da placa com auxílio de uma espátula e apresentaram a espessura de 15mm. As leituras das 3 replicatas foram feitas com auxílio de um azulejo de fundo branco com leitura $L^* = 93,69$; $a^* = -0,06$; $b^* = 1,92$, em espectrofotômetro triestímulo Color QUEST de marca Hunter, com reflectância especular incluída (RSIN) e sistema CIELab com ângulo de observação de 10° e iluminante D65.

Análises de cor e pH também foram realizadas em duas amostras de pó de cacau alcalinizados de marca comercial.

- Avaliação sensorial: Os produtos obtidos foram submetidos a teste de aceitabilidade, com 30 provadores, na forma de achocolatado (1,5% de pó de cacau alcalinizado, 8% de açúcar em leite desnatado) para avaliação da aceitabilidade da cor, do sabor, da aparência geral e da aceitabilidade de forma global. Foi utilizada uma escala hedônica de 9 pontos (1 - desgostei extremamente a 9 - gostei extremamente) (ANEXO I e II). Os tratamentos, em número de 18, foram sorteados em grupos de três e servidos em 6 sessões, respeitando-se as 6 posições possíveis dos tratamentos dentro de cada grupo. O teste de sabor foi conduzido em cabine com luz vermelha para mascarar o

aspecto das amostras; os testes de cor, aparência geral e aceitação de forma global foram conduzidos fora da cabine, sob luz natural.

2.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS DADOS

As médias de cada um dos 18 ensaios para cada resposta foram tratadas pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), através da análise de regressão múltipla, ajustando modelos matemáticos de segunda ordem, contendo termos lineares, quadráticos e de interação das 3 variáveis independentes.

BOX *et al.* (1978) sugerem que seja feita uma análise estatística, utilizando como parâmetro o coeficiente de determinação da regressão e o valor estimado para o teste F, com o emprego do programa STATISTICA. Quanto mais próximo da unidade estiver o valor do coeficiente de determinação (R^2), melhor será o ajuste do modelo aos pontos experimentais.

A realização do teste F foi feita comparando o valor estimado para F a partir dos dados experimentais com o valor da Tabela de 95% de probabilidade para uma distribuição de referência, possibilitando a verificação da relevância estatística dos fatores experimentais no valor das respostas. Segundo BARROS *et al.* (1995), quando não há relação entre a resposta e a variável, pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas da regressão e dos resíduos (MQR/MQr) segue uma distribuição F (hipótese nula). Neste caso, a variação nos valores dos resíduos foi devida exclusivamente a fatores aleatórios. Para isto, basta compará-lo com o valor de F tabelado. Se a razão MQR/MQr é maior que o F tabelado, pode-se afirmar que a equação é estatisticamente significativa e os dados experimentais são representados pelo modelo proposto.

Após a seleção do modelo, os termos não significativos foram retirados e realizado um novo ajuste, em que foram colocados os termos significativos a um nível de 95% de probabilidade, levando a um modelo final ajustado mais adequado para descrever as características da região analisada.

Um modelo ideal deve ter: boa significância ($p \leq 0,05$), alta confiabilidade (dados dentro do intervalo de confiança de 95%, ou seja, resíduo irrelevante), baixa variabilidade ($R^2 \geq 70\%$) e coeficiente de variação (C.V.) $\leq 10\%$, sendo aceito até 20% em experimento de campo (BARROS *et al.*, 1995).

A fórmula geral deste modelo preditivo é representada pela equação:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon$$

Onde: Y_i = função resposta genérica ou variável dependente

X_1, X_2, X_3 = níveis codificados das variáveis independentes

β_0 = ponto central do sistema ou ponto estacionário

β 's = coeficiente estimados pelo método dos mínimos quadrados

ε = resíduo que mede o erro experimental, apresentando uma distribuição normal com média zero e variância igual a s^2 .

Para se determinar o efeito das variáveis independentes sobre as respostas avaliadas, foram traçados gráficos bi- e tridimensionais com o programa STATISTICA, fixando-se um dos fatores ou variáveis independentes no ponto central. Nos eixos dos gráficos, os valores codificados dos fatores foram substituídos pelos valores reais para uma melhor compreensão.

Utilizando-se a técnica de sobreposição das áreas (IDRISI versão 2.04) das curvas de superfície de resposta determinou-se a região de processo para obtenção de pós com características semelhantes aos de marca comercial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES NOS TEORES DE CINZAS, pH, E COR $L^* a^* b^*$, B^*/A^* DOS PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores de pH, cinzas e cor L^*, a^*, b^* e b^*/a^* obtidos nos pós de cacau alcalinizados.

Tabela 5. Valores de pH, cinzas e cor L* a* b* e b*/a* obtidos dos pós de cacau alcalinizados (Os resultados representam a média de 3 determinações $\pm$ desvio padrão)

Tratamentos	Cinzas (g%)	pH	Cor_L*	Cor_a*	Cor_b*	Relação b*/a*
1	10,67 $\pm$ 0,08	6,39 $\pm$ 0,01	32,03 $\pm$ 0,31	15,69 $\pm$ 0,49	14,08 $\pm$ 0,41	0,89
2	7,20 $\pm$ 0,06	6,21 $\pm$ 0,00	31,63 $\pm$ 0,55	15,73 $\pm$ 0,49	13,91 $\pm$ 0,50	0,88
3	7,48 $\pm$ 0,11	6,45 $\pm$ 0,02	32,28 $\pm$ 0,14	17,22 $\pm$ 0,39	15,24 $\pm$ 0,47	0,88
4	7,35 $\pm$ 0,10	6,33 $\pm$ 0,02	26,75 $\pm$ 0,23	12,61 $\pm$ 0,53	10,00 $\pm$ 0,34	0,79
5	12,72 $\pm$ 0,45	8,95 $\pm$ 0,03	20,94 $\pm$ 0,38	11,41 $\pm$ 0,78	5,29 $\pm$ 0,60	0,46
6	11,78 $\pm$ 0,22	7,84 $\pm$ 0,01	20,56 $\pm$ 0,05	7,34 $\pm$ 0,51	3,4 $\pm$ 0,25	0,46
7	12,74 $\pm$ 0,34	8,69 $\pm$ 0,01	21,15 $\pm$ 0,06	11,24 $\pm$ 0,24	5,42 $\pm$ 0,04	0,48
8	13,26 $\pm$ 0,43	8,00 $\pm$ 0,01	19,14 $\pm$ 0,06	5,28 $\pm$ 0,20	2,63 $\pm$ 0,07	0,50
9	10,15 $\pm$ 0,33	7,87 $\pm$ 0,00	24,70 $\pm$ 0,15	16,12 $\pm$ 0,15	9,59 $\pm$ 0,09	0,59
10	10,90 $\pm$ 0,19	7,19 $\pm$ 0,00	19,70 $\pm$ 0,11	6,24 $\pm$ 0,35	3,32 $\pm$ 0,14	0,53
11	9,75 $\pm$ 0,77	7,43 $\pm$ 0,00	25,55 $\pm$ 0,39	14,85 $\pm$ 0,60	9,76 $\pm$ 0,45	0,65
12	10,60 $\pm$ 0,08	7,33 $\pm$ 0,01	25,7 $\pm$ 0,49	15,61 $\pm$ 0,90	10,48 $\pm$ 0,73	0,67
13	4,88 $\pm$ 0,62	5,37 $\pm$ 0,01	33,13 $\pm$ 0,28	15,04 $\pm$ 0,20	15,32 $\pm$ 0,33	1,01
14	14,65 $\pm$ 0,37	9,24 $\pm$ 0,00	19,84 $\pm$ 0,16	9,49 $\pm$ 0,20	3,94 $\pm$ 0,09	0,41
15 (C)	10,42 $\pm$ 0,20	7,35 $\pm$ 0,01	25,87 $\pm$ 0,17	16,02 $\pm$ 0,28	10,2 $\pm$ 0,38	0,63
16 (C)	10,46 $\pm$ 0,12	7,39 $\pm$ 0,00	27,03 $\pm$ 0,41	16,63 $\pm$ 0,46	11,4 $\pm$ 0,46	0,68
17 (C)	10,29 $\pm$ 0,76	7,02 $\pm$ 0,02	24,98 $\pm$ 0,36	14,83 $\pm$ 0,69	9,26 $\pm$ 0,56	0,62
18 (C)	10,69 $\pm$ 0,63	7,30 $\pm$ 0,00	25,42 $\pm$ 0,25	14,26 $\pm$ 0,37	9,41 $\pm$ 0,22	0,65

(C): repetições do ponto central

Na Tabela 6, encontra-se a estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre o teor de cinzas e os níveis de significância do teste t, onde pode-se verificar que as variáveis: temperatura linear, concentração de K₂CO₃ linear e quadrática, bem como as interações T x t, T x K₂CO₃ e t x K₂CO₃, foram significativas a $p \leq 0,05$ para compor a equação da regressão.

Tabela 6. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre os teores de cinzas do pós de cacau alcalinizados.

	Efeitos	Erro Padrão	Valor t(8)	p
Medias.	10,444	0,382	27,282	0,00
(1)TEMPER (L)	-0,409	0,096	-4,267	0,023
TEMPER_ (Q)	0,164	0,431	0,380	0,714
(2)TEMPO_(L)	-0,010	0,415	-0,025	0,981
TEMPO_(Q)	-0,083	0,431	-0,194	0,851
(3)[K ₂ CO ₃] (L)	5,018	0,096	12,094	0,000
[K ₂ CO ₃] (Q)	-0,373	0,099	-0,866	0,033
T (L) vs t (L)	1,190	1,125	9,483	0,002
T (L) vs [K ₂ CO ₃] (L)	0,785	0,125	6,255	0,008
t (L) vs K ₂ C ₃ (L)	1,145	0,125	9,124	0,002

Equação 1. Modelo final obtido para regressão e que correlaciona o teor de cinzas em função da temperatura e concentração de K₂CO₃ (C).

$$\% \text{ cinzas} = 10,4802 - 0,4098T - 5,0188[K_2CO_3] - 0,3873[K_2CO_3]^2 + 1,1900T.t + 0,7850 T.[K_2CO_3] + 1,450 t.[K_2CO_3]$$

Pelos dados da Tabela 7, observa-se o modelo de regressão ajustado e coeficiente de determinação $R^2=0,95$ das respostas significativas ao nível de 5% de probabilidade, bem como a falta de ajuste significativa a $p \leq 0,05$. Apesar da falta de ajuste ser significativa, o modelo foi considerado válido, pois quase todos os pontos preditos pela regressão estão bastante próximos aos valores observados (Figura 4), o que indica um bom poder preditivo da equação ajustada.

Tabela 7. Análise de Variância para o teor de cinzas nos pós alcalinizados.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	93,73	6	15,62	35,5
Resíduo	4,87	11	0,44	
F.Ajustado	4,78	8	0,60	20,0
E.Puro	0,09	3	0,03	
Total	98,60	17		

$R^2 = 0.95$ $F_{0.95, 6, 11} = 3.09$ $F_{0.96, 8, 3} = 8,85$

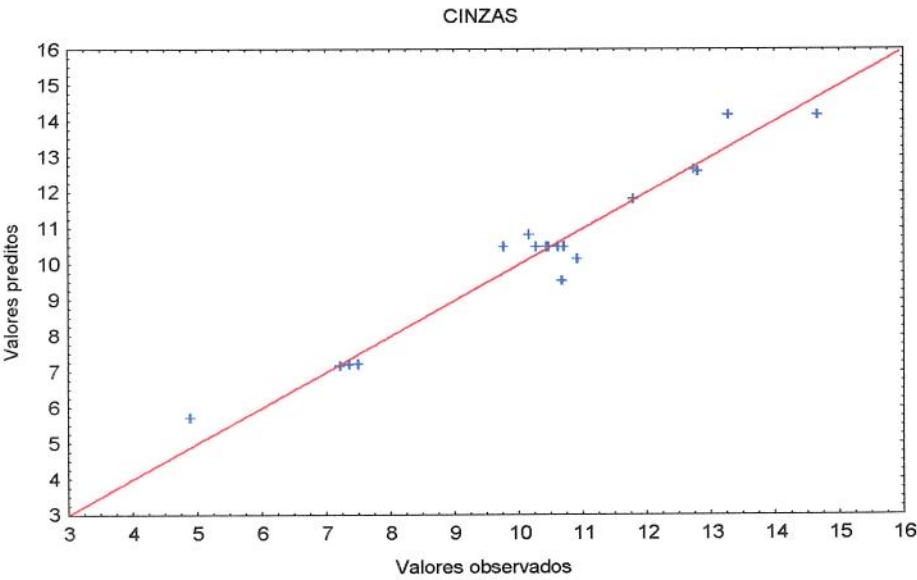


Figura 4. Valores observados *versus* preditos das variáveis independentes sobre os teores de cinzas.

As Figuras 5 e 6 apresentam os efeitos das variáveis temperatura vs K_2CO_3 e tempo vs K_2CO_3 . O máximo permitido de teor de cinzas pela legislação brasileira, (ABIA, 1992) para os produtos de cacau alcalinizados é de 14%. No processo em estudo pode-se utilizar concentração de K_2CO_3 obedecendo o intervalo de tempo e temperatura estudada.

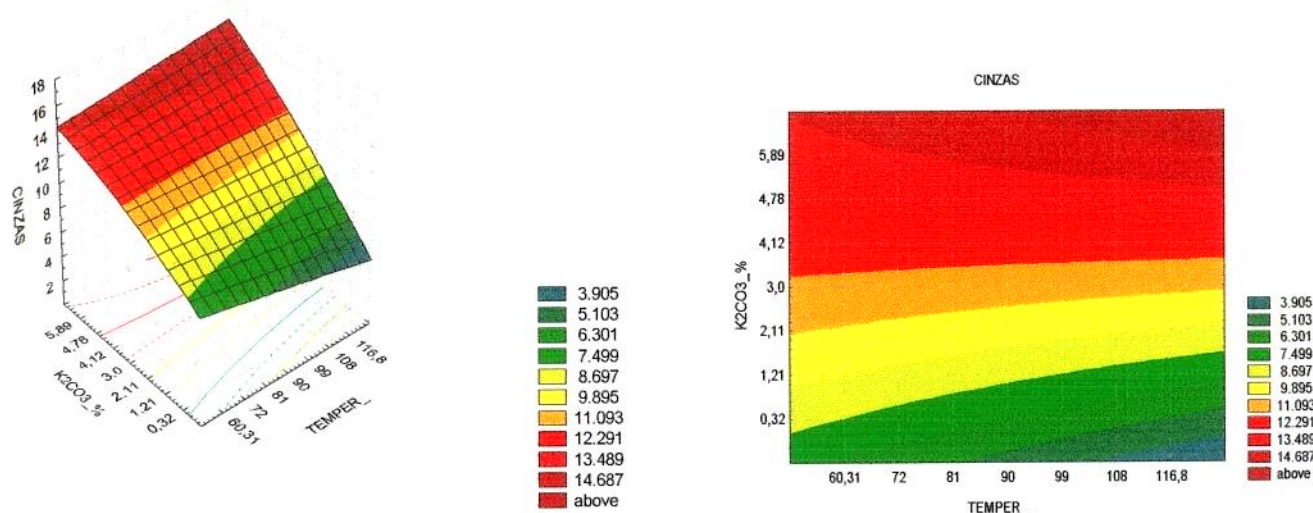


Figura 5. Efeito da temperatura e da concentração de K_2CO_3 sobre o teor de cinzas dos pós de cacau alcalinizados.

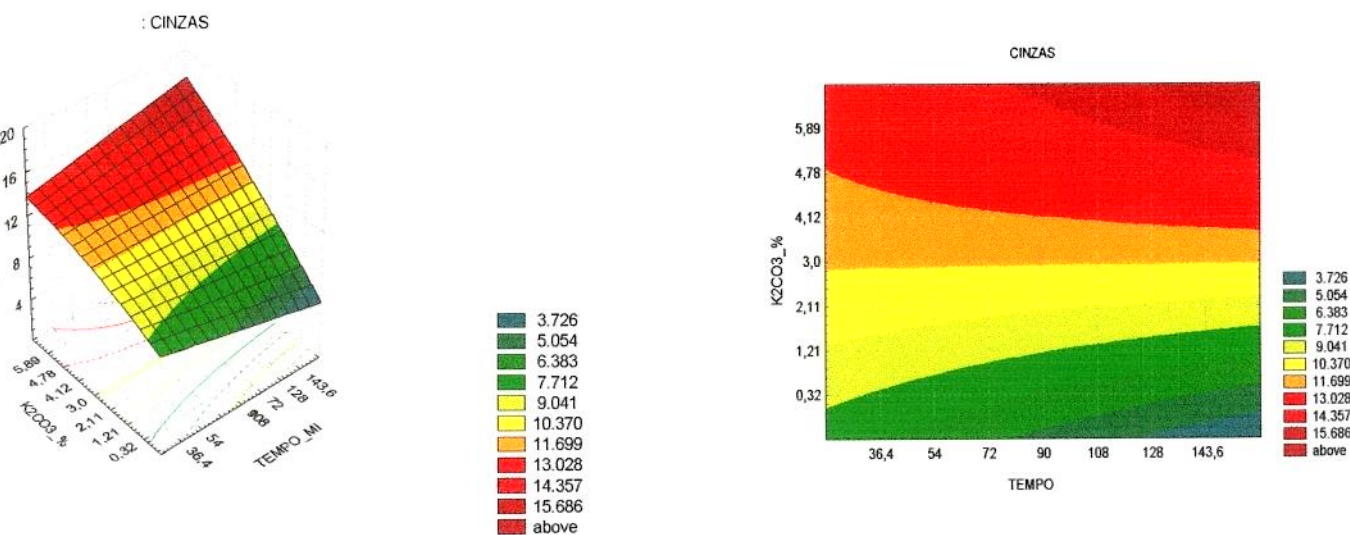


Figura 6. Efeito do tempo e da concentração de K_2CO_3 sobre o teor de cinzas dos pós de cacau alcalinizados.

De acordo com os resultados, podemos observar que os valores de pH variaram de 5,37 para o ensaio nº 13, que não apresentou tratamento alcalino, a 9,24 no ensaio nº 14, que sofreu tratamento: $T=90^{\circ}\text{C}$; $t=90\text{ min.}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 = 6\%$. Os níveis de significância relativos ao teste t encontram-se na Tabela 8, mostrando que a temperatura e a concentração de K_2CO_3 linear foram significativas a $p \leq 0,05$, alterando os valores de pH.

Os parâmetros não significativos foram retirados do modelo e um novo modelo foi ajustado através da análise de variância - ANOVA (Tabela 9), apresentando um coeficiente de determinação de 96,55, valor do F significativo a 5% e falta de ajuste não significativo a $p \leq 0,05$. Isto explica que o modelo ajustado apresenta alta validade e grande poder discriminativo.

Tabela 8. Estimativa dos efeitos sobre o pH, sendo: (L) = coeficiente do termo linear; (Q) = coeficiente do termo quadrático.

Variáveis	Efeito	Erro Padrão	Valor $t(3)$	P
Média	7,268	0,083	86,952	0,000
TEMPER_ (L)	-0,475	0,091	-5,242	0,013
TEMPER (Q)	0,163	0,094	1,732	0,182
TEMPO (L)	-0,013	0,091	-0,142	0,896
TEMPO (Q)	0,057	0,094	0,604	0,588
K_2CO_3 % (L)	2,140	0,090	23,609	0,000
K_2CO_3 % (Q)	0,003	0,094	0,041	0,969
T(L) vs t (L)	0,12	0,118	1,0136	0,385
T(L) vs K_2CO_3 (L)	-0,375	0,118	-3,167	0,008
t(L) vs K_2CO_3 (L)	-0,07	0,118	-0,591	0,596

Tabela 9. Análise de variância para o pH

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	16,41	2	8,20	273,3
Resíduo	0,59	15	0,03	
F. Ajuste	0,51	12	0,01	0,05
E. Puro	0,08	3	0,02	
Total	17,00	17		

$$R^2 = 0,965 \quad F_{0,95;2,15} = 3,68 \quad F_{0,95,12,3} = 8,74$$

Equação II. Modelo final obtido pela regressão, e que correlaciona o pH em função da temperatura e concentração de K_2CO_3 .

$$pH = 7,3528 - 0,2375 T + 1,0697 [K_2CO_3] - 0,1887 T.[K_2CO_3]$$

A Figura 7 apresenta os valores observados no experimentos *versus* valores preditos, confirmando o modelo da regressão onde revela que não existe região onde o modelo não seja aplicado. Todos os pontos observados encontram-se praticamente sobre a reta da função, indicando um ótimo poder preditivo da equação ajustada.

As Figuras 8 e 9 apresentam os efeitos sobre o pH das variáveis concentração de K_2CO_3 vs temperatura e concentração de K_2CO_3 vs tempo. Conforme pode ser observado, somente a concentração de K_2CO_3 e a temperatura influenciaram o processo a $p \leq 0,05$. Pela Figura 8, se considerarmos o intervalo de concentração de K_2CO_3 de 0,32 a 3,0% (permitida pela legislação), observa-se que o pH obtido à temperatura de $60,31^\circ C$ variou de 6,16 a 8,0, respectivamente. Com o aumento da temperatura e concentração de K_2CO_3 superior a 3%, ocorre aumento do pH, provavelmente devido às reações de alcalinização, chegando-se, na temperatura de $108^\circ C$, a valores de pH que

variaram de 5,69 a 7,15, respectivamente. Na Figura 9, não se observa a influência do tempo sobre o pH para as diferentes concentrações de K_2CO_3 . Obedecendo-se o teor limite de cinzas de 14% para os pós de cacau alcalinizados, podemos utilizar concentrações próximas de 5,9% de K_2CO_3 e temperatura de 116,8°C, alcançando nesta faixa pH de 9,02.

WELCH (1981) relata que o uso do pó de cacau alcalinizado em bebidas achocolatadas confere melhor cor e sabor em valores de pH de 6,8 a 7,2. Os valores encontrados em duas amostras comercial foram de 6,9 e 7,8 .

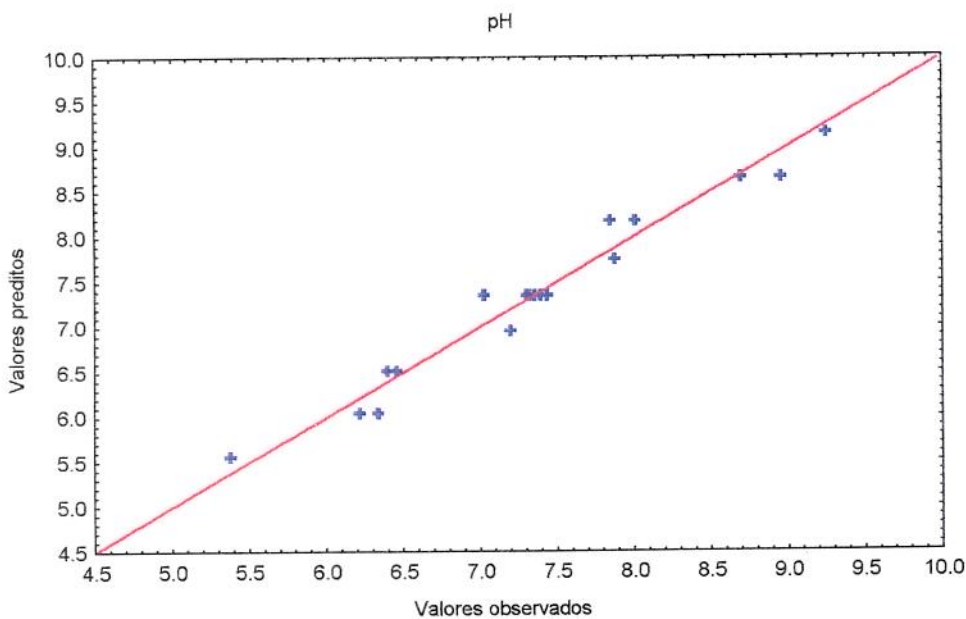


Figura 7. Valores observados vs preditos das variáveis independentes sobre o pH.

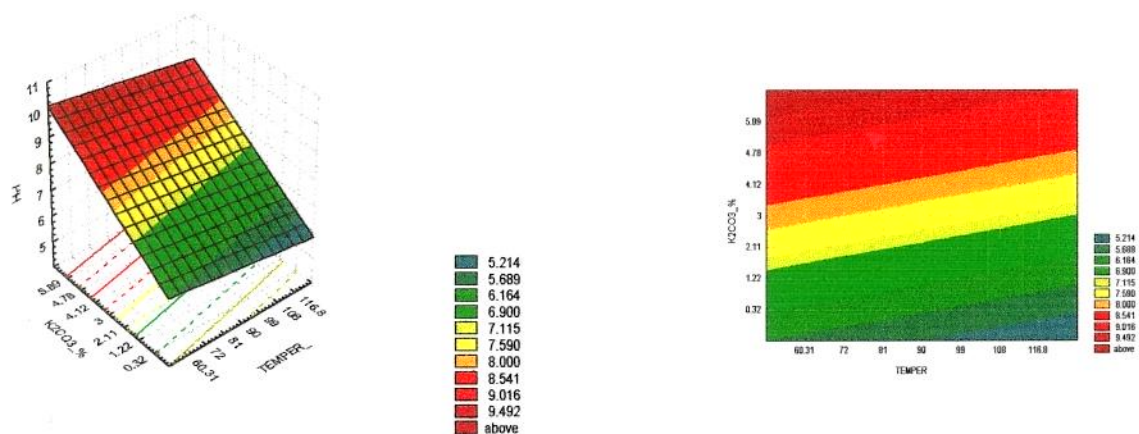


Figura 8. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração de K_2CO_3 sobre o pH dos pós alcalinizados.

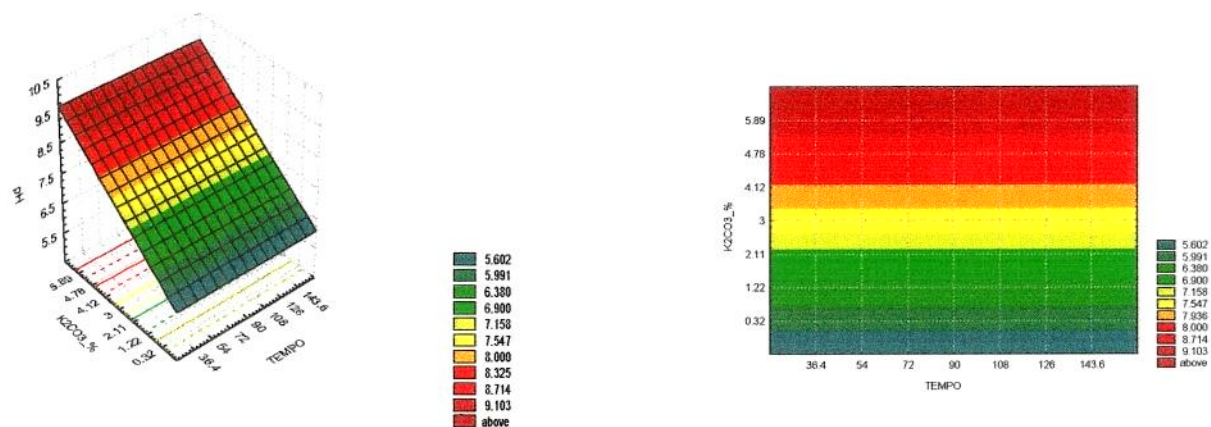


Figura 9. Efeito das variáveis independentes tempo e concentração de K_2CO_3 sobre o pH dos pós alcalinizados.

A Tabela 10 apresenta a estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre o parâmetro L^* da cor dos pós de cacau alcalinizados, onde se verificam os efeitos significativos das variáveis temperatura e concentração de K_2CO_3 lineares, a $p \leq 0,05$ além dos níveis de significância do teste t.

Tabela 10. Estimativa das variáveis independentes sobre os valores da cor L^* dos pós de cacau alcalinizados.

	Efeito	Erro. Padrão	Valor t(3)	p
Média	25,782	0,440	58,576	0,000
TEMPER (L)	-2,451	0,477	-5,134	0,007
TEMPER (Q)	-2,196	0,496	-4,423	0,016
TEMPO (L)	-0,819	0,477	-1,716	0,184
TEMPO (Q)	0,231	0,496	0,465	0,673
K_2CO_3 % (L)	-9,267	0,477	-19,413	0,000
K_2CO_3 % (Q)	0,840	0,496	1,692	0,189
T (L) vs t (L)	-1,690	0,623	-2,711	0,073
T (L) vs K_2CO_3 (L)	0,885	0,623	1,419	0,250
t (L) vs K_2CO_3 (L)	0,855	0,623	1,371	0,263

O valor de F da regressão e da falta de ajuste, assim como o coeficiente de determinação, são mostrados na Tabela 11. A falta de ajuste não é significativa a $p \leq 0,05$; a regressão é significativa ao nível de 5%, revelando que o modelo ajustado apresentou alta variabilidade e alto poder discriminativo nos valores de L^* dos pós obtidos dos processos de alcalinização utilizados.

Tabela 11. Análise de variância para Luminosidade L* dos pós de cacau alcalinizados.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	332,72	3	110,9	58,37
Resíduo	26,55	14	1,90	
F. Ajuste	24,22	11	2,20	2,85
E. Puro	2,33	3	0,77	
Total	359,27	17		

$$R^2 = 0,926 \quad F_{0,95;3,14} = 3,34 \quad F_{0,95,11,3} = 8,79$$

Equação III. Modelo obtido pela regressão e que correlaciona a cor_L* em função da temperatura e % K₂CO₃.

$$L^* = 26,2576 - 1,2249 T - 4,6345 K_2CO_3 - 1,1889 T^2$$

Para melhor visualização do modelo, a Figura 10 apresenta os valores observados vs preditos, onde revela que os pontos preditos pela regressão estão bastante próximos aos valores observados, indicando um bom poder preditivo da equação ajustada dos valores da cor L* dos pós de cacau alcalinizados.

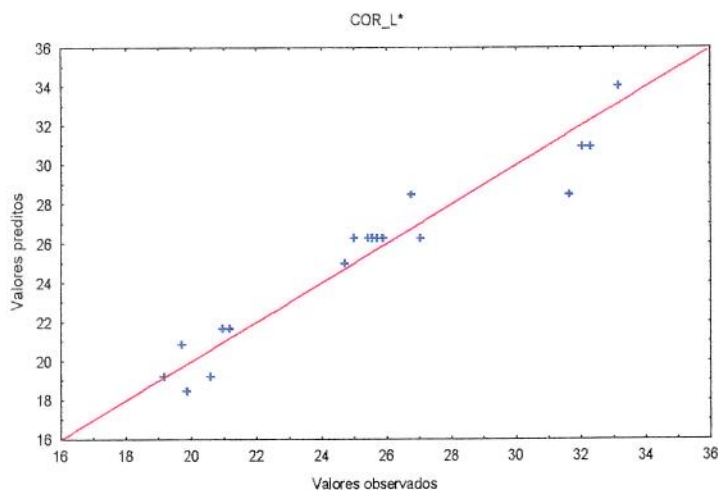


Figura 10. Valores observados vs preditos das variáveis independentes sobre a cor L^* .

As Figuras 11 e 12 apresentam os efeitos sobre a luminosidade das variáveis temperatura vs concentração de K_2CO_3 e tempo vs concentração de K_2CO_3 . Conforme pode ser observado, o parâmetro L^* da cor é bastante influenciado pela concentração de K_2CO_3 , mostrando que, quanto maior a concentração de K_2CO_3 , a valores acima de 3%, menores são os valores de L^* (pós mais escuros). A faixa de 4,45% a aproximadamente 5,9% de K_2CO_3 podemos obter pós mais escuros, com valor de $L^*=19,3\%$, e temperaturas de $60,31^\circ C$ a $116,8^\circ C$ respectivamente. Os valores de luminosidade das amostras comerciais de pó de cacau alcalinizado foram de 24,8 a 25,5, faixa que pode ser obtida no processo em estudo (Figura 11). Na Figura 12, observa-se que a faixa de intervalo de tempo utilizado no processo de alcalinização não influenciou os valores de L^* dos pós alcalinizados.

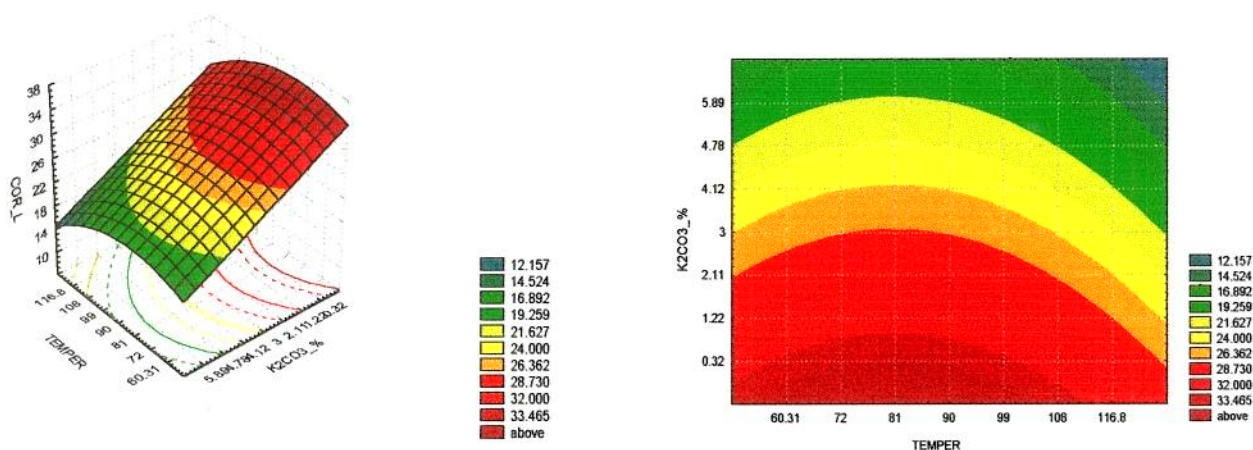


Figura 10. Efeito das variáveis temperatura e concentração. de K₂CO₃ sobre a cor L* nos pós de cacau alcalinizados.

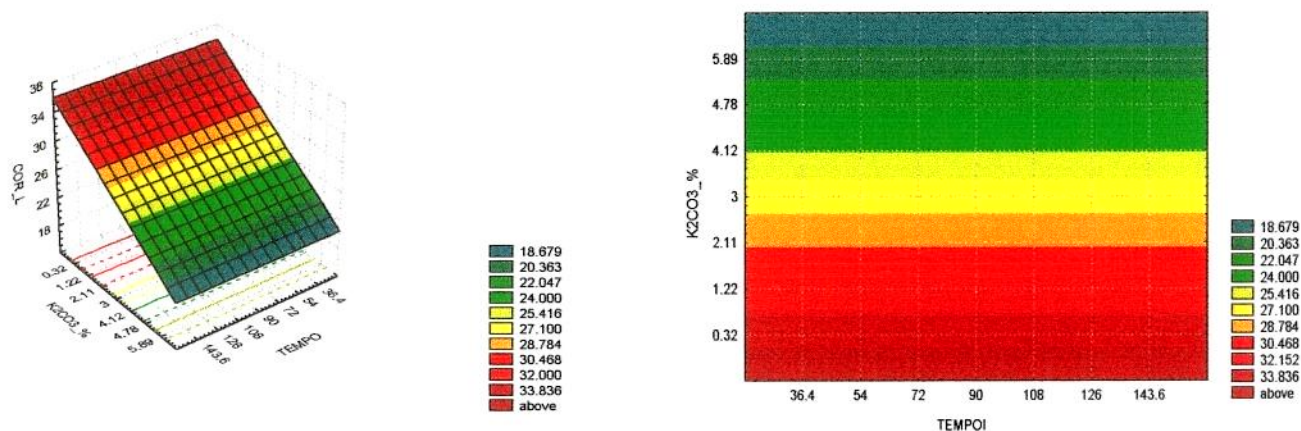


Figura 11. Efeito das variáveis independentes tempo e concentração. de K₂CO₃ sobre a cor L* dos pós de cacau alcalinizados.

As estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre o parâmetro da cor a*, mostradas na Tabela 12, indicam que a temperatura e concentração de

K_2CO_3 linear e quadrática foram significativas a $p \leq 0,05$, evidenciando que esses valores alteraram a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.

Tabela 12. Estimativa dos efeitos das variáveis sobre a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.

	Efeitos	Erro Padrão	Valor t(3)	p
Média	15,46837	0,540511	28,618	0,000
TEMPER (L)	-4,573	0,586	-7,800	0,000
TEMPER (Q)	-3,305	0,609	-5,420	0,006
TEMPO I(L)	-0,373	0,586	-0,636	0,570
TEMPO (Q)	-0,435	0,610	-0,714	0,526
K_2CO_3 % (L)	-5,175	0,586	-8,827	0,000
K_2CO_3 % (Q)	-2,536	0,610	-4,159	0,021
T (L) vs t (L)	-1,635	0,766	-2,135	0,122
T (L) vs K_2CO_3 (L)	-1,365	0,766	-1,783	0,172
t(L) vs K_2CO_3 (L)	-0,160	0,766	-0,209	0,848

(L) coeficiente do termo linear (Q) coeficiente do termo quadrático

Os parâmetros não significativos foram retirados do modelo e um novo modelo foi ajustado (Equação IV). A Tabela 13 apresenta um coeficiente de determinação de 0,87, regressão significativa a nível de 5% e falta de ajuste não significativo a nível de $p \leq 0,05$.

Tabela 13. Análise de variância para a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	208,83	4	52,20	22,40
Resíduo	30,31	13	2,33	
F. Ajuste	26,79	10	2,68	2,29
E. Puro	3,52	3	1,17	
Total	239,14	17		

$R^2 = 0,87$ $F_{0,95;4,13} = 3,18$ $F_{0,95,10,3} = 8,79$

Equação IV. Modelo obtido pela regressão e que correlaciona a cor a^* em função da concentração de K_2CO_3 e temperatura.

$$a^* = 15,2328 - 2,2857 T - 2,5858 K_2CO_3 - 1,6042 T^2 - 1,2206 K_2CO_3^2$$

Para melhor visualizar o modelo da regressão (equação IV), na Figura 13 são apresentados os valores observados vs preditos. Podemos observar que existem regiões onde alguns pontos estão bastante próximos aos valores observados, indicando um bom poder preditivo da equação ajustada.

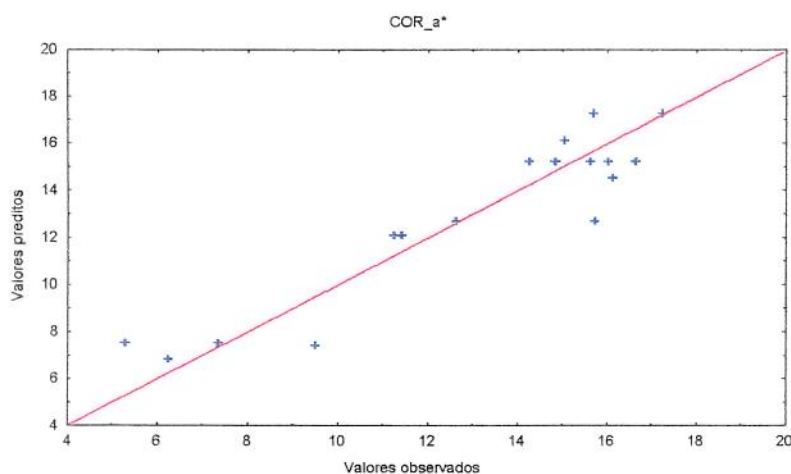


Figura 13. Valores observados vs preditos para o parâmetro de cor vermelha a^* dos pós de cacau alcalinizados.

A Figura 14 mostra que, com o aumento da concentração de álcali (K_2CO_3) e temperatura acima de $85^{\circ}C$, há uma diminuição dos teores de vermelho (a^*). Como se deseja obter pós de coloração mais avermelhada, na faixa de concentração de K_2CO_3 de 0 a 3% e temperatura de aproximadamente $75^{\circ}C$, obtemos valores de a^* maiores do que 15,5. Valores entre 13,35 e 14,46 (encontrados nas amostras comerciais) podem ser obtidos em concentrações de K_2CO_3 de aproximadamente 3,52% e temperatura de aproximadamente $106^{\circ}C$. A Figura 15 mostra que, qualquer que seja a faixa de concentração de K_2CO_3 utilizada no processo, ao variar o tempo, a cor a^* permanece constante. Concluindo-se, verifica-se que a faixa de tempo utilizada não influenciou o processo.

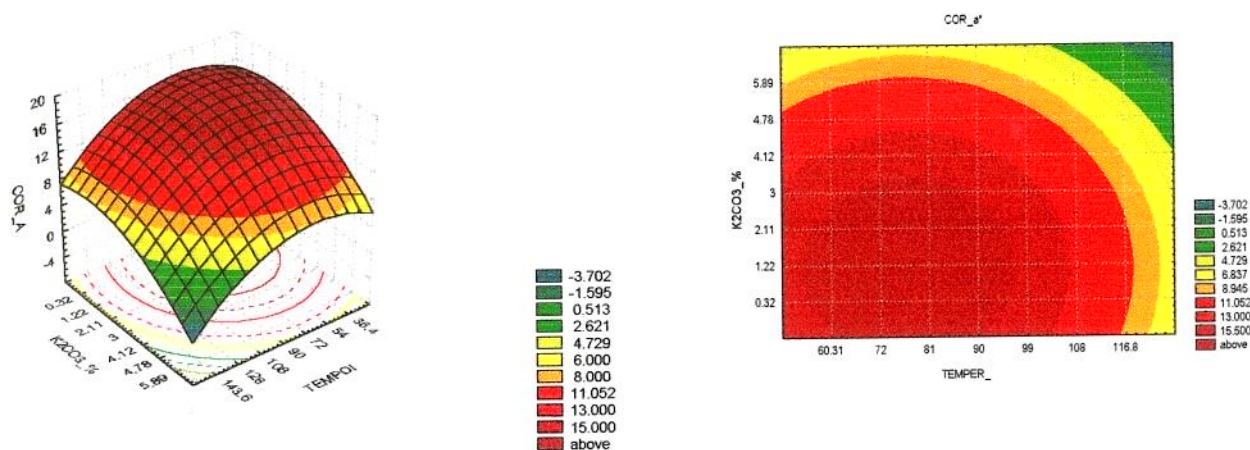


Figura 14. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração. de K_2CO_3 sobre a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.

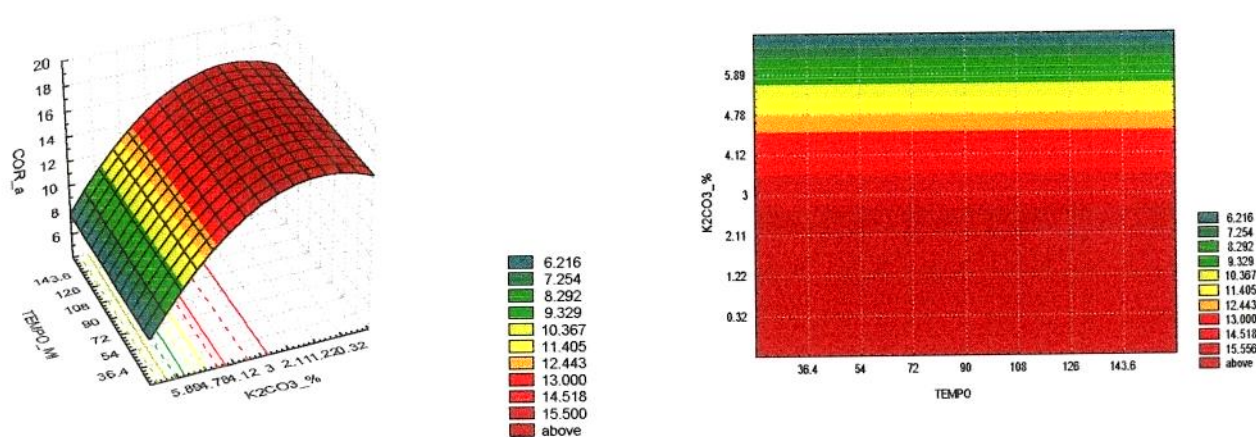


Figura 15. Efeito das variáveis independentes tempo e concentração de K_2CO_3 sobre a cor a^* dos pós de cacau alcalinizados.

Os efeitos estimados das variáveis independentes sobre o parâmetro da cor b^* , mostrados na Tabela 14, apresentaram efeito linear da concentração de K_2CO_3 e efeito linear e quadrático da temperatura significativos a $p \leq 0,05$.

Tabela 14. Estimativa dos efeitos sobre a cor b^* dos pós de cacau alcalinizados.

	Efeito	Erro Padrão	Valor t(3)	p
Média	10,062	0,489	20,582	0,000
TEMPER (L)	-3,022	0,530	-5,701	0,011
TEMPER (Q)	-2,518	0,551	-4,566	0,001
TEMPO (L)	-0,319	0,530	-0,602	0,589
TEMPO (Q)	0,078	0,551	0,142	0,896
% K_2CO_3 (L)	-8,151	0,530	-15,371	0,000
% K_2CO_3 (Q)	-0,268	0,551	-0,487	0,659
T (L) vs t (L)	-1,492	0,692	-2,155	0,120
T (L) vs K_2CO_3 (L)	0,182	0,692	0,263	0,809
t (L) vs K_2CO_3 (L)	0,527	0,692	0,762	0,502

A análise de variância do modelo ajustado está apresentada na Tabela 15; observa-se o coeficiente de determinação de 0,93, o valor de F da regressão significativo ao nível de 5% de probabilidade e falta de ajuste não significativo a $p \leq 0,05$. Isto explica que a quantidade de variação devido ao modelo é significativamente maior que a variação não explicada, e o modelo é considerado válido.

Tabela 15. Análise de variância para a cor b*

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	278,76	3	92,92	72,59
Resíduo	17,94	14	1,28	
F. Ajuste	15,06	11	1,37	1,42
E. Puro	2,88	3	0,96	
Total	296,70	17		

$$R^2 = 0,93 \quad F_{0,95;3,14} = 3,34 \quad F_{0,95,11,3} = 8,79$$

Equação V. Modelo obtido pela regressão que correlaciona a cor b* em função da concentração de K₂CO₃ e da temperatura.

$$b^* = 9,9773 - 1,5109 T - 4,0733 K_2CO_3 - 1,2406 T^2$$

Para melhor visualizar o modelo da regressão (equação V), a Figura 16 apresenta os valores observados vs previstos, verificando-se que existem regiões onde alguns pontos preditos pela regressão estão mais próximos aos valores observados, indicando um bom poder preditivo da equação.

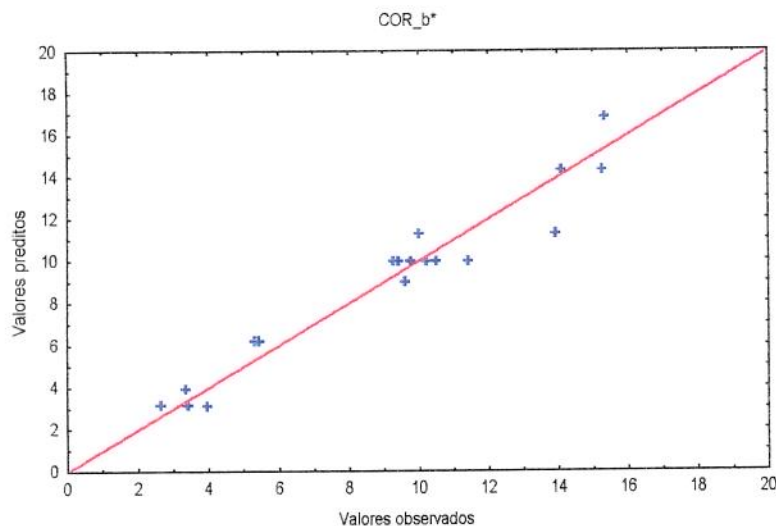


Figura 16. Valores observados vs preditos para os parâmetros da cor b^* dos pós de cacau alcalinizados.

Analisando a Figura 17, observa-se que o parâmetro cor b^* é influenciado pela concentração do K_2CO_3 linear e pela temperatura linear e quadrática, mostrando que, quanto maior a concentração de K_2CO_3 , menores são os valores de b^* (menos amarela), estando os maiores valores de b^* em concentrações de K_2CO_3 menores que 2,11% e temperaturas ao redor de 60,31°C a 96°C. Em temperatura superior a 96°C, ocorre diminuição dos valores de b^* . Os valores de b^* das amostras comerciais foram de 7,65 a 9,78, valores que podem teoricamente ser produzidos nas condições desse trabalho a concentrações de K_2CO_3 variando aproximadamente de 0% a 5,6% e em temperaturas ao redor de 116,8°C. A Figura 18 indica que, qualquer que seja a concentração utilizada no processo, ao variar o tempo o parâmetro cor b^* permanece constante.

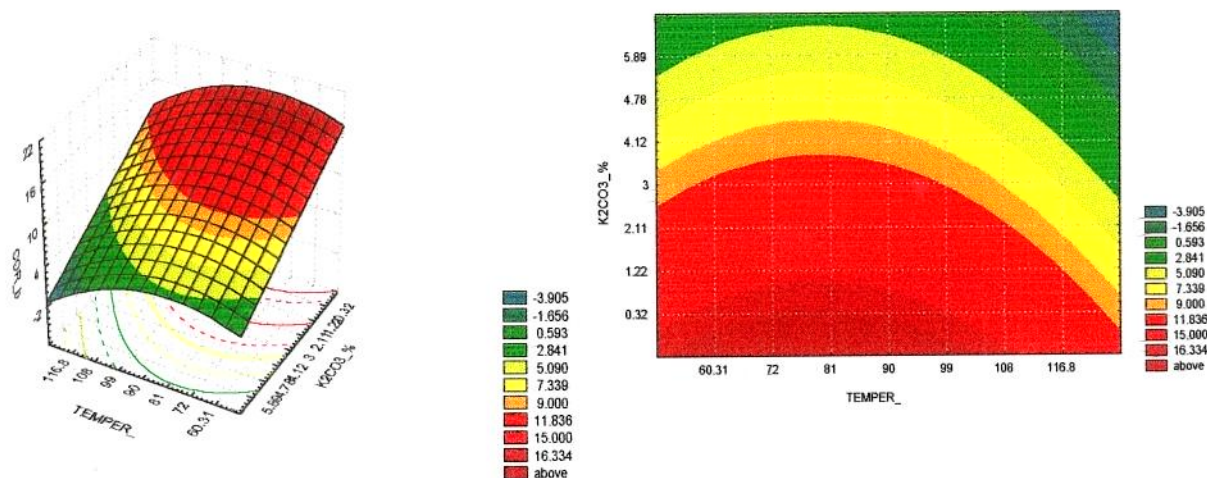


Figura 17. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração de K₂CO₃ sobre a cor b*.

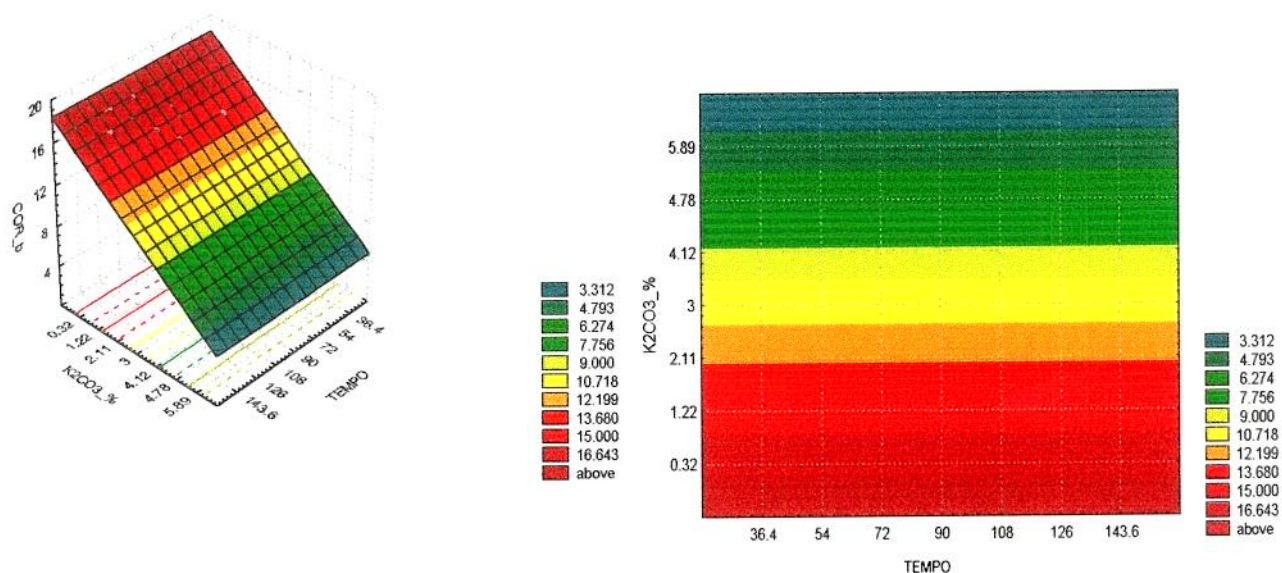


Figura 18. Efeitos das variáveis independentes tempo e concentração de K₂CO₃ sobre a cor b* dos pós de cacau alcalinizados.

O pó de cacau alcalinizado que apresenta a cor de fundo marrom avermelhado é de grande importância comercial. Segundo TERINK & BRANDON (1982), a relação da cor b*/a* é muitas vezes utilizada para caracterizar a cor do

pó de cacau alcalinizado. A relação b^*/a^* acima de 0,7 é característica do pó de cacau de cor marrom alaranjado e levemente alcalinizado. Valores de b^*/a^* menores que 0,6 são característicos de pó de cacau de média alcalinização e de cor marrom bastante avermelhada, o que é altamente desejável para produtos em que se utiliza pó de cacau alcalinizado.

As estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre o parâmetro da cor b^*/a^* são mostradas na Tabela 16, e indicam que a temperatura quadrática e concentração de K_2CO_3 linear e quadrática foram significativas a $p \leq 0,05$.

Tabela 16. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre a relação b^*/a^* da cor dos pós de cacau alcalinizados.

	Efeito	Erro Padrão	t(3)	p
Média	0,644	0,013	48,740	0,000
TEMPER (L)	-0,026	0,014	-1,850	0,161
TEMPER (Q)	-0,049	0,014	-3,333	0,044
TEMPO (L)	-0,000	0,014	-0,065	0,952
TEMPO (Q)	0,021	0,014	1,419	0,250
K_2CO_3 % (L)	-0,373	0,014	-26,071	0,000
K_2CO_3 % (Q)	0,0564	0,018	-0,801	0,0321
T (L) vs t (L)	-0,015	0,018	-0,801	0,481
T (L) vs K_2CO_3 (L)	0,030	0,018	1,603	0,207
t (L) vs K_2CO_3 (L)	0,040	0,018	2,138	0,122

O modelo ajustado está apresentado na Tabela 17, na qual se observa o coeficiente de determinação de 0,93, o valor de F da regressão significativo ao nível de 5% de probabilidade e falta de ajuste não significativo a $p \leq 0,05$. Isto

explica que a quantidade de variação devido ao modelo é significativamente maior que a variação não explicada, e o modelo é considerado válido.

Tabela 17. Análise de variância para a relação b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	0,495	3	0,165	165
Resíduo	0,015	14	0,001	
F. Ajuste	0,013	11	0,001	1,0
E. Puro	0,002	3	0,000	
Total	0,15	17		

$$R^2 = 0,93 \quad F_{0,95;3,14} = 3,34 \quad F_{0,95,11,3} = 8,79$$

Equação VI. Modelo obtido pela regressão e que correlaciona o parâmetro da cor b^*/a^* em função da concentração de K_2CO_3 e temperatura.

$$b^*/a^* = 0,65 - 0,02T^2 - 0,18K_2CO_3 + 0,02 K_2CO_3^2$$

Para melhor visualizar o modelo da regressão (equação VI), a Figura 19 apresenta os valores observados vs preditos, verificando-se que poucas são as regiões onde os pontos preditos pela regressão não são explicados pelo modelo, indicando um bom poder preditivo da equação.

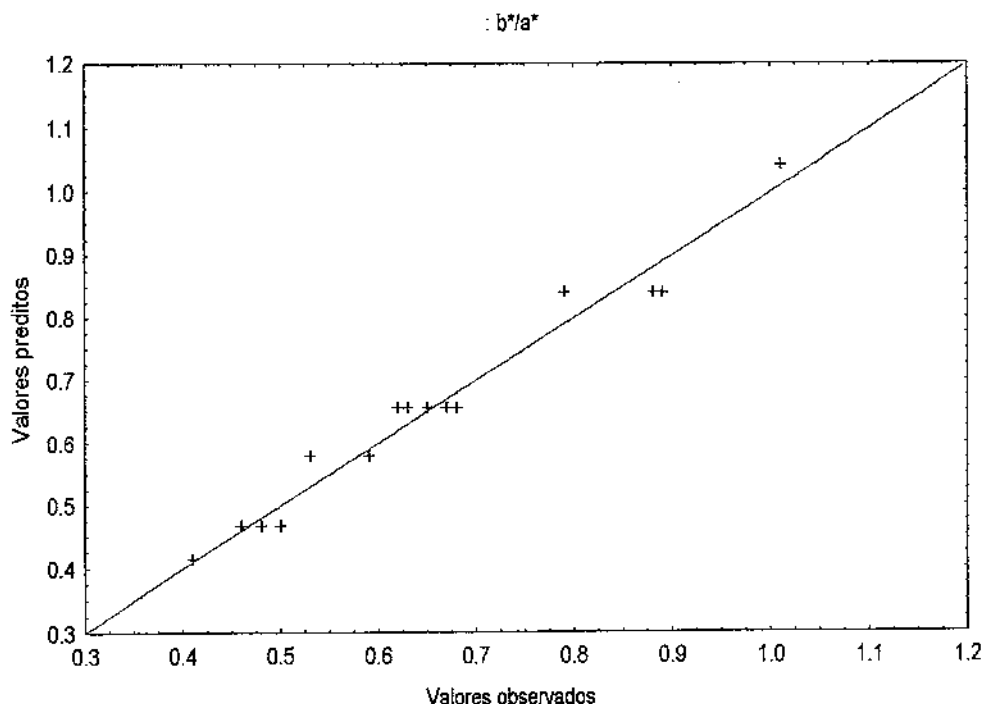


Figura 19. Valores observados vs preditos sobre a relação b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados.

Analisando-se as Figuras 20 e 21, observa-se que a relação da cor b^*/a^* é influenciada pela concentração do K_2CO_3 linear e quadrática e pela temperatura quadrática, não havendo influência significativa do tempo a $p \leq 0,05$. Dentro das condições do processo de alcalinização em estudo (Figura 20), observa-se que é possível obter-se pós classificados como de cor marrom alaranjado a b^*/a^* 0,7, que são os levemente alcalinizados, na faixa de concentração de K_2CO_3 de 0% a aproximadamente 2,6% e temperatura entre $60,31^{\circ}C$ e $116,8^{\circ}C$. Concentrações superiores a 3,5%, no intervalo de temperatura estudada, promovem a obtenção de pós com relação $b^*/a^* < 0,7$, característicos de alcalinização média, e de cor marrom bastante avermelhada (TERINK & BRANDON, 1982). É evidente que, quanto menores essas relações menores os valores de luminosidade (L^*), os pós vão se tomando de cor marrom cada vez mais escura.

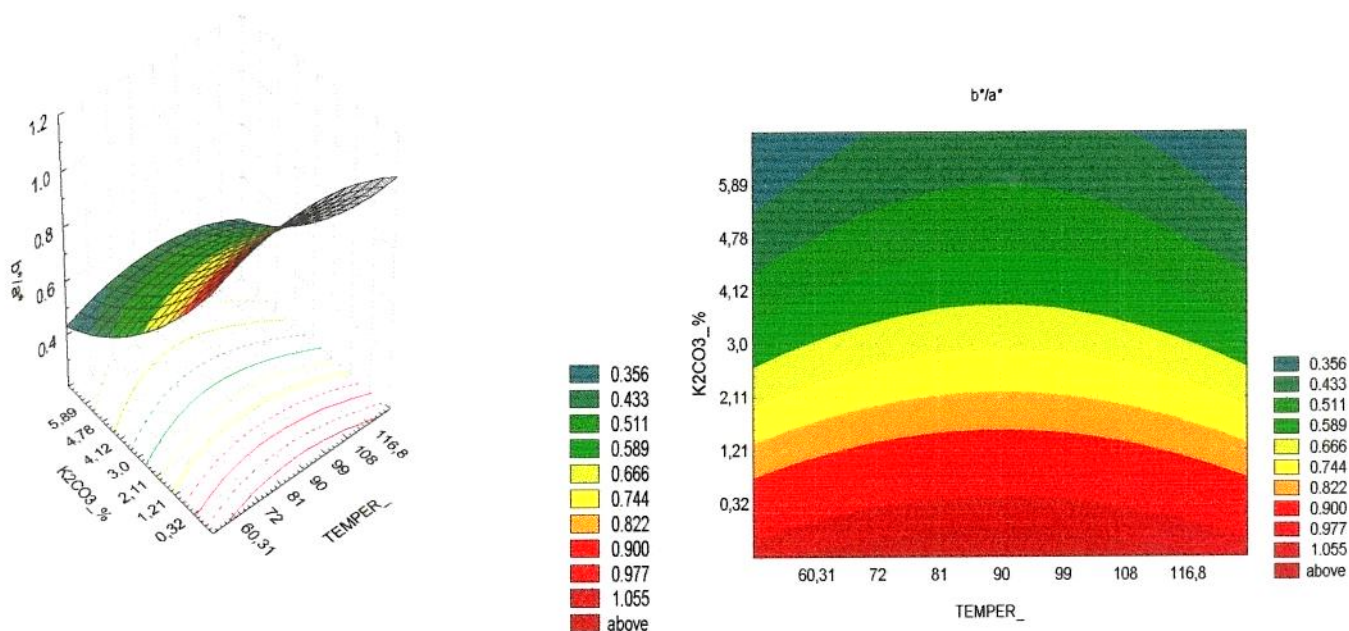


Figura 20. Efeitos das variáveis independentes temperatura vs concentração de K_2CO_3 sobre a relação da cor b^*/a^* .

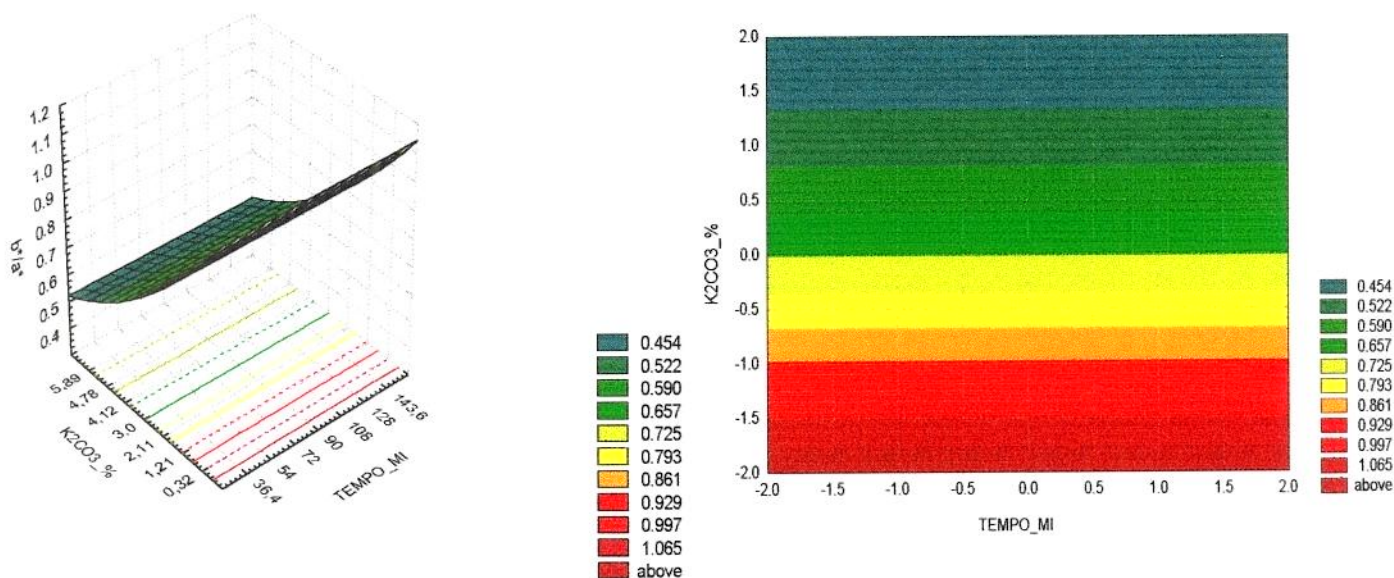


Figura 21. Efeitos das variáveis independentes tempo vs concentração de K_2CO_3 sobre a relação da cor b^*/a^* .

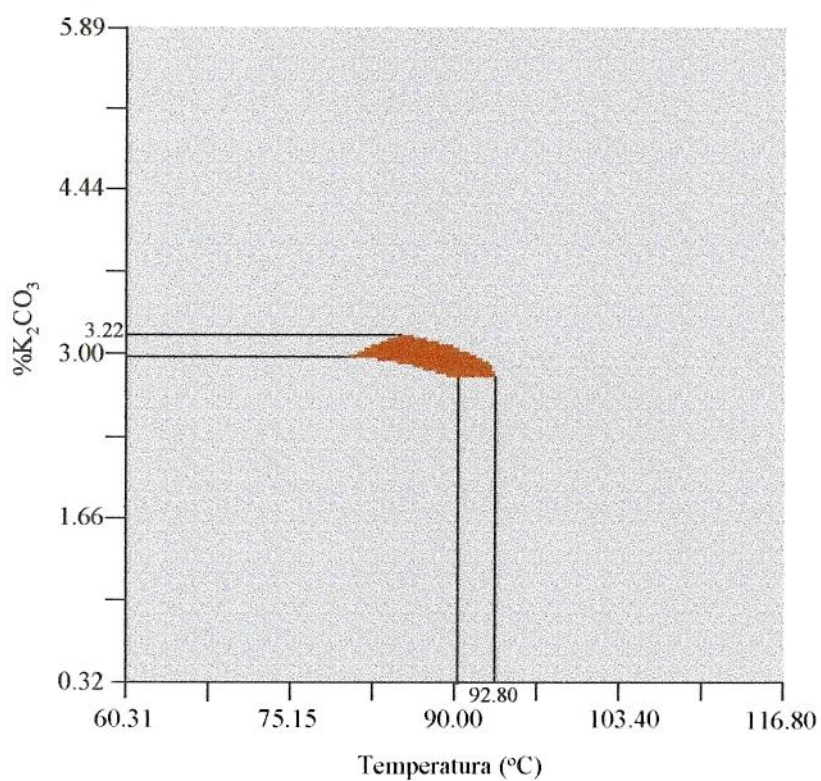


Figura 22: Região de otimização do pó de cacau comercial nas faixas de temperatura e concentração de K_2CO_3 . Considerando as interseções de pH, cor L^* , a^* , b^* e relação b^*/a^*

A região de processo de alcalinização do "nibs" de cacau, para a obtenção de pós com características obtidas nas marcas comerciais, foi determinada pela

interseção das curvas de superfície de resposta nas faixas que definiam os parâmetros de pH: 6,9 - 7,2; L^* : 24,8 - 25,5; a^* : 13,4 - 14,5; b^* : 7,7 - 9,8 e relação b^*/a^* : 0,5 - 0,7. Utilizando-se técnicas de processamento digital de imagens (superposição), chegou-se à área apresentada na Figura 22, que representa as seguintes condições de processo: temperatura na faixa de 90 a 92,8°C e concentração de K_2CO_3 na faixa de 3,0 a 3,22%. Dentro das condições de processo de alcalinização estudadas teoricamente, se pode produzir pós de cacau alcalinizados com as características de cor e pH dos de marca comercial.

3.2. ANÁLISE SENSORIAL (TESTE DE ACEITABILIDADE)

A Tabela 18 mostra as médias da aceitabilidade dos achocolatados, com relação aos atributos: cor, sabor, aparência geral e aceitação global.

Tabela 18. Valores médios da aceitabilidade da cor, sabor, aceitação geral e aparência global das bebidas achocolatadas.

Tratamentos	Cor	Sabor	Aceitação geral	Aparência global
1	5,56	6,91	6,68	6,10
2	5,37	6,69	6,21	5,74
3	5,22	6,55	6,16	5,72
4	6,50	6,72	6,57	5,87
5	7,97	6,87	7,34	7,70
6	7,31	7,50	7,47	7,19
7	7,50	7,22	7,52	6,94
8	6,91	7,41	7,17	6,97
9	6,94	7,48	7,31	7,12
10	6,31	3,31	3,57	6,13
11	6,72	7,22	6,96	6,37
12	7,23	7,47	7,64	6,75
13	4,59	6,78	5,00	5,32
14	7,28	7,06	7,00	6,87
15 (C)	6,72	7,22	6,83	6,94
16 (C)	5,82	7,06	6,50	5,83
17 (C)	7,25	7,10	7,09	7,03
18 (C)	6,88	7,26	7,32	6,12

(c) ponto central

Verifica-se que somente a variável concentração de K_2CO_3 foi significativa a $p \leq 0,05$, evidenciando que essa variável alterou o nível de aceitação da cor do produto. Os parâmetros não significativos foram retirados do modelo e um novo modelo foi ajustado (Tabela 19), que apresentou um coeficiente de determinação de 0,70%, valor de F significativo a 5% de significância e falta de ajuste não significativo a $p < 0,05$. Esses resultados sugerem que o modelo ajustado apresenta alta validade e moderado poder discriminativo. De fato, a Figura 22, que apresenta os valores observados vs preditos, através da equação VI, revela que os pontos preditos pela regressão estão próximos aos valores observados, indicando um razoável poder preditivo da equação ajustada.

Tabela 19. Estimativa das variáveis independentes sobre a aceitação da cor.

	Efeito	Erro Padrão	t(3)	p
Media/Interação	6.665	0,303	21,993	0,000
TEMPER (L)	-0,178	0,328	-0,543	0,624
TEMPER (Q)	-0,012	0,341	-0,036	0,972
TEMPO (L)	0,114	0,328	0,346	0,751
TEMPO (Q)	0,235	0,341	0,688	0,540
% K_2CO_3 (L)	1,693	0,328	5,154	0,014
% K_2CO_3 (Q)	-0,500	0,341	-1,466	0,238
T (L) vs t (L)	0,385	0,429	0,896	0,435
T (L) vs K_2CO_3 (L)	-0,585	0,429	-1,362	0,266
t (L) vs K_2CO_3 (L)	-0,415	0,429	-0,966	0,404

Tabela 20. Análise de Variância do teste de aceitação de cor.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F
Regressão	9,79	1	9,79	37,65
Resíduo	4,21	16	0,26	
Falta de ajuste	3,11	13	0,22	0,66
Erro puro	1,0	3	0,33	
Total	14,0	33,0		

$$F_{\text{regressão}} 95, 1, 16 = 4,49 \quad F_{95, 13, 3} = 8,74 \quad p = 0,01 \quad R^2 = 0,70$$

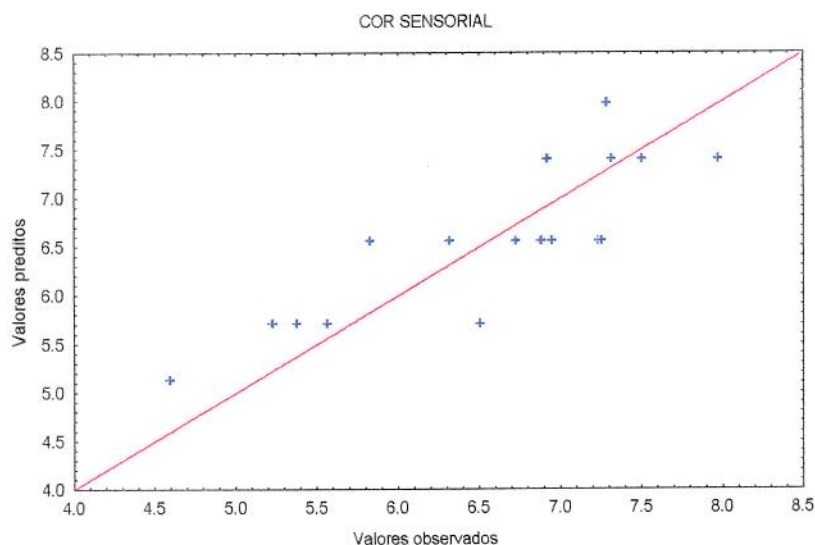


Figura 23. Valores observados vs preditos para o teste de aceitação de cor.

Equação VII. Modelo da regressão da aceitabilidade da cor.

$$\text{Cor} = 6,5600 + 0,8567 K_2CO_3$$

Apesar dos efeitos da temperatura e da interação T vs K_2CO_3 não terem sido significativos a $p \leq 0,05\%$ (Tabela 18), observa-se, pelas Figuras 23 e 24, que ocorre a influência da temperatura e tempo na aceitabilidade da cor, em concentrações de K_2CO_3 superiores a 2,8%.

Observando as figuras 23 e 24, fica claro que a região de aceitabilidade de cor a partir do "gostei moderadamente" ocorre para concentrações de K_2CO_3 superiores a 2,8, cobrindo praticamente toda a faixa de temperatura e tempo estudada. A região predita de máxima aceitabilidade de cor ("gostei muito" a "gostei muitíssimo") fica definida por concentrações de K_2CO_3 superiores a aproximadamente 4,4% em que se pode ter áreas com níveis de teor de cinzas inferiores a 14%, atendendo a legislação brasileira. Isto mostra que, pelos dados do estudo em questão, pode ser possível produzir pós de cacau alcalinizados com aceitabilidade ao redor de "gostei muitíssimo", quando preparados como bebida achocolatada, nas regiões definidas como de luminosidade e relação b^*/a^* mais baixas.

achocolatada, nas regiões definidas como de luminosidade e relação b^*/a^* mais baixas.

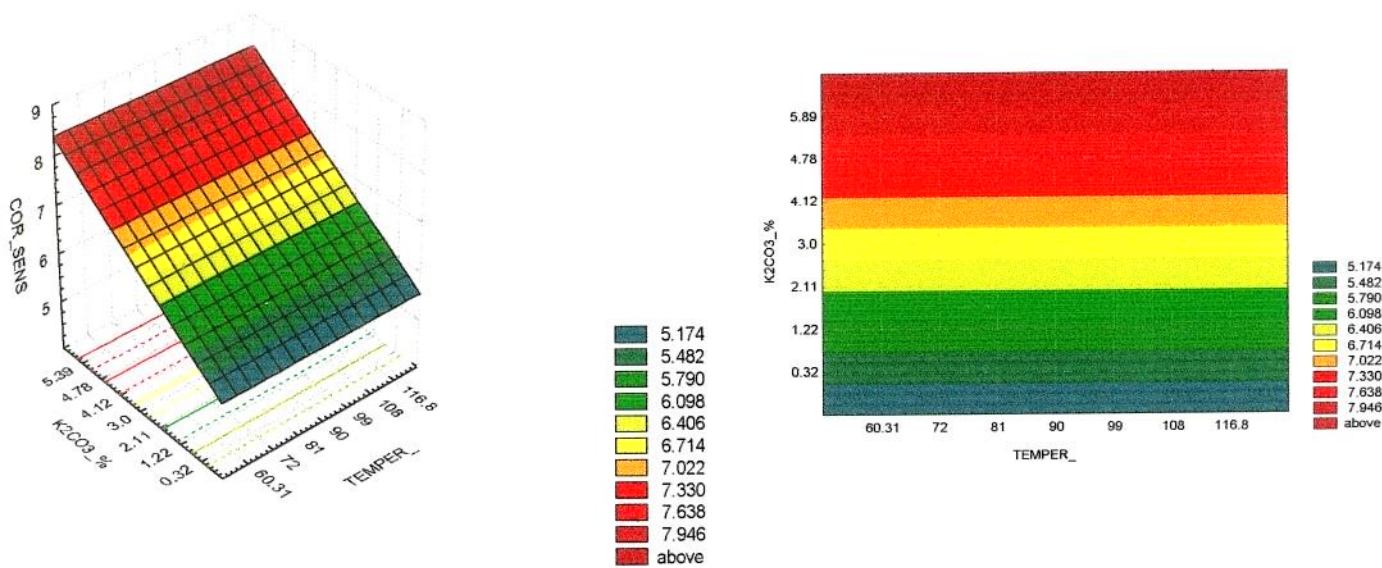


Figura 24. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação da cor das bebidas achocolatadas.

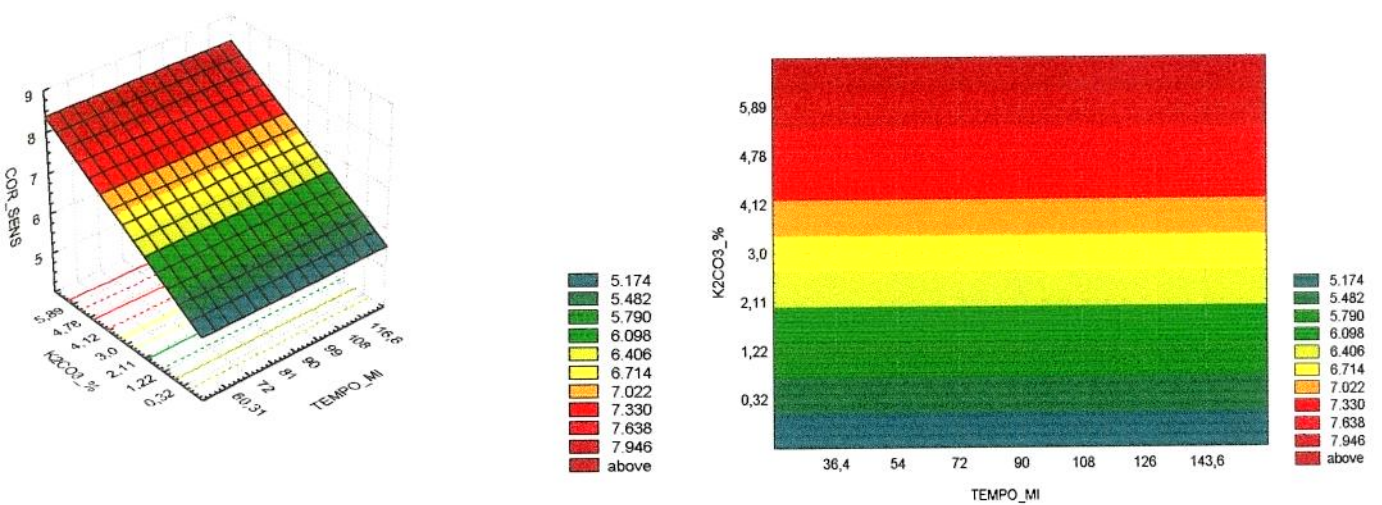


Figura 25. Efeito das variáveis independentes tempo e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação de cor das bebidas achocolatadas.

As estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a aceitabilidade do sabor dos achocolatados estão mostradas na Tabela 20, onde se verificou que os efeitos lineares da temperatura, tempo e concentração de K_2CO_3 , bem como o efeito quadrático da temperatura e a interação temperatura vs K_2CO_3 , foram significativos a $p \leq 0,05$.

Tabela 21. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre a aceitabilidade do sabor dos achocolatados

	Efeitos	Erro Padrão	t(3)	p
Média / Interação	7,137	0,047	150,135	0,000
TEMPER (L)	-0,914	0,051	-17,741	0,000
TEMPER (Q)	-1,046	0,053	-19,529	0,008
TEMPO (L)	0,051	0,051	0,995	0,392
TEMPO (Q)	0,333	0,053	6,221	0,008
% K_2CO_3 (L)	0,380	0,051	7,391	0,005
% K_2CO_3 (Q)	0,032	0,053	0,609	0,585
T(L) vs t (L)	-0,012	0,067	-0,186	0,864
T (L) vs K_2CO_3 (L)	0,217	0,067	3,230	0,048
t (L) vs K_2CO_3 (L)	0,147	0,067	2,190	0,116

Na Tabela 22, encontram-se a ANOVA do modelo ajustado, bem como a significância da falta de ajuste com o respectivo R^2 . Pode-se observar que o coeficiente de determinação é baixo (54%); entretanto, a variabilidade inerente às respostas de consumidores faz com que essa magnitude de valores de R^2 sejam usuais em modelos preditivos envolvendo respostas com consumidores. A regressão é significativa ao nível de 5% e apresenta falta de ajuste significativo

($p \leq 0,05$). Apesar da falta de ajuste, o modelo pode ser de utilidade na otimização do processo.

Pela Figura 25, que apresenta os valores observados no experimento vs os valores preditos, e através da equação VIII, observa-se que os pontos preditos pela regressão estão muito próximos, não apresentando distribuição linear; além disso, os valores observados não são explicados pela regressão, e a equação apresenta baixo valor preditivo. Na verdade, apenas o tratamento 10 se destacou entre os demais por apresentar média de aceitabilidade 3,31 ("desgostei moderadamente"), possivelmente devido à temperatura extrema (120°C) que sofreu durante o processo de alcalinização.

Tabela 22. Análise de variância para a aceitabilidade do sabor.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F calculado
Regressão	8,0	5	1,60	2,80
Resíduo	6,9	12	0,57	
Falta de ajuste	6,88	9	0,76	126,6
Erro puro	0,02	3	0,006	
Total	14,90	17		

$$F_{\text{regressão}95,5,12} = 3,11 \quad F_{95,3,9} = 8,81 \quad R^2 = 0,54$$

Equação VIII. Modelo obtido pela regressão e que correlaciona o sabor em função da temperatura, tempo e concentração de K_2CO_3 .

$$\text{Sabor} = 7,1549 - 0,4571T + 0,1904 K_2CO_3 - 0,5262T^2 + 0,1631t^2 + 0,1087T.K_2CO_3$$

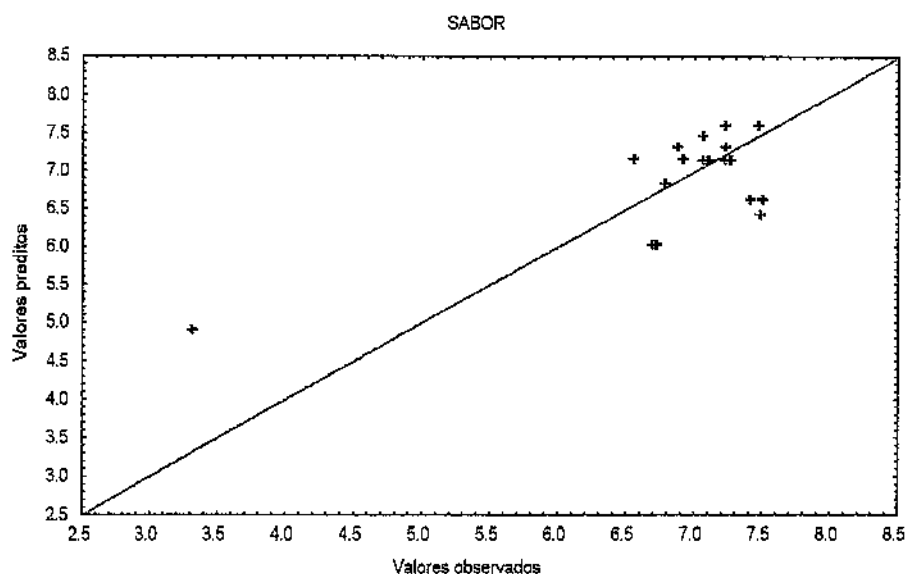


Figura 26. Valores observados vs. preditos para a o teste de aceitação do sabor.

As Figuras 26 e 27 apresentam os gráficos de concentração de K_2CO_3 vs temperatura e concentração de K_2CO_3 vs tempo. Esses resultados sugerem uma região de aceitabilidade do sabor relativo a "gostei moderadamente" e a "gostei extremamente" para concentração de K_2CO_3 de 0 a 6% e temperatura entre $60,31^{\circ}C$ a $108^{\circ}C$, por todo o período de tempo (Figura 27), desde que com concentrações superiores a 3%.

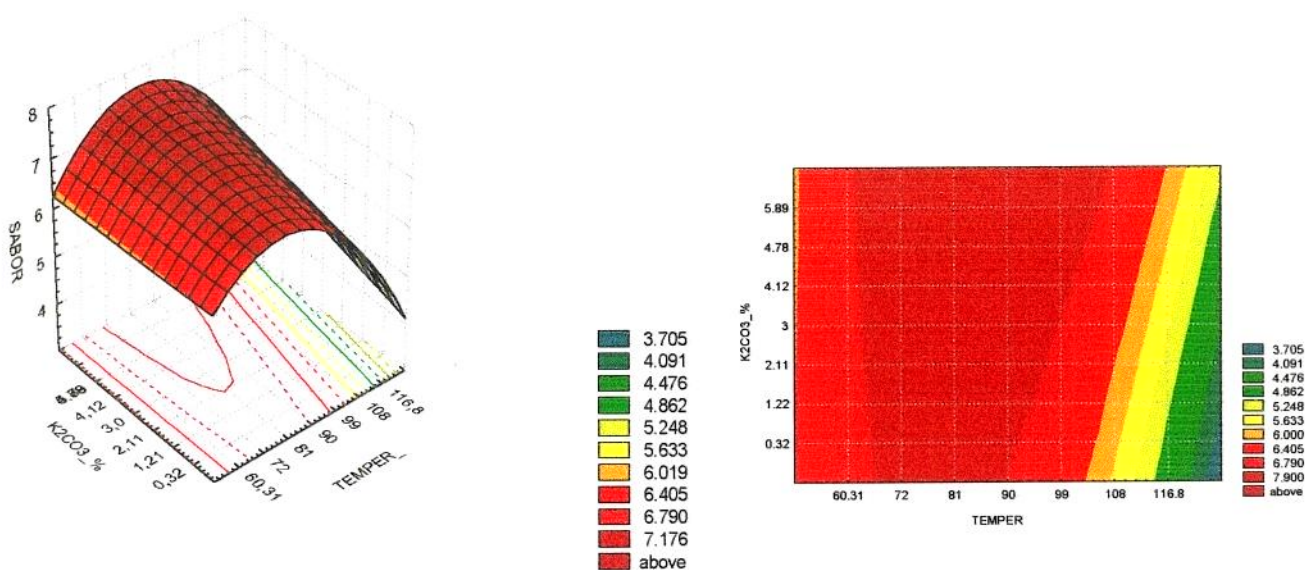


Figura 27. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação de sabor das bebidas achocolatadas.

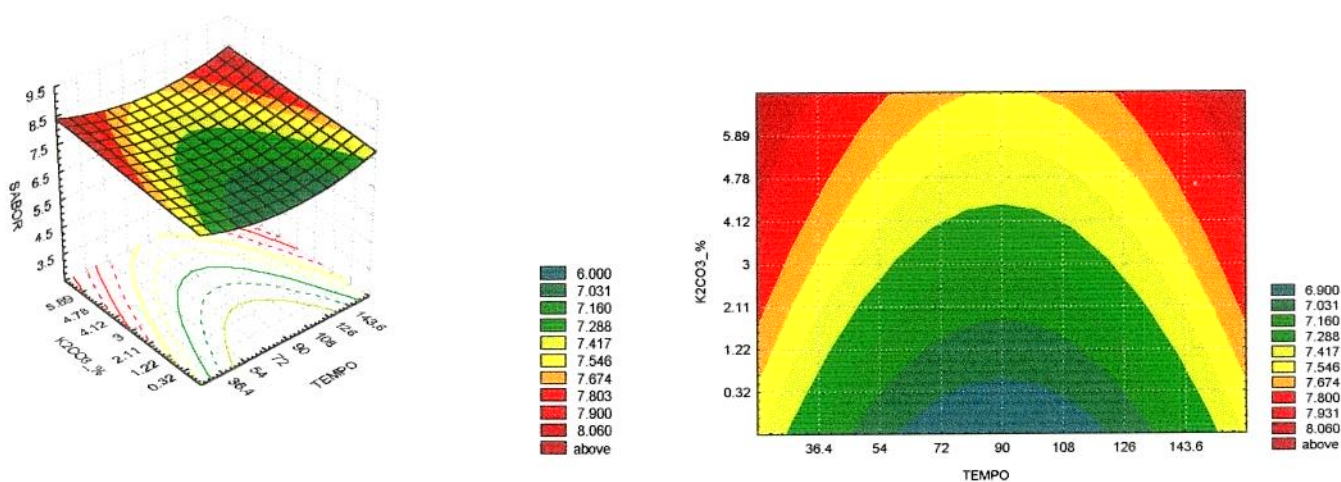


Figura 28. Efeito das variáveis independentes tempo e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação do sabor das bebidas achocolatadas.

As estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a aceitabilidade da aparência geral dos achocolatados estão mostradas na Tabela 23. A concentração de K_2CO_3 apresentou efeito linear significativo a $p \leq 0,05$.

Tabela 23. Estimativa dos efeitos das variáveis sobre a aceitabilidade da aparência geral das bebidas achocolatadas.

	Efeitos	Erro Padrão	t(3)	p
Média / Interação.	6,474	0,297	21,754	0,000
TEMPER (L)	-0,344	0,322	-1,068	0,363
TEMPER (Q)	0,148	0,335	0,441	0,688
TEMPO (L)	-0,086	0,322	-0,268	0,805
TEMPO (Q)	0,102	0,335	0,304	0,780
% K_2CO_3 (L)	1,168	0,322	3,620	0,036
% K_2CO_3 (Q)	-0,226	0,335	-0,6760	0,547
T (L) vs t (L)	0,262	0,421	0,622	0,577
T (L) vs K_2CO_3 (L)	-0,067	0,421	-0,160	0,882
T (L) vs K_2CO_3 (L)	-0,182	0,421	-0,432	0,694

O modelo ajustado (Tabela 24) apresentou falta de ajuste significativo a $p \leq 0,05$, F da regressão significativo a 5% e coeficiente de determinação 0,64, sugerindo que o modelo ajustado é válido e apresenta moderado poder discriminativo.

A Figura 28 apresenta os valores observado no experimento vs valores preditos, através da equação IX do modelo de regressão, mostrando que alguns pontos preditos pela regressão estão mais próximos aos valores observados, indicando um relativo poder preditivo da equação.

Tabela 24. Análise de variância dos dados da aparência geral.

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	4,66	1	4,66	29,12
Resíduo	2,61	16	0,16	
F. Ajuste	1,54	13	0,11	0,31
E. Puro	1,07	3	0,35	
Total	7,27	17		

$$F_{95,1,16} = 4,49 \quad R^2 = 0,64 \quad F_{95,3,13} = 8,74$$

Equação IX. Modelo obtido pela regressão e que correlaciona a aparência geral em função de K_2CO_3 .

$$\text{Aparência geral} = 6,4838 + 0,5840 K_2CO_3$$

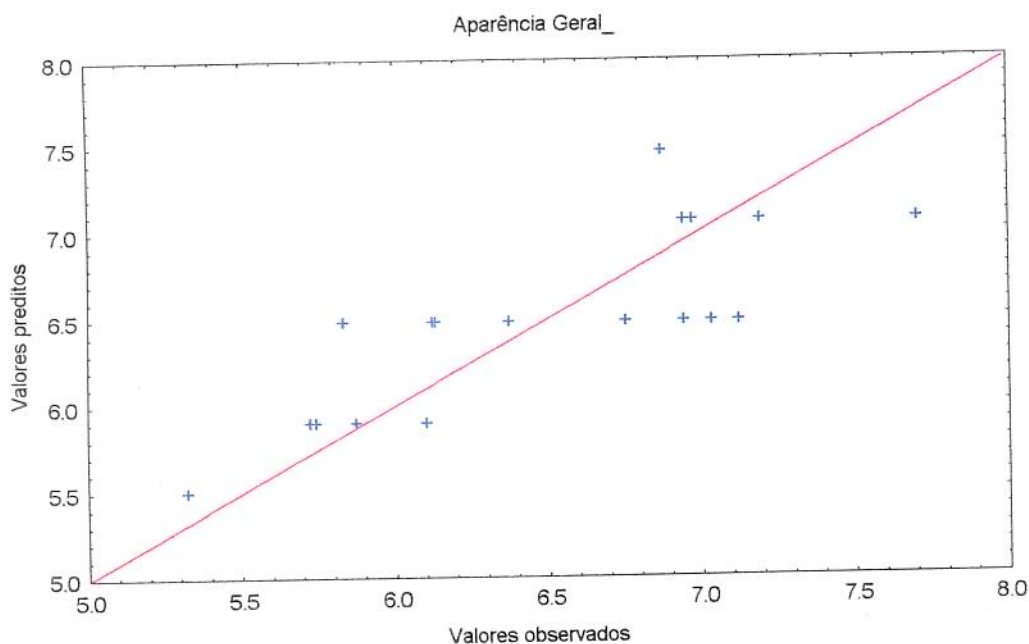


Figura 29. Valores observados vs previstos da aceitabilidade aparência geral das bebidas achocolatadas.

Os efeitos da aparência geral podem ser observados nas Figuras 29 e 30. Devido a baixa percentagem de explicação (64%), as curvas da regressão sugerem áreas de aceitabilidade da aparência geral iguais e superiores a "gostei moderadamente" com limite de 1,8% e 3,7% de K_2CO_3 e temperatura inferior a $60,31^{\circ}C$ e superior a $108^{\circ}C$. As regiões de aceitabilidade dos achocolatados com aceitabilidade "gostei muitissimo" estão limitadas a concentração de K_2CO_3 de aproximadamente 4,8%, temperatura de até aproximadamente $62,31^{\circ}C$ e no período de tempo de até 43,4 min de processo (Figura 30).

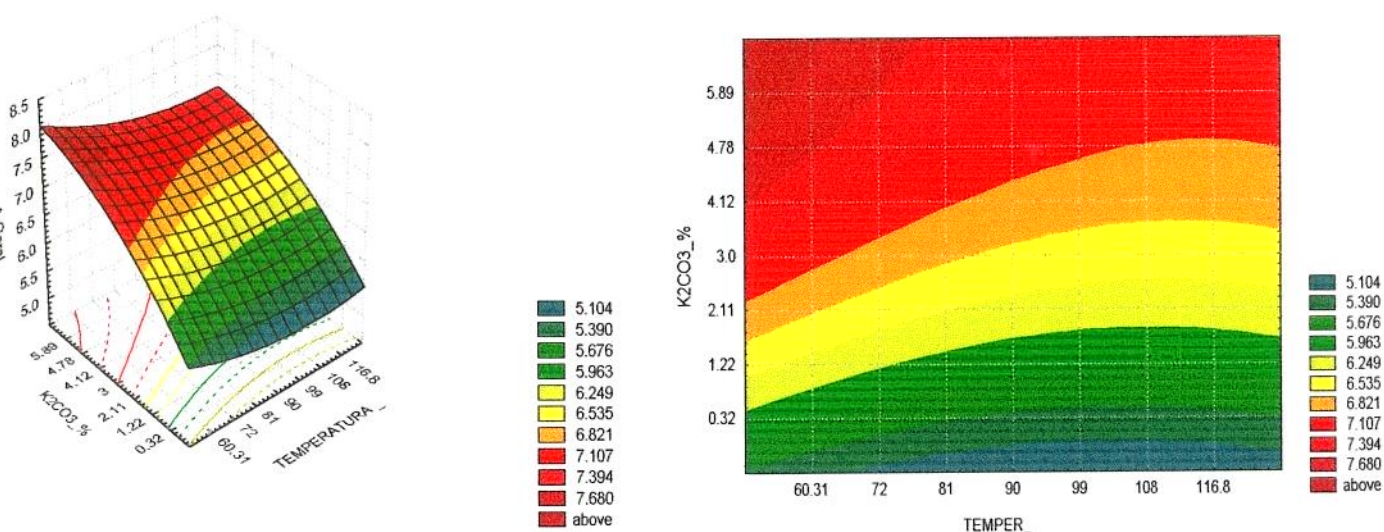


Figura 30. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação da aparência geral das bebidas achocolatadas.

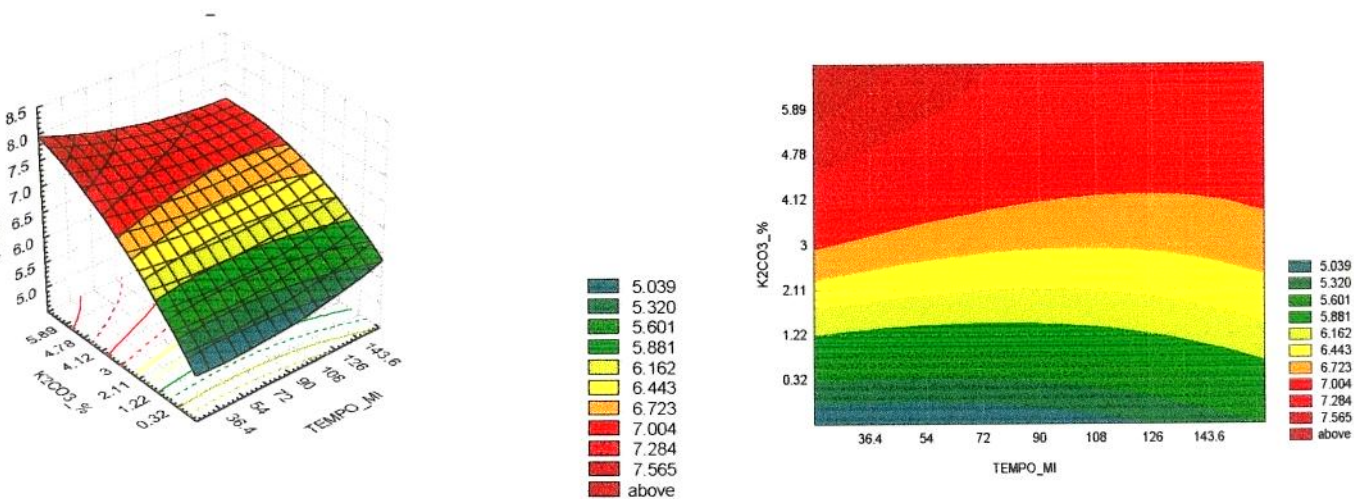


Figura 31. Efeito das variáveis independentes tempo e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitação da aparência geral das bebidas achocolatadas.

As estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre a aceitabilidade global dos achocolatados estão mostradas na Tabela 25, onde se verificou que os efeitos lineares da temperatura e concentração de K_2CO_3 e os efeitos quadrático da temperatura foram significativos a $p \leq 0,05$.

Tabela 25. Estimativa dos efeitos das variáveis sobre aceitação de uma forma global das bebidas achocolatadas.

	Efeitos	Erro padrão	t(3)	p
Média/Interação.	6,901	0,175	39,230	0,000
TEMPER (L)	-0,963	0,190	-5,052	0,014
TEMPER (Q)	-0,759	0,198	-3,834	0,031
TEMPO (L)	0,125	0,190	0,655	0,558
TEMPO (Q)	0,555	0,198	2,802	0,067
% K_2CO_3 (L)	1,059	0,190	5,554	0,011
% K_2CO_3 (Q)	-0,363	0,198	-1,836	0,163
T (L) by t (L)	0,102	0,249	0,411	0,708
T(L) by K_2CO_3 (L)	-0,037	0,249	-0,150	0,889
t (L) by K_2CO_3 (L)	0,012	0,249	0,050	0,963

Na Tabela 26, encontra-se a ANOVA do modelo ajustado, bem como a significância da falta de ajuste não significativo a $p \leq 0,05$, e o coeficiente de determinação de 0,54. A regressão apresentou-se significativa a 5% de probabilidade. Apesar do modelo ter apresentado baixo coeficiente de determinação, não apresentou falta de ajuste significativa, podendo ser considerado válido na otimização do processo.

Tabela 26. Análise de variância do teste de aceitação de forma global

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F
Regressão	9,15	3	3,05	5,35
Resíduo	7,98	14	0,57	
F.Ajuste	7,61	11	0,69	5,75
E.Puro	0,37	3	0,12	
Total	17,13	17		

$$F_{95,3,14} = 3,34 \quad R^2 = 0,53 \quad F_{95,11,3} = 8,79$$

Equação X. Modelo obtido pela regressão e que correlaciona a aparência global em função de K_2CO_3 e temperatura linear e quadrática.

$$\text{Aceitabilidade global} = 6,9869 - 0,4818T + 0,5296 K_2CO_3 - 0,3965T^2$$

Na Figura 31, os valores observado no experimento vs valores preditos, através da equação X, revelam que os pontos preditos pela regressão estão muito próximos, não sendo explicados pela regressão, e que a equação apresenta baixo valor preditivo. Neste caso, o tratamento nº10 se destacou dos demais, apresentando média de aceitabilidade 3,31 ("gostei moderadamente"), possivelmente devido à temperatura extrema (120°C) que sofreu durante o processo de alcalinização. O tratamento de nº13 também apresentou média mais baixa que os demais (5,32- "não gostei nem desgostei"), possivelmente por não ter apresentado o tratamento com álcali (K_2CO_3).

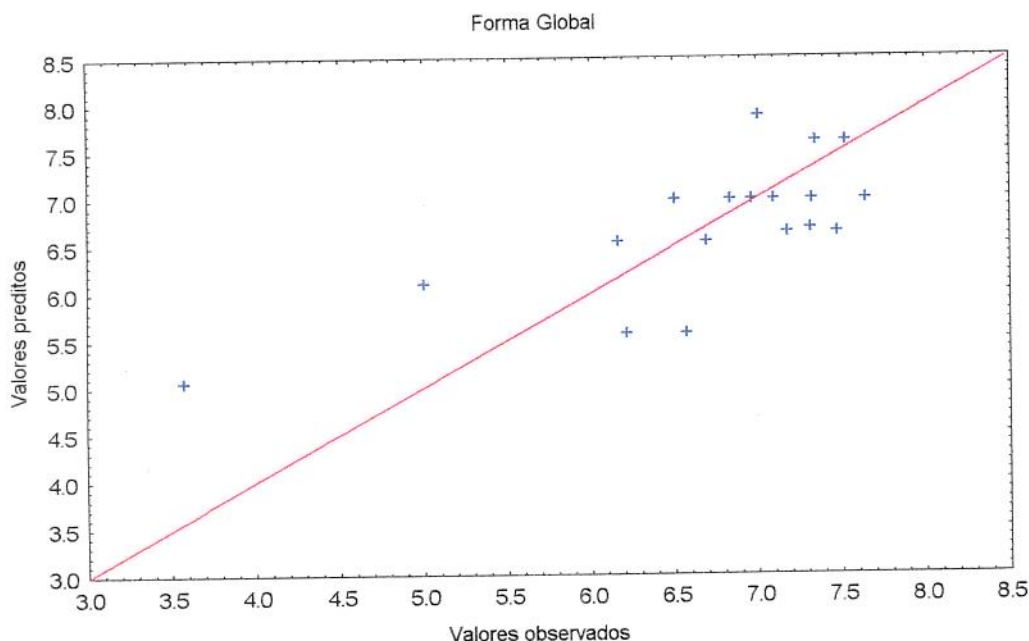


Figura 32. Valores observados vs preditos da aceitabilidade de forma global.

Pelas Figuras 32 e 33, podem-se observar os efeitos da concentração de K_2CO_3 , temperatura e tempo sobre a variável dependente aceitabilidade global. Com relação à temperatura, as maiores notas da avaliação da aceitabilidade global (iguais e superiores a "gostei moderadamente") são dadas na faixa de concentração de K_2CO_3 entre aproximadamente 2,5% e 1,8%, com temperaturas de 60,31°C a 81°C, respectivamente.

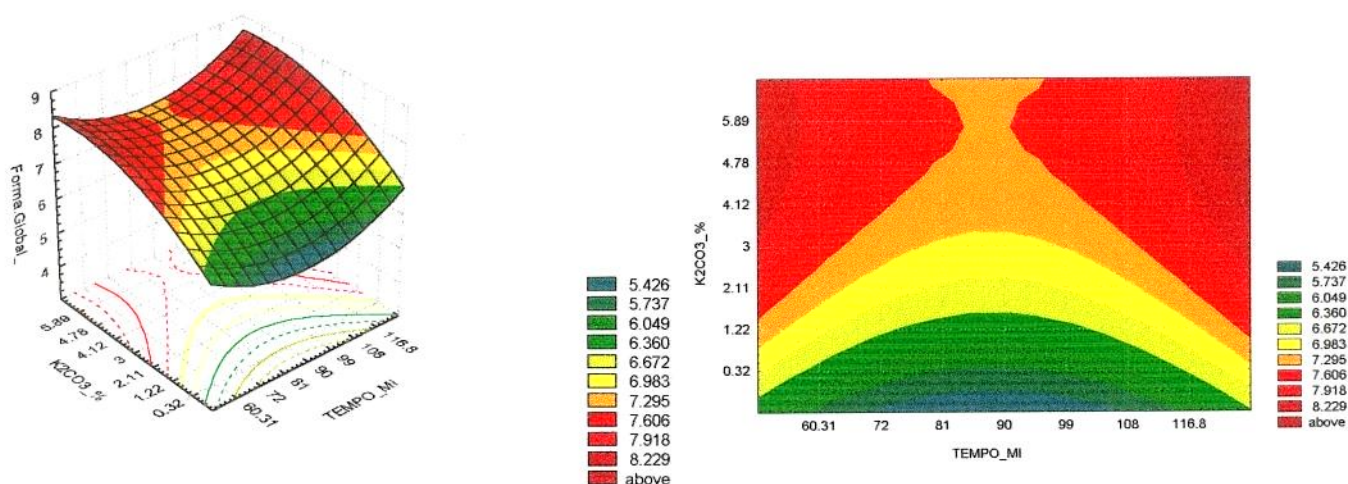


Figura 33. Efeito das variáveis independentes temperatura e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitabilidade de forma global das bebidas achocolatadas.

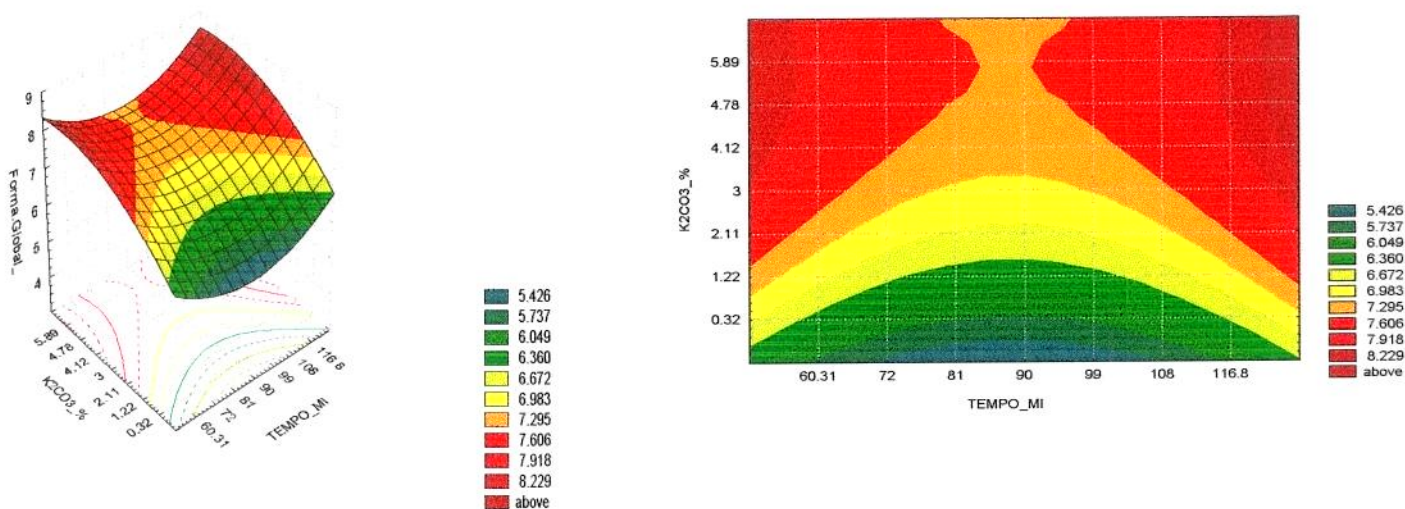


Figura 34. Efeito das variáveis tempo e concentração de K_2CO_3 sobre o teste de aceitabilidade de uma forma global das bebidas achocolatadas.

4. CONCLUSÕES

É possível obter pó de cacau alcalinizado a partir dos "nibs" sob diferentes condições de processo, utilizando equipamentos simples, o que é de grande importância, quando se pretende obter um produto com características desejáveis, e que nem sempre são influenciadas da mesma maneira pelas variáveis.

Os modelos matemáticos obtidos para as variáveis estudadas mostraram-se adequados para a representação do processo, dentro das faixas experimentais da concentração de K_2CO_3 e temperatura nas respostas do pH, cor $L^*a^*b^*$ e relação b^*/a^* dos pós de cacau alcalinizados, sendo que a faixa do tempo estudada nem sempre influenciou o processo. Podemos supor que os efeitos relacionados ao tempo ocorreram antes do intervalo estudado ($-\alpha$). Na faixa de temperatura e K_2CO_3 estudada, obteve-se pós de cacau alcalinizado dentro do limite de concentração de K_2CO_3 e de teor de cinzas estabelecido pela legislação brasileira, com relação de cor b^*/a^* de grande importância comercial e dentro da faixa dos pós utilizados comercialmente.

A aceitabilidade da cor das bebidas achocolatadas foi bastante influenciada pela concentração de K_2CO_3 - quanto maior a concentração, maiores foram as médias de aceitação dos pós mais escuros, dentro das faixas de tempo e temperatura estudadas. A influência da temperatura, concentração de K_2CO_3 e tempo sobre a aceitabilidade do sabor sugeriu uma região de aceitabilidade na escala de avaliação relativa a "gostei moderadamente" a "gostei extremamente". Quanto à aparência geral e aceitação de forma global, sugeriu-se uma região de "gostei moderadamente".

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRES, C. New cocoa powder offer improved and flavor, **Food Processing**, v.44, n.3, p.36-37, 1983.
- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists.: **Official Methods of Analysis**. 16. ed. Washington, 1994.
- ABIA (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO.) **Compêndio da legislação de alimentos: consolidação das normas e padrões para alimentos**. 5.rev. São Paulo, 1992.
- BARROS. NETO, B; SCARMINIO, IS; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de experimentos**. Campinas, 1995. 299p
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters**. New York: John Wiley & Sons. 1978. 653p
- CHAVES, J.B. P. **Controle de Qualidade para a Indústria de Alimentos**. Viçosa Minas Gerais, 1980. 93 p
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION, Joint FAO / WHO Food Standards Programme; **Codex Standards For Cocoa Products And Chocolate VII**, 1ª ed,1994.
- COOK, R.L. **Chocolate production and use**. 1.ed. New York: Books for Industry, Inc., 1972. 503 p.
- KATTENBERG, R.H. The application of cocoa powder in chocolate confectionery. **The Manufacturing Confectionery**, v.3, p. 73-83, 1995.
- MARTIN, J.R. Chocolate, In: CHICHESTER, C. O. MRAK, E.M.; SCAWEIGERT, B. S. **Advances in food research**. San Diego. Acad. Press,. V.31, p. 211-342, 1987.
- MEURSING, E.H. Cocoa powder, a versatile ingrediente and product. **Voedingsmiddeleutechnologie**, v.23, n. 22, p.: 32-34, 1990.
- MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: AnAv, 1989. 904 p.

- MINSON, E. Chocolate manufacture; beans through liquor production. **The Manufacturing Confectioner**, v.72, n.11;p. 61-67, 1992.
- O'CARROL, P. Defining chocolate color. **World of ingredients**, jan/fev, p. 34-37, 1995
- SCHENKEL, H; J; Colour formation in the Dutch processing of cocoa. **The Manufacturing Confectioner**, v. 53, n.8, p. 26-28, 30, 32-33, n.10, p. 44, 1973.
- TERINK, J. L. & BRANDON, M. J. Alkalized cocoa powders and foodstuffs containing such powders. **Cacaofabrik de Zaam B.U**; Int Cl³ A23G 1/00;A23G1/02 NL. 8102377. 14 maio 1981. Patent 4,435,436. 6 março, 1982.
- THOMPSON, D. R. Response surface experimentation. **Journal of Food Processing and Preservation**, Westport, v. 6, n. 3,. P. 155-188, 1982.
- WELCH, C; R. Dutched or Alkalized cocoa nib process. **The Manufacturing Confectionner** n 3, p 52-53, 1981.
- WIANT,J. M; LYNCH, R. W. Method for producing deep red and black cocoa. **Kraft General Foods, Inc; Glenview, Ill** ; Int Cl³ A23L 1/272; A23L 2/38 Dec. 18, 1989. Patent 5,009,917 23 abril, 1991.

CAPÍTULO IV

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS E DA MANTEIGA DE CACAU

1. INTRODUÇÃO

A qualidade dos alimentos pode ser definida como o conjunto de características que diferenciam as unidades individuais de um produto, e que são significativas na determinação do grau de aceitabilidade pelo consumidor (KRAMER & TWIGG, 1970).

A uniformidade do produto pode ser descrita em termos de limites mínimos ou, mais comumente, uma tolerância entre o limite superior e inferior do controle. O objetivo maior do controle é conseguir um produto de qualidade padrão, devendo garantir as características e atributos básicos que os especifiquem, e que estejam puros e dentro dos padrões estabelecidos pela legislação ou empresa (CHAVES, 1980).

As bebidas achocolatadas originalmente eram feitas através da fervura dos "nibs" de cacau em água. Este procedimento produzia bebidas achocolatadas com um teor de gordura muito elevado e de difícil digestão. Van Houter, em 1828, desenvolveu o processo de prensagem hidráulica dos "nibs" de cacau, reduzindo o teor de gordura no pó de cacau em cerca de 23%. Hoje com a produção do pó de cacau alcalinizado e com o aperfeiçoamento dos processos de moagem e prensagem, a massa de cacau é parcialmente desengordurada, com redução do teor de gordura que varia de 22 a 10%. A manteiga extraída é então utilizada para a produção do chocolate fluido, podendo ainda ser moldada para uso na fabricação de outros produtos (MINIFIE, 1989).

Com o desenvolvimento da tecnologia de alimentos, o pó de cacau ocupa uma considerável importância como ingrediente que dá a cor, o sabor e o aroma de chocolate a muitos produtos de confeitaria, bebidas e de panificação, sendo a qualidade física, química e microbiológica desse pós fatores bastante estudados e controlados nas indústrias de alimentos.

A contaminação microbiológica é de grande preocupação nas indústrias que utilizam o pó de cacau como ingrediente. A torração não necessariamente reduz a população de bactérias para níveis aceitáveis, mas o processo de

alcalinização deixa o produto livre de bactérias contaminantes. No entanto, o processo para converter a torta de cacau alcalinizada a pó (moagem) pode permitir uma ampla oportunidade para uma contaminação cruzada (MEURSING, 1988).

MEURSING (1988) tem discutido amplamente as implicações de contaminações microbiológicas do pó de cacau, e proposto especificações bastante rigorosas para seu uso como ingrediente em produtos de confeitaria, como coberturas ou recheios de bolos, uma vez que podem causar consideráveis problemas de contaminação, se não forem tomadas adequadas precauções de manipulação.

É neste contexto que se objetivou esse trabalho, visando estudar as características físicas, químicas e microbiológicas dos pós obtidos pelos processos de alcalinização dos "nibs" de cacau.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. MATERIAL

Foram utilizados pós de cacau alcalinizados segundo o delineamento experimental de superfície de resposta, constando de 3 variáveis independentes, com um total de 18 ensaios (8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 4 repetições do ponto central). Os níveis decodificados do experimento estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis decodificados do delineamento experimental do processo dos "nibs" de cacau alcalinizados.

Tratamentos	T°C	t (min)	% K ₂ CO ₃
1	72	54	1,22
2	108	54	1,22
3	72	126	1,22
4	108	126	1,22
5	72	54	4,78
6	108	54	4,78
7	72	126	4,78
8	108	126	4,78
9	60	90	3,00
10	120	90	3,00
11	90	30	3,00
12	90	150	3,00
13	90	90	0,00
14	90	90	6,00
15	90	90	3,00
16	90	90	3,00
17	90	90	3,00
18	90	90	3,00

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Análises microbiológicas dos "nibs" de cacau alcalinizados

As análises microbiológicas (contagem total de aeróbios mesófilos, coliformes fecais, *Salmonella*, bolores e leveduras e bactérias termorresistentes) foram feitas segundo método descrito por VANDERZANT & SPLITTSTOESSER (1992).

2.2.2. Análises realizadas nos pós de cacau alcalinizados

2.2.2.1. Teor de umidade

Segundo método nº970.20 descrito pela AOAC, 1994.

2.2.2.2. Teor de gordura

Segundo método nº 963.10 da AOAC, 1994.

2.2.2.3. Proteína

Segundo método nº 970.22, AOAC, 1994.

2.2.2.4. Teor de cinzas

Segundo o método nº 972.15, AOAC, 1994.

2.2.2.5. Fibra Alimentar total

Método enzimático, descrito pela AOAC, 1990, P. 1105-1106

2.2.2.6. Alcalinidade das cinzas solúveis e insolúveis

Segundo métodos nºs 975.11-12, AOAC, 1990

2.2.2.7. Teobromina e cafeína

Método espectrofotométrico UV, segundo SHUFEN *et al.* (1990).

2.2.2.8. Acidez (expressa em ácido oleico)

Método descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.

2.2.2.9. Índice de Saponificação

Segundo método de nº 920.81 31.4.10, AOAC, 1990.

2.2.2.10. Índice de peróxido

Método descrito nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz.

2.2.2.11. Granulometria

Método descrito por MEURSING (1990). Este método descreve a determinação da porcentagem de partículas de cacau em pó que ficam retidas em peneira com abertura de 75µm (200 mesh) por lavagem em água quente. A granulometria ou finura do cacau é expressa como a diferença entre 100% e o resíduo retido na peneira (MEURSING, 1990).

2.2.2.12. Sedimentação

2,5g do cacau em pó livre de grumos foi suspenso em um tubo de Imhoff de 500 mL com água destilada a 82°C, e deixado em repouso por 5 minutos; posteriormente procedeu-se à leitura do volume do sedimento (MINIFIE, 1989).

2.2.2.13. Densidade aparente acomodada

A amostra foi colocada em uma proveta tarada e graduada de 100 mL por meio de um funil de abertura larga, permitindo que ela fluísse normalmente até atingir o volume de 100 mL na proveta. A proveta foi tampada e a amostra agitada até que o volume fosse constante. Os resultados foram expressos em gramas do produto/mL (KRAMER & TWIGG, 1970).

2.2.2.14. Distribuição dos tamanhos das partículas.

Realizado por meio de foto-sedimentômetro, marca Lumosed. O aparelho consiste de 3 foto-sensores com feixes de luz localizados a 1,5, 15 e 150 mm abaixo do nível superior de uma cubeta de 150 mL. O Lumosed consegue analisar partículas da ordem de 1 a 250 μm , podendo essa faixa ser estendida para 0,5 a 500 μm .

O sistema utiliza o princípio da sedimentação, requerendo uma preparação de suspensão das partículas em baixa concentração num líquido dispersante. A amostra deve ter densidade conhecida e maior que a densidade do líquido de suspensão, não reagir, não dissolver ou dar cor ao líquido, e não formar uma suspensão transparente.

O líquido de sedimentação deve ser transparente e de densidade e viscosidade conhecidas. A medida da distribuição do tamanho das partículas é iniciada após a agitação da suspensão na cubeta de quartzo, para que haja uma distribuição homogênea das partículas dentro da cubeta. O pré requisito para um bom resultado é a perfeita dispersão do pó no líquido de sedimentação, devendo a dispersão permanecer absolutamente estável durante o período da medição, o qual varia para cada produto. A transmissão dos feixes das fontes de luz é medida continuamente pelos três foto-sensores. No início da sedimentação, as partículas estão homogeneamente suspensas e, portanto, a transmissão da luz através da amostra dentro da cubeta é igual nos três foto-sensores, e este valor depende da concentração das partículas em suspensão, variando de 0 a 100%. À medida em que a sedimentação vai se procedendo, a transmissão da luz na cubeta aumenta de acordo com a velocidade de sedimentação (STAUDINGER *et al.*, 1990).

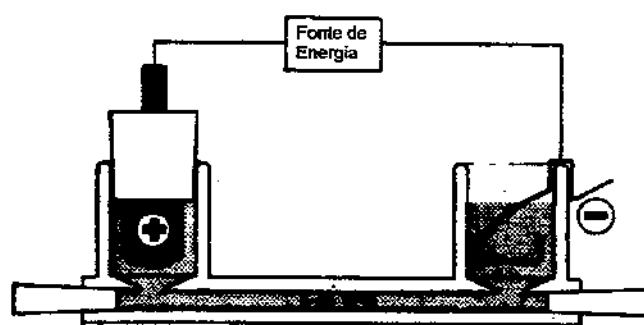
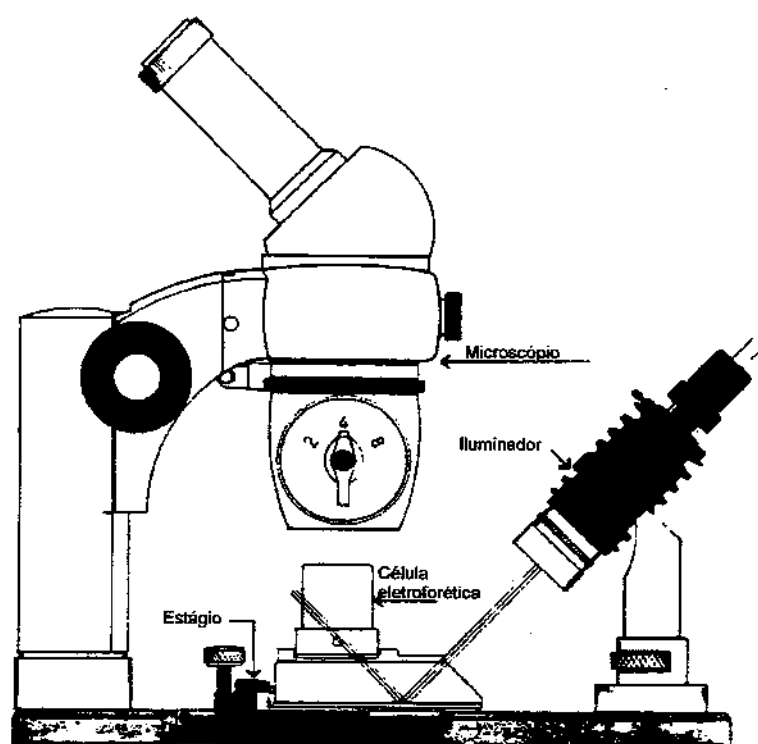
O aparelho usa a variação da intensidade luminosa percebida pelos foto-sensores no decorrer da sedimentação para gerar a distribuição do tamanho das partículas da amostra. Através de um *software*, os resultados são apresentados em tabelas, gráficos e diagramas, contendo o tamanho médio, a distribuição acumulada, o histograma e a frequência da distribuição dos tamanhos das partículas da amostra (STAUDINGER *et al.*, 1990).

A determinação da distribuição do tamanho das partículas dos pós de cacau alcalinizados foi realizada com 60 mg da amostra em uma cubeta de quartzo de 150 mL, utilizando como líquido de sedimentação acetona p.a., densidade 791 kg/m^3 e viscosidade de $0,000327 \text{ Pa.s}$, à temperatura de 23°C , segundo STAUDINGER *et al.* (1990).

2.2.2.15. Potencial zeta das partículas.

O potencial zeta é a medida da diferença de potencial elétrico (em mV) entre a camada de "Stern" (monocamada) e a camada difusa que aparece na superfície de cada colóide suspenso num líquido. Esta medida é feita no aparelho "Zeta-Meter," que se baseia na velocidade que as partículas adquirem ao percorrer uma distância conhecida num campo elétrico pré determinado em um certo intervalo de tempo, quando a suspensão é colocada entre dois eletrodos. A velocidade da partícula no campo elétrico é proporcional ao potencial zeta da partícula, e a ação do campo elétrico na partícula é conhecida como "eletroforese". O aparelho "Zeta-Meter" possui um microscópio óptico que permite ao experimentador acompanhar o movimento de uma partícula percorrendo essa distância fixa. Utilizando esse intervalo de tempo (do movimento da partícula), o "Zeta-Meter" calcula o potencial zeta da partícula. A Figura 1 mostra o desenho esquemático do equipamento.

A medida do potencial zeta dos pós de cacau alcalinizados foi realizada em uma dispersão de 100 mg do pó em 100 mL de água destilada, utilizando um campo elétrico de 110VDC no "Zeta-Meter".



Seção através da célula eletroforética

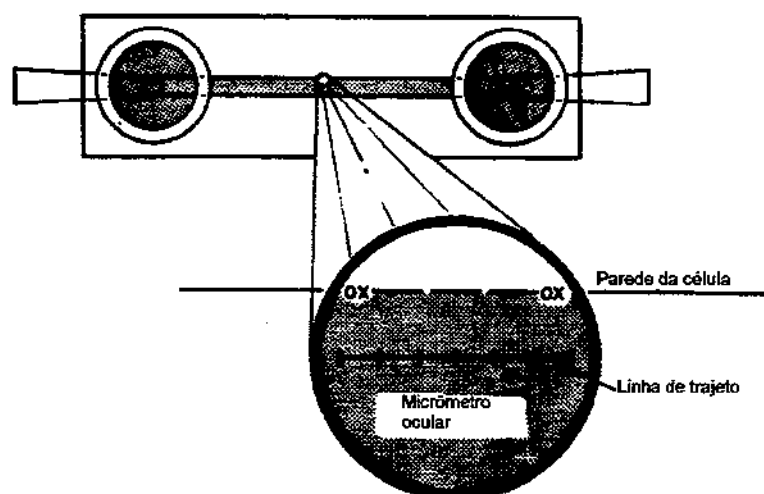


Figura 1. Desenho esquemático do aparelho Zeta-Meter.

O potencial zeta das partículas é calculado a partir da mobilidade eletroforética, dependendo também de outros parâmetros físicos, como a viscosidade, a constante dielétrica, a força iônica do líquido e o tamanho das partículas do colóide. O Zeta-Meter calcula o potencial zeta para dispersões aquosas.

Experiências com muitos sistemas floculados e dispersados têm revelado uma relação geral entre o potencial zeta e a estabilidade da suspensão coloidal em água, particularmente para colóides hidrofóbicos. A Tabela 2 descreve a relação entre o potencial zeta e a estabilidade de suspensões das partículas em água.

Tabela 2. Característica da estabilidade em relação ao potencial zeta

Estabilidade	Potencial zeta (mV)
Máxima aglomeração e precipitação	+3 a 0
Excelente aglomeração e precipitação.	-1 a -4
Razoável precipitação e aglomeração	-5 a -10
Limiar de aglomeração	-11 a -20
Pouca estabilidade e algumas aglomerações.	-20 a -30
Moderada estabilidade sem aglomeração	-31 a -40
Boa estabilidade	-41 a -50
Muito boa estabilidade	-51 a -60
Excelente estabilidade	-60 a -80
Estabilidade máxima	-80 a -125

2.2.16. Análise dos componentes voláteis do cacau

As extrações dos voláteis foram realizadas em quatro amostras dos ensaios com variação de maior e menor temperatura, tempo e concentração de K_2CO_3 , dentro dos limites estabelecido pela legislação. As amostras usadas foram: nº2 ($T=180^{\circ}C$, $t=54min$, $K_2CO_3=1,22\%$), nº 4 ($T=108^{\circ}C$, $t=126min$, $K_2CO_3= 1,22\%$), nº 11 ($T=90^{\circ}C$, $t=30min$, $K_2CO_3=3\%$), nº 12 ($T=90^{\circ}C$, $t=150min$, $K_2CO_3=3\%$). A

extração foi feita através de um micro-extrator adaptado a um destilador por arraste de vapor, método usado por Likens & Nickerson, e modificado por GODEFROOT *et al.* (1982). Este sistema tem sido usado por vários pesquisadores, tendo como grande vantagem a combinação da destilação e extração contínua, utilizando dois balões de destilação, sendo que um contém a amostra diluída em água, e o outro, o solvente extrator. Destilam-se em separado e condensam-se juntos, produzindo-se o processo de extração. As duas fases do condensado são separadas por diferença de densidade e retornam a seus recipientes de origem, de forma que os solventes vão concentrando os compostos voláteis (HASHIM & CHAVERON, 1994).

Na separação e quantificação dos derivados pirazínicos estudados, utilizou-se um cromatógrafo a gás VARIAN, modelo 3400, com uma coluna capilar de sílica fundida de 30m de comprimento e 0,248 mm de diâmetro interno, com fase líquida D.B. WAX, tendo como gás de arraste o hidrogênio, o "Make-up" com gás nitrogênio e um detector de ionização de chama acoplado a um integrador VARIAN, modelo 4400. A temperatura do detector foi de 250°C, e a do injetor, de 230°C.

Foram identificadas quatro metilpirazinas dos voláteis do cacau, utilizando os respectivos padrões da 2,3-di; 2,5-di; 2,3,5-tri; e 2,3,5,6-tetrametilpirazina.

2.2.17. Análise estatística

Para o estudo comparativo das médias, foi aplicada a ANOVA e o teste de Tukey, para verificação das diferenças entre as médias ao nível de 5% de probabilidade (PIMENTEL, 1990; THE SAS SYSTEM, 1992). Em um caso, as médias de cada um dos 18 ensaios para cada resposta foram tratadas pela Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), através da análise de regressão múltipla, ajustando modelos matemáticos de segunda ordem, contendo termos lineares, quadráticos e de interação entre as 3 variáveis independentes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISES MICROBIOLÓGICAS DOS "NIBS" ALCALINIZADOS

Na Tabela 3, observa-se que os "nibs" alcalinizados apresentaram a contagem total de aeróbios mesófilos máxima de $5,8 \times 10^2$ unidades formadoras de colônias por grama (UFC/g), contagem de *Bacillus cereus* máxima de $5,0 \times 10^2$ UFC/g, ausência de *Salmonella*, contagens de bolores e leveduras menores que 10^2 UFC/g. Todos os resultados destas análises estão de acordo com os padrões estabelecidos pela Resolução 12/21 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (1978).

MEURSING (1988) relata que, como a contagem total de bactérias é altamente irregular nos "nibs" de cacau, deve ser necessário estabelecer uma ampla margem de segurança para as contagens, que devem estar de acordo com o padrão estabelecido pela Manual Bacteriological e Analytical do Food & Drug Administration (FDA), que estabelece como limite máximo 5×10^3 UFC/g e média de 3×10^2 UFC/g. Desta maneira os "nibs" de cacau alcalinizados estão nos limites estabelecidos pelo FDA.

Em geral, no pó de cacau encontram-se um grande número de esporos de bactérias resultantes da fermentação, os quais usualmente são resistentes ao calor empregado durante as fases de torração e alcalinização (MEURSING, 1988).

Tabela 3. Valores médios de determinações das contagens de *Bacillus Cereus*,. Contagem total de aeróbios mesófilos, bolores termoresistentes, bolores e leveduras, *Salmonella*, coliformes totais e fecais e *Staphylococcus aureus* ,nos "nibs" de cacau alcalinizados.

Tratamentos	<i>Bacillus Cereus</i> (UFC/g)	Cont.total Aeróbios Mesófilos (UFC/g)**	Bolores termoresistentes (UFC/15g)	Bolores e leveduras	<i>Salmonella</i> (25g)	Colf. totais e fecais (NMP/g)	<i>S. aureus</i> (UFC/g)
1	2,0x10 ²	5,8x10 ²	0	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
2	< 10 ²	< 10 ²	75	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
3	< 10 ²	5,0x10 ²	249	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
4	5,0x10 ²	1,0x10 ²	88	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
5	1,0x10 ²	1,0x10 ²	42	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
6	1,0x10 ²	< 10 ²	0	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
7	< 10 ²	< 10 ²	8	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
8	< 10 ²	< 10 ²	0	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
9	< 10 ²	< 10 ²	2	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
10	< 10 ²	< 10 ²	7	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
11	< 10 ²	< 10 ²	1	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
12	< 10 ²	< 10 ²	2	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
13	< 10 ²	< 10 ²	5	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
14	< 10 ²	< 10 ²	1	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
15C	< 10 ²	< 10 ²	1	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
16C	< 10 ²	< 10 ²	1	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
17C	< 10 ²	< 10 ²	1	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²
18C	< 10 ²	< 10 ²	1	<10 ²	ausente	<0.3	<10 ²

Sendo: NMP = número mais provável; UFC = unidades formadoras de colônias; C = repetições do ponto central.

3.2. UMIDADE, GORDURA E PROTEÍNA

Os valores médios dos resultados das determinações de umidade, gordura e proteína dos pós de cacau alcalinizados estão apresentados na Tabela 4. Os teores médios de umidade dos diferentes tratamentos estão compreendidos entre 7,01% (tratamento nº 13) e 11,75% (tratamento nº 10), sendo o valor médio de 8,92%. Pelos resultados obtidos, observa-se que os maiores teores de umidade foram encontrados nas amostras dos ensaios nº 10 (11,75%) e nº 5 (11,32%), enquanto que os menores foram os das amostras dos ensaios nº 4 (7,42%), 12 (7,36%) e 13 (7,01%), estando estes últimos dentro dos padrões estabelecidos pela Resolução 12/21 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (SVSMS) ABIA,(1992), que limita o valor máximo de umidade em 8%. Esses resultados elevados de umidade devem ser devido a manipulações ocorridas durante a fase de prensagem e moagem do pó, razão pela qual se deverá tomar mais cuidado futuramente durante esta fase do processo. Pelo teste de Tukey ($p=0,05$), observa-se que os teores de umidade entre os tratamentos 5 e 10 não diferiu significativamente entre si, tendo-se diferenciado dos demais.

Os resultados médios percentuais de proteína, em base seca (Tabela 4) variaram de 20,74% para a amostra do ensaio nº 8 a 23,79 para a amostra nº 2, com média de 22,33 %, estando de acordo com os dados obtidos por MEURSING (1988), a saber, 23g%. O teor médio de proteína da amostra do tratamento 8 diferiu estatisticamente das amostras dos tratamentos 1, 2, 10 e 13, não diferenciando das demais.

De acordo com a Tabela 4, a maior concentração de gordura (manteiga de cacau) encontra-se no tratamento nº 03, com 15,10%, e a menor concentração, no tratamento nº 10, com 8,33%, com uma média de 13,05%. Esta variação pode ser justificada pelas condições mais agressivas do ensaio nº 10 (temperatura de 120°C e tempo de 90 min.), havendo uma acentuada perda de gordura durante o processo.

No Brasil, o conteúdo de gordura (manteiga de cacau) no pó de cacau depende do fim a que esse se destina, podendo ser comercializado com os limites

de 9 a 10%, 11 a 13% e 22 a 24%, devendo apresentar uma variação de no máximo 2%. Segundo o Codex Alimentarius (1994), o pó de cacau deve conter menos de 20% e não menos de 8% de gordura. MINIFIE (1989) relata que o Regulamento dos Estados Unidos classifica o pó de cacau em relação ao teor de gordura em: alto teor (não deve ser menor que 22%) e médio teor (10 a 20%).

De acordo com esta classificação, os pós de cacau alcalinizados obtidos nesse experimento estão classificados como de médio teor de gordura.

Tabela 4. Valores médios dos dados de umidade, proteína e gordura dos pós de cacau alcalinizados.

Tratamentos	Umidade (%)	Proteína (g%)	Gordura (g%)
1	9.05±0,01 ^{bc}	23.64±0,04 ^a	13.05±0,12 ^{abcde}
2	9.20±0,02 ^{bc}	23.80±0,18 ^a	14.70±0,14 ^{ab}
3	8.97±0,05 ^{bc}	23.61±0,04 ^{abc}	15.10±0,16 ^a
4	7.42±0,01 ^e	21.00±0,01 ^{bc}	14.35±0,13 ^{ab}
5	11.32±0,03 ^a	21.08±0,05 ^{bc}	11.31±0,16 ^e
6	9.65±0,05 ^b	22.56±0,01 ^{abc}	11.42±0,09 ^{de}
7	9.85±0,09 ^b	21.07±0,14 ^{bc}	11.62±0,19 ^{ode}
8	9.14±0,01 ^{bc}	20.74±0,05 ^c	13.28±0,20 ^{abcde}
9	8.70±0,02 ^{bcd}	22.00±0,18 ^{abc}	14.32±0,20 ^{ab}
10	11.75±0,05 ^a	23.16±0,01 ^{ab}	8.33±0,09 ^f
11	8.07±0,03 ^{ode}	22.80±0,17 ^{abc}	11.31±0,12 ^e
12	7.36±0,07 ^e	22.64±0,02 ^{abc}	14.55±0,20 ^{ab}
13	7.01±0,01 ^e	23.18±0,04 ^{ab}	13.74±0,12 ^{abcd}
14	9.56±0,01 ^b	21.95±0,17 ^{abc}	12.51±0,15 ^{bode}
15C*	8.05±0,08 ^{ode}	22.58±0,12 ^{abc}	13.87±0,07 ^{abc}
16C*	7.57±0,02 ^{de}	22.51±0,12 ^{abc}	14.16±0,07 ^{ab}
17C*	7.57±0,02 ^{de}	22.51±0,12 ^{abc}	14.16±0,07 ^{ab}
18C*	7.57±0,02 ^{de}	22.51±0,12 ^{abc}	14.16±0,07 ^{ab}
DMS	1.21	2.31	2.35

Média de 3 determinações ± desvio padrão. C = média da repetição do ponto central. DMS= diferença mínima significativa. Média com expoente com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

3.3. TEORES DE FIBRAS, ALCALINIDADE DAS CINZAS SOLÚVEIS E INSOLÚVEIS

Os dados médios das avaliações de fibras e alcalinidade das cinzas solúveis e insolúveis são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Valores médios dos dados de fibras, alcalinidade das cinzas solúveis e insolúveis.

Tratamentos	Fibras (g%)	Alc. cinzas solúveis (mL HCl 0.1N/100g)	Alc. Cinzas insolúveis (mL HCL 0.1N /100g)
1	30.20±0.01 ^d	76.51±0.08	47.10 ±0,01 ^{abc}
2	33.64±0.05 ^b	41.36±0.23	42.71±0,10 ^{abcd}
3	32.30±0.02 ^c	42.69±0.97	43.06±0,35 ^{abcd}
4	29.24±0.05 ^e	41.59±0.70	43.55±0,30 ^{abcd}
5	25.85±0.04 ^g	116.41±1.37	44.38±0,01 ^{abc}
6	26.41±0.05 ^f	100.67±2.50	49.33±0,32 ^a
7	26.45±0.15 ^f	115.85±1.05	43.06±0,45 ^{abcd}
8	26.60±0.09 ^f	122.00±0.76	46.47±0,27 ^{abc}
9	26.81±0.09 ^f	78.52±0.57	47.75±0,19 ^{ab}
10	29.87±0.16 ^d	87.68±0.61	49.84±0,32 ^a
11	25.84±0.08 ^g	77.63±5.96	39.65±0,45 ^{bcd}
12	26.38±0.36 ^f	77.35±0.46	39.22±0,40 ^{bcd}
13	34.32±0.19 ^a	14.36±0.32	34.34±0,39 ^d
14	25.55±0.30 ^g	133.25±1.22	45.98 ^{abc}
15 (C) [*]	28.88±0.02 ^d	76.52±0.79	41.48±0,32 ^{abcd}
16 (C) [*]	28.88± 0.02 ^d	75.77±0.18	41.48±0,32 ^{abcd*}
17 (C) [*]	28.88± 0.02 ^d	73.06±0.58	41.48±0,32 ^{abcd*}
18 (C) [*]	28.88± 0.02 ^d	76.82±1.14	41.48±0,32 ^{abcd*}
DMS	0.44		9,45

Média de 3 determinações ± desvio padrão. C = média da repetição do ponto central. DMS= diferença mínima significativa. Média com expoente com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey (p<0,05).

Os resultados encontrados para fibras não apresentaram um modelo adequado. Embora o efeito da concentração de K_2CO_3 tenha sido significativo ao nível de 5% no modelo ajustado e falta de ajuste significativo, a percentagem de variação explicada foi muito baixa (61,5%); talvez fosse necessário um modelo mais complexo para explicar esta resposta. Assim, foi realizado a ANOVA do teste de Tukey ($p \leq 0,05$), a fim de comparar os resultados obtidos.

Pelos resultados da comparação de médias, pode-se constatar que o maior valor de fibras foi encontrado na amostra do tratamento nº 13 (34,32%), que não sofreu processo de alcalinização, ou seja, não foi tratado com K_2CO_3 , diferenciando-se ao nível de 5% das demais, sendo que o menor valor foi encontrado no tratamento nº 14 (25,55%), submetido às condições: $T=90^\circ C$, $t=90min$, $K_2CO_3 = 6\%$, não diferenciando significativamente ao nível de 5% da amostra 5; o valor médio situou-se ao redor de 28,70%. De acordo com esses resultados, podemos observar que os ensaios que sofreram tratamento alcalino com variação de tempo e temperatura apresentaram valores menores de fibras, o que parece contribuir para comprovar os dados dos trabalhos de SCHENKEL (1973) e CAMPOS & THIER (1993), que relatam que a alcalinização promove redução nas diferenças de densidade entre as partículas do cacau e o solvente, pela ruptura das estruturas celulares compostas de proteína, pectinas, celulose e hemicelulose.

Um aumento do consumo na dieta em fibra tem sido recomendado para prevenir doenças como constipação, diverticulite, diabetes, obesidade, dentre outras. Fibra crua tem sido bastante incorporada no processamento dos alimentos. Entretanto, as condições de processamento podem afetar a composição química da fibra. Muitos estudos sobre o efeito de fibras em cereais e hortaliças na dieta têm sido publicados, indicando mudanças na sua estrutura e efeitos fisiológicos (VALIENTE *et al*, 1994).

VALIENTE *et al*. (1994), estudando o efeito da torração do cacau sobre a composição da fibra alimentar, pelo método de tratamento enzimático, encontraram 17,8 g% de fibra alimentar no cacau cru e 16,2 g% no cacau

torrados, concluindo que a torração não influencia o teor de fibra alimentar do cacau. Os autores não relatam a temperatura nem o processo empregado na torração do cacau.

O maior valor de alcalinidade das cinzas insolúveis foi observado no tratamento nº 13 (34,34%), que não sofreu processo de alcalinização, não diferindo significativamente pelo teste de Tukey a $p < 0,05$ das amostras 2, 3, 4, 7, 11 e 12. O maior valor foi observado no tratamento nº 10, submetido às condições: $T=120^{\circ}\text{C}$, $t=90$ min e $\text{K}_2\text{CO}_3=3\%$, não diferindo significativamente do tratamento nº 6 ($T=108^{\circ}\text{C}$, $t=54$ min, e $\text{K}_2\text{CO}_3 4,78\%$). MINIFIE (1989) relata que os valores de cinzas insolúveis depende não somente dos constituintes minerais insolúveis existentes no pó de cacau, como também da eficiência da limpeza dos grãos e contaminantes metálicos do desgaste do moinho durante o processo de moagem.

Os valores encontrados das cinzas insolúveis convertidos em mL de HCl encontram-se na faixa de 0,03 a 0,13g HCl/100g estando de acordo com os padrões estabelecidos pelo CODEX ALIMENTARIUS (1994), que estabelece não mais que 0,3g HCl /100g de cinzas insolúveis no pó de cacau. Os valores encontrados por MINIFIE (1989) variaram de 0,01 a 0,09 em HCl a 50%

De acordo com MINIFIE (1989), a alcalinidade das cinzas solúveis aumenta com a quantidade de álcali utilizado no processo de alcalinização. Quanto maior a quantidade de álcali utilizado, maiores serão os valores das cinzas solúveis.

As médias dos dados experimentais de teor de alcalinidade das cinzas solúveis foram avaliadas através do delineamento experimental de superfície de resposta por apresentar modelo preditivo

A estimativa dos efeitos das variáveis independentes sobre os valores de alcalinidade das cinzas solúveis é apresentada na Tabela 6, mostrando o nível de significância relativo ao teste t. Os efeitos das variáveis temperatura linear e quadrática, tempo e concentração de K_2CO_3 , e as interações temperatura - concentração de K_2CO_3 e tempo - concentração de K_2CO_3 , bem com as interações temperatura – tempo, foram significativos a $p \leq 0,05$.

Tabela 6. Estimativas dos efeitos das variáveis independentes sobre os teores de alcalinidade das cinzas solúveis dos pós de cacau alcalinizados.

	Efeitos	Erro padrão	t(8)	p
Médias	75,356	0,855	88,116	0,000
(1)TEMPER (L)	-4,454	0,927	-4,805	0,0171
TEMPER (Q)	7,012	0,963	7,279	0,005
(2)TEMPO (L)	-1,946	0,927	-2,099	0,126
TEMPO (Q)	3,042	0,963	3,158	0,050
(3)K ₂ CO ₃ % (L)	66,300	0,927	71,520	0,000
K ₂ CO ₃ % (Q)	0,4362	0,963	0,452	0,681
T vs t	13,985	1,211	11,546	0,001
T vs K ₂ CO ₃	6,665	1,211	5,502	0,011
t vs K ₂ CO ₃	13,590	1,211	11,220	0,001

Os parâmetros não significativos foram retirados do modelo, e um novo modelo foi ajustado. Na Tabela 7, podemos observar que o coeficiente de correlação de 0,97, valor de F significativo ao nível de 5% de significância, e falta de ajuste significativo a 5% de significância. Apesar da significância da falta de ajuste, o modelo ajustado apresenta validade e moderado poder discriminativo.

Para melhor visualização do modelo da Equação 1, na Figura 2 são apresentados os valores observados *versus* preditos da alcalinidade das cinzas solúveis, que revelam que os pontos preditos pela regressão estão próximos aos valores observados, indicando um bom poder preditivo da equação ajustada.

Valores observados vs preditos

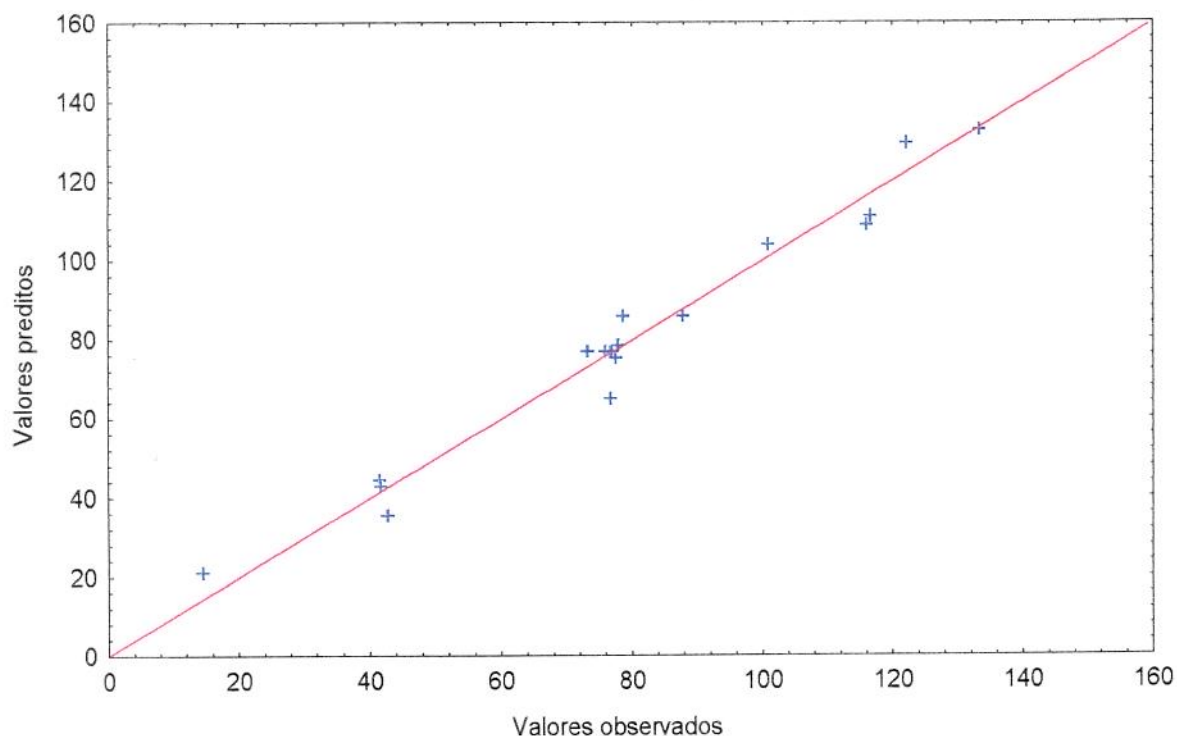


Figura 2. Valores observados *versus* preditos da alcalinidade das cinzas solúveis.

Tabela 7. Análise de variância para a alcalinidade das cinzas solúveis.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	15063,98	6	2677,55	72,21
Resíduo	407,90	11	37,08	
F. Ajuste	399.14	8	49,89	16,74
E. Puro	8,80	3	2,98	
Total	16473,24	17		

$$R_2 = 0,975; \quad F_{0,95, 6,3} = 3,34; \quad F_{0,95,8,3}=8,85$$

Equação I.

$$\text{Cinzas sol.} = 76,9044 - 2.2273T + 3,2050T^2 + 33,1520K_2CO_3 + 6,9925T.t + 3,3325T.K_2CO_3 + 6,7950t.K_2CO_3$$

Analisando-se a Figura 3, observa-se que os teores de alcalinidade das cinzas solúveis foram mais baixos em concentrações de $K_2CO_3 < 3\%$, sendo que a temperatura pode ser usada em qualquer faixa. O mesmo comportamento foi observado com o tempo na Figura 4.

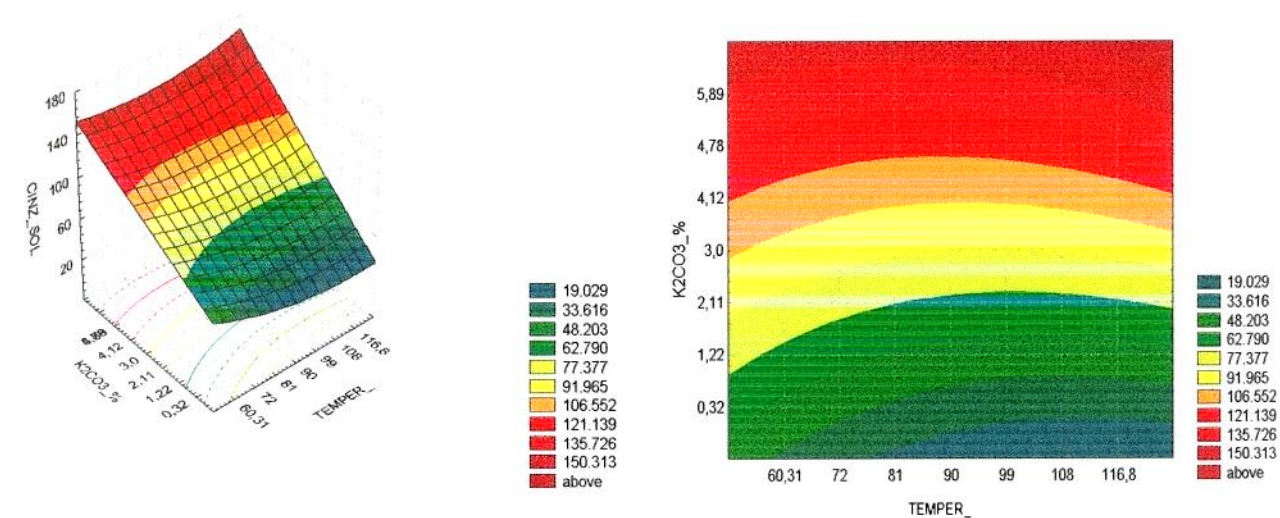


Figura 3. Efeito da temperatura e da concentração de K_2CO_3 nos teores de cinzas solúveis.

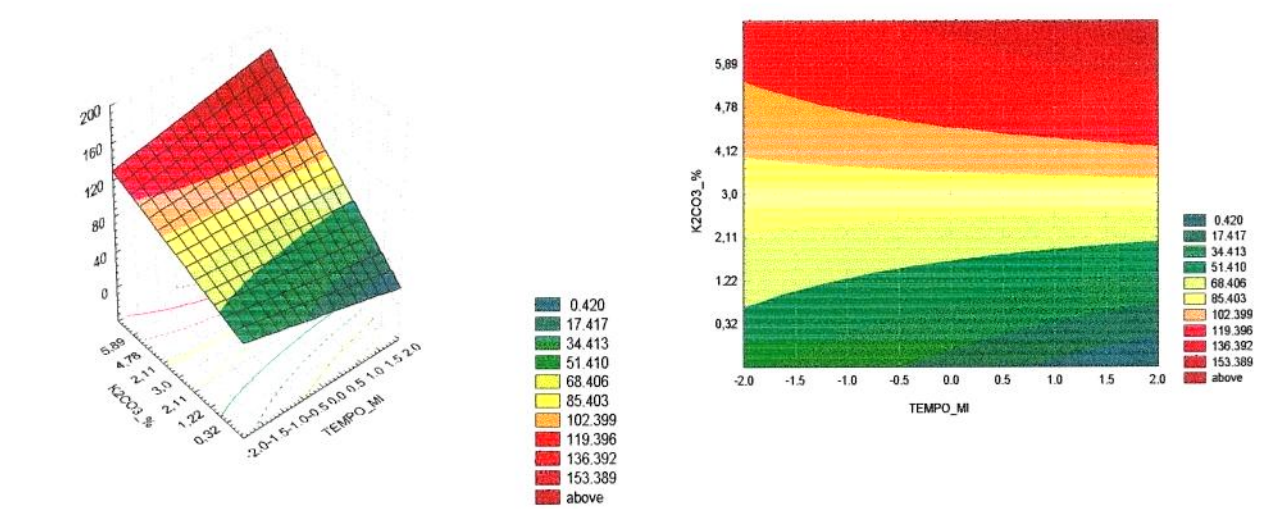


Figura 4. Efeito do tempo e da concentração de K_2CO_3 nos teores de cinzas solúveis.

3.4. CAFEÍNA E TEOBROMINA

Para as determinações de cafeína e teobromina, foram escolhidos os tratamentos n^{os} 1, 4, 8, 10, 13, 14 e 15, que são representativos dos pontos extremos e médios do delineamento experimental do processo de alcalinização. Pelos resultados da comparação de médias do teste de Tukey ($p < 0,05$) (Tabela 8), os dados de cafeína das amostras 4, 8 e 14 não se diferenciaram significativamente entre si ao nível de 5% de probabilidade. Os valores de cafeína variaram de 0,12 a 0,16%. Os valores de teobromina variaram de 1,40 a 1,74% e não diferenciaram significativamente entre si. Os valores de cafeína e teobromina dos pós de cacau alcalinizados pouco diferenciaram dos valores encontrados por MINIFIE (1989) para os "nibs" não alcalinizados - 1,34% de teobromina e 0,11% de cafeína.

A cafeína e a teobromina são alcalóides que contribuem para o perfil do sabor do cacau e do chocolate e, além disso, têm sido objeto de publicações pela suposta ligação entre as suas ingestões e enxaquecas, hipertensão e outros problemas de saúde.

ZOUMAS *et al.* (1983), citados por MINIFIE (1989), analisaram 22 amostras de massa de cacau, encontrando valores médios de teobromina de 1,22%, tendo como valor máximo 1,73% e mínimo de 0,82%; valores de cafeína com média de 0,21%, sendo o máximo de 0,41% e o mínimo de 0,06%. Estes valores variam em função do grau de maturação do fruto, da intensidade de fermentação e da variedade do cacau (ZOUMAS *et al.*, 1983, citado por MINIFIE, 1989). A Resolução 12/21 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde citado por ABIA, (1992), que limita o valor de 1 a 4% de teobromina e cafeína para a massa de cacau, não estabelecendo estudos na limitação do pó de cacau.

Tabela 8. Valores médios das determinações de cafeína e teobromina em 7 amostras de pós de cacau alcalinizado.

Tratamentos	Cafeína (g%)	Teobromina (g%)
1	0,12 ^b	1,77 ^a
4	0,14 ^{ab}	1,70 ^a
8	0,14 ^{ab}	1,69 ^a
10	0,16 ^a	1,74 ^a
13	0,16 ^a	1,74 ^a
14	0,15 ^{ab}	1,71 ^a
15	0,16 ^a	1,40 ^a
DMS	0,02	0,64

DMS = diferença mínima significativa. Letras diferentes diferem significativamente pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

3.5. AVALIAÇÃO QUÍMICA DA MANTEIGA DE CACAU

As determinações de acidez em ácido oleico, índice de saponificação e índice de peróxido realizadas na manteiga extraída das massas de cacau alcalinizadas encontram-se na Tabela 9.

Analisando-se os resultados obtidos pela comparação de médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) para o índice de acidez, verifica-se que o maior valor observado foi no tratamento nº 13, que não sofreu tratamento com álcali (K_2CO_3), com 0,97 g% de ácido oleico, diferenciando significativamente ao nível de 5% das demais. O menor índice de acidez encontra-se no tratamento nº 14 (0,28 g% de ácido oleico), submetido a tratamento com maior concentração de álcali (6%), diferenciando significativamente ao nível de 5% das demais. As amostras 2, 3, 4, 6, 8, 11, e 12 não diferenciaram significativamente entre si; a amostra 1 apresentou diferença, significativa não diferenciando das amostras 10 e da média das 4 repetições do ponto central.

Tabela 9. Índices de acidez, de saponificação e de peróxido das manteiga extraídas das massas de cacau alcalinizadas.

Tratamentos	Índice de acidez (g% ácido oleico)	Índice saponificação (mg KOH / g)	Índice de Peróxido (meq / kg)
1	0.74 ^c	192.59 ^{cd}	0.53 ^d
2	0.84 ^b	196.04 ^a	0.57 ^{cd}
3	0.83 ^b	193.60 ^{bcd}	0.76 ^a
4	0.85 ^b	193.54 ^{bcd}	0.58 ^c
5	0.35 ^{gf}	192.56 ^{cd}	0.58 ^c
6	0.65 ^d	192.20 ^{de}	0.67 ^b
7	0.48 ^e	189.48 ^f	0.37 ^e
8	0.65 ^d	189.45 ^f	0.38 ^e
9	0.45 ^e	189.54 ^f	0.67 ^b
10	0.70 ^{cd}	190.39 ^{ef}	0.77 ^a
11	0.63 ^d	195.17 ^{ab}	0.58 ^c
12	0.70 ^d	194.77 ^{ab}	0.58 ^c
13	0.97 ^a	196.11 ^a	0.77 ^a
14	0.28 ^g	194.34 ^{abc}	0.58 ^c
15C*	0.69 ^{cd}	194.53 ^{abc}	0.57 ^{cd}
16C*	0.69 ^{cd}	194.53 ^{abc}	0.57 ^b
17C*	0.69 ^{cd}	194.53 ^{abc}	0.57 ^b
18C*	0.69 ^{cd}	194.53 ^{abc}	0.57 ^b
DMS	0.07	2.14	0.04

Média de 3 determinações $\pm$ desvio padrão. C = média da repetição do ponto central. DMS= diferença mínima significativa. Média com expoente com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Pelos resultados apresentados, podemos concluir que o processo de alcalinização nos “nibs” de cacau não alterou consideravelmente a acidez da manteiga do cacau, visto que o padrão do Codex Alimentarius (1994) limita uma faixa de 0,5 a 1,75 g% de ácido oleico na manteiga de cacau natural.

Analisando o índice de saponificação pelos resultados de comparação de médias pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), foi observado que as amostras dos

tratamentos 7, 8 e 9 não diferenciaram significativamente entre si. O maior índice de saponificação se observou no tratamento nº 13, que não sofreu tratamento com álcali, não diferenciando significativamente das amostras 2, 10, 11, 12, 14 e da média das 4 repetições do ponto central, estando todos os valores de acordo com o padrão do Codex Alimentarius (1994), que limita a faixa de 188 a 198 mg KOH/g de gordura na manteiga de cacau natural.

De acordo com o teste de Tukey para comparação das médias do índice de peróxido, foi observado que a maior média foi obtida no teste de nº 13, que não sofreu o processo de alcalinização, com 0,77 meq/kg de peróxido, não diferenciando significativamente ao nível de 5% das amostras 3 e 10. Estando todos os valores de acordo com o padrão do Ministério da Saúde, que estabelece o limite máximo de 10 meq/kg de peróxido para óleos e gorduras refinadas e 20 meq/kg de peróxido para óleos e gorduras virgens.

3.6. SEDIMENTAÇÃO, DENSIDADE APARENTE ACOMODADA, FINURA E POTENCIAL ZETA

As médias dos dados experimentais da sedimentação, densidade aparente, finura e potencial zeta dos pós de cacau alcalinizados são apresentadas na Tabela 10.

Foi observado que o maior valor de sedimentação foi apresentado no tratamento nº 10 ($T=120^{\circ}\text{C}$, $t=90\text{min}$, $\text{K}_2\text{CO}_3=3\%$) com 7mL, após repouso de 5 min., apresentando diferença significativa ao nível de 5% das demais. Os resultados das demais amostras foram próximos entre si e bastante menores, variando de 0,15 a 0,60 mL.

Segundo MINIFIE (1889), o pó de cacau, para ser utilizado em uma bebida, deve apresentar uma sedimentação $\leq 0,25\text{mL}$. Desta forma, os tratamentos 4, 6, 7, 9, 11, 14, e a média das 4 repetições do ponto central, que apresentaram valores na faixa de 0,15 a 0,25mL, encontram-se dentro da faixa adequada. O mesmo autor relata que esse método é bastante empírico, não apresentando nenhum resultado sobre o tamanho das partículas. Além do teor de gordura

observado no tratamento 10 (8,33%), a temperatura de 120°C utilizada no processo de alcalinização do tratamento 10 pode ter influenciado a sedimentação.

Tabela 10. Valores (média de 3 determinações) de sedimentação, densidade aparente, finura (granulometria) e potencial zeta dos pós de cacau alcalinizados.

Tratamentos	Sedimentação (mL)	Densidade aparente (g/mL)	Finura % (200 μ)	Potencial Zeta
1	0,60 ^b	0,56 ^{defg}	99,46 ^a	-6,38 ^g
2	0,52 ^{bc}	0,53 ^{gh}	99,66 ^a	-8,78 ^e
3	0,32 ^{bc}	0,57 ^{de}	99,63 ^a	-6,78 ^g
4	0,25 ^{bc}	0,58 ^{bcd}	99,80 ^a	-7,75 ^f
5	0,32 ^{bc}	0,61 ^a	99,86 ^a	-8,57 ^e
6	0,18 ^c	0,60 ^{ab}	99,70 ^a	-9,58 ^d
7	0,23 ^{bc}	0,62 ^a	99,76 ^a	-9,75 ^d
8	0,30 ^{bc}	0,57 ^{cde}	99,90 ^a	-10,77 ^c
9	0,25 ^{bc}	0,57 ^{def}	99,86 ^a	-7,89 ^f
10	7,00 ^a	0,60 ^{abc}	99,66 ^a	-8,53 ^e
11	0,25 ^{bc}	0,57 ^{cde}	99,80 ^a	-8,78 ^e
12	0,60 ^b	0,53 ^{gh}	99,73 ^a	-8,73 ^e
13	0,15 ^c	0,55 ^{efgh}	99,76 ^a	-7,38 ^f
14	0,20 ^c	0,62 ^a	99,76 ^a	-7,82 ^f
15(C)*	0,18 ^c	0,54 ^{fgh}	99,90 ^a	-12,68 ^a
16(C)*	0,18 ^c	0,54 ^{fgh}	99,90 ^a	-12,68 ^a
17(C)*	0,18 ^c	0,54 ^{fgh}	99,90 ^a	-12,68 ^a
18(C)*	0,18 ^c	0,54 ^{fgh}	99,90 ^a	-12,68 ^a
DMS	0,39	0,02	0,47	0,59

Média de 3 determinações $\pm$ desvio padrão. C = média da repetição do ponto central. DMS= diferença mínima significativa. Média com expoente com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A densidade aparente é um dos parâmetros utilizados na especificação de embalagem, transporte e armazenamento, e depende de uma série de fatores,

como a densidade dos componentes, a geometria, o tamanho, as propriedades de superfície e o método de medida (LEWIS, 1993, citado por MIRANDA, 1998).

Quando produtos como pó de cacau são misturados, transportados, armazenados e embalados, é importante conhecer as propriedades do material em seu conjunto. Quando o sólido é colocado em um recipiente, o volume total ocupado conterá uma proporção ocupada pelo ar, que é afetada pela geometria, tamanho e propriedades superficiais do produto. Quando o recipiente é agitado para compactar seu conteúdo, o volume total e a porosidade diminuirão até que o sistema alcance um volume de equilíbrio. A densidade do produto, nestas condições, é conhecida como densidade aparente (LEWIS, 1993, citado por MIRANDA, 1998).

Pela comparação das médias da densidade aparente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) dos pós alcalinizados (Tabela 10) observa-se que as amostras 5, 7 e 14 não diferenciaram significativamente entre si. Observou-se que não houve diferença significativa entre a maioria das amostras, que apresentaram resultados muito próximos, o que pode estar relacionado à uniformidade das propriedades superficiais e geometria dos pós de cacau.

Os resultados das médias das determinações de granulometria dos pós de cacau (finura) não diferenciaram significativamente entre si ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Estes valores estão de acordo com os padrões do Food & Drug Administration, citado por MEURSING, 1988, que estabelece o valor de 99,0% ou um máximo de 0,10% do resíduo retido na peneira de 200 mesh (0,075mm).

No controle do comportamento do sistema coloidal, as forças superficiais são muito mais importantes do que o efeito da gravidade, o que é devido ao grande aumento na relação entre a área da superfície das partículas pelo peso das partículas, quando reduzidas para tamanhos microscópicos. O aparelho Zeta-Meter mede o efeito da força eletrostática, isto, é a força básica da superfície que causa repulsão elétrica entre as partículas adjacentes. A força de atratividade (força de Van der Waals) também está presente, sendo muito importante no

sistema, e o resultado da atração ou repulsão depende da magnitude relativa de ambas as forças.

Pelos resultados da comparação das médias descritas na Tabela 10, o potencial zeta foi menor no tratamento 1 (-6,38), submetido às condições: $T=72^{\circ}\text{C}$, $t = 54\text{min.}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1,22\%$, não diferenciando significativamente do tratamento 3. A média das 4 repetições do ponto central do tratamento 15 (-12,68), submetido a $T=90^{\circ}\text{C}$, $t=90\text{min}$ e $\text{K}_2\text{CO}_3 = 3\%$, apresentou maior potencial zeta diferenciando significativamente ao nível de 5% das demais. Segundo KATTEMBERG (1995), a alcalinização aumenta o potencial zeta das partículas, o que não foi observado nos tratamentos, comparando-se com a amostra 13, que não sofreu tratamento com álcali.

3.7. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Os tamanhos médios e a distribuição do tamanho das partículas em percentagem acumulada menores que 95%, 90%, 80% e 50% de cada ensaio, obtidos dos gráficos da distribuição acumulada gerado pelo aparelho Lumosed, estão descritos na Tabela 11. Os resultados obtidos mostraram a seguinte distribuição do tamanho das partículas: 95% < 46,3 μm , 90% < 43,6 μm , 80% < 37,1 μm e 50% < 21,37 μm . Os resultados podem ser melhor visualizados no ANEXO II, onde se encontram as curvas da frequência acumulada - $Q\%(X)$ - e os histogramas da distribuição para cada ensaio. A distribuição do tamanho das partículas foi bastante semelhante aos valores encontrados para o pó de cacau comercial (Tabela 11), com média 21,2 μm , e distribuição: 95% < 44,7 μm ; 90% < 41,1 μm ; 80% < 36,2 μm ; 50% < 18,30 μm , o que nos permite concluir que o processo de moagem empregado nos pós de cacau obtidos apresentou uma distribuição satisfatória em relação ao pó de cacau comercial.

A distribuição do tamanho das partículas é de fundamental importância na avaliação das propriedades de fluência dos pós de cacau, necessária quando usado em achocolatados, sorvetes, coberturas, entre outros. Vários métodos têm

sido desenvolvidos para se obter uma distribuição do tamanho de partícula ideal nos equipamentos de moagem de vários setores (MINIFIE,1989).

Tabela 11. Tamanho médio das partículas e intervalos característicos da curva de distribuição do tamanho das partículas para os ensaios dos pós de cacau alcalinizados.

Tratamentos	Média (μm)	95%<X	90%<X	80%<X	50%<X
1	20.9	42.9	39.7	34.8	19,6
2	25.6	51.3	47.4	41.0	29,1
3	27.5	49.8	46.4	40.3	29,8
4	24.5	24.5	49.8	42.4	29.1
5	20.1	42.2	38.2	32.5	18,6
6	24.1	49.6	45.8	39.1	22,0
7	22.0	47.8	42.6	35.8	18.6
8	25.0	51.8	48.0	40.8	22.4
9	15.3	39.5	35.1	25.3	12.0
10	28.2	49.5	44.6	38.4	27.9
11	23.7	49.0	44.3	36.1	21.0
12	23.1	46.8	42.9	38.5	18.7
13	23.7	45.5	41.3	35.8	24.1
14	26.0	49.5	44.6	38.4	27.9
15	26.5	50.0	46.0	40.3	27.0
16	20.2	48.4	43.8	35.1	16.1
17	24.8	47.3	42.7	37.9	26.8
18	23.8	48.4	42.2	36.0	22.0
Indústria	21,2	44,7	41,1	36,2	18,0

3.8. TEOR DE METILPIRAZINAS NOS PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS

A determinação das metilpirazinas foi realizada em quatro tratamentos do pó de cacau alcalinado, (n^{os} 2, 4, 11 e 12), que são representativos dos pontos médios da temperatura, tempo e concentração de K_2CO_3 . Essa determinação foi

realizada com o fim de verificar se o processo de alcalinização modificou as concentrações das metilpirazinas em relação ao pó de cacau sem alcalinização.

Na Tabela 12 estão apresentadas as concentrações dos compostos aromáticos estudados para os pós de cacau alcalinizados, melhor visualizadas na Figura 5. Pode-se observar que a 2-metilpirazina, a 2,3,5-trimetilpirazina e a 2,3,5,4-tetrametilpirazina foram as mais importantes, sendo detectadas em todos os ensaios e em maior concentração. Deve-se notar ainda que a 2,6-dimetilpirazina, etilpirazina e a 2,3-dimetilpirazina não foram detectadas em todas as amostras, e que somente a 2,5-dimetilpirazina foi detectada em maior concentração no pó natural (675,23 µg/kg do pó). A maior concentração da 2,3,5-trimetilpirazina foi encontrada no tratamento¹² (1031,33 µg/kg do pó) e a maior concentração da 2,3,5,6-tetrametilpirazina foi encontrada no tratamento¹¹ (614,57 µg/kg do pó). Todavia, um estudo mais aprofundado das alterações das metilpirazinas no pó de cacau alcalinizado é sugerido, já que foram observadas variações nas concentrações das metilpirazinas entre os pós de cacau alcalinizados em relação ao pó de cacau natural.

FADINE (1998) determinou os compostos aromáticos na massa de cacau obtido em torrador convencional, com variação de tempo de 36, 40, e 44 minutos e temperatura fixada em 150°C, obtendo para 2,5-dimetilpirazina valores entre 313,00 a 780,25 µg/kg de massa; para 2,3,5-trimetilpirazina, valores entre 533,00 a 1526,75 µg/kg de massa, e para a 2,3,5,6-tetrametilpirazina, valores entre 820,00 a 2167,00 µg/kg de massa. Estes valores foram superiores aos encontrados nos pós de cacau. Pode-se sugerir que esta diferença está relacionada à redução da manteiga do cacau no processamento do pó, o que acarreta a redução dos componentes voláteis.

Tabela 12. Concentração das metilpirazinas (em µg/kg) em amostras de pó de cacau natural e alcalinizados.

Metilpirazinas	Pó natural	Ensaio 2	Ensaio 4	Ensaio 11	Ensaio 12
2-metilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	188,31	162,20	408,00	174,86	272,00
2,5-dimetilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	675,23	250,80	313,50	537,43	557,33
2,6-dimetilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	ND	ND	ND	260,57	ND
Etilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	ND	ND	159,00	45,43	ND
2,3-dimetilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	59,54	ND	ND	55,29	258,00
2,3,5-trimetilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	659,08	428,40	535,50	561,00	1031,33
2,3,5,6-tetrametilpirazina ($\mu\text{g/kg}$)	551,54	286,80	358,50	614,57	478,00

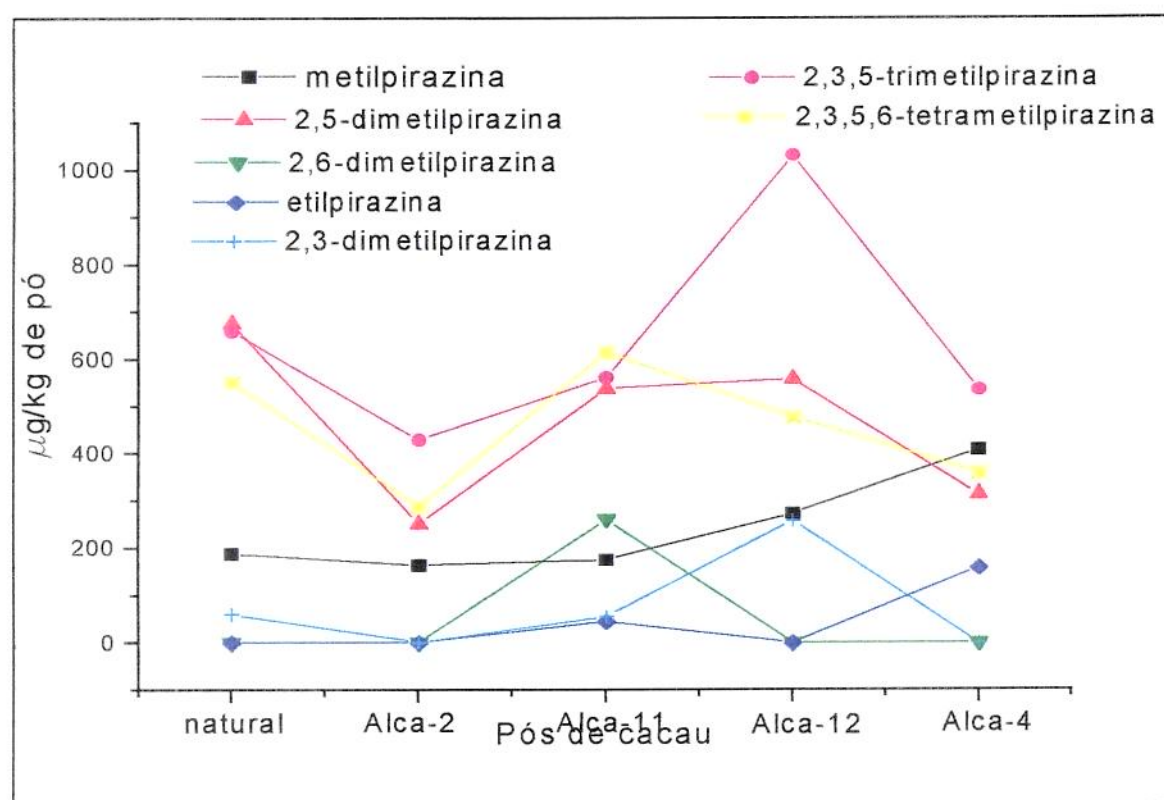


Figura 5. Concentração das metilpirazinas em amostras de pós de cacau torrado e torrado e alcalinizado, em $\mu\text{g/kg}$ do pó de cacau.

4. CONCLUSÕES

Os resultados das análises microbiológicas realizadas nos "nibs" após a alcalinização, bem com os resultados das análises de proteína e gordura realizados nos pós de cacau alcalinizados mostraram-se de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação brasileira. Devido à manipulação ocorrida durante a fase de moagem e prensagem do pó de cacau, alguns valores de umidade não se encontram dentro dos padrões estabelecidos pela legislação. Os valores de cinzas e alcalinidade das cinzas solúveis foram influenciados pela temperatura e concentração de K_2CO_3 . Os valor da fibra alimentar total do tratamento que não sofreu processo de alcalinização apresentou diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em relação aos demais. Os valores de teobromina e cafeína das amostras dos pontos extremos e médios do delineamento não apresentaram diferença significativa entre si ao nível de 5% de probabilidade. A distribuição dos tamanhos das partículas foi bastante semelhante aos valores encontrados no pó de cacau comercial. Pelos valores encontrados na análise de sedimentação, somente o tratamento 10 foi diferente significativamente ao nível de 5% em relação aos demais. O potencial zeta das partículas das amostras apresentaram diferença significativa ao nível de 5% entre si. Os valores de índice de acidez, índice de peróxido e índice de saponificação obtidos nas manteiga extraídas das massas de cacau alcalinizadas apresentaram-se de acordo com os padrões estabelecidos para manteiga de cacau natural. As concentrações das metilpirazinas não variaram entre as amostras estudadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists: Official Methods of Analysis. 16. ed. Washington, Ass. Off. Agric. CHEM, 1990, pp.1105-1106.
- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists.: Official Methods of Analysis. 16. ed. Washington, 1994.
- ABIA, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO. **Compêndio da legislação de alimentos:** consolidação das normas e padrões para alimentos. 5.rev. São Paulo: ABIA, 1992. v.1.
- CAMPOS, G.; THIER, H.P. Zeitschrift-fuer-Lebensmittel-Untersuchung-und-Torsehung, v.197, n.4, p.363-364, 1993.
- CODEX ALIMENTARIUS, **Cocoa Powders (cocoas) and Dry cocoa-sugar mixtures** v 11, 1994.
- FADINE, A. L. **Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau frente ao processo por microondas.** Campinas, 1998,122p Tese de dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GODEFROOT, M.; STECHELE.; SANDRA, P.; VERZELE, M. A new method for the quantitative analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphrnyls. **Journal of HRC & C.C.** v 5,: p.75-79, 1982.
- HASHIM., L., CHAVERON., H. Extraction and determination of methylpyrazines in cocoa beans using coupled steam distillation-microdistillator. **Food Research International** n 27, p. 537-544, 1994.
- KRAMER, A. TWIGG, B. A. **A quality control for the food industry.** Westport, AV, 550p. 1970.
- MEURSING, E.H. Cocoa powder, a versatile ingredient and product. **Voedingsmiddeleutechnologie**, v.23, n.22, p. 32-34, 1990.
- MEURSING, E.H. **Cocoa powders for industrial processing.** 3^o ed. Ver. Koogaam de Zaam, Cacaofabrik De Zaan B., 1988 126p.

- MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: AnAv, 1989. 904 p.
- MIRANDA, Z., M. **Efeito do tempo de germinação do trigo e das variáveis de extrusão na qualidade tecnológica e nutricional de farinha integral**. Campinas, 1998, 216p tese de dissertação de doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- NORMAS ANALÍTICA DO INSTITUTO ADOLFO LUTZ Vol. 1, 3ª ed, São Paulo, 1985.
- PIMENTEL, F.; G.; **Curso de estatística experimental**. 10 ed. São Paulo, Livraria Nobel, 1982. 430p.
- SCHENKEL, H; J; Colour formation in the Dutch processing of cocoa. *Manufacturing Confectioner*, v.53, n.8, p. 26-28, 30, 32-33, n.10, p. 44, 1973.
- SHUFEN, L.; BERGER, J.E.; HARTLAND, S. UV spectrophotometric determination of theobromine and caffeine in cocoa beans. **Anal. Chem. Acta**, n.232, p.:409-412, 1990.
- STAUDINGER, G., & HANGL, M. Agglomeration and solution of particles during sedimentation analysis. *Particle & particle Systems Characterization*. n.7, p.144-151, 1990.
- THE SAS SYSTEM for Windows 3.95 Release 6.08. **SAS Institute, Inc.** Cary, NC, 1992.
- VALIENTE, C., R., M., ESTEBAN, M., E. ANDRÉU, L., J., F. Roasting effects on dietary fiber composition of cocoa beans. **Journal of food science** V.59 n1, p.123-141, 1994.
- VANDERZANT, C.; SPLITTSTOESSER, D.F. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. Washington: American Public Health Association, 1992.

CAPÍTULO V

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE K_2CO_3 , DA TEMPERATURA E TEMPO DE ALCALINIZAÇÃO NO PERFIL SENSORIAL DOS PÓS DE CACAU

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores objetivos da análise sensorial é a medida das propriedades sensoriais, tendo como base a aceitação pelo consumidor.

A avaliação sensorial tem alcançado grande importância nos últimos tempos. Atualmente, a maioria das decisões dos mais altos escalões das empresas alimentícias são fundamentadas em resultados da análise sensorial de seus produtos, podendo esta constituir-se em uma informação decisiva para definir o lançamento no mercado de um novo produto, ou definir até que nível pode variar a qualidade de um produto sem que este perca sua imagem dentro do mercado consumidor (DE PENNA, 1999).

A análise sensorial tem contribuído efetivamente nos diversos métodos experimentais utilizados para otimização de desenvolvimento de produtos, entre outros, os métodos de planejamento experimental, com metodologia de superfície de resposta (DE PENNA, 1999).

As análises descritivas são testes sensoriais que permitem descrever e quantificar os distintos atributos que configuram a qualidade sensorial de um alimento. São utilizados na solução de diversos problemas associados ao controle de qualidade, desenvolvimento de novos produtos ou na análise de preferência do consumidor.

Vários são os métodos descritivos que têm sido publicado nos últimos anos como: o Perfil do Sabor^R (CAUL, 1957; KEANE, 1992), Perfil de Textura^R (BRANDT et al, 1963; MUÑOZ et al., 1992), análise descritiva quantitativa (ADQ) (STONE et al., 1974; STONE, 1992), o Spectrum^R (MUÑOZY CIVILLE, 1992) e o Perfil Livre^R (WILLIAMS et al, 1981; WILLIAMS & LANGRON, 1984), citado por DE PENNA (1999).

A análise descritiva quantitativa ou método ADQ^R, descrito por STONE & SIDEL (1985), é um dos métodos mais completos e sofisticados para a caracterização sensorial de atributos sensoriais importantes, tendo como principal objetivo a descrição e quantificação sensorial de um produto em função dos

atributos percebidos no mesmo, envolvendo várias etapas: seleção dos provadores, desenvolvimento de terminologia descritiva, treinamento dos provadores, teste sensorial e análise dos resultados.

A equipe para o ADQ^R deve ser composta de 10 a 12 indivíduos inicialmente selecionados com base no interesse, disponibilidade de tempo, demonstração de habilidade em perceber diferença entre as amostras e boa reprodutibilidade de resposta. Os provadores avaliam sensorialmente o produto e verbalizam as sensações percebidas pelo grupo, com a ajuda de um líder, utilizado tanto o método de rede, ou associação controlada, ou uma lista de descritores que será apresentada junto com as amostras ao provador.

Segundo DAMÁSIO & COSTEL (1991), o método entrecruzado ou método de rede, permite uma maior amplitude na escolha dos termos, uma vez que o provador não fica restrito a termos pré-estabelecidos e nem é influenciado por outras pessoas do grupo. Este método apresenta ainda a vantagem de permitir, através da comparação das amostras analisadas, a percepção de atributos que poderiam não serem percebidos se as amostras fossem avaliadas individualmente.

No treinamento serão selecionados os provadores que apresentaram boa reprodutibilidade, que conseguiram realmente discriminar as amostras e produziram resultados consistentes com os demais membros da equipe (STONE & SIDEL, 1985).

O poder discriminativo é avaliado através da análise de variância (ANOVA), para os resultados gerados para cada atributo, para cada provador, onde o valor de $F_{amostra}$ determina a capacidade individual em discriminar as amostras entre si (DAMÁSIO & COSTEL, 1991). Alguns autores consideram o valor de $F_{amostra}$ significativo para $p < 0,05$ para aceitar um provador (STONE & SIDEL, 1992), enquanto outros são mais rigorosos, considerando $F_{amostra} < 0,03$ (POWERS *et al*, 1984).

A reprodutibilidade do provadores também é avaliada pela ANOVA, sendo que o valor de $F_{repetição}$ não significativo a $p > 0,05$ indica um provador reprodutivo

em seus resultados (DAMÁSIO & COSTEL, 1991). Uma concordância entre as médias que cada provador atribui a um determinado atributo avaliado com as médias da equipe sensorial é destacado como importante por STONE & SIDEL (1992) na seleção dos julgadores.

Os testes sensoriais dos produtos com os provadores selecionados deverão ser conduzidos e treinados em condições que garantam a individualidade de cada provador. Os resultados obtidos são avaliados por análise de variância (ANOVA), análises de variância multivariada (MANOVA), pelo gráfico aranha que apenas sugere similaridade ou diferença entre as amostras avaliadas, e pela análise de componentes principais (ACP), que mostra as relações existentes entre as variáveis utilizando uma das técnicas de análise multidimensional de dados. Na ACP, quando os dois primeiros eixos somam uma grande proporção da variação total, a projeção no plano determinado por estes dois eixos é uma boa representação do que realmente ocorre no espaço como um todo (VUATAZ, 1976/77).

VUATAZ (1976/77) usou análise multidimensional em dez diferentes marcas de chocolate com provadores treinados, usando os atributos de sabor: cacau, ácido, doce, amargo e adstringente, percepção de seco e áspero e suas correlações.

As variações nas concentrações de álcali, temperatura e tempo no processo de alcalinização dos produtos de cacau afetam as reações de forma a originar alterações de cor, sabor e dispersibilidade no pó de cacau alcalinizado (MINIFIE, 1989).

Com objetivo de descrever o perfil sensorial dos pós de cacau alcalinizados em 8 experimentos do processo de alcalinização do "nibs" de cacau obtidos segundo delineamento composto rotacional 2^3 (capítulo 4) em função dos atributos dos mesmos, utilizou-se a análise descritiva quantitativa ADQ segundo STONE & SIDEL (1993).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. MATERIAL

A análise sensorial Descritiva Quantitativa (ADQ) foi empregada segundo o método descrito por STONE & SIDEL (1992), nos tratamentos que representa a amplitude do delineamento composto rotacional descrito no capítulo 3. Para a seleção dos provadores utilizou-se os tratamentos de nº 1, 5, 10 e 15, e para o ADQ^R, os tratamentos de nºs 2, 4, 6, 7, 9, 11, 12 e 17 dos pós de cacau alcalinizados. Foram incluídas 2 amostras de pó de cacau alcalinizados de marca comercial diferentes, denominadas amostras de nºs 18 e 19 (Tabela 1).

Tabela 1. Tratamentos dos pós de cacau alcalinizados selecionados para a análise sensorial.

Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo (min)	K ₂ CO ₃ (%)
1*	72	54	1,22
2**	108	54	1,22
4**	108	126	1,22
5*	72	54	4,78
6**	108	54	4,78
7**	72	126	4,78
9**	60	90	3,00
10*	120	90	3,00
11**	90	30	3,00
12**	90	150	3,00
15*	90	90	3,00
17**	90	90	3,00
18	Amostra comercial		
19	Amostra comercial		

*amostras do teste de treinamento **amostras da análise de ADQ^R

A avaliação sensorial (ADQ^R) foi realizada no Laboratório do Núcleo de Análises Físicas, Sensoriais e Estatística do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL). A análise do aroma foi feita no pó de cacau, e os demais atributos foram avaliados em achocolatados preparados com 2% do pó de cacau alcalinizado e 7% de açúcar em leite desnatado esterilizado.

2.2. MÉTODOS

Seleção da equipe dos provadores.

Foi selecionado um grupo de 12 provadores da equipe do LAFISE e CHOCOTEC, com idades variando de 20 a 49 anos, com bom poder discriminativo e experiente em avaliar a qualidade de chocolate.

Desenvolvimento de terminologia descritiva

Duas sessões foram realizadas para descrever uma lista de termos segundo método "Kelly's Repertory Grid Method" (MOSKOWITZ, 1983) para caracterizar as amostras em questão. Com os atributos gerados, elaborou-se a ficha de avaliação descritiva das amostras, onde a intensidade dos descritores foi avaliada em uma escala não estruturada de 10cm, ancorada nos pontos extremos, da esquerda e direita, respectivamente, nos termos claro e escuro, pouco e muito, fraco e forte, dependendo do atributo considerado.

Seleção dos provadores

Os dozes provadores foram submetidos aos testes de treinamento e seleção, em que os pós de cacau e achocolatados, elaborados com as amostras dos experimentos de n^{os} 1, 2, 5, 10 e 15 foram avaliados, utilizando-se a ficha elaborada com as escalas de intensidade para os termos previamente definidos (Figura1). Todos os provadores avaliaram as cinco amostras em três repetições.

Utilizando-se a análise de variância (ANOVA) pode-se selecionar os provadores segundo o poder de discriminação entre as amostras, repetibilidade das respostas e consenso de cada provador com a equipe sensorial, segundo DAMÁSIO & COSTEL (1991), obtendo-se os valores de $F_{amostra}$ e $F_{repetição}$ para cada provador. Foram selecionados os provadores com valores de $F_{amostra}$ significativo para $p \leq 0,05$ e $F_{repetição}$ não significativo para $p > 0,05$ e concordância das médias com as da equipe (valores de médias de cada provador na mesma ordem e próximos à média da equipe para cada atributo avaliado).

Avaliação das amostras

As 10 amostras dos pós de cacau e 10 bebidas achocolatadas foram servidas aos provadores selecionados em cabines individuais, em copos de plásticos descartáveis de 50 mL, codificados com números de três algarismos. As bebidas achocolatadas foram servidas à temperatura de 40°C. Os pós e as bebidas achocolatados foram apresentados na mesma sessão, na forma monádica, num total de seis sessões, utilizando-se o sistema computadorizado de análise sensorial COMPUSENSE (1986-1992), versão 4.2, para coleta dos dados.

Análise dos dados

Os dados registrados no sistema computadorizado de análise sensorial foram exportados para o programa estatístico SAS (1992) e submetidos à análise de variância ANOVA dos fatores amostra e provador, bem como da interação amostra x provador. Aplicou-se o teste de Tukey para comparação das médias das amostras ao nível de 5%, e construiu-se também o gráfico aranha. Além disso realizou-se uma análise multivariada por meio da técnica de componentes principais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. DESENVOLVIMENTO DE TERMINOLOGIA DESCRITIVA

Após duas sessões de discussão com a equipe de provadores, chegou-se a três termos descritores para o aroma dos pós de cacau alcalinizados e doze descritores para as bebidas achocolatadas. Montou-se então a ficha de avaliação (Figura1). Uma ficha de definição de alguns descritores foi também elaborada pelos provadores durante as sessões de levantamento de terminologia descritiva e treinamento da equipe (Anexo III).

3.2. SELEÇÃO DE PROVADORES PARA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA DO AROMA DOS PÓS DE CACAU

Nos Anexos IV e IVa, são apresentados os níveis de significância (p) para os provadores, em função da discriminação das amostras ($F_{amostra}$) e em função da reprodutibilidade ($F_{repetição}$) do **aroma** dos pós de cacau de nºs 1, 2, 5, 10 e 15. Observa-se que somente 3 provadores apresentaram valores de $F_{amostra}$ não significativos a $p \leq 0,05$ em um atributo, e 1 provador apresentou valor de $F_{repetição}$ significativo a $p < 0,05$ em dois diferentes atributos, o que indica que os provadores apresentaram uma boa discriminação entre as amostras, bem como uma boa reprodutibilidade. No Anexo V, comparam-se as médias individuais de cada provador para cada atributo com as médias da equipe.

Nome: _____ Data: _____

Por favor, prove cada amostra de achocolatado e indique a intensidade de cada atributo através de um traço vertical na linha associada a cada atributo.

PÓ DE CACAU

AROMA

<i>Alcalino</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Chocolate</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Queimado</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>

BEBIDA

Apurência

<i>Solubilidade</i>		
	<i>pouco</i>	<i>muito</i>
<i>Marrom</i>		
	<i>claro</i>	<i>escuro</i>
<i>Marrom avermelhado</i>		
	<i>claro</i>	<i>escuro</i>

SABOR

<i>Chocolate</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Queimado</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Caramelo</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Doce</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Adstringência</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>
<i>Alcalino</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>

GOSTO

<i>Salgado</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>

TEXTURA

<i>Corpo</i>		
	<i>fraco</i>	<i>forte</i>

Figura 1. Modelo da ficha de avaliação desenvolvida para análise sensorial.

3.3. SELEÇÃO DE PROVADORES PARA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA DAS BEBIDAS ACHOCOLATADAS

Nos Anexos VI e VIa, são apresentados os níveis de significância (p) para os provadores, em função de discriminação das amostras ($F_{amostra}$) e em função da reprodutibilidade ($F_{repetição}$). Verificou-se que os provadores 3, 4, 6, e 8 apresentaram $F_{amostra}$ não significativo ($p \geq 0,05$) em 2 atributos; os provadores 5 e 12 apresentaram $F_{amostra}$ não significativo em 4 atributos; o provador 7, em 3 atributos, e os provadores 9, 10 e 11, em 5, 6 e 7 atributos, respectivamente. O valor de $F_{repetição}$ foi significativo a $p \leq 0,05$ em apenas um atributo nos provadores 1, 3, 5, 6, 8, 9 e 10, e em dois atributo no provador 7, mostrando uma boa discriminação e reprodutibilidade entre as amostras.

Considerou-se também a comparação das médias, com a finalidade de avaliar o consenso dos provadores com a equipe; apesar de haver algumas discordâncias entre as médias dos provadores com a média da equipe, isso não apresentou interferência sobre os dados gerais apresentados no Anexo VII.

3.4. ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA PARA OS PÓS DE CACAU ALCALINIZADOS E ACHOCOLATADOS

Na Tabela 2, são apresentadas as médias das notas de avaliação dos atributos para o aroma do pó de cacau, e na Tabela 3, para os achocolatados; são apresentados os valores de diferença mínima significativa (DMS) pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Tabela 2. Valores médios dos atributos de aroma dos pós de cacau alcalinizados.

Amostras											
Atributos	2	4	6	7	9	11	12	17	18	19	DMS
ALCALINO	2,84 ^{de}	2,77 ^e	5,09 ^b	6,38 ^a	4,62 ^{bc}	3,86 ^{cd}	3,18 ^{de}	3,55 ^{de}	4,85 ^{bc}	3,32 ^{de}	1,03
CHOCOLATE	5,48 ^{ab}	6,04 ^a	4,32 ^{cd}	3,9 ^{cd}	4,86 ^{bcd}	5,21 ^{abc}	4,97 ^{bc}	4,73 ^{bcd}	2,93 ^e	5,33 ^{ab}	0,93
QUEIMADO	1,74 ^e	2,09 ^{cde}	3,53 ^{ab}	3,72 ^a	2,64 ^{cd}	2,30 ^{cde}	2,27 ^{cde}	1,98 ^{de}	2,90 ^{bc}	2,03 ^{de}	0,76

Amostras 2 a 17: experimentos; amostras 18 e 19: marcas comerciais. Em cada linha, médias com a mesma letra não diferenciam significativamente ($p \leq 0,05$) entre si, pelo teste de Tukey. DMS= diferença Mínima significativa.

Tabela 3. Valores médios obtidos para os atributos sensoriais das bebidas achocolatadas.

Amostras											
Atributos	2	4	6	7	9	11	12	17	18	19	DMS
Solubilidade	6.57 ^a	5.90 ^a	6.13 ^a	5.98 ^a	6.18 ^a	6.35 ^a	6.29 ^a	6.46 ^a	5.99 ^a	6.98 ^a	0.72
Marrom	3.65 ^f	5.61 ^{cd}	7.57 ^a	6.57 ^b	4.84 ^e	4.91 ^{de}	4.69 ^e	5.96 ^{bc}	5.89 ^{bc}	4.46 ^e	0.77
Mar. averm..	2.33 ^d	3.33 ^c	4.95 ^b	6.37 ^a	4.70 ^b	3.38 ^c	3.27 ^c	5.39 ^b	5.40 ^b	2.39 ^d	0.79
Chocolate	3.57 ^a	5.67 ^a	4.79 ^b	4.83 ^b	5.50 ^{ab}	5.80 ^a	5.76 ^a	5.57 ^{ab}	3.51 ^c	5.82 ^a	0.92
Corpo	4.85 ^{bc}	5.55 ^a	5.73 ^a	5.79 ^a	5.20 ^{abc}	5.48 ^{ab}	5.21 ^{abc}	5.59 ^a	4.76 ^c	5.22 ^{abc}	0.71
Alcalino	2.37 ^d	2.79 ^{cd}	3.97 ^a	4.40 ^a	3.00 ^{bcd}	2.81 ^{cd}	2.55 ^{cd}	2.81 ^{cd}	3.52 ^{abc}	3.03 ^{bcd}	1.38
Queimado	1.77 ^b	2.79 ^b	3.36 ^a	3.38 ^a	2.56 ^a	2.10 ^b	2.16 ^b	2.34 ^b	2.54 ^b	2.17 ^b	0.83
Caramelo	3.69 ^a	3.60 ^a	3.29 ^{ab}	3.22 ^{ab}	3.24 ^{ab}	3.41 ^a	3.37 ^{ab}	3.06 ^{ab}	2.64 ^b	3.32 ^{ab}	0.75
Adstringente	2.94 ^c	2.91 ^{bc}	3.71 ^{ab}	4.14 ^a	3.43 ^{abc}	3.14 ^{bc}	2.88 ^c	2.99 ^{bc}	3.58 ^{abc}	3.25 ^{bc}	0.82
Amargo	2.28 ^a	2.54 ^a	3.00 ^a	3.00 ^a	2.56 ^a	2.48 ^a	2.48 ^a	2.45 ^a	2.80 ^a	2.65 ^a	0.79
Salgado	1.63 ^b	1.77 ^b	2.05 ^{ab}	2.39 ^a	1.85 ^b	1.87 ^{ab}	1.79 ^b	1.82 ^b	2.09 ^{ab}	1.73 ^b	0.53
Doce	4.47 ^a	2.27 ^{ab}	3.69 ^b	4.05 ^{ab}	4.02 ^{ab}	4.31 ^{ab}	4.18 ^{ab}	4.13 ^{ab}	3.69 ^b	4.26 ^{ab}	0.62

Amostras de 1 a 17: pós alcalinizados descritos na Tabela 1. Amostras 17 e 18: pós alcalinizados industriais. Em cada linha médias com letras em comum não diferenciam significativamente ($p \leq 0,05$) entre si, pelo teste de Tukey. DMS= diferença Mínima significativa.

No que se refere à intensidade do aroma alcalino dos pós de cacau, (Tabela 2), a amostra de no 4 foi considerada a de menor intensidade de aroma alcalino, não se diferenciando significativamente ao nível de 5% das amostras 2, 12, 17 e 19 (amostra comercial), e a amostra 7 foi considerada de aroma mais alcalino, diferenciando-se significativamente de todas as outras amostras a $p \leq 0,05$. As amostras 6, 9 e 18, bem como as de nos 2, 11, 12, 17 e 19, não diferem significativamente entre si.

Observando-se os dados da Tabela 2 e 1, os provadores consideraram como as amostras de aroma alcalino mais fraco aquelas de concentração de K_2CO_3 na faixa de 1,22 a 3,0%, com exceção da amostra do experimento 9, possivelmente devido à temperatura mais baixa ($60^\circ C$) que sofreu durante o processo de alcalinização. As amostras comerciais não se destacaram das demais.

Quanto à intensidade de aroma de chocolate, verifica-se que a amostra 4 foi considerada a de aroma de cacau mais forte, não se diferenciando significativamente ao nível de 5% das amostras 2, 11 e 19. As amostras 4, 2 e 11 receberam tratamento de 1,22% a 3% de álcali, temperatura de processo de 90 a $108^\circ C$ e tempo de 30 a 126 min. A amostra 18 (comercial) foi avaliada como de aroma de cacau mais fraco, diferindo significativamente de todas as outras amostras. As amostras dos experimentos de n^{os} 6, 7, 9 e 17, bem como as de n^{os} 2, 9, 11, 12, 17 e 19, não diferiram significativamente entre si.

Verificou-se que as amostras 6 e 7 foram consideradas as de aroma de queimado mais forte, não diferindo significativamente ao nível de 5% entre si. Essas amostras receberam 4,78% de alcali e foram submetidas às temperaturas de 108 e $72^\circ C$, respectivamente. A amostra 2 foi considerada a de aroma de queimado mais fraco, não diferindo significativamente das amostras dos experimentos 4, 11, 12, 17 e 19 ($p \leq 0,05$). As amostras 6 e 18, bem como as amostras 4, 9, 11, 12, 17 e 19, não diferiram significativamente entre si ($p \leq 0,05$).

Observando os dados da tabela 2, podemos concluir os provadores julgaram como de aroma alcalino e queimado mais fraco e de aroma de chocolate

mais forte as amostras dos experimentos que foram tratadas com 1,22% de K_2CO_3 . Foram julgadas como as de aroma alcalino mais forte e de aroma de chocolate mais fraco as amostras dos experimentos que foram tratados com 4,78% de K_2CO_3 , independentemente do período do tempo e da temperatura do processo (Tabela1). Os aroma de queimado e alcalino parecem ter interagido na amostra 7, uma vez que esta obteve notas relativa aos aromas alcalino e queimado mais altas do que as demais amostras.

Quanto a solubilidade (Tabela 3), observa-se que não houve diferença significativa ao nível de 5% entre as amostras, confirmando-se o relatado por KATTEMBERG (1995), de que o pó alcalinizado é mais rapidamente dispersível quando aplicado em alimentos.

A amostra do experimento nº 6 foi avaliada como sendo de cor marrom mais escura, tendo se diferenciado significativamente ao nível de 5% de probabilidade das demais. A amostra 2 foi avaliada como de cor marrom mais clara, tendo se diferenciado significativamente ($\alpha=5\%$) das demais. As amostras 4, 17 e 18 não diferiram significativamente entre si a nível de 5% de probabilidade. As amostras de nºs 7, 17 e 18, bem como as amostras 9, 11 12 e 19, não diferiram entre si.

A amostra nº 7 foi avaliada como a de cor marrom avermelhada mais escura, diferindo significativamente ao nível de 5% de probabilidade das demais. As amostras nºs 2 e 19 se diferenciaram significativamente das demais pela cor marrom avermelhada mais clara. As amostras 6, 9, 17 e 18, bem como as de nºs 4, 11 e 12, não se diferenciaram significativamente entre si.

Pelos dados da Tabela 1, pode-se observar que os provadores julgaram as diferenças de cor marrom avermelhada mais escura (4,78% de K_2CO_3) e mais clara (1,22% de K_2CO_3), pela variação da concentração de K_2CO_3 nas amostras processadas experimentalmente.

A amostra 19 (de marca comercial) e as de nºs 4, 11 e 12 foram consideradas as de sabor mais forte de chocolate, não diferenciando significativamente ao nível de 5% de probabilidade das amostras nºs 9 e 17. A

amostra 18 (marca comercial) foi considerada a de sabor de chocolate mais fraco, diferindo significativamente das demais. As amostras nºs 2, 4, 6, 7, 9 e 17 não diferiram significativamente entre si. Podemos considerar que os provadores julgaram a maioria das amostras analisadas do meio da escala tendendo ao sabor forte de chocolate.

As amostras 6 e 7 apresentaram as maiores médias para o corpo (sensação na boca), não diferenciando significativamente ao nível de 5% de probabilidade das amostras 4, 9, 11, 12, 17 e 19. As amostras 2 e 18 foram consideradas na percepção na boca as de menor corpo, não diferenciando significativamente ($p \leq 0,05$) das amostras 9, 12 e 19.

A amostra 7 foi considerada a de sabor alcalino mais forte, não diferenciando significativamente das amostras 6 e 18. A amostra 2 foi considerada a de sabor alcalino mais fraco, não diferenciando significativamente ao nível de 5% de probabilidade das amostras 4, 9, 11, 12, 17 e 19. As amostras 9, 11, 12, 17, 18 e 19 não diferiram significativamente entre si. Observando os dados da Tabela 1, pode-se notar que os provadores julgaram as amostras de sabor alcalino mais forte as tratadas com maior concentração de K_2CO_3 (4,78%), sendo as de sabor alcalino mais fraco as de menor concentração de K_2CO_3 (1,22%).

A amostra 2 foi avaliada como a de sabor de queimado mais fraco, não diferenciando significativamente ao nível de 5% de probabilidade das amostras 4, 11, 12, 17, 18 e 19. As amostras 6 e 7 foram avaliadas como as de sabor de queimado mais forte, não diferindo significativamente da amostra 9. O sabor de queimado de maneira geral foi próximo do "fraco" para todas as amostras.

As amostras 2 e 4 foram avaliadas como as de sabor de caramelo mais forte do que as demais, diferindo ao nível de 5% de significância apenas da amostra 18. A amostra 18, que foi avaliada pelos provadores como a de sabor de caramelo mais fraco, diferiu significativamente das amostras 2, 4, e 11.

A amostra nº 7 foi avaliada com a de sabor adstringente mais forte, não diferenciado ao nível de 5% de significância das amostras 6, 9 e 18. As amostras 2, 4, 12 e 17 foram avaliadas como as de sabor adstringente mais fraco, diferindo

significativamente apenas das amostras 6 e 7. As amostras 4, 6, 11, 17, 18 e 19 não diferiram significativamente entre si. A adstringência é considerada como um dos sabores básicos do chocolate, resultante da presença dos taninos e das frações polifenólicas do cacau, podendo ser considerada indesejável quando presente em excesso (LOPEZ & McDONALD, 1981).

Os provadores não perceberam diferenças significativas do sabor amargo, que foi avaliado próximo do "fraco" ao nível de 5% entre as amostras analisadas. O sabor amargo é derivado das purinas e polifenóis do cacau, sendo um dos sabores básicos do chocolate, e podendo ser considerado indesejável quando em excesso (LOPEZ & McDONALD, 1981).

A amostra 2 foi considerada a de menor gosto salgado, diferindo ao nível de 5% de significância somente das amostras 6 e 7, que foram consideradas como de gosto salgado mais forte. Observando-se os dados da Tabela 3, verifica-se que o gosto salgado foi mais percebido nas amostras de maior concentração de K_2CO_3 (4,78), estando em todas as amostras em níveis próximos do fraco.

A amostra 2 foi considerada a de sabor doce mais fraco, diferenciando significativamente ao nível de 5% das demais, que apresentaram sabor doce mais forte.

3.4.1. Representação gráfica da Análise dos Componentes Principais

- Aroma dos pós de cacau alcalinizados

Os resultados da análise de componentes principais do aroma dos pós de cacau alcalinizados estão apresentados na Figura 2, onde o perfil sensorial das 10 amostras estudadas pode ser melhor avaliado. Os componentes principais 1 e 2 juntos explicam 82,77% da variação total ocorrida entre as amostras.

Na análise de componentes principais, vetores maiores correspondem a variáveis que mais diferenciam as amostras entre si, enquanto que aqueles menores correspondem a atributos que pouco discriminam as amostras entre si.

No gráfico da ACP, cada amostra está representada por um triângulo, cujos vértices foram definidos pelas repetições realizadas pela equipe sensorial. Assim, uma vez que cada amostra (triângulo) ocupa uma região distinta no gráfico, pode-se afirmar que a repetibilidade da equipe sensorial foi boa o suficiente para, de uma forma global, diferenciar as amostras entre si.

As amostras 9, 6 e 7 foram bem semelhantes entre si, caracterizando-se por apresentar alta intensidade de aroma alcalino e queimado e pouco aroma de chocolate.

Observa-se na Figura 2 que a amostra 9 ocupa duas regiões no gráfico, o que leva a associação não somente do atributo aroma de queimado e alcalino mais também ao aroma de chocolate. ou seja, esta amostra apresenta intensidade intermediária dos atributos avaliados.

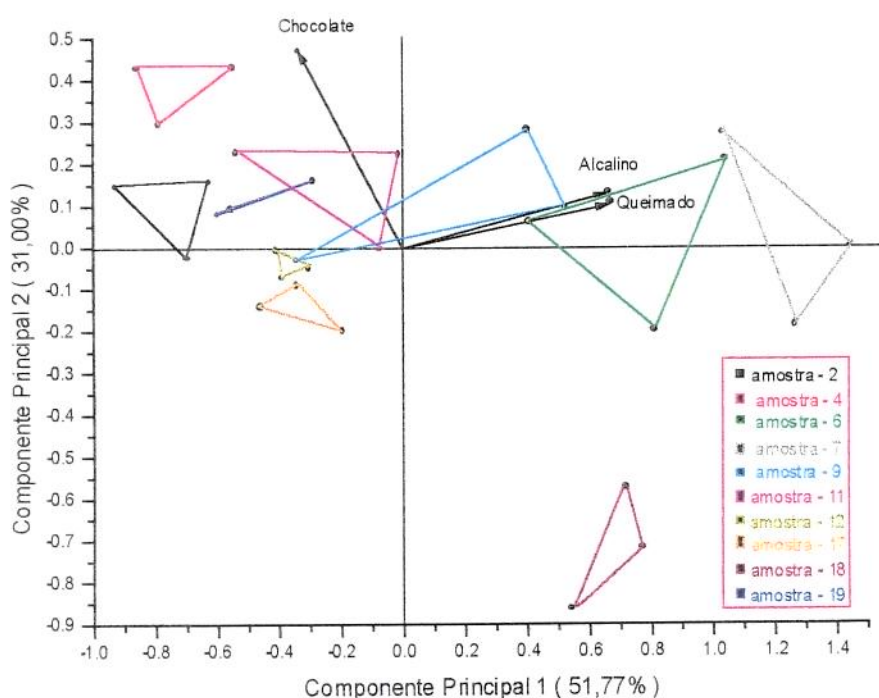


Figura 2 Projeção bidimensional da análise de componentes principais da avaliação do aroma das amostras dos pó de cacau alcalinizados.

As amostras 4, 2, 11, 19, 12 e 17 caracterizaram-se por maior intensidade do aroma de chocolate, sendo que a amostra 11 apresentou menor repetibilidade do atributo aroma de chocolate, e a amostra 19 (comercial), maior repetibilidade, não se diferenciando das demais amostras na região do gráfico.

A amostra 18 (comercial) foi a que mais se destacou de todas as amostras, apresentando muito pouca relação entre os atributos estudados.

- Bebidas achocolatadas

O resultado da ACP das bebidas achocolatadas está apresentado na Figura 3. Verifica-se que os componentes principais 1 e 2 dos atributos da bebida achocolatada explicam 45,84% da variável total ocorrida entre as amostras.

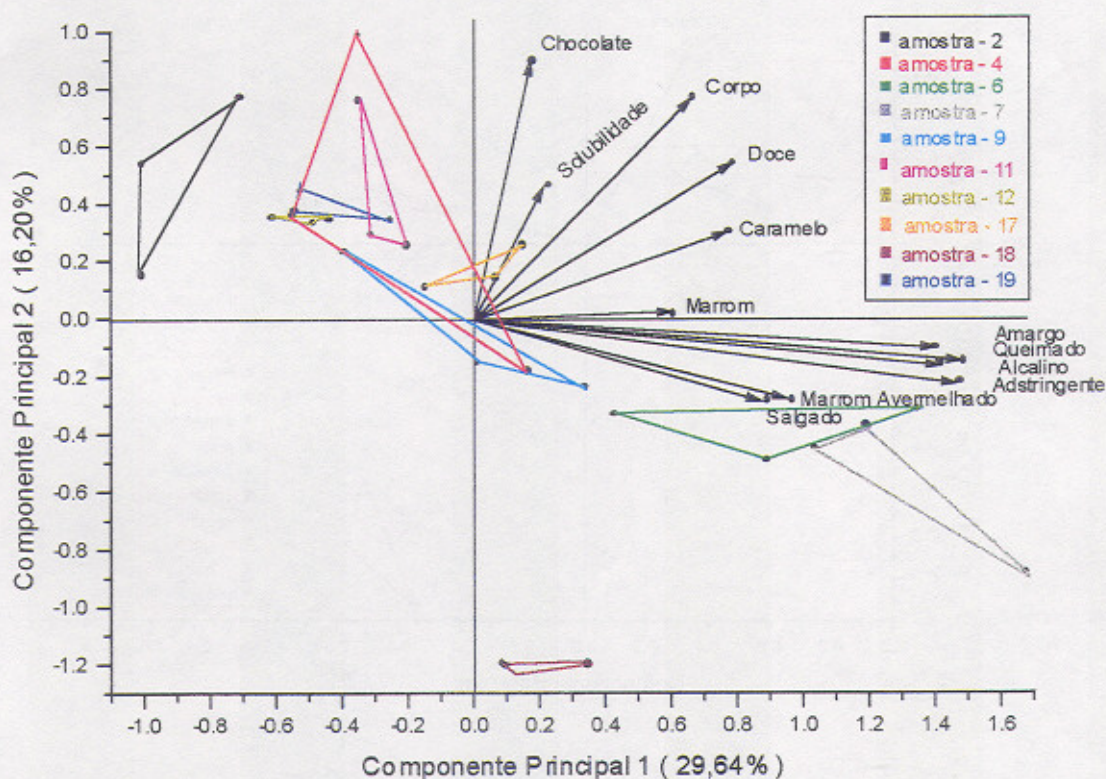


Figura 3. Projeção bidimensional da análise de componentes principais das bebidas achocolatadas.

Os atributos de sabor queimado, adstringente, alcalino e amargo contribuem com maior peso sobre a variabilidade associada ao eixo 1, sendo que os atributos doce, chocolate e solubilidade (positivamente) tiveram maior influência sobre o eixo 2, estando o atributo chocolate com maior peso.

As amostras 6 e 7 foram caracterizadas principalmente pelos atributos de gosto salgado, sabor queimado, alcalino, adstringente e cor marrom avermelhada. As amostras 2, 4, 9, 11, 12, 17 e 19 se caracterizaram pelo sabor de chocolate, solubilidade, corpo e doce. No caso das amostras 9 e 4, também por um pouco de cor marrom avermelhada e gosto salgado. A amostra 4 se destacou pelo maior sabor de chocolate e menor repetibilidade. A amostra 17 se destacou pela maior solubilidade. A amostra 18 (marca comercial) não se identificou com nenhum dos atributos estudados.

3.4.2. Representação no Gráfico Aranha

- Pós de cacau

A Figura 4 mostra os perfis sensoriais do aroma de cada uma das 10 amostras dos pós de cacau alcalinizados representados pelo Gráfico Aranha, podendo-se visualizar melhor a intensidade dos atributos nas diferentes amostras. Neste gráfico, o ponto de interseção (ponto central) dos eixos dos atributos sensoriais corresponde ao extremo esquerdo de cada escala de intensidade utilizada na ficha final de avaliação das amostras (Figura1). A intensidade média de cada atributo é marcada sobre o semi-eixo correspondente ao atributo, e o perfil sensorial da amostra é traçado pela união dos pontos a ele relacionados.

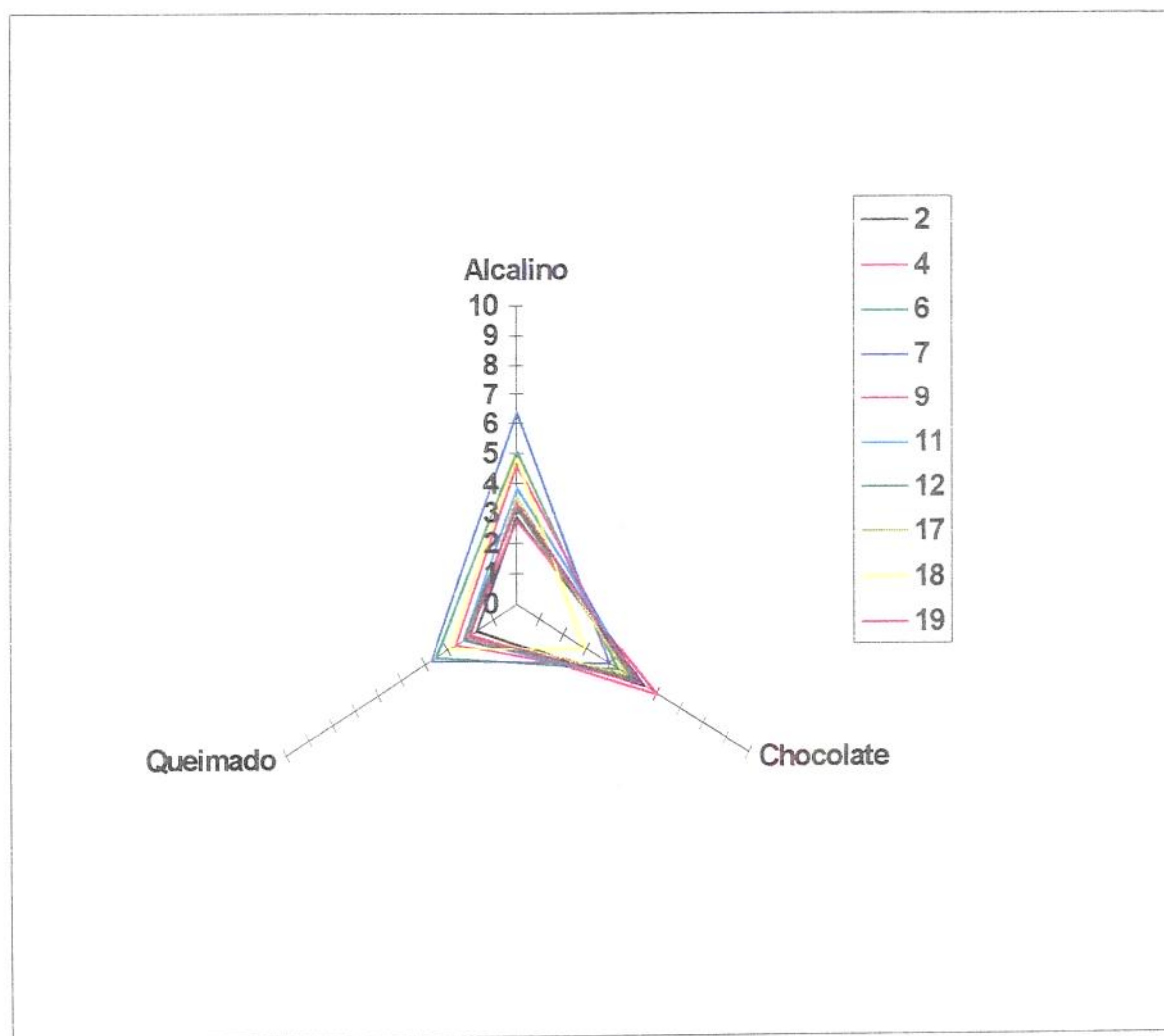


Figura 4. Gráfico Aranha com as médias dos atributos sensoriais da avaliação do aroma dos pós de cacau alcalinizados.

De acordo com a Figura 4, a amostra 4, quando comparada com as demais, apresentou aroma de chocolate mais forte e aroma alcalino mais fraco. Seu aroma de queimado foi considerado bastante semelhante à amostra 12. O aroma de chocolate e alcalino da amostra 2 foi considerado bastante semelhante à amostra 4, apresentando menor sabor de queimado quando comparado com as demais amostras.

As amostras 6 e 7 apresentaram bastante semelhança em relação ao aroma de queimado, sendo as de aroma de queimado mais forte. A amostra 7 foi considerada a de aroma alcalino mais forte do que as demais.

As amostras 9,11,12, 17 e 19 mostraram-se bastante semelhantes entre si quanto à intensidade dos aromas de queimado e alcalino. A amostra 18 foi considerada a de aroma de chocolate mais fraco.

- Bebidas achocolatadas

A Figura 5 mostra os perfis sensoriais de cada uma das 10 amostras das bebidas achocolatadas representadas pelo Gráfico Aranha. Podemos visualizar pela Figura 5 que a amostra 2 foi considerada a de maiores intensidades de sabor de queimado, alcalino, gosto salgado, sabor amargo e cor marrom, sendo bastante semelhante à amostra 9 em relação aos atributos sabor de caramelo, doce, chocolate e cor marrom avermelhada.

A amostra 7 foi considerada a de cor marrom avermelhada mais escura, de corpo (sensação na boca) mais forte, gosto alcalino, sabor adstringente, gosto salgado, sabor amargo e queimado mais fortes, sendo bastante semelhante à amostra 6 quanto aos dois últimos atributos. A amostra 6 foi considerada a de cor marrom mais escura.

A amostra 4 foi considerada a de sabor doce mais fraco e pouca solubilidade. A amostra 18 (comercial) foi considerada a de sabor mais fraco de chocolate. A amostra 19 foi considerada a de maior solubilidade, com bastante semelhança com a amostra 2 quanto à cor marrom avermelhada.

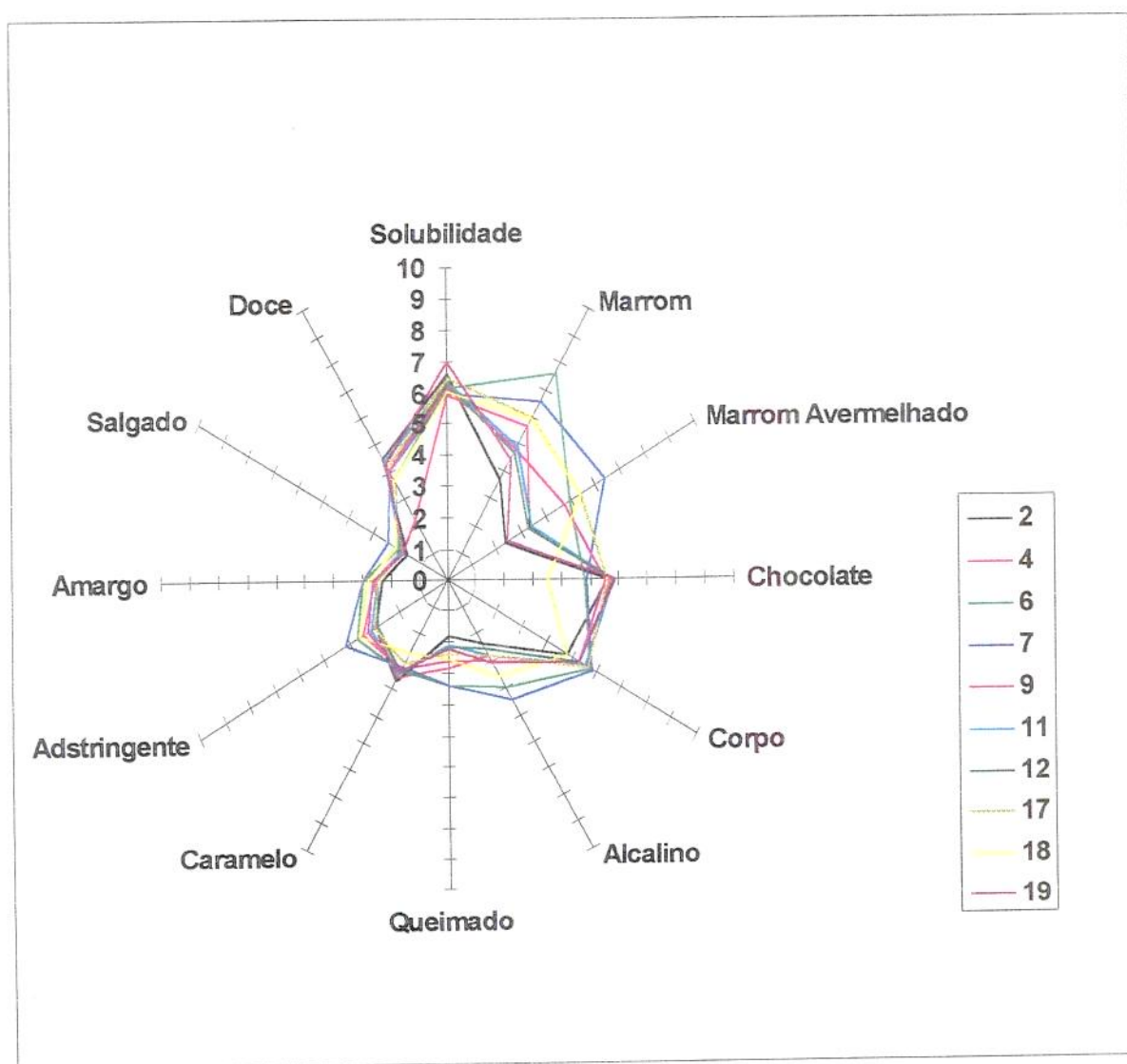


Figura 5. Gráfico Aranha com as médias dos atributos sensoriais avaliados nas bebidas achocolatadas.

4. CONCLUSÕES

Dentre as 10 amostras dos pós de cacau alcalinizados estudadas, as amostras de nºs 2, 4, 11, 12, 17 e 19 (comercial) foram consideradas de aroma alcalino e de queimado mais fraco e com aroma de chocolate mais forte. A amostra 7 foi considerada a de aroma mais alcalino, e aroma de queimado mais forte e aroma de chocolate mais fraco. A amostra 18 (comercial) foi a que mais se destacou de todas as amostras, apresentando muito pouca relação entre os atributos estudados. Quanto às bebidas preparadas como achocolatado, das 10 amostras dos pós de cacau alcalinizados, não houve diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade em relação à solubilidade e sabor amargo dos achocolatados. A amostra 7 foi considerada a de cor marrom mais escura, mais forte sabor alcalino e adstringência. De uma maneira geral os provadores julgaram as diferenças de cor marrom mais escura e mais clara pela variação da concentração de K_2CO_3 nas amostras processadas. As amostras 19 (marca comercial), 4, 11 e 12 foram consideradas a de sabor mais forte de chocolate.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DAMÁSIO, M.H. & COSTEL, E. Análises sensorial descriptivo generación de descriptores y selección de catadores. **Rev. Agrquim. Tecnol. Alim**, v.31, n.2, p.165-178, 1991.
- DE PENNA, E. W. Metodos sensoriales y sus Aplicaciones . **Avanços en Análises Sensorial**. Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnologia Para el Desarrollo. (CYTED). Varela, São Paulo, 1999.
- KATTENBERG, R.H. The application of cocoa powder in chocolate confectionery. **The Manufacturing Confectionery**, 3: 73-83, 1995.
- LOPEZ, A. S.; McDONALD C. R. A definition of descriptors to be used for the qualification of chocolate flavours in organoleptic testing. **Revista Theobroma**, v.11, n.3, p. 209-217, 1981.
- MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: AnAv, 1989. 904 p.
- POWERS, J.J. CENCIARELLI, S ; SHINHOLESER, K. El uso de programas estadísticos generales en la evaluación de los resultados sensoriales. Ver. **Agroquim. Tecnol. Alim.**, v. 24, p. 469-484, 1984.
- STONE, H.; SIDEL, J.L. **Sensory evaluation practices**. Orlando: Academic Press, 1985. 311 p.
- STONE, H. SIDEL, J. L. **Sensory Evaluation Practices**. 2ed. San Diego: Academic Press, 1993. 338p.
- VUATAZ, L. Some Points of Methodology in Multidimensional Data Analysis as Applied to Sensory Evaluation. **Nestlé Reserach News**, p.57-71, 1976/77.

ANEXOS

ANEXO I

Nome: _____

Data: _____

1- Você está recebendo três amostras codificadas de achocolatado. Por favor prove e avalie o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra em relação ao **SABOR**.

- 9. Gostei extremamente
- 8. Gostei muito
- 7. Gostei moderadamente
- 6. Gostei ligeiramente
- 5. Não gostei nem desgostei
- 4. Desgostei ligeiramente
- 3. Desgostei moderadamente
- 2. Desgostei muito
- 1. Desgostei extremamente

Amostra Nos

Nota

2. Descreva o que você mais gostou no **SABOR** de cada amostra.

Amostras

3. Descreva o que você menos gostou no **SABOR** de cada amostra

Amostra

ANEXO IA

Nome: _____

Data: _____

1. Você está recebendo três amostras codificadas de achocolatado. Por favor avalie a **COR** e a **APARÊNCIA** de cada uma das amostras e indique o quanto você gostou ou desgostou de cada amostra em relação a **COR e APARÊNCIA GLOBAL**.

9. Gostei extremamente

8. Gostei muito

7. Gostei moderadamente

6. Gostei ligeiramente

5. Não gostei nem desgostei

4. Desgostei ligeiramente

3. Desgostei moderadamente

2. Desgostei muito

1. Desgostei extremamente

Amostras:

Cor

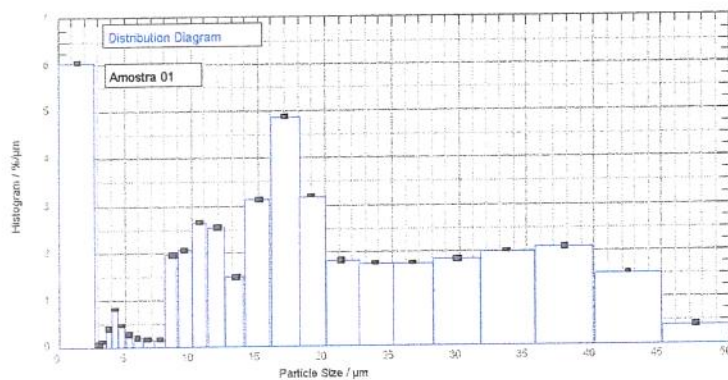
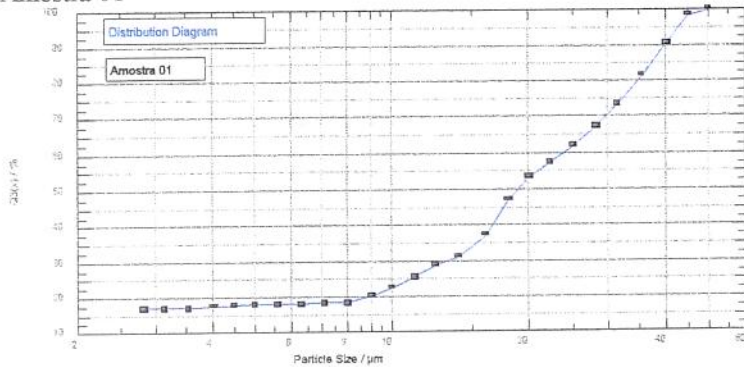
Aparência Global

2. Prove as amostras e utilize a escala acima , indique o quanto você gostou ou desgostou das mesmas de uma forma global

Amostras

ANEXO II

Amostra 01



Measurement period [s] 180

$x(Q=80.00\%)$ [μm] 34,8

$x(Q=90.00\%)$ [μm] 39,7

$x(Q=95.00\%)$ [μm] 42,9

x_m [μm] 20,9

S_m [cm^2/g] 6526,47

Density [kg/m^3] 1500

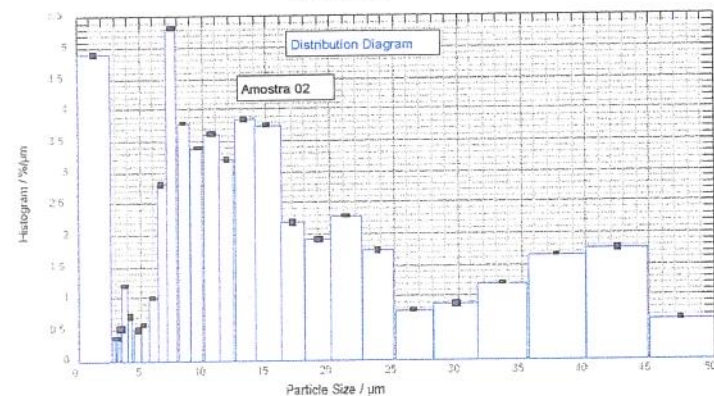
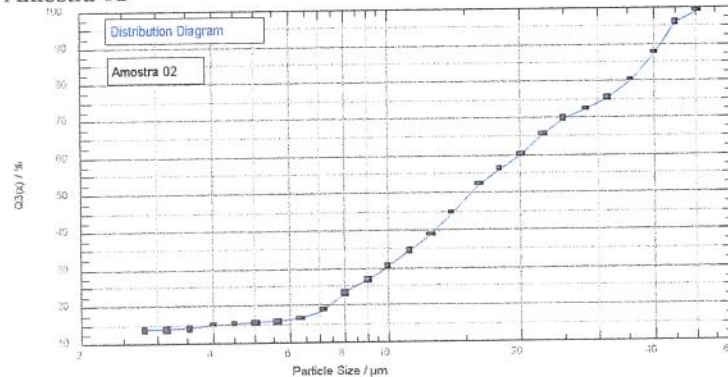
Viscosity [PaSec] 0,00033

Temperature [$^{\circ}\text{C}$] 25,00

Fluid density [kg/m^3] 786

Sieve cut [μm] 0 0

Amostra 02



Measurement period [s] 240

x_{max} [μm] 50,0

x_{min} [μm] 1,0

$x(Q=50.00\%)$ [μm] 29,1

$x(Q=80.00\%)$ [μm] 42,4

$x(Q=95.00\%)$ [μm] 51,8

$x(Q=100.00\%)$ [μm] 84,0

$x(Q=90.00\%)$ [μm] 48,1

x_m [μm] 27,9

Density [kg/m^3] 1500

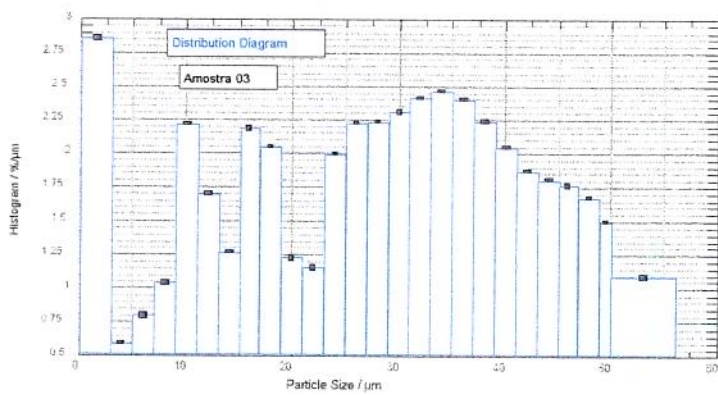
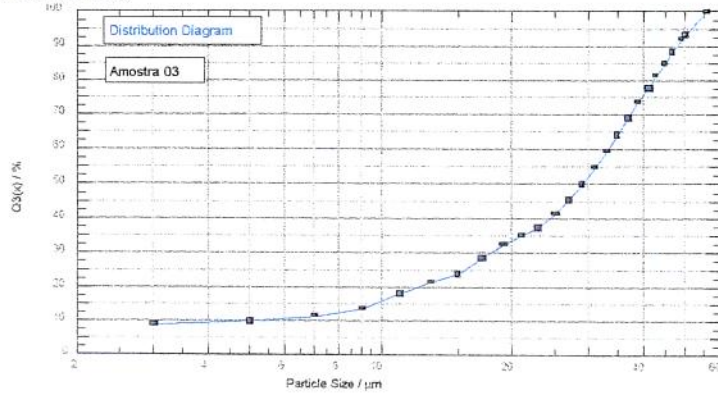
Viscosity [PaSec] 0,00033

Temperature [$^{\circ}\text{C}$] 21,00

Fluid density [kg/m^3] 786

Sieve cut [μm] 0 0

Amostra 03

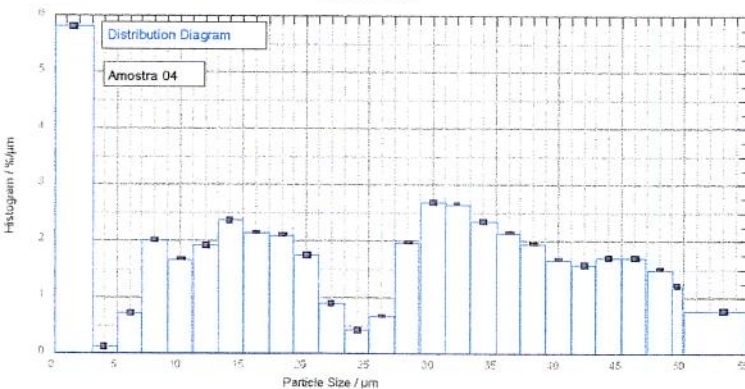
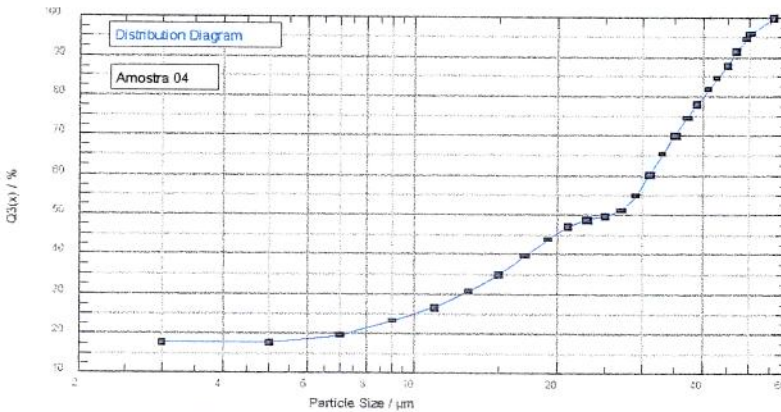


Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0
x min [μm] 1,0
x(Q=50.00 %) [μm] 29,1
x(Q=80.00 %) [μm] 42,4
x(Q=95.00 %) [μm] 51,8
x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 48,1
xm [μm] 27,9
Density [kg/m³] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [°C] 21,00
Fluid density [kg/m³] 786

Amostra 04

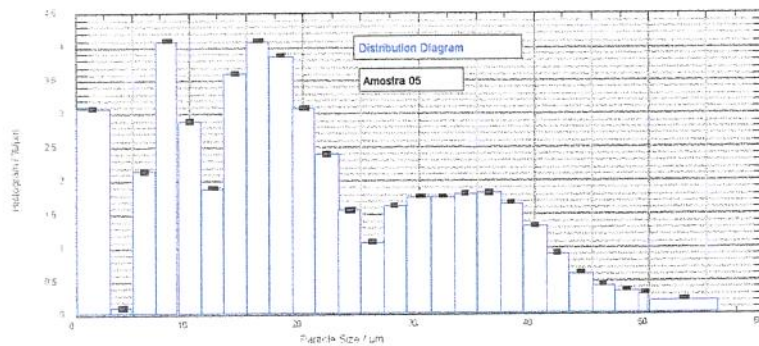
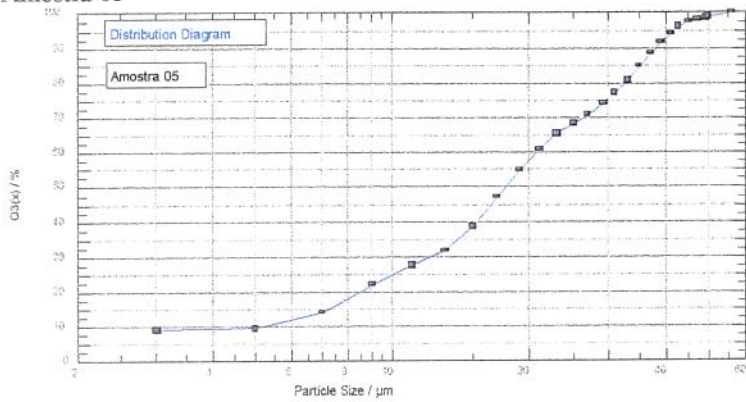


Measurement period [s] 180

x max [μm] 50,0
x min [μm] 1,0
x(Q=50.00 %) [μm] 26,0
x(Q=80.00 %) [μm] 40,3
x(Q=95.00 %) [μm] 49,8
x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 46,4
xm [μm] 24,5
Density [kg/m³] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [°C] 21,00
Fluid density [kg/m³] 786
Slip correction factor 0,0

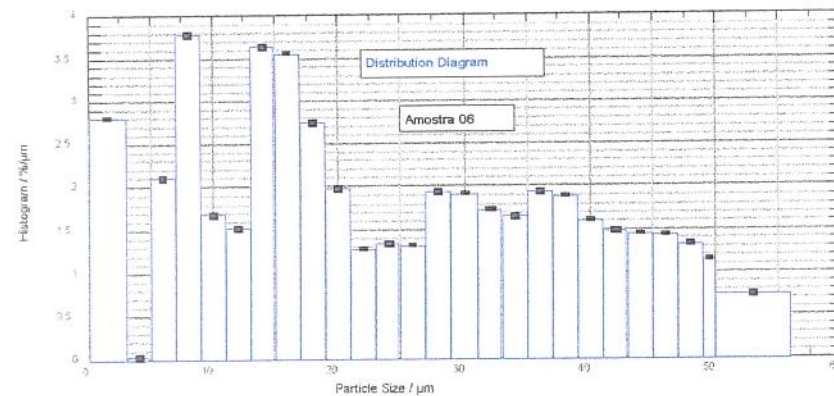
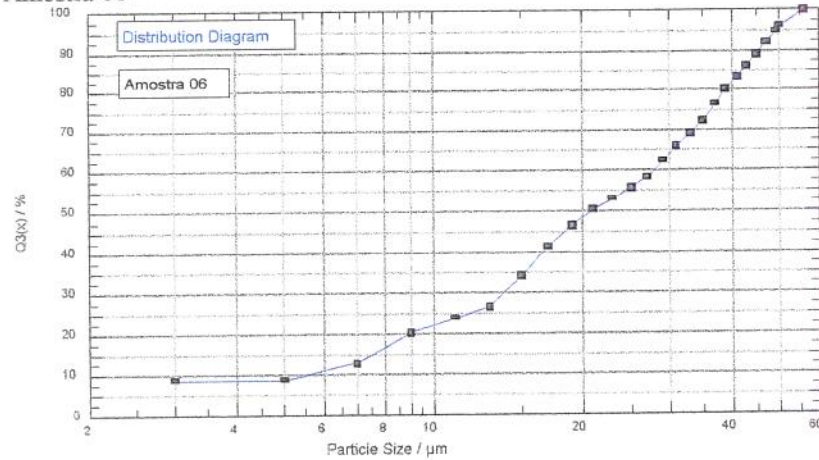
Amostra 05



Measurement period [s] 300

x_{max} [μm] 50,0
 x_{min} [μm] 1,0
 $x(Q=80.00\%)$ [μm] 32,5
 $x(Q=90.00\%)$ [μm] 38,2
 $x(Q=95.00\%)$ [μm] 42,2
 x_m [μm] 20,1
 S_m [cm^2/g] 4120,37
 S_v [cm^2/cm^3] 6180,55
Sauter diameter [μm] 9,7
Density [kg/m^3] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [$^{\circ}\text{C}$] 25,00
Fluid density [kg/m^3] 786
Standard Error 0,0

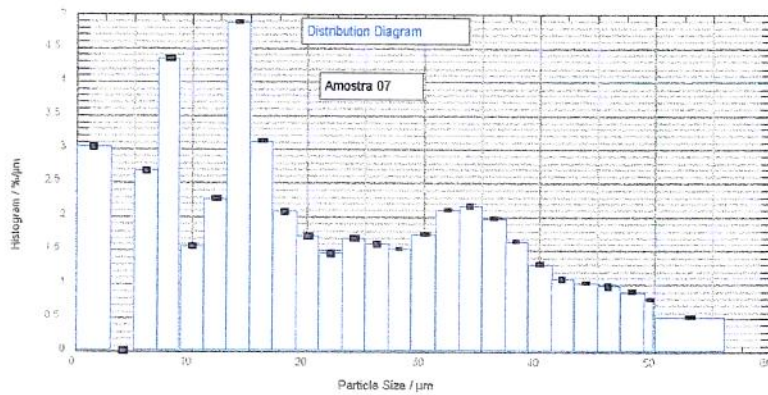
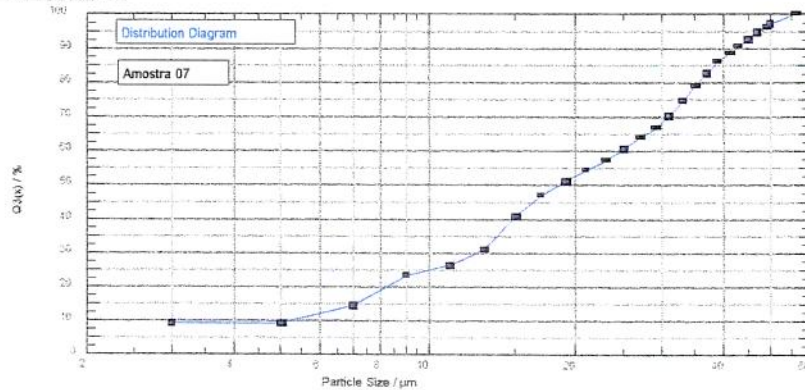
Amostra 06



Measurement period [s] 240

x_{max} [μm] 50,0
 x_{min} [μm] 1,0
 $x(Q=80.00\%)$ [μm] 39,1
 $x(Q=90.00\%)$ [μm] 45,8
 $x(Q=95.00\%)$ [μm] 49,6
 x_m [μm] 24,1
 S_m [cm^2/g] 3723,62
 S_v [cm^2/cm^3] 5585,44
Sauter diameter [μm] 10,7
Density [kg/m^3] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [$^{\circ}\text{C}$] 25,00
Fluid density [kg/m^3] 786
Standard Error 0,0

Amostra 07



Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0

x min [μm] 1,0

x(Q=50.00 %) [μm] 18,6

x(Q=80.00 %) [μm] 35,8

x(Q=95.00 %) [μm] 47,8

x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 42,6

xm [μm] 22,0

Density [kg/m³] 1500

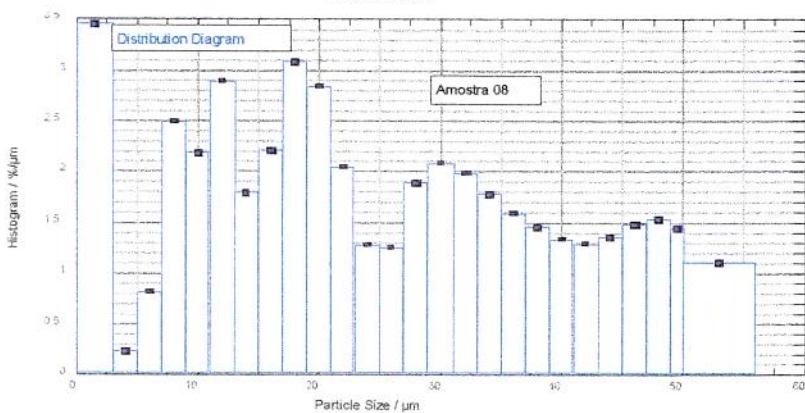
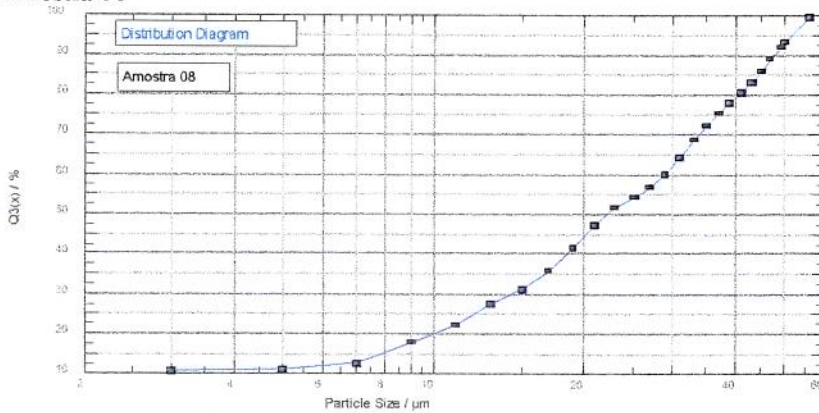
Viscosity [PaSec] 0,00033

Temperature [°C] 21,00

Fluid density [kg/m³] 786

Sieve cut [μm] 0,0

Amostra 08



Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0

x min [μm] 1,0

x(Q=50.00 %) [μm] 22,4

x(Q=80.00 %) [μm] 40,8

x(Q=95.00 %) [μm] 51,8

x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 48,0

xm [μm] 25,0

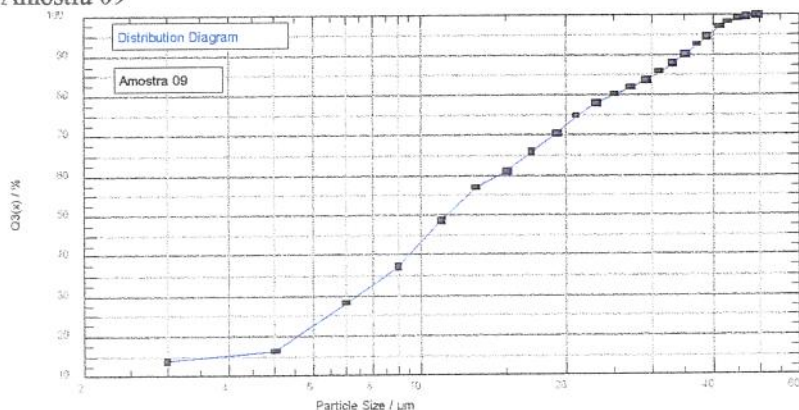
Density [kg/m³] 1500

Viscosity [PaSec] 0,00033

Temperature [°C] 21,00

Fluid density [kg/m³] 786

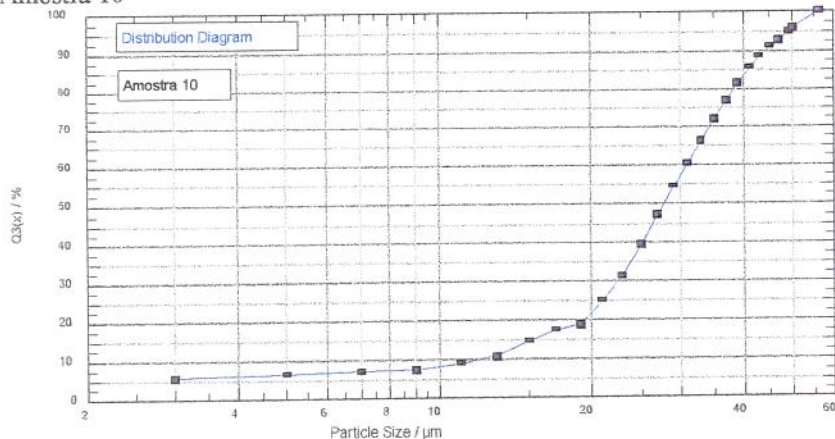
Amostra 09



Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0
x min [μm] 1,0
x(Q=80.00 %) [μm] 25,3
x(Q=90.00 %) [μm] 35,1
x(Q=95.00 %) [μm] 39,5
xm [μm] 15,3
Density [kg/m³] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [°C] 25,00
Fluid density [kg/m³] 786
Sieve cut [μm] 0,0

Amostra 10

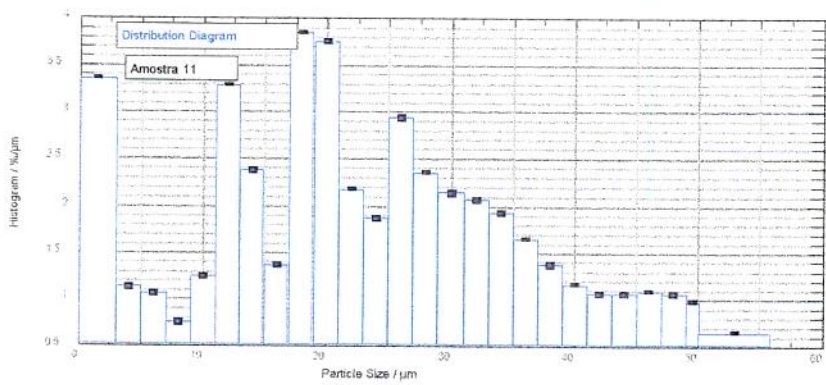
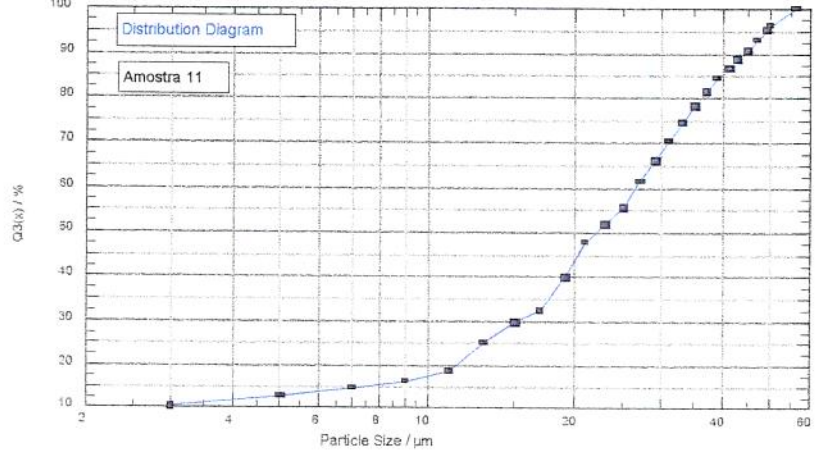


Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0
x min [μm] 1,0
x(Q=50.00 %) [μm] 27,9
x(Q=80.00 %) [μm] 38,4
x(Q=95.00 %) [μm] 49,5
x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

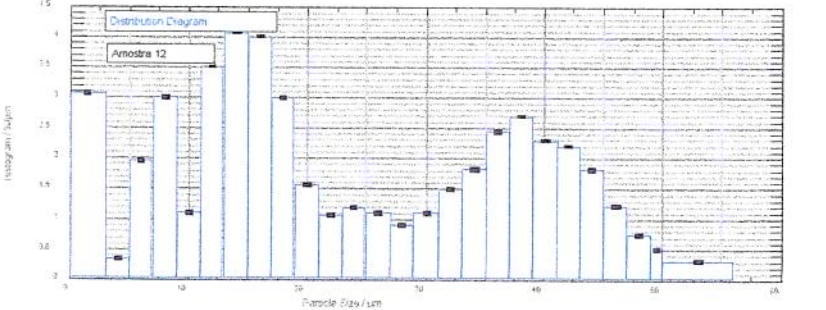
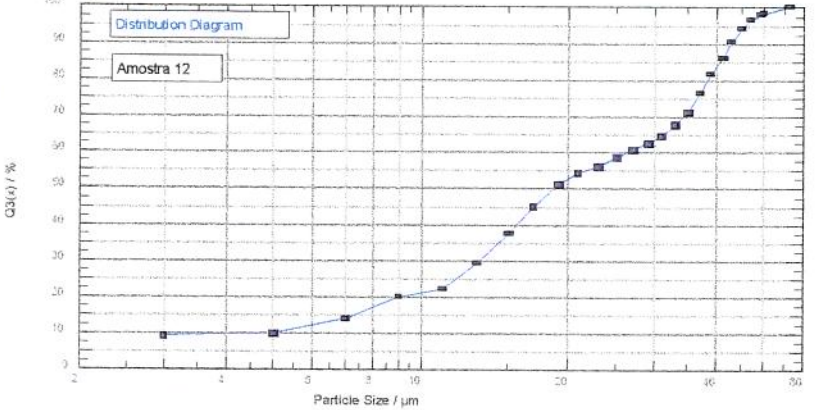
x(Q=90.00 %) [μm] 44,6
xm [μm] 28,2
Density [kg/m³] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [°C] 21,00
Fluid density [kg/m³] 786

Amostra 11



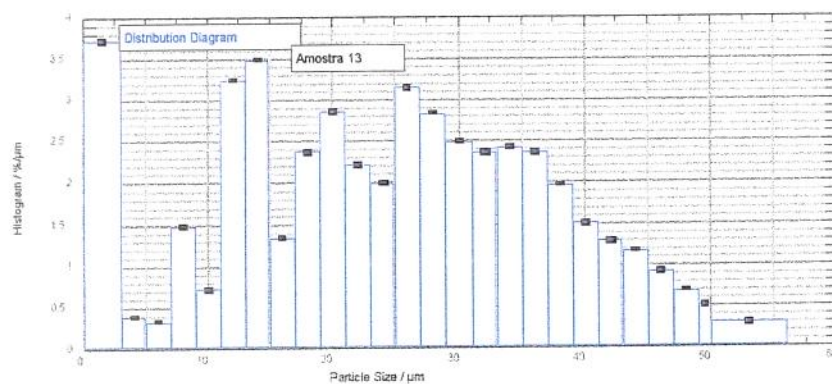
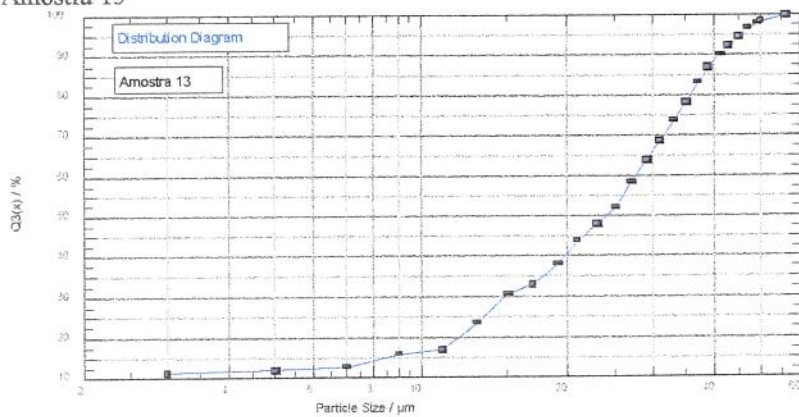
Measurement period [s]	240
x max [μm]	50,0
x min [μm]	1,0
x(Q=80.00 %) [μm]	36,1
x(Q=90.00 %) [μm]	44,3
x(Q=95.00 %) [μm]	49,0
xm [μm]	23,7
Density [kg/m^3]	1500
Viscosiy [PaSec]	0,00033
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	25,00
Fluid density [kg/m^3]	786

Amostra 12



Measurement period [s]	240
x max [μm]	50,0
x min [μm]	1,0
x(Q=50.00 %) [μm]	18,7
x(Q=80.00 %) [μm]	38,5
x(Q=95.00 %) [μm]	46,0
x(Q=100.00 %) [μm]	84,0
x(Q=90.00 %) [μm]	42,9
xm [μm]	23,1
Density [kg/m^3]	1500
Viscosiy [PaSec]	0,00033
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	21,00
Fluid density [kg/m^3]	786
Significant figures	0.0

Amostra 13

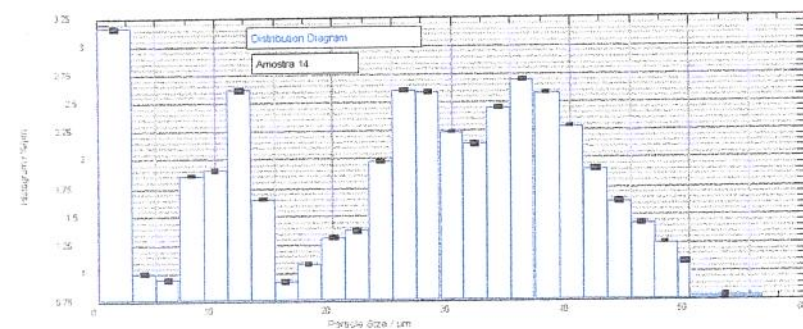
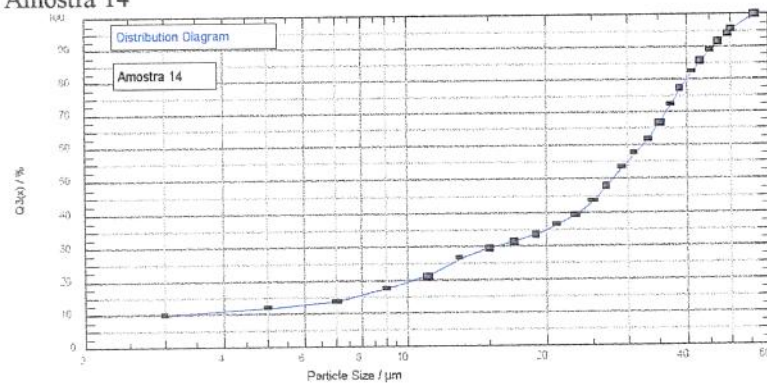


Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0
x min [μm] 1,0
x(Q=50.00 %) [μm] 24,1
x(Q=80.00 %) [μm] 35,8
x(Q=95.00 %) [μm] 45,5
x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 41,3
xm [μm] 23,7
Density [kg/m³] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [°C] 21,00
Fluid density [kg/m³] 786
Sieve cut [μm] 0,0

Amostra 14

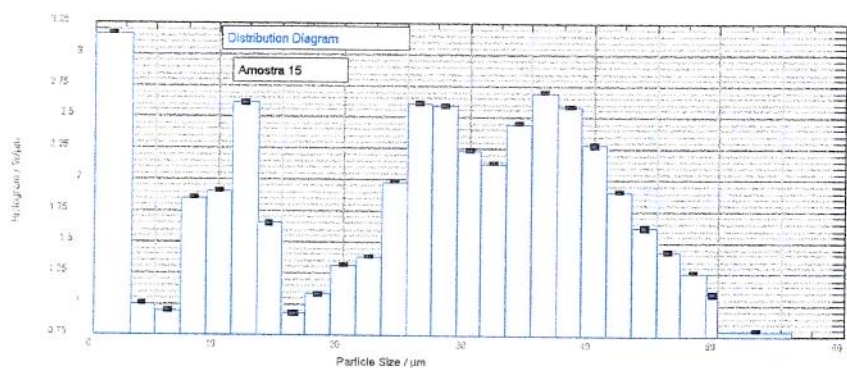
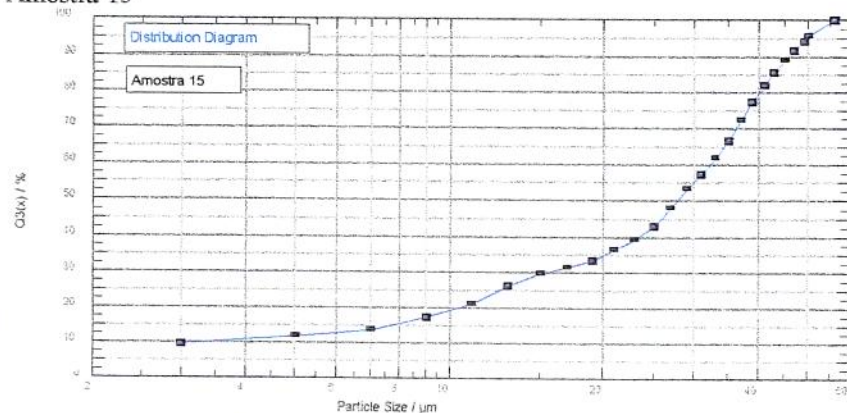


Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0
x min [μm] 1,0
x(Q=50.00 %) [μm] 27,8
x(Q=80.00 %) [μm] 40,3
x(Q=95.00 %) [μm] 50,0
x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 46,0
xm [μm] 26,5
Density [kg/m³] 1500
Viscosity [PaSec] 0,00033
Temperature [°C] 21,00
Fluid density [kg/m³] 786
Sieve cut [μm] 0,0

Amostra 15



Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0

x min [μm] 1,0

x(Q=50.00 %) [μm] 27,8

x(Q=80.00 %) [μm] 40,3

x(Q=95.00 %) [μm] 50,0

x(Q=100.00 %) [μm] 84,0

x(Q=90.00 %) [μm] 46,0

xm [μm] 26,5

Density [kg/m³] 1500

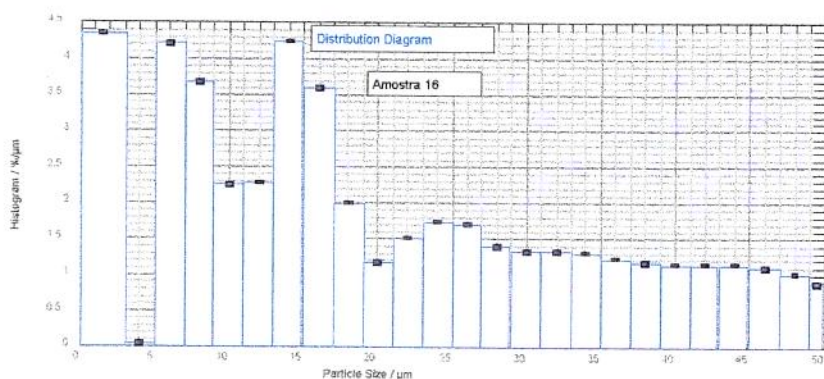
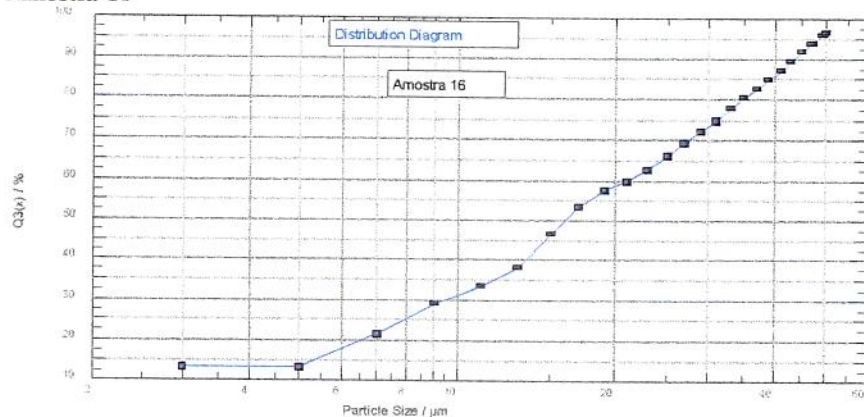
Viscosidade [PaSec] 0,00033

Temperature [°C] 21,00

Fluid density [kg/m³] 786

Sieve cut [μm] 0,0

Amostra 16



Measurement period [s] 240

x max [μm] 50,0

x min [μm] 1,0

x(Q=50.00 %) [μm] 16,1

x(Q=80.00 %) [μm] 35,1

x(Q=95.00 %) [μm] 48,4

x(Q=100.00 %) [μm] 50,0

x(Q=90.00 %) [μm] 43,8

xm [μm] 20,2

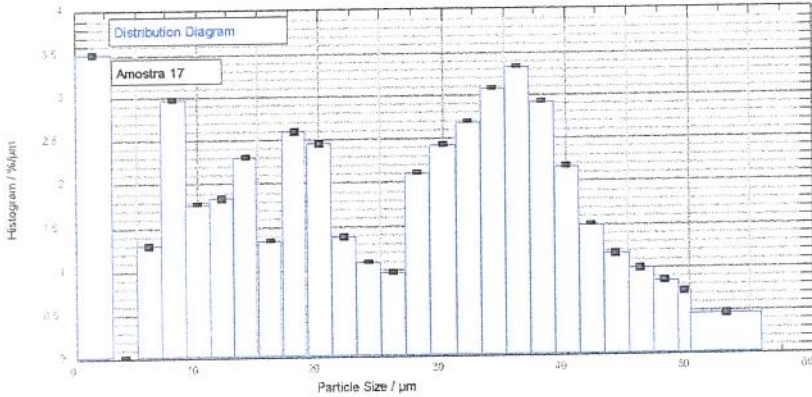
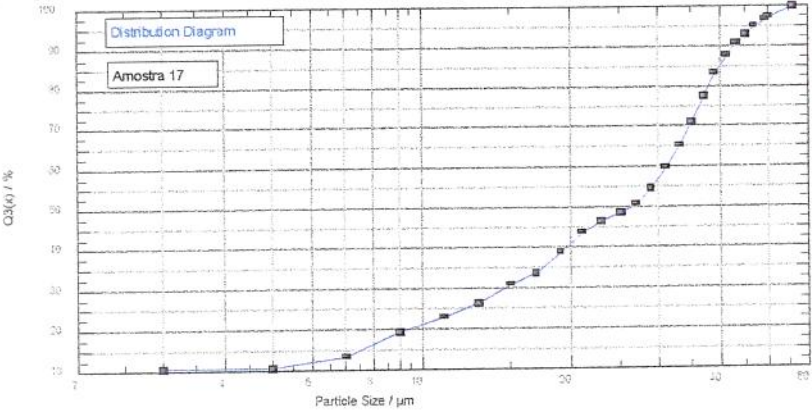
Density [kg/m³] 1500

Viscosidade [PaSec] 0,00033

Temperature [°C] 21,00

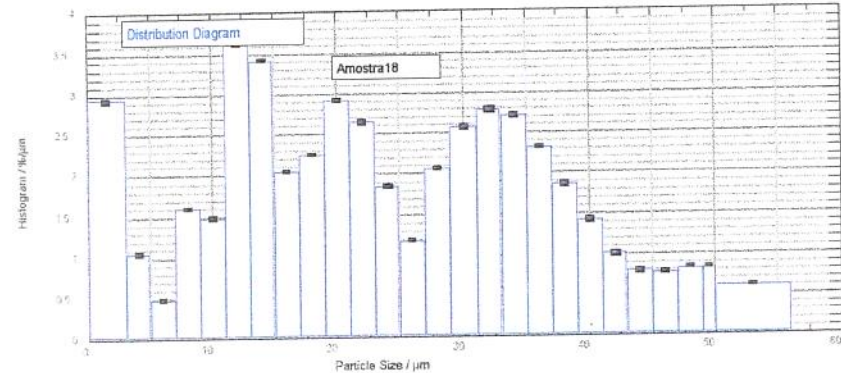
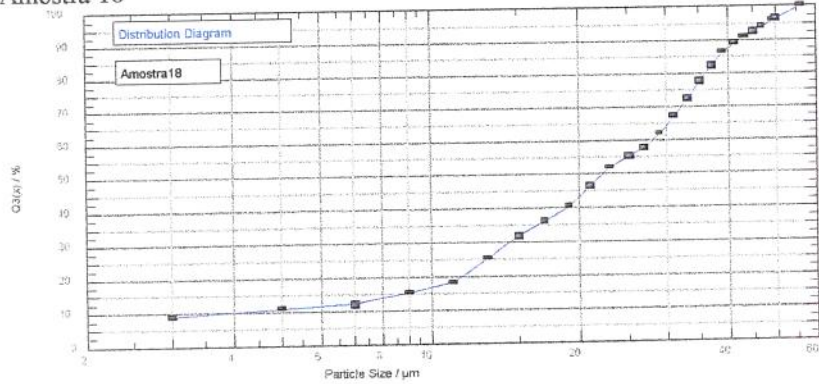
Fluid density [kg/m³] 786

Amostra 17



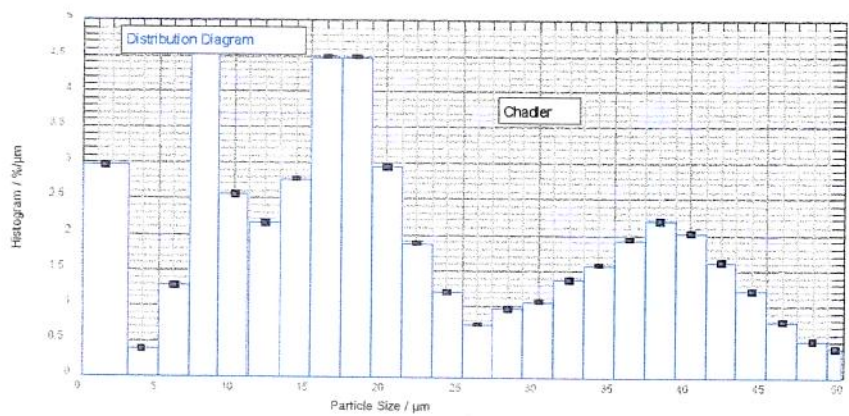
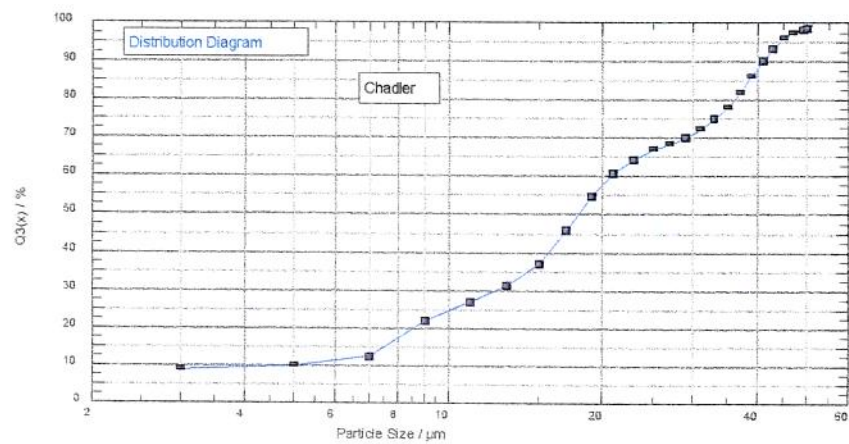
Measurement period [s]	240
x max [μm]	50,0
x min [μm]	1,0
x(Q=50.00 %) [μm]	26,8
x(Q=80.00 %) [μm]	37,9
x(Q=95.00 %) [μm]	47,3
x(Q=100.00 %) [μm]	84,0
x(Q=90.00 %) [μm]	42,7
xm [μm]	24,8
Density [kg/m^3]	1500
Viscosity [PaSec]	0,00033
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	21,00
Fluid density [kg/m^3]	786

Amostra 18



Measurement period [s]	240
x max [μm]	50,0
x min [μm]	1,0
x(Q=50.00 %) [μm]	22,4
x(Q=80.00 %) [μm]	36,0
x(Q=95.00 %) [μm]	48,4
x(Q=100.00 %) [μm]	84,0
x(Q=90.00 %) [μm]	42,2
xm [μm]	23,8
Density [kg/m^3]	1500
Viscosity [PaSec]	0,00033
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	21,00
Fluid density [kg/m^3]	786

Pò de cacau alcalinizado comercial



Measurement period [s]	240
x max [µm]	50,0
x min [µm]	1,0
x(Q=50.00 %) [µm]	18,0
x(Q=80.00 %) [µm]	36,2
x(Q=95.00 %) [µm]	44,7
x(Q=100.00 %) [µm]	50,0
x(Q=90.00 %) [µm]	41,1
xm [µm]	21,2
Density [kg/m³]	1500
Viscosity [PaSec]	0,00033
Temperature [°C]	21,00
Fluid density [kg/m³]	786
Slits out [mm]	0,0

ANEXO III

Definição dos descritores

Alcalino- Descreve o gosto produzido por solução aquosa de substâncias alcalinas (lembra sabão).

Solubilidade- qualidade de solúvel, que forma solução com outra

Adstringência- Descreve a sensação resultante da contração da mucosa da boca.

Queimado- Descreve sabor e odor associado de pão, biscoito ou nozes queimado.

Caramelo- Descreve aroma de açúcar derretido lembra “toffee”.

ANEXO IV

Níveis de significância (p) para provadores em função de discriminação das amostra ($F_{amostra}$) do aroma dos pós de cacau alcalinizado.

Provador	Alcalino	Cocolate	Queimado	($p \geq 0,05$)
1	0.021	0.001	0.004	0
2	0.000	0.000	0.000	0
3	0.000	0.000	0.000	0
4	0.000	0.016	0.000	0
5	0.002	0.013	0.001	0
6	0.006	0.003	0.000	0
7	0.000	0.000	0.000	0
8	0.047	0.002	0.002	0
9	0.005	0.000	0.000	0
10	0.057	0.003	0.000	01
11	0.664	0.026	0.001	01
12	0.007	0.074	0.000	01

Valores em negrito : valores não desejáveis para os provadores

ANEXO IVA

Níveis de significância (p) para provadores em função da repetibilidade ($F_{\text{repetição}}$) do aroma dos pós de cacau alcalinizado.

Provador	F. Alcalina	F. Chocolate	F. Queimado	($p \leq 0,05$)
1	0.122	0.156	0.545	0
2	0.153	0.383	0.446	0
3	0.380	0.563	0.118	0
4	0.238	0.627	0.364	0
5	0.363	0.138	0.038	01
6	0.956	0.748	0.367	0
7	0.644	0.315	0.218	0
8	0.135	0.097	0.546	0
9	0.603	0.590	0.187	0
10	0.535	0.056	0.865	01
11	0.725	0.257	0.470	0
12	0.682	0.194	0.597	0

Obs. Valores desejáveis para os provadores: $P_{\text{amostra}} \leq 0,50$ $P_{\text{repetição}} > 0,05$.

Valores em negrito: valores não desejáveis para os provadores

ANEXO V

Média da equipe sensorial e de cada provador (P₁, P₂..P₁₂) para cada atributo julgado para todos os provadores do aroma dos pós de cacau alcalinizados.

Atributos	Amostras	Média equipe	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11	P 12
Alca	1	2.83	5.533	1.100	2.133	0.600	2.133	2.867	4.167	1.233	4.633	2.667	4.633	2.233
	2	2.67	4.967	1.100	1.767	1.167	2.567	2.400	3.067	0.700	4.533	4.600	3.833	1.367
	3	7.08	7.867	8.100	8.800	6.233	6.967	7.000	7.533	2.667	7.433	7.500	7.333	7.500
	4	6.33	9.833	7.767	2.767	1.367	7.800	6.633	7.400	5.200	7.767	4.967	5.900	8.533
	5	3.72	3.367	3.000	2.900	0.667	5.433	3.633	5.500	2.667	4.267	2.733	5.367	5.133
Choc	1	6.36	7.600	8.467	5.367	4.967	4.867	5.700	7.033	7.433	7.167	7.500	6.733	3.433
	2	5.05	4.333	8.200	3.367	2.500	4.500	6.867	6.100	7.100	4.467	6.400	4.133	2.733
	3	3.01	2.133	2.233	1.433	1.500	2.600	2.233	4.900	4.800	3.667	4.600	2.133	3.933
	4	1.82	0.933	2.000	1.733	1.900	1.267	1.100	2.567	2.663	2.133	2.033	2.300	1.200
	5	5.69	7.200	7.000	5.367	4.933	2.567	6.733	6.567	4.663	7.167	6.733	5.733	3.433
Quei	1	1.37	2.100	1.000	0.700	0.500	1.633	1.533	1.687	0.467	2.233	2.133	1.300	1.033
	2	1.69	3.500	1.000	0.833	1.200	1.967	1.400	1.433	0.600	1.800	3.533	1.467	1.533
	3	4.04	8.267	7.300	1.767	1.533	3.233	4.567	3.533	2.067	4.033	3.667	5.900	2.633
	4	8.14	9.833	8.733	9.467	8.200	7.567	8.333	8.667	3.167	7.933	8.900	7.867	9.067
	5	2.25	4.533	2.267	1.033	0.700	3.133	2.933	1.267	1.467	2.663	3.267	3.000	1.167

ANEXO VI

Níveis de significância (P) para provadores em função de discriminação das amostras ($F_{amostra}$) das bebidas achocolatadas. Sendo: SOL = solubilidade; MAR = intensidade de cor marrom; MAV = intensidade de cor marrom avermelhada; CHOC = intensidade de sabor; chocolate; ALC = intensidade de sabor alcalino; QUEI = intensidade de sabor queimado; CAR = intensidade de sabor caramelo; ADS = intensidade de sabor adstringente.

Provador	SOL	MAR	MAV	CHOC	CORPO	ALC	QUEI	CAR	DOCE	ADS	(p>0,05)
1	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.021	0.000	0.000	0.023	0
2	0.007	0.000	0.000	0.001	0.014	0.000	0.000	0.001	0.008	0.000	0
3	0.474	0.000	0.000	0.001	0.260	0.000	0.000	0.011	0.021	0.032	02
4	0.028	0.004	0.066	0.160	0.025	0.004	0.000	0.026	0.260	0.031	02
5	0.846	0.000	0.003	0.000	0.936	0.002	0.000	0.796	0.099	0.009	04
6	0.169	0.003	0.002	0.021	0.051	0.339	0.063	0.006	0.080	0.000	02
7	0.613	0.000	0.007	0.000	0.036	0.000	0.000	0.000	0.059	0.929	023
8	0.041	0.014	0.003	0.022	0.301	0.011	0.000	0.168	0.302	0.002	03
9	0.120	0.003	0.001	0.000	0.000	0.904	0.000	0.665	0.147	0.195	05
10	0.139	0.000	0.024	0.043	0.537	0.278	0.001	0.474	0.955	0.432	06
11	0.933	0.038	0.000	0.484	0.306	0.785	0.059	0.214	0.439	0.306	07
12	0.140	0.003	0.015	0.005	0.266	0.000	0.000	0.037	0.074	0.314	04

Valores desejáveis para os provadores: $P_{amostra} \leq 0,50$

ANEXO VI-A

Níveis de significância para provadores em função da repetibilidade ($F_{\text{repetição}}$) das bebidas achocolatadas. Sendo: SOL = solubilidade; MAR = intensidade de cor marrom; MAV = intensidade de cor marrom avermelhada; CHOC = intensidade de sabor; chocolate; ALC = intensidade de sabor alcalino; QUEI = intensidade de sabor queimado; CAR = intensidade de sabor caramelo; ADS = intensidade de sabor adstringente.

Provador	SOL	MAR	MAV	CHOC	CORPO	ALC	QUEI	CAR	DOCE	ADS	p<0,05
1	0.131	0.222	0.817	0.417	0.156	0.895	0.974	0.011	0.285	0.817	1
2	0.614	0.139	0.109	0.449	0.702	0.612	0.341	0.213	0.154	0.396	0
3	0.688	0.387	0.805	0.455	0.329	0.291	0.039	0.078	0.586	0.441	01
4	0.092	0.400	0.340	0.1167	0.047	0.093	0.672	0.248	0.240	0.021	02
5	0.894	0.878	0.968	0.767	0.241	0.194	0.107	0.381	0.003	0.079	01
6	0.394	0.323	0.896	0.325	0.557	0.949	0.882	0.521	0.325	0.027	01
7	0.492	0.017	0.484	0.498	0.449	0.816	0.152	0.009	0.666	0.214	02
8	0.378	0.051	0.038	0.218	0.080	0.087	0.638	0.866	0.091	0.528	01
9	0.663	0.278	0.468	0.858	0.064	0.275	0.820	0.026	0.252	0.131	01
10	0.239	0.003	0.594	0.164	0.997	0.335	0.135	0.788	0.377	0.415	01
11	0.427	0.624	0.879	0.973	0.646	0.131	0.097	0.822	0.346	0.531	0
12	0.321	0.785	0.584	0.353	0.311	0.967	0.395	0.819	0.447	0.446	0

Obs: Valores desejáveis para os provadores: $P_{\text{repetição}} > 0,05$

ANEXOVII

Média da equipe sensorial e de cada provador para cada atributo julgado para todos os provadores nas bebidas achocolatadas. Sendo: SOL = solubilidade; MAR = intensidade de cor marrom; MAV = intensidade de cor marrom avermelhada; CHOC = intensidade de sabor; chocolate; ALC = intensidade de sabor alcalino; QUEI = intensidade de sabor queimado; CAR = intensidade de sabor caramelo; ADS = intensidade de sabor adstringente.

Atributos	Amostras	Média Equipe	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11	P 12
SOL	1	6.73	9.067	8.300	6.033	3.800	5.300	7.767	6.500	6.600	7.767	4.867	6.600	8.733
	2	6.68	7.067	8.800	6.633	5.733	5.033	6.967	6.967	6.167	7.233	4.800	5.800	9.033
	3	6.26	7.167	7.700	7.033	3.833	4.667	7.300	6.633	5.300	5.300	5.367	6.067	9.033
	4	4.92	8.467	6.067	5.200	3.433	3.500	5.633	6.067	3.167	6.400	2.900	6.333	6.667
	5	6.63	3.700	9.067	7.233	5.033	4.667	5.100	6.600	5.233	7.700	5.700	5.567	9.033
MAR	1	3.08	2.300	1.867	2.233	4.433	1.600	4.367	2.200	3.400	4.767	3.167	5.100	1.600
	2	2.80	3.233	1.967	2.067	2.700	2.400	1.700	3.267	3.600	4.300	3.233	3.000	2.233
	3	6.20	8.633	7.133	5.300	6.900	7.133	4.100	3.433	6.567	6.733	5.633	6.567	6.300
	4	7.95	9.833	8.167	8.167	7.667	8.400	6.333	7.600	7.600	7.167	8.300	7.433	8.700
	5	5.40	7.500	4.667	5.467	5.633	5.133	4.633	3.133	5.567	6.867	4.700	6.600	4.967
MAV	1	2.58	2.500	1.800	1.100	4.867	3.200	2.633	2.400	1.800	4.133	3.667	2.500	1.633
	2	2.31	2.733	1.633	1.467	2.800	2.233	1.533	2.867	1.900	3.833	3.233	1.800	1.700
	3	7.25	9.833	8.033	7.667	6.733	7.300	6.300	7.567	5.100	7.367	5.733	7.933	7.433
	4	4.57	6.000	4.167	6.400	5.567	2.700	2.533	5.200	2.300	5.633	5.733	2.833	5.800
	5	4.88	6.567	4.667	3.167	5.100	5.400	4.667	4.533	1.700	5.900	5.733	4.100	7.000
CHOC	1	5.85	5.667	4.133	5.800	4.067	6.533	6.700	7.000	7.000	7.667	7.600	2.633	2.400
	2	5.25	8.400	6.733	5.667	4.200	5.067	5.200	4.533	5.067	6.300	3.667	4.700	3.500
	3	4.82	3.800	5.500	4.667	4.033	3.400	2.300	5.500	5.300	6.767	4.967	5.300	6.300
	4	5.54	2.000	3.000	2.733	2.333	1.400	1.100	3.667	3.233	3.433	2.900	3.133	1.533
	5	6.40	7.633	7.200	5.767	5.300	6.533	5.733	6.533	6.700	7.333	6.300	6.833	5.033

Continuação do ANEXO VII

Atributos	Amostras	Média Equipe	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6	P 7	P 8	P 9	P 10	P 11	P 12
CORPO	1	5.44	5.733	6.067	6.600	3.767	5.567	4.500	5.967	5.933	7.367	6.000	5.467	2.333
	2	4.83	6.000	6.000	6.500	3.400	5.367	3.900	3.667	4.533	7.333	4.200	3.600	3.500
	3	5.82	5.800	7.367	6.933	6.133	4.700	4.933	4.533	5.900	7.167	6.100	6.400	4.033
	4	4.86	3.500	7.000	6.200	5.300	4.867	6.700	4.733	5.133	2.567	4.333	5.400	2.567
	5	5.53	6.600	7.833	6.167	4.967	5.033	4.933	3.900	5.667	7.600	5.133	5.633	2.933
ALC	1	2.84	6.467	1.267	1.867	0.700	1.867	3.133	3.000	0.867	4.600	3.233	5.300	1.800
	2	3.12	6.500	1.700	1.867	0.700	2.400	3.567	5.400	0.867	5.333	3.667	3.367	2.133
	3	4.86	8.567	2.600	7.000	2.067	6.133	6.500	3.667	3.467	5.233	6.267	3.933	2.900
	4	5.54	9.833	7.500	2.100	1.200	7.633	5.367	6.433	4.167	4.467	4.500	4.467	8.833
	5	3.25	4.600	2.567	1.633	0.700	2.433	4.067	4.167	1.133	5.733	3.500	4.967	3.500
QUEI	1	1.70	3.067	1.000	1.133	0.967	1.467	2.700	0.500	0.867	1.867	2.333	3.000	1.467
	2	1.95	4.800	1.000	0.600	1.267	1.833	3.155	1.800	0.867	1.900	2.333	2.833	1.167
	3	3.17	7.700	2.967	1.800	2.067	2.233	4.633	2.667	0.600	2.400	4.867	3.667	1.600
	4	8.31	9.500	9.000	0.700	8.200	7.900	8.733	8.900	5.600	7.767	8.900	7.167	9.033
	5	2.3	4.667	1.100	9.067	0.867	1.900	4.100	1.367	0.967	2.233	3.933	3.000	2.833
CAR	1	4.47	6.767	3.000	4.967	5.367	4.800	5.000	5.500	0.200	4.000	4.867	5.733	1.700
	2	3.13	3.100	2.400	3.100	2.833	3.233	4.733	2.767	1.633	4.067	3.733	3.867	2.133
	3	3.43	1.700	3.967	1.867	3.333	3.133	5.400	2.533	2.600	3.600	4.700	5.467	2.900
	4	2.73	1.100	2.167	2.067	2.167	3.233	7.633	2.133	1.200	3.367	2.833	3.833	1.100
	5	3.54	3.933	3.200	2.667	2.800	4.100	3.733	5.233	2.067	4.000	5.233	3.767	1.767
DOCE	1	4.25	6.867	2.800	6.167	2.667	2.700	3.567	4.100	4.000	6.667	4.800	5.133	1.567
	2	4.03	6.700	3.533	6.000	2.767	2.700	2.467	3.400	2.933	6.733	4.267	4.660	2.233
	3	3.79	5.067	2.633	4.067	2.667	3.333	2.467	2.600	3.733	7.100	4.533	4.933	2.333
	4	2.88	1.833	1.433	4.033	2.533	1.800	1.000	2.733	2.900	6.000	4.200	4.367	1.700
	5	4.00	4.867	3.533	5.533	3.067	3.067	2.867	2.733	3.400	6.867	4.900	4.533	2.567
ADS	1	2.77	4.000	2.100	4.433	2.767	2.333	2.367	2.667	1.167	3.300	3.867	1.800	2.467
	2	3.14	6.867	1.100	4.067	2.867	2.467	3.600	2.967	0.933	2.967	5.033	1.867	2.933
	3	4.26	8.433	3.733	6.267	2.900	4.767	5.733	2.533	1.733	3.300	4.733	1.800	5.133
	4	5.15	9.833	4.533	6.133	3.667	6.433	6.933	2.967	2.300	3.500	7.000	3.867	4.600
	5	3.20	4.800	2.900	3.400	2.233	3.667	2.567	2.467	1.533	3.233	4.700	2.400	4.500

Errata

Na página 88 onde lê Figuras 10 e 11 leia-se Figuras 11 e 12.
Página 104 onde se lê Figuras 23 e 24 leia-se Figuras 24 e 25.
Páginas 108 onde se lê Figuras 26 e 27 leia-se Figuras 27 e 28.
Páginas 115 onde se lê Figura 31 leia-se Figura 32. Páginas 116 onde se lê Figuras 32 e 33 leia-se Figuras 33 e 34.

No Índice página vii Capítulo V onde se lê Análise sensorial Descritiva e Quantitativa dos Pós de cacau Alcalinizados leia-se Efeito da Concentração de K_2CO_3 , Temperatura e Tempo de Alcalinização no Perfil Sensorial dos Pós de cacau.