



INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - ITAL

Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate - Cereal Chocotec

LEILI SIA GUERREIRO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO
CONTENDO AZEITE DE ABACATE LIVRE E MICROENCAPSULADO PELA
TÉCNICA DE *SPRAY COOLING***

CAMPINAS

2022

LEILI SIA GUERREIRO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CHOCOLATE AMARGO
CONTENDO AZEITE DE ABACATE LIVRE E MICROENCAPSULADO PELA
TÉCNICA DE *SPRAY COOLING***

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Tecnologia de Alimentos para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.*

Aluno: Leili Sia Guerreiro

Orientador: Valdecir Luccas

Co-orientador: Izabela Dutra Alvim

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna Leili Sia Guerreiro e orientada pelo Prof. Dr. Valdecir Luccas.

CAMPINAS

2022

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Bibliotecária Lucilene Paulina da Silva CRB/8 - 8507
Biblioteca Central do ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos.

G934d Guerreiro, Leili Sia.

Desenvolvimento e caracterização de chocolate amargo contendo azeite de abacate livre e microencapsulado pela técnica de *Spray Cooling*. Leili Sia Guerreiro. / Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2022.

89 f.

Orientador: Dr. Valdecir Luccas.

1. Ômega 9. 2. Cacau. 3. Microencapsulação. 4. Micropartículas lipídicas. 5. Saudabilidade. I. Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital) - Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate (Cereal Chocotec). II. Guerreiro, Leili Sia. III. Título.

Título em inglês: Development and characterization of dark chocolate containing free and microencapsulated avocado oil by spray cooling technique.

Key-words: omega 9; cocoa; microencapsulation; lipid microparticles; saudabilitty.

Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora: Valdecir Luccas, Izabela Dutra Alvim, Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues, Fernanda Zaratini Vissotto e Roseli Aparecida Ferrari.

Data da Defesa: 29 de agosto de 2022.

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Leili Sia Guerreiro, aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de agosto de 2022.

Prof. Dr. Valdecir Luccas
Cereal Chocotec (Presidente)

Profa. Dra. Izabela Dutra Alvim
Cereal Chocotc (coorientadora)

Dr. Rodney Alexandre Ferreira Rodrigues
Unicamp (titular)

Dra. Fernanda Zaratini Vissotto
Ital (titular)

Dra. Roseli Aparecida Ferrari
Ital (suplente)

A ata de defesa de dissertação de mestrado com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se arquivada junto à documentação do aluno.

"Considerai o homem como uma mina rica em joias de inestimável valor. A educação, tão somente, pode fazê-la revelar seus tesouros e habilitar a humanidade a tirar dela algum benefício."

Escritos Bahá'ís

AGRADECIMENTOS

À Deus por me conceder a dádiva da vida.

Aos meus pais, Elisete e Jorge, pelo amor e apoio incondicionais em todos os momentos de minha vida.

Ao meu irmão, Ivan, pelo desempenho em nossa empresa familiar enquanto me dedicava ao mestrado.

À minha cunhada, Ana Paula, pelo constante encorajamento.

Ao Prof. Dr. Valdecir Luccas pela oportunidade de aprendizado, confiança em meu trabalho, incentivo e orientação.

À Profa. Dra. Izabela Alvim pela companhia nos laboratórios, dedicação e disponibilidade. Agradeço-a também por sua amizade e por tantas risadas que compartilhamos durante esse período.

Ao Sr. José Carlos Gonçalves, que tão prontamente disponibilizou amostra do azeite de abacate de sua empresa Paraíso Verde.

Às empresas AAK do Brasil Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda, à Balan Ingredientes Ltda e à Don Guerrier Ltda EPP pelo fornecimento das gorduras, lecitina de soja e PGPR, respectivamente.

À Angélica, Naira e Vanessa pelo apoio prático nos laboratórios.

Aos amigos que conheci no mestrado, principalmente à Aline e Daniela, pelos estudos, trocas de experiências e por tornarem essa experiência mais leve.

À banca examinadora pelas correções e sugestões dadas a esse trabalho.

E a todas aquelas pessoas que contribuíram de alguma forma para esse trabalho.

Muito obrigada!!!

RESUMO

O abacate é um fruto nutritivo e estudos vem sendo realizados mostrando suas diversas formas de consumo, como por exemplo as que incluem seu azeite, bem como seus respectivos benefícios à saúde. Seu consumo regular reduz níveis de colesterol no sangue, auxilia no tratamento de doenças, como o câncer de próstata, e atua como coadjuvante no tratamento de hiperlipidemias. O chocolate é um produto comumente presente na alimentação humana e, ao contrário do que se pensava, traz benefícios à saúde, principalmente aqueles com maior teor de cacau. O cacau possui flavonoides que combatem radicais livres e seu consumo está associado à liberação de serotonina, causando sensação de bem-estar. A indústria de alimentos está em busca constante de ingredientes e tecnologias inovadoras, eficientes e de baixo custo, visando atender um público cada vez mais exigente com alimentação saudável. Este trabalho foi dividido em duas etapas; a primeira foi a obtenção e caracterização de micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate; a segunda envolveu a formulação, produção e caracterização de chocolate amargo (70% cacau) controle, adicionado de azeite de abacate livre (1,5% e 5%) e de micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate (5% e 10%). Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade técnica de obtenção de um ingrediente inovador, as micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate, utilizando o processo de *spray cooling*. O diâmetro médio (55,28 μm) e as características de partículas esféricas, tamanhos variados e presença de aglomerados na morfologia das micropartículas produzidas foram condizentes com processos de pulverização. A eficiência de encapsulação do ômega 9 (92,90%) e o rendimento do processo (90,14%) comprovaram a eficiência da operação. O estudo mostrou também ser viável a incorporação das micropartículas lipídicas na formulação do chocolate amargo, incluídas na etapa de temperagem. Os chocolates obtidos apresentaram teor de umidade variando de 1,24% a 2,73%; viscosidade plástica de 2,12 a 3,71 Pa.s e tamanho máximo de partícula de 13 μm (valor médio). A amostra de 25 g com 10% de micropartículas contribui com 9,74% do teor de ômega 9 recomendado para consumo diário, comparado com a recomendação de consumo de 25 mL de azeite de oliva.

Palavras chave: ômega 9; cacau; microencapsulação; micropartículas lipídicas; saudabilidade.

ABSTRACT

Avocado is a nutritive fruit and studies have been carried out showing its diverse forms of consumption, such as the utilization of its oil, as well as its respective health benefits. Its regular consumption reduces blood cholesterol levels, helps the treatment of diseases such as prostate cancer, and acts as an adjunct in the treatment of hyperlipidemias. Chocolate is a product commonly present on human diet and, contrary to thoughts, it carries health benefits, especially those with a higher cocoa content. Cocoa has flavonoids that fight free radicals and its consumption is associated with the release of serotonin, causing a feeling of well-being. The food industry is in constant search for innovative, efficient and low-cost ingredients and technologies, aiming to satisfy an increasingly demanding public about healthy eating. This work was divided into two stages; the purpose of the first was to obtain and characterize lipid microparticles containing avocado and the characterization of oil; the second involved the formulation, production and characterization of control dark chocolate (70% cocoa), added free avocado oil (1.5% and 5%) and lipid microparticles containing avocado oil (5% and 10%). The results achieved demonstrated the technical viability of obtaining an innovative ingredient, solid lipid microparticles containing avocado oil, using the spray cooling process. The average diameter (55,28 μm) and the characteristics of spherical particles, the several sizes and the presence of agglomerates in the morphology of the microparticles produced were consistent with spraying processes. The efficiency of the encapsulation of omega 9 (92,90%) and the process yield (90,14%) proved the efficiency of the operation. The study also showed that the incorporation of lipid microparticles in the formulation of dark chocolate, included in the tempering step, is feasible. The chocolates obtained had a moisture content ranging from 1,24% to 2,73%; plastic viscosity between 2,12 and 3,71 Pa.s and 13 μm (average value) maximum particle size. The 25 g sample with 10% of microparticles contributes with 9.74% of the omega 9 content recommended for daily consumption, in comparison to the recommendation of the consumption of 25 mL of olive oil.

Key-words: omega 9; cocoa; microencapsulation; lipid microparticles; saudability.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	4
Objetivo principal	4
Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Alimentação saudável	4
3.2. Abacate.....	6
3.2.1. Mercado de abacate.....	6
3.2.2. O abacate e suas variedades	7
3.2.3. Composição do fruto	8
3.2.4. Azeite de abacate.....	9
3.2.5. Benefícios funcionais e nutricionais do abacate e seu azeite	11
3.3. Microencapsulação	12
3.3.1. Definição e histórico	12
3.3.2. Aplicações da microencapsulação na indústria de alimentos	13
3.3.3. Métodos de microencapsulação	14
3.3.4. Morfologia das micropartículas	14
3.3.5. Material de parede e material ativo.....	15
3.3.6. Mecanismos de liberação do material ativo	16
3.3.7. <i>Spray Cooling</i>	16
3.4. Chocolate.....	18
3.4.1. História.....	18
3.4.2. Aspectos Regulatórios	19
3.4.3. Principais ingredientes	19
3.4.4. Processo de fabricação.....	22
3.4.5. Benefícios do consumo de chocolate amargo	25

3.4.6. Mercado do chocolate	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1. Materiais	28
4.2. Métodos	28
4.2.1. Composição em ácidos graxos do azeite de abacate.....	28
4.2.2. Definição do material de parede e sua proporção na micropartícula	29
4.2.3. Ponto de amolecimento das matérias-primas da micropartícula	30
4.2.4. Testes para obtenção das micropartículas no <i>spray cooling</i> ..	31
4.2.5. Caracterização das micropartículas.....	32
4.2.5.1. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas.....	32
4.2.5.2. Eficiência de encapsulação.....	33
4.2.5.3. Morfologia das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate.....	33
4.2.5.4. Rendimento do processo	33
4.2.6. Aplicação das micropartículas no chocolate	34
4.2.6.1. Processamento do chocolate.....	34
4.2.6.2. Morfologia das matérias primas.....	37
4.2.6.3. Composição nutricional teórica.....	37
4.2.6.4. Caracterização físico química e reológica do chocolate.....	38
4.2.6.4.1. Tamanho máximo de partícula	38
4.2.6.4.2. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas.	38
4.2.6.4.3. Tensão de ruptura – <i>snap test</i>	39
4.2.6.4.4. Morfologia das amostras de chocolate amargo	39
4.2.6.4.5. Teor de umidade	39
4.2.6.4.6. Viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson .	40
4.2.6.4.7. Índice de temperagem	40
4.2.7. Acompanhamento da estabilidade física das amostras de chocolate amargo	40
4.2.8. Análise estatística dos dados.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1. Caracterização do azeite de abacate	41

5.2. Material de parede e sua proporção na micropartícula	43
5.3. Caracterização prévia da micropartícula	45
5.4. Obtenção de micropartículas por <i>spray cooling</i>	46
5.5. Caracterização das micropartículas contendo azeite de abacate	47
5.5.1. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas.....	47
5.5.2. Eficiência de encapsulação.....	49
5.5.3. Morfologia das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate	50
5.5.4. Rendimento do processo	51
5.6. Processamento do chocolate.....	52
5.7. Caracterização das matérias primas utilizadas na fabricação do chocolate (líquor ou massa de cacau e açúcar refinado)	53
5.8. Composição nutricional teórica.....	54
5.9. Caracterização físico química e reológica de amostras de chocolate	57
5.9.1. Tamanho máximo de partículas.....	57
5.9.2. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas.....	57
5.9.3. Tensão de ruptura	61
5.9.4. Morfologia	63
5.9.5. Teor de umidade	64
5.9.6. Viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson	65
5.9.7. Índice de temperagem.....	68
5.10. Acompanhamento da estabilidade física de amostras de chocolate	69
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	75
8. REFERÊNCIAS	76
9. ANEXOS.....	88
I. Laudo da gordura <i>AkoPlanetTM</i>	88
II. Composição em ácidos graxos da gordura <i>AkoPlanetTM</i>	89

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Principais variedades de abacate produzidas no Brasil8
- Figura 2** - Morfologia de micropartículas formadas na microencapsulação. A: Microcápsula verdadeira ou sistema reservatório; B: Microesfera ou sistema monolítico; C: Sistema misto com recobrimento15
- Figura 3** - Temperatura em função do tempo (taxa de resfriamento) durante a temperagem do chocolate: Tf: temperatura de fusão; Tc: temperatura de cristalização; Tr: temperatura de reaquecimento24
- Figura 4** - Análise preliminar para avaliar o enrijecimento das misturas entre o material de parede e o material ativo30
- Figura 5** – Produção de micropartículas de azeite de abacate por *spray cooling*. a: Fluxograma do processo de *spray cooling*; b: Equipamento utilizado na microencapsulação (B290)32
- Figura 6** - Fluxograma da produção de chocolate amargo com adição de azeite de abacate livre ou em pó (microencapsulado)35
- Figura 7** - Aspecto dos resultados das análises preliminares de enrijecimento das misturas entre o material de parede lipídico e o material ativo. A: Formulação 1: 75% de gordura de palma, 25% de azeite de abacate; B: Formulação 2: 75% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; C: Formulação 3: 37,5% de gordura de palma, 37,5% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; D: Formulação 4: 80% de Gordura Illexao HS 90 e 20% azeite de abacate; E: Formulação 5: 80% de Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e 20% azeite de abacate; F: Formulação 6: 85% de Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e 15% de azeite de abacate ..43
- Figura 8** - Aparência da câmara fria após processamento de quatro formulações de micropartículas lipídicas. A: Formulação 1: 75% de gordura de palma, 25% de azeite de abacate; B: Formulação 2: 75% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; C: Formulação 3: 37,5% de gordura de palma, 37,5% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; D: Formulação 6: 85% de Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e 15% de azeite de abacate46
- Figura 9** - Parâmetros de tamanho D10, D50 e D90 (referentes aos diâmetros da distribuição acumulada em 10%, 50% e 90% das partículas respectivamente), índice de polidispersidade (Span) e curva de distribuição de tamanho para as micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate48
- Figura 10** - Fotomicrografia obtida por microscopia ótica de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate. Aumento de 100 vezes. Régua representa 100 micrômetros. Círculos vermelhos indicam exemplos de estruturas de aglomerados de partículas51
- Figura 11** - Fotomicrografia obtida por microscopia ótica de açúcar refinado. Aumento de 40 vezes, régua representa 200 micrômetros 53

Figura 12 - Fotomicrografia obtida por microscopia ótica da massa de cacau. Aumento de 100 vezes, régua representa 100 micrômetros.....54

Figura 13 - Distribuições individuais de tamanho de partículas das amostras de chocolates59

Figura 14 - Comparação entre as distribuições de tamanho de partículas das amostras de chocolates. **Gráfico A - Todas as amostras:** ■ - Controle; ■ - Chocolate contendo 1,5% de azeite de abacate livre na formulação; ■ - Chocolate contendo 5% de azeite de abacate livre na formulação; ■ - Chocolate contendo 5% de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate; ■ - Chocolate contendo 10% de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate. **Gráfico B – Amostras contendo o mesmo teor de azeite de abacate:** ■ - Chocolate contendo 1,5% de azeite de abacate livre na formulação; ■ - Chocolate contendo 10% de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate (equivalente a 1,5% de azeite de abacate)60

Figura 15 - Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica das amostras de chocolate amargo com aumento de 100 vezes para todas as captações. A: Chocolate controle. B: Chocolate com 1,5% de azeite de abacate livre. C: Chocolate com 5% de azeite de abacate livre. D: Chocolate com 5% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate. E: Chocolate com 10% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate (detalhe ampliado: micropartículas lipídicas). Réguas representam 100 micrômetros64

Figura 16 - Fotografias das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, após 14, 90 e 180 dias de armazenamento em estufa BOD a 19 ± 1 °C69

Figura 17 - Fotografias das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, após 60 e 120 dias de armazenamento em estufa BOD a 32 ± 1 °C71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos principais ácidos graxos presentes no azeite de abacate extraídos de diferentes variedades	10
Tabela 2 - Compostos bioativos presentes no azeite de abacate Breda e Margarida	10
Tabela 3 - Comparação de componentes benéficos presentes no chocolate ao leite e no chocolate amargo	26
Tabela 4 - Proporções testadas de material de parede e ativo	30
Tabela 5- Formulação do chocolate amargo controle	34
Tabela 6- Tempo de cristalização em que cada amostra de chocolate foi mantida a 28,5°C	36
Tabela 7 – Perfil de ácido graxos de azeite de abacate da variedade Breda (análise) e azeite de oliva (valor teórico)	42
Tabela 8 – Informação nutricional teórica das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada	55
Tabela 9 – Teor de ômega 9 presente na fração lipídica das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada	55
Tabela 10 – Teor de ômega 9 presente em uma barra de chocolate de 25g em relação a indicação diária de consumo de 25mL de azeite de oliva	56
Tabela 11 - Descritores de tamanho de partículas para amostras de chocolate controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, obtidos por difração a Laser	58
Tabela 12 - Tensão de ruptura das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada	62
Tabela 13 – Teor de umidade das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada	65
Tabela 14 – Viscosidade plástica, limite de escoamento de Casson e coeficiente de regressão das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada	66
Tabela 15 – Índice de temperagem das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada	68

1. INTRODUÇÃO

O consumo de alimentos saudáveis ao redor do mundo vem aumentando cada vez mais. No Brasil, segundo pesquisa realizada pela Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, FIESP (2018), 80% dos entrevistados buscam uma alimentação saudável, com consumo de produtos frescos e nutricionalmente saudáveis.

Consumidores americanos têm mudado sua alimentação e estilo de vida com a intenção de perder peso ou prevenir futuros problemas de saúde; para isso, aumentaram a ingestão diária de água e estão comendo mais frutas e verduras. Metade dos canadenses entrevistados responderam que comer mais frutas e vegetais torna a alimentação mais saudável (STATISTA, 2021).

Estudo da Euromonitor International (2019) mostrou que em 2018 a indústria de alimentos saudáveis embalados atingiu valor de mercado de US\$446 bilhões. O setor de alimentos saudáveis cresceu 33% entre 2015 e 2020 e a expectativa é que até 2025 cresça mais de 27% (EUROMONITOR, 2021).

Segundo o Documento Brasil Bakery and Confectionary Trends 2020 (2014), entre as macrotendências mundiais observadas para o mercado de panificação e confeitaria encontram-se a “Nutrição e a Funcionalidade”, ou seja, os consumidores estavam buscando ingredientes funcionais ou nutrientes específicos com apelo para manutenção da saúde; já na macrotendência “Naturalidade e Autenticidade”, os consumidores estavam procurando ingredientes ou alimentos naturais como frutas, por exemplo o cacau e o abacate, além de produtos sem lactose e sem glúten; e na macrotendência “Premiumização e Experiência”, o Documento mostra que os consumidores buscavam ingredientes exóticos, produtos com incorporação de ingredientes e indulgência saudáveis.

Segundo dados da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) (2019), é esperado que o comércio das principais frutas tropicais (manga, abacaxi, abacate e mamão) apresente um aumento nos próximos anos devido às mudanças nas preferências dos consumidores.

De acordo com o IBGE (2019), o Estado de São Paulo é o maior produtor de abacate no país. Entre as diferentes variedades de abacate encontradas no

Brasil, a do tipo Breda é uma das mais consumidas, pois possui um gosto mais doce, atendendo as características do hábito alimentar do consumidor brasileiro (HOLBACH, 2012).

Oliveira (2011) assegura que o cultivo de abacate é interessante pois apresenta produção e colheita praticamente o ano todo, de maio a dezembro. O fruto possui grande potencial para ser aplicado nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, sobretudo pela diversidade de seus nutrientes e fitoquímicos bioativos (QIN; ZHING, 2016). Ainda de acordo com os autores, os benefícios à saúde associados ao consumo regular de abacate estão aumentando sua demanda global.

Conforme dados divulgados pela Organização Mundial da saúde, WHO (2021), doenças cardiovasculares são as principais causas de morte ao redor do globo, sendo que em 2019, 32% das mortes no mundo foram causadas por essas doenças. Credidio (2010) concluiu em seu trabalho que o consumo diário da polpa de abacate gerou melhora no quadro de saúde de pessoas com colesterol e triglicerídeos alterados, que são fatores que levam às doenças cardiovasculares.

O consumo do azeite de abacate, que é obtido a partir da polpa da fruta, também oferece benefícios à saúde, pois se destaca pelo teor elevado de ácidos graxos monoinsaturados e de compostos bioativos, como tocoferóis, carotenoides e fitoesteróis (NOGUEIRA-DE-ALMEIDA, 2018). Sabe-se que a composição em ácidos graxos monoinsaturados do azeite de abacate e do azeite de oliva são similares, assim, como os benefícios do consumo diário de azeite de oliva são reconhecidos mundialmente, o que contribuí para incentivar a população a ingerir azeite de abacate.

Chocolate é um produto mundialmente consumido e vem ganhando destaque nos últimos anos por causa dos benefícios já comprovados do cacau para a saúde. Seu consumo, principalmente de chocolate amargo, está associado, além da sensação de prazer, a um alimento nutritivo e rico em compostos antioxidantes. Segundo pesquisa do IMARC (2017), a expectativa do mercado global de chocolate amargo é que ele cresça mais de 60% entre 2017 e 2023.

Em busca constante de inovação tecnológica na área de ingredientes saudáveis, a indústria de alimentos tem desenvolvido novos produtos com o uso da tecnologia de microencapsulação. De acordo com PR Newswire (2022) o mercado global de microencapsulação foi avaliado em US\$ 8,92 bilhões em 2020 e é

esperado que até 2027 atinja o valor de US\$ 21,12 bilhões. Segundo Favaro-Trindade *et al.* (2008) a microencapsulação tem sido bastante aplicada em lipídios que contem alto teor de ácidos graxos insaturados, com o objetivo de diminuir a susceptibilidade à oxidação.

Entre os diversos processos que englobam essa tecnologia, o *spray cooling* vem ganhando destaque por ser um processo rápido, seguro e limpo, além de ser um processo físico e que não agride o meio ambiente já que não utiliza solventes (ALBERTINI, 2008).

A demanda por produtos mais saudáveis empregando ingredientes inovadores, bem como o emprego de tecnologias limpas foram determinantes na escolha deste trabalho, o qual busca oferecer um chocolate amargo que, além dos benefícios do cacau, irá contar também com os benefícios nutricionais do azeite de abacate.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL

- Desenvolver chocolate amargo contendo ingrediente inovador, constituído por azeite de abacate microencapsulado, obtido por processo de *spray cooling*, com função de melhorar aspectos de saudabilidade do produto.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer o percentual máximo de azeite de abacate na formulação da micropartícula;
- Caracterizar a micropartícula contendo azeite de abacate;
- Avaliar o processo de produção do chocolate amargo controle (puro), e contendo diferentes proporções de azeite de abacate livre e microencapsulado;
- Caracterizar e comparar as propriedades físico-químicas e reológicas das amostras obtidas de chocolate;
- Avaliar o perfil nutricional dos chocolates.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Alimentação saudável

Cuidar da saúde tem sido há alguns anos prioridade de muitas pessoas e uma dieta balanceada parece ser o pilar do bem-estar humano.

Em 2020, o mercado global de alimentos voltados à saúde e bem-estar foi avaliado em US\$ 733,1 bilhões e está projetado para aumentar para US\$ 1 trilhão até 2026 (STATISTA, 2021).

Segundo o Brasil Food Trends (2010), algumas macrotendências na demanda por alimentos como “Sensorialidade e Prazer”, “Saudabilidade e Bem-Estar”, “Conveniência e Praticidade”, “Confiabilidade e Qualidade” e “Sustentabilidade e Ética” ganhando destaque e conquistando a preferência de consumidores. Cabe ressaltar que, dentro da tendência de “Saudabilidade e Bem-

Estar”, os consumidores vêm buscando produtos com menor teor de açúcar. Em 2018, o Ministério da Saúde - MS, em conjunto com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, estabeleceu o Plano Nacional de Redução de Açúcar, em parceria com diversas Associações Brasileiras voltadas para o setor de alimentos, para retirar de alimentos e bebidas industrializadas mais de 144 mil toneladas de açúcares até 2022.

A pandemia causada pelo COVID-19 acelerou muitas dessas tendências em uma parcela do mercado, já que, de acordo com Kruglikov *et al.* (2020), algumas doenças correlacionadas com a alimentação, como por exemplo a obesidade e o diabetes Tipo 2, foram classificadas como “comorbidade” para COVID-19. Outra categoria de doença designada como comorbidade foram as doenças cardiovasculares, onde, segundo a Sociedade Brasileira de Cardiologia - SBC, cerca de 14 milhões de brasileiros são acometidos com alguma doença no coração e 30% de todas as mortes do país são devidas a essas doenças cardiovasculares (Sociedade Brasileira de Cardiologia, 2020). Ainda de acordo com a SBC, o HDL (High Density Lipoproteins) protege o coração dessas doenças cardiovasculares, com cerca de 70% do colesterol sendo produzido pelo próprio organismo, e 30% proveniente da dieta, o que justifica a necessidade de manter uma alimentação equilibrada.

Alimentos reconhecidos pelo seu grande potencial de proteção do coração são os azeites ricos em ácidos graxos monoinsaturados, que, segundo Rodrigues *et al.* (2014), é um componente chave da Alimentação Mediterrânica, considerada Patrimônio Imaterial da Humanidade pela Unesco em 2013, e reconhecida cientificamente por associar uma alimentação saudável com a diminuição de desenvolvimento de doenças cardiovasculares, neurodegenerativas e diabetes mellitus Tipo 2. Devido ao seu aspecto peculiar de sabor, na dieta mediterrânica é muito comum o consumo de azeite de oliva, mas existem outros azeites disponíveis no mercado que possuem as mesmas características benéficas à saúde que o azeite de oliva, como por exemplo, o azeite de abacate (TANGO *et al.*, 2014; QIN; ZHONG, 2016; NOGUEIRA-DE-ALMEIDA, 2018).

A ação antioxidantes de compostos bioativos presentes em alguns alimentos também merece destaque na busca pela saudabilidade. O chocolate é conhecido por ser um produto indulgente, mas historicamente tem sido consumido devido a seus benefícios para saúde (Katz *et al.*, 2011). O aumento do consumo de

chocolate amargo observado nos últimos anos pode ser devido a fatores tais como maior teor de cacau, e, conseqüentemente, maior presença de compostos fenólicos, menor teor de açúcar e ausência de leite em sua formulação, atendendo a grupos específicos de consumidores, como veganos e intolerantes à constituinte do leite como proteínas e lactose.

3.2. Abacate

3.2.1. Mercado de abacate

Devido à sua boa qualidade nutricional, com presença de proteínas, vitaminas, minerais e fibras, além de possuir alto teor de lipídeos, o abacate é um fruto com grande potencial econômico, sendo utilizado por diversas indústrias como a farmacêutica, cosmética, biocombustível e de alimentos (MASSAFERA *et al.*, 2010; QIN; ZHONG, 2016; NOGUEIRA-DE-ALMEIDA *et al.*, 2018).

De acordo com o *International Trade Center*, nos últimos anos o abacate se tornou um dos frutos com maior tendência de consumo ao redor do mundo e também o superalimento favorito. O abacate é considerado um fruto extremamente versátil já que pode ser consumido em todas as refeições e de maneiras diferentes, seja como doce ou salgado (INTRACEN, 2018).

Em 2019 o valor do mercado global de abacate era de US\$ 12,82 bilhões e, segundo o STATISTA (2020), a expectativa é que até 2025 seja de US\$ 17,91 bilhões, representando um crescimento de quase 40% em 6 anos. O consumo *per capita* de abacate nos Estados Unidos mais do que dobrou de 2010 a 2020, atingindo mais de 3,9 kg por ano, e esse valor pode passar de 5 kg de abacate consumido por pessoa até 2026 (STATISTA, 2020; RABOBANK, 2020).

Segundo a FAO (2019), o Brasil é o sétimo maior produtor de abacate do mundo, atrás de México, República Dominicana, Peru, Colômbia, Indonésia e Quênia, respectivamente, com uma produção de 242.392 toneladas, contra 2.300.899 toneladas produzidas no México. De acordo com o IBGE (2019), o Estado de São Paulo é o maior estado produtor de abacate, representando mais de 50% da produção nacional, com uma produção de 122.954 toneladas de abacate, seguido pelo Estado de Minas Gerais, com produção de 69.538 toneladas.

O abacate foi o 22º produto mais comercializado no CEAGESP (Companhia de Entrepósitos e Armazéns Gerais de São Paulo) em 2019. A comercialização foi de 51.109 toneladas de abacate, sendo que a terceira variedade mais vendida foi a Breda, representando 13,82% do total de vendas de abacate, precedida pelas variedades Fortuna, 33,36% e Quintal, 22,94% (CEAGESP, 2020).

Conforme pesquisa do *Market Research Future*® (2021), o mercado de azeite de abacate deve crescer 6,5% de 2020 a 2024, alcançando um valor de US\$ 1,1 bilhões até final desse período. O mercado de alimentos e bebidas foi o que mais ofereceu o azeite de abacate para seus consumidores em 2020, quando comparado com indústrias de outros segmentos. Informações e dados sobre o mercado global de azeite de abacate, incluindo produção, importação e exportação, consumo, custos e preços ainda são muito limitados; no entanto é importante destacar o crescimento da demanda nos últimos anos (CERVANTES-PAZ, 2021).

3.2.2. O abacate e suas variedades

O abacate foi descoberto no início do século XVI por navegadores durante expedições na América Central. Segundo Donádio (1995), o abacate já era conhecido em 1519 na Colômbia, e em 1526 no México, e foi introduzido na Europa no ano de 1601, chegando nos Estados Unidos apenas no século XIX.

O abacateiro é um fruto da família *Lauraceae*, subgênero *Persea*, com aproximadamente 50 gêneros diferentes. O abacate é representado por três grupos ou raças, a *Persea americana* var. *drymifolia* (Mexicana), *Persea americana* var. *americana* (Antilhana) e a *Persea americana* var. *guatemalensis* (Guatemalense) (DONÁDIO, 1995).

Segundo Nogueira-de-Almeida *et al.* (2018), cada raça engloba diferentes variedades de abacate. Na raça Mexicana as principais variedades são Duke e Ettinger, enquanto na raça Antilhana são Pollock, Simmonds e Fucks e na raça Guatemalense as principais variedades são Prince, Wagner, Linda e Ricon. Além dessas variedades, é possível encontrar no mercado diversas outras variedades híbridas, resultantes de cruzamentos naturais entre as raças. Breda, Fortuna, Fuerte, Geada, Hass, Margarida, Ouro Verde e Quintal são exemplos de variedades híbridas. As variedades Hass e Fuerte são denominadas “avocado” e são bastante

valorizadas internacionalmente devido ao seu alto teor de lipídeos. As demais variedades híbridas são denominadas abacates tropicais (NOGUEIRA-DE-ALMEIDA *et al.*, 2018).

Devido a hibridação tanto das raças quanto de seus próprios híbridos, o abacateiro consegue se adaptar a diversas situações de clima e solo, que superam as de qualquer outra árvore frutífera (DONÁDIO, 1995).

Cada variedade tem suas características de peso, tamanho, cor e textura da casca, época de safra, teor de água e teor de azeite na polpa. A variedade Breda é caracterizada por tamanho pequeno a médio, forma de gota, casca lisa e verde brilhante, sabor ligeiramente mais adocicado e sua polpa possui um balanço entre teor de água e de azeite. Sua safra é de julho a setembro (ABACATES DO BRASIL, 2021).

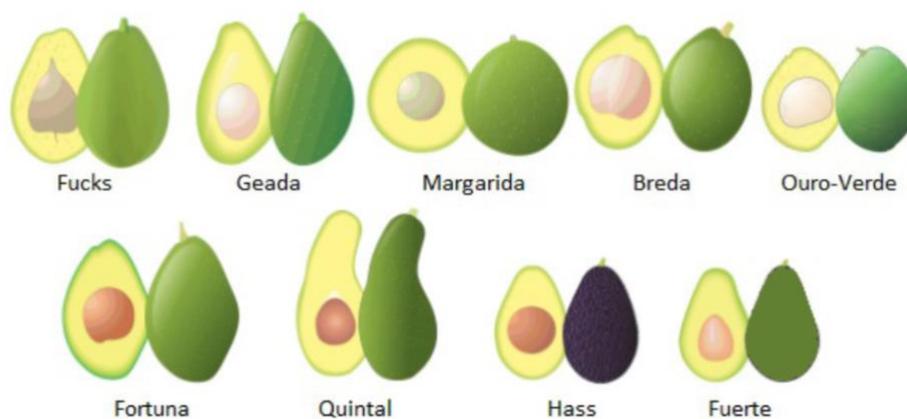


Figura 1 – Principais variedades de abacate produzidas no Brasil.

Fonte: NOGUEIRA-DE-ALMEIDA *et al.*, 2018.

3.2.3. Composição do fruto

O abacate possui uma única semente (drupa) e é constituído por casca (pericarpo), polpa (mesocarpo) e semente (endocarpo), onde a semente é mais comumente chamada de caroço (DONÁDIO, 1995). A proporção desses constituintes e, conseqüentemente, a composição nutricional do abacate, depende de diversos fatores como variedade, época de colheita, tempo de amadurecimento e características do clima e do solo do local de plantio (NOGUEIRA-DE-ALMEIDA *et al.*, 2018).

Em sua pesquisa sobre caracterização de frutos de abacate, Tango *et al.* (2004) estudaram 24 variedades de abacate e encontraram uma proporção média de 68,6% de polpa, 17,4% de caroço e 14% de casca; Já Krumreich (2018), que realizou sua pesquisa com abacates da variedade Breda, encontrou uma proporção de 71,89% de polpa, 21,22% de caroço e 6,89% de casca.

Segundo Nogueira-de-Almeida *et al.* (2018), o abacate se caracteriza por possuir alto valor energético e nutricional, quando comparado a outros frutos tropicais, e essa característica está relacionada, principalmente, com a polpa do abacate, que além de conter alto teor de lipídeos, possui alto teor de proteínas e de fibras. Seu teor de carboidrato é baixo em comparação a outros frutos e possui uma boa constituição mineral.

De acordo com Dreher (2013), o abacate é um dos poucos alimentos ricos em vitamina E e vitamina C, que são antioxidantes, e também é um fruto cuja porção de carboidrato é composta por 80% de fibra alimentar, sendo 70% insolúvel e 30% solúvel. O fruto destaca-se também por possuir três vezes mais potássio, quando comparado com a banana (CREDIDIO, 2010).

Krumreich (2018) encontrou em sua pesquisa um teor de lipídeos na variedade Breda considerado de médio a alto, de 15,81 g/100 g de polpa; teor de umidade de 78,18%, e 1,73 g/100 g de proteínas, os teores de umidade e proteína são considerados altos em relação a outras variedades. Já os teores de fibras e cinzas encontrados, de 1,55 g/100 g e 0,58 g/100 g, respectivamente, foram considerados baixos quando comparados a outras variedades (KRUMREICH, 2018).

3.2.4. Azeite de abacate

A Resolução vigente no Brasil para óleos vegetais, RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, não faz nenhuma alegação específica sobre o óleo de abacate, no entanto, utiliza-se a mesma lógica para outros frutos, onde denomina-se azeite de abacate o produto obtido da polpa do abacate, sem mistura de outros óleos.

A importância do azeite de abacate nas indústrias de gorduras e óleos é evidenciada pelos seus nutrientes e benefícios à saúde (QIN; ZHONG, 2016). O azeite pode ser encontrado tanto no caroço como na polpa do abacate, com maior teor na polpa (MASSAFERA *et al.*, 2010; OLIVEIRA, 2011).

As variedades mais indicadas para extração do azeite de abacate são aquelas com menores teores de umidade, como Hass, Fuerte e Glória, e que apresentam uma média acima de 18% de lipídeos na polpa (TANGO *et al.*, 2004). A composição do azeite de abacate depende da variedade, grau de maturação dos frutos, local de plantio e condições climáticas.

O azeite de abacate é caracterizado por apresentar alto teor de ácido graxo monoinsaturado, ácido oleico, o que o torna semelhante quimicamente ao azeite de oliva (TANGO *et al.*, 2004; QIN; ZHONG, 2016).

Outra característica importante do azeite de abacate são os compostos lipossolúveis como os carotenoides, fitoesteróis e tocoferóis. Os principais carotenoides presentes no azeite de abacate são luteína, α -caroteno, β -caroteno, zeaxantina, neoxantina e violaxantina. Dentre os fitoesteróis, os principais compostos são campesterol, estigmasterol, β -sitosterol, delta-5-avenasterol, sitostanol, clerosterol e campestanol. O principal tocoferol presente é o α -tocoferol (vitamina E) (QIN; ZHONG, 2016; NOGUEIRA-DE-ALMEIDA *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Composição dos principais ácidos graxos presentes no azeite de abacate extraídos de diferentes variedades.

Ácido graxo	Breda *	Fuerte **	Hass **
Palmítico [16:0] (%)	20,90	20,20	24,50
Palmitoleico [16:1] (%)	5,96	7,90	13,30
Oléico [18:1 n-9] (%)	59,14	61,40	47,70
Linoleico [18:2 n-6] (%)	10,65	10,10	14,20

Fontes: * Adaptado de KRUMREICH, 2018; ** TANGO *et al.*; 2004.

Tabela 2 – Compostos bioativos presentes no azeite de abacate Breda e Margarida.

Composto bioativo	Breda**	Margarida*
Campesterol (mg/ 100g)	9,59	4,20
Estigamasterol (mg/ 100g)	1,12	1,30
β -sitosterol (mg/ 100g)	64,56	77,05
α -tocoferol (mg/ 100g)	5,38	6,71
Carotenóides (mg β -Caroteno/ kg)	88,22	-
Clorofila (mg/ kg)	1,18	-

Fontes: * Adaptado de NOGUEIRA-DE-ALMEIDA *et al.*, 2018; ** Adaptado de KRUMREICH, 2018.

As Tabelas 1 e 2 trazem dados de perfil de ácidos graxos e de compostos bioativos presentes, respectivamente, em diferentes variedades de azeites de abacate. Os dados apresentados da variedade Breda são as médias dos resultados obtidos por Krumreich (2018), para diferentes formas de secagem e diferentes métodos de extração do azeite proveniente da polpa.

3.2.5. Benefícios funcionais e nutricionais do abacate e seu azeite

De acordo com DREHER (2013), há diversos estudos na literatura sobre a composição do abacate e seus benefícios para saúde. Segundo o autor, o consumo regular de abacate pode influenciar no controle de peso, devido a presença de gorduras que aumentam a saciedade de pacientes mais rapidamente e a presença de alto teor de ácidos graxos monoinsaturados os quais protegem contra o acúmulo de gordura na barriga. Além disso, a xantofila, fitoesterol presente no abacate, age como antioxidante e protege as células contra o envelhecimento. A combinação de luteína e zeaxantina com ácidos graxos monoinsaturados também torna o abacate um protetor da saúde dos olhos. Outros fatores benéficos citados foram a ação da alta biodisponibilidade de luteína e zeaxantina no abacate na proteção da pele contra as radiações UV e a potencial ação anticarcinogênica do abacate devido à presença de compostos fitoquímicos bioativos, como o carotenoide.

O grande sucesso do azeite de abacate se dá pelo fato de que sua composição é similar ao azeite de oliva, onde os benefícios de seu consumo regular já são estudados e confirmados há décadas pela ciência, sendo que a dieta mediterrânea estimula o consumo diário de 25 ml de azeite de oliva. Cícero *et al.* (2008) concluíram em seu estudo que consumir essa quantidade de azeite de oliva todos os dias confere benefícios contra fatores de risco clássicos de doenças cardiovasculares.

Segundo Rodrigues *et al.* (2014), o azeite de oliva possui 78,6% de ácidos graxos monoinsaturados, enquanto Nogueira-de-Almeida *et al.* (2018), encontraram que o teor de ácidos graxos monoinsaturados no azeite de abacate pode chegar a 66,2%, dependendo da variedade. Ambos os azeites podem ser considerados ricos em ômega 9 (ácido oleico), que é um ácido graxo monoinsaturado essencial com papel fundamental na síntese de hormônios. O consumo de ômega 9 contribui para redução do risco de doenças cardiovasculares,

pois diminui a fração LDL (*Low Density Lipoproteins*) - colesterol, colesterol total e de triglicerídeos, sem alterar a fração HDL (*High Density Lipoproteins*) do plasma (REBOLLO *et al.*, 1998; TURATTI *et al.*, 2002).

Uma dieta rica em ácido oleico também reduz os níveis de fibrinogênio do plasma, fração que atua no desenvolvimento de lesões das artérias, servindo como prognóstico de doenças coronárias (REBOLLO *et al.*, 1998).

De acordo com Salgado *et al.* (2008), o azeite de abacate é uma fonte de vitamina E, já que 30ml desse azeite atendem 18% das necessidades diárias de um adulto. A vitamina E (α - toferol) é uma vitamina essencial e reconhecida pelo seu poder antioxidante. Os antioxidantes previnem a formação de radicais livres prejudiciais a partir dos processos de oxidação que naturalmente ocorrem no corpo e estão associados à redução da incidência de doenças cardiovasculares (PRYOR, 2000).

3.3. Microencapsulação

3.3.1. Definição e histórico

A microencapsulação é uma técnica pela qual substâncias nas formas sólida, líquida ou gasosa podem ser empacotadas dentro de um material, formando micropartículas, com o propósito de proteger essas substâncias (muitas vezes chamada de ativo ou material de interesse) das condições externas como luz, oxigênio, temperatura, umidade, etc. (DUBEY *et al.*, 2009).

As partículas obtidas na microencapsulação apresentam tamanhos variados em função do método de produção adotado, sendo que muitos deles geram amostras polidispersas e, com isso, os diâmetros das micropartículas podem variar de pouco menos de 1 micrômetro até alguns milímetros (DUBEY *et al.*, 2009; ZUIDAM, SHIMONI, 2010).

Apesar da microencapsulação ser uma tecnologia que está em constante desenvolvimento, acompanhando as demandas do mercado e o desenvolvimento de outras tecnologias, de acordo com Sobel *et al.* (2014) o primeiro registro de patente de um dos métodos de microencapsulação se deu em 1872, por Samuel Percy, que utilizou o método de *spray drying* para preservar os conteúdos sólidos do leite. Com o passar dos anos, outros métodos de microencapsulação foram

desenvolvidos e, atualmente, diversos segmentos industriais se beneficiam dessa tecnologia, como as indústrias farmacêuticas, alimentícias e cosméticas.

As tendências em processos de microencapsulação são focadas na redução do tamanho das partículas, em minimizar os custos de produção otimizando as capacidades produtivas, visando minimizar ou eliminar o uso de solventes e outros químicos potencialmente perigosos e gerar uma distribuição de tamanho de partículas mais uniforme (SOBEL *et al.*, 2014).

3.3.2. Aplicações da microencapsulação na indústria de alimentos

De acordo com Indústria... (2020) há anos a indústria de alimentos está preocupada em fornecer alimentos mais saudáveis e sustentáveis, recorrendo a inovação tecnológica, guiada conforme as tendências de consumo, visando aumentar o valor nutricional de alimentos (Indústria..., 2020).

Uma das principais finalidades da aplicação da tecnologia de microencapsulação em produtos alimentícios é viabilizar a incorporação de substâncias funcionais para aumentar seu valor nutricional. Isso é possível graças a uma das funções da microencapsulação que é a de aumentar a estabilidade de um material de interesse (ativo) devido a proteção proporcionada pela barreira promovida pela parede da micropartícula. Com isso, perdas promovidas, por exemplo, por oxidação, presença de luz, umidade e calor, podem ser minimizadas.

Outras funções da microencapsulação que podem ser citadas são (DUBEY *et al.*, 2009):

- A veiculação, que se baseia na modificação física de substâncias pela sua contenção na estrutura das partículas. Como exemplo tem-se a conversão de líquidos em sólidos na forma de pó; mudança de polaridade e de densidade do material ativo, o que facilita a manipulação e acondicionamento de ingredientes;
- A capacidade de mascarar odores, sabores e reatividade de materiais ativos, aumentando as possibilidades de aplicação dessas substâncias no desenvolvimento de novos produtos que sejam atraentes aos consumidores;

- O controle da liberação de compostos ativos, podendo ser aplicada na manipulação de efeitos sensoriais (sabor, odor, textura, cor, etc.) ou na proteção entérica de substâncias funcionais, que promove a proteção dessas substâncias na passagem pelo estômago até o intestino, auxiliando na preservação de suas funções e melhorando sua utilização pelo organismo (absorção, função pré e próbiótica, etc.).

3.3.3. Métodos de microencapsulação

Conforme apresentado por Rebello (2009), em sua revisão sobre microencapsulação de ingredientes alimentícios, diversos autores classificam os métodos de microencapsulação em três grandes grupos (físicos, químicos e físico-químicos) e cada um desses grupos, apresentam diversas formas de encapsular substâncias. Segundo o mesmo autor, entre os métodos físicos de encapsulação, também considerados métodos “limpos” ou “verdes”, são citados *spray drying*, *spray chilling/spray cooling*, leite fluidizado, liofilização e co-cristalização, já os métodos químicos incluem a polimerização interfacial, indução molecular e polimerização *in situ*; e entre os métodos físico-químicos encontram-se a coacervação simples, coacervação complexa e lipossomas.

3.3.4. Morfologia das micropartículas

Segundo Sobel *et al.* (2014), existem duas categorias de morfologia (forma e estrutura) das micropartículas formadas na microencapsulação, denominadas de microcápsula e microesfera.

A microcápsula possui um centro bem definido e por isso é considerada como uma forma completa de microencapsulação ou até mesmo chamada de cápsula “verdadeira”. O seu núcleo (material ativo) é concentrado na região central da cápsula e é classificada como sistema reservatório. Sua forma pode variar, dependendo do método usado para a formação da partícula.

A microesfera, por sua vez, pode ser formada, por exemplo, em processos mecânicos como emulsificação seguido de pulverização que é utilizado em

métodos de microencapsulação como *spray drying*. O material ativo, nesse caso, fica disperso na matriz da micropartícula. Esse tipo de estrutura é chamado também de sistema monolítico. Na formação das microesferas um pouco do ativo pode se alocar na superfície das partículas o que pode levar a uma exposição desse material às condições ambientais, limitando sua proteção. A formação de microesferas é considerada, em algumas situações, como uma microencapsulação incompleta e sua forma também pode variar.

Existem também formas e estruturas híbridas que combinam essas duas categorias de morfologia da microencapsulação, chamada de sistemas recobertos nos quais uma microesfera pode ser recoberta, melhorando a proteção do ativo.

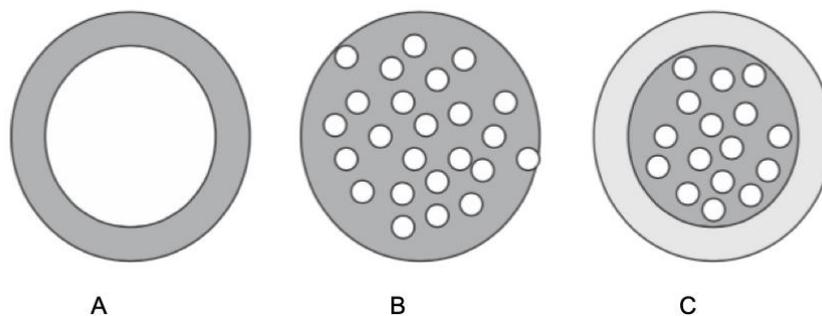


Figura 2 - Morfologia de micropartículas formadas na microencapsulação. A: Microcápsula verdadeira ou sistema reservatório; B: Microesfera ou sistema monolítico; C: Sistema misto com recobrimento.

Fonte: ZUIDAM; NEDOVIC; 2010.

3.3.5. Material de parede e material ativo

Alvim, Prata e Grosso (2016) afirmam que há diversas características a serem consideradas para definir o material de parede (ou material encapsulante) usado na microencapsulação, que na indústria de alimentos geralmente são utilizados carboidratos, lipídios, proteínas e suas misturas. Entre essas características estão o tipo de proteção esperada, tamanho da partícula desejada, mecanismo de liberação do ingrediente ativo, processo de microencapsulação disponível e/ou desejado, custo e aspectos regulatórios. Ainda de acordo com os mesmos autores, algumas características físicas e químicas do material de parede devem ser consideradas em sua escolha, tais como composição, peso molecular, capacidade de emulsificação, solubilidade, viscosidade e carga elétrica. Os autores

ênfatizam que é importante escolher materiais de parede que não reajam com o material ativo.

O material ativo também é chamado de material de interesse, de núcleo ou recheio. Na indústria de alimentos substâncias de diversas categorias de ingredientes como ácidos, bases, óleos, vitaminas, aminoácidos, óleos essenciais, corantes, enzimas, micro-organismos, substâncias funcionais, antioxidantes, entre outros, são encapsulados para melhorar suas possibilidades de aplicação em matrizes alimentícias. Sua escolha influencia na definição do material de parede a ser utilizado, já que eles não devem reagir entre si (FAVARO-TRINDADE *et al.*, 2008). Também deve-se conhecer as características químicas e físicas do ativo para se desenvolver uma boa estrutura de proteção e liberação da micropartícula.

3.3.6. Mecanismos de liberação do material ativo

Uma das razões que torna a microencapsulação uma tecnologia tão atraente para a indústria de alimentos é pela sua capacidade de liberar, de forma controlada, o material ativo da micropartícula.

Segundo Sobel *et al.* (2014), há diversos mecanismos de liberação de um material ativo encapsulado e é necessário conhecê-los para identificar qual o melhor mecanismo para a aplicação desejada do ativo no alimento. A liberação do material ativo pode ser imediata, através de solubilização, desintegração ou desorganização do material de parede, ou pode ocorrer gradualmente, através da parede (Alvim, Prata e Grosso, 2016). Os mecanismos usados como “gatilho” para essa liberação podem ser temperatura, atividade enzimática, pH, solubilidade, força mecânica (mastigação). Dependendo do papel tecnológico ou nutricional do ativo a liberação do mesmo pode ocorrer durante diferentes etapas como no processamento, armazenamento ou consumo de um alimento (SOBEL *et al.*, 2014).

3.3.7. *Spray Cooling*

A técnica de *spray cooling* consiste em um processo de microencapsulação com formação de microesferas, semelhante à técnica de *spray drying*, pois também pulveriza a formulação de encapsulação em uma câmara, mas, ao contrário da secagem por *spray drying*, que utiliza ar quente para evaporação da água e,

subsequente, secagem e formação da partícula, o *spray cooling* utiliza ar frio para solidificar o material de parede da partícula que está aquecido e derretido, na forma líquida. Essa técnica de encapsulação emprega materiais lipídicos sólidos como materiais de parede e recebe o nome de *spray chilling* quando esses materiais tem uma temperatura de fusão de 34 °C a 42 °C e de *spray cooling* quando os materiais de parede têm pontos de fusão mais altos (ALVIM, PRATA e GROSSO, 2016; ZUIDAM; NEDOVIC, 2010).

O processo de *spray cooling/chilling* é dividido em duas etapas. A primeira etapa consiste na mistura do ingrediente ativo ao agente encapsulante, no estado fundido, que pode ser por dispersão, dissolução ou emulsificação, e na segunda etapa ocorre a atomização dessa mistura no interior da câmara de resfriamento. Essa mistura passa antes por um bico aquecido, escolhido conforme granulometria desejada para o produto em pó, sendo atomizado por meio de injeção de ar comprimido. A câmara, por sua vez, está resfriada por ar frio ou nitrogênio líquido, ocorrendo então a transferência de calor entre as gotas pulverizadas da mistura de gordura e ativo e o meio de resfriamento, resultando na solidificação do material de parede, estabilizando e formando a estrutura das micropartículas (ALVIM *et al.*, 2013).

Os ativos de interesse encapsulados no processo de *spray cooling/chilling* podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos (ALVIM, PRATA e GROSSO; 2016; OXLEY; 2012).

Os materiais de parede comumente empregados no processo de *spray cooling/chilling* são lipídeos (ALVIM *et al.*, 2013).

Quanto ao mecanismo de liberação do material ativo no processo de *spray cooling/chilling*, GOUIN (2004) afirma que, além do derretimento da matriz de gordura por efeitos de temperaturas, outros fatores influenciam na cinética de liberação do ativo, como força osmótica e ruptura mecânica.

De acordo com Alvim, Prata e Grosso (2016), outras técnicas de microencapsulação podem ser utilizadas para produção de micropartículas lipídicas sólidas, como por exemplo a homogeneização utilizando alta pressão. A vantagem do uso da técnica de *spray chilling/cooling* na produção de micropartículas lipídicas é que essa produção é possível em apenas uma etapa, sem precisar de uma etapa secundária para remoção de água, como no caso da homogeneização que envolve a formação inicial de uma emulsão aquecida onde a fase contínua é água e a fase

dispersa é a mistura de gordura e ativo. Porém, a desvantagem da tecnologia de *spray cooling/chilling* é que existe o limitante de adição de agente ativo, geralmente cerca de 30% da micropartícula é composto pelo agente ativo, além do fator que a micropartícula formada é do tipo matriz, onde parte do agente ativo pode ficar exposto na superfície das micropartículas.

Quando comparada a outras tecnologias de encapsulação, a técnica de *spray cooling/chilling* também oferece a vantagem de ter custo relativamente baixo, altas taxas de produção e fácil *scale-up* (BYUN, *et al.*, 2010; OXLEY, 2012).

Durante o processo de *spray cooling/chilling* é possível ainda carrear ingredientes e aditivos que possam atuar como coadjuvantes de processo ou melhorar o perfil nutricional dos produtos em que serão aplicados. No caso específico de chocolates, por exemplo, podem ser incorporados vitaminas e aromas. Esse processo também pode ser utilizado para dupla encapsulação de um ativo sensível (SOBEL *et al.*, 2014).

3.4. Chocolate

3.4.1. História

Os registros na história indicam que as primeiras plantações de cacau, matéria prima para produção do chocolate, foram estabelecidas pelos Maias em 600 D.C. (Depois de Cristo) e que as amêndoas de cacau eram utilizadas como moedas de troca e também como ingrediente para produzir uma bebida amarga, chamada *xocolatl*, que significa “água amarga” (BECKETT, 2008).

Cristóvão Colombo conheceu essa bebida em uma de suas expedições pela América Central, no início do século XVI, mas foi próximo ao ano de 1520 que essa bebida chegou à Europa, através de Don Cortez, que a conheceu no México. Os espanhóis adicionaram açúcar ao *xocolatl* para diminuir o amargor e o sabor adstringente da bebida e, com o passar do tempo, também foi adicionado leite. A bebida era muito cara e, por isso, consumida apenas pela aristocracia (BECKETT, 2008).

Foi apenas em 1847 que uma indústria inglesa, *Fry's*, produziu a primeira barra de chocolate sólido do mundo, sendo que a barra de chocolate ao leite como

conhecemos hoje, foi produzida em 1875, na Suíça, por Daniel Peter (BECKETT, 2008).

3.4.2. Aspectos Regulatórios

Segundo a legislação vigente no Brasil, RDC nº 264 de 22 de setembro de 2005, chocolate “é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao L.*), massa (ou pasta ou líquido) de cacau, cacau em pó e/ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25% (g/ 100 g) de sólidos totais de cacau”. O chocolate branco, por sua vez, “é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo no mínimo, 20% (g/ 100g) de sólidos totais de manteiga de cacau” (BRASIL, 2005).

Já segundo a legislação vigente na Europa, chocolate é o “produto obtido a partir de produtos do cacau e de açúcares, que contém, no mínimo, 35% da matéria seca total de cacau, dos quais pelo menos 18% são de manteiga de cacau e no mínimo 14% são de matéria seca de cacau isenta de gordura” (DIRETIVA 2000/36/EC).

3.4.3. Principais ingredientes

Os ingredientes mais usualmente empregados na produção de chocolate são os derivados de cacau, sobretudo o líquido e a manteiga, o açúcar, derivados de leite, emulsificantes como a lecitina de soja e o PGPR (polirricinoleato de poliglicerol) e aromas.

A manteiga de cacau é um dos derivados do cacau e tem grande importância na fabricação do chocolate pois, segundo Luccas e Kieckbush (2006), é responsável por diversos atributos de qualidade do chocolate como brilho, derretimento na boca, dureza e quebra à temperatura ambiente (*snap*), e sua natureza polimórfica define as condições de processamento e estabilidade física do chocolate durante transporte e armazenamento.

Quimicamente a manteiga de cacau é composta, em sua maioria, por triacilgliceróis, formados por três ácidos graxos esterificados em uma molécula de glicerol. Cerca de 95% desses ácidos graxos presentes na manteiga de cacau são

representados pelos ácidos oleico (C18:1), ácido esteárico (C18:0) e ácido palmítico (C16:0). Segundo Beckett (2008), o fato de ser uma gordura com poucos componentes, a manteiga de cacau é capaz de derreter rapidamente com uma pequena variação de temperatura, como por exemplo, a diferença de temperatura ambiente e a da boca. A manteiga de cacau pode apresentar até seis formas cristalinas diferentes, sendo que a Forma I ou γ é a mais instável, de menor densidade e com menor temperatura de fusão. A Forma V ou β , capaz de ser obtida durante o correto processo de pré-cristalização ou temperagem do chocolate, apresenta maior estabilidade, resultando em um empacotamento cristalino que facilita a contração e, conseqüentemente, a redução de volume durante resfriamento, facilitando a desmoldagem e possibilitando a obtenção de chocolates com boas características de derretimento, *snap* e brilho adequados e maior estabilidade ao *fat bloom*. Na realidade, a Forma VI é reconhecidamente a Forma mais estável da manteiga de cacau, porém, ela só é formada a partir da Forma V, e depois de um longo período em que o chocolate está armazenado em condições adequadas, de 18 a 20 °C, pois trata-se de uma transição sólido-sólido. Cabe ressaltar que a formação dessas diferentes Formas cristalinas é dependente das condições empregadas de tempo, temperatura e taxa de resfriamento do chocolate (LUCCAS, 2001, BECKETT, 2008).

A massa ou líquido, outro importante derivado do cacau, é obtida a partir da moagem dos *nibs*, provenientes da amêndoa triturada do cacau, e cerca de 50 a 55% de sua composição é formado por manteiga de cacau. Quando a massa de cacau é prensada, normalmente em prensas hidráulicas, dá-se origem à manteiga de cacau natural e uma torta, com aproximadamente 10 a 12% de gordura remanescente, de onde é possível obter o cacau em pó a partir de processos adequados como moagem, pulverização e temperagem (LUCCAS, 2001; AFOAKWA, 2010). Em chocolate ao leite e amargo, além de conferir a cor, a massa de cacau contribui para o sabor e características adequadas de reologia e textura do chocolate.

O açúcar utilizado no chocolate, também denominado de sacarose, é um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose e uma de frutose. Suas principais fontes são a cana de açúcar e a beterraba. Tem como principais funções conferir características de dulçor e de agente de corpo. O açúcar é disponibilizado no mercado de diversas formas, como cristal, moído, refinado ou

impalpável/confeiteiro. O processo de fabricação de chocolate e o custo do produto são relevantes para definir qual tipo de açúcar será usado pela indústria, com exceção do impalpável que é utilizado em confeitarias. Os tipos de açúcares mais utilizados na fabricação de chocolates são os do tipo cristal ou moído, dependendo do processo/refino empregado (rolos ou cilindros, processo simples ou duplo, ou moinho de esferas) (LUCCAS, 2001; RICHTER; LANNES, 2007).

Os derivados de leite são utilizados principalmente em chocolates branco e ao leite, e os mais empregados são o leite em pó integral ou desnatado e o soro de leite em pó, normalmente desmineralizado ou parcialmente desmineralizado, para evitar presença de sabor salino. O uso destes derivados também está intrinsicamente ligado ao custo e benefício das características do produto final. Segundo Afoakwa (2010) e Beckett (2008), o leite em pó, além de ser utilizado para contribuir com a maciez do chocolate e aumentar o seu valor nutricional, também é fonte de lactose, um açúcar redutor que participa da reação de *Maillard*, uma reação química que resulta na formação do aroma, cor e sabor, característicos do chocolate.

Visando melhorar a reologia do chocolate, tanto a viscosidade quanto o limite de escoamento, são utilizados emulsificantes, como a lecitina e o PGPR (polirricinoleato de poliglicerol). Segundo Afoakwa (2010), a lecitina de soja reduz a viscosidade e aumenta a tolerância à umidade, e essa adição pode variar de 0,1 a 0,3% da formulação total. As principais fontes de lecitina empregadas em chocolate são a soja e o girassol (AFOAKWA, 2019). Esse mesmo autor afirma que o PGPR é utilizado para reduzir o limite de escoamento do chocolate e, por legislação, é permitido o uso de até 0,5% da formulação, sendo esse limite estabelecido tanto pela União Europeia como pela ANVISA, no Brasil. O uso de PGPR também pode propiciar uma redução de custo para a produção de chocolate, já que permite utilizar menos manteiga de cacau para obter uma reologia adequada.

É muito comum o uso da lecitina e do PGPR combinados, para obter um limite de escoamento e uma viscosidade desejáveis e compatíveis com a aplicação final do chocolate.

Os chocolates também podem ser adicionados de aromas, os quais podem ser naturais ou artificiais, estes últimos podendo ser idênticos aos naturais ou sintéticos. A aplicação mais tradicional em chocolate é o aroma de baunilha.

3.4.4. Processo de fabricação

O processo tradicional de fabricação de chocolate inicia-se com a etapa de mistura, que pode ser em batelada ou contínua, e consiste na homogeneização dos ingredientes em um misturador aquecido. Parâmetros de tempo e temperatura são ajustados conforme o tipo de chocolate que será fabricado (AFOAKWA, 2010).

A segunda etapa é a de refino, que visa diminuir o tamanho das partículas do açúcar, de derivados de leite e da massa de cacau para a faixa de 20 a 25 μm . De acordo com Afoakwa (2010), o tamanho final das partículas exerce grande influência na reologia e nas propriedades sensoriais do produto final.

Existem diversos processos de refino que podem ser utilizados na fabricação de chocolate, sendo que os mais encontrados são comumente empregados nos chamados método convencional e método alternativo, que utilizam o moinho de rolos ou cilindros e o moinho de esferas, respectivamente, ambos com controle de temperatura. O método convencional, mais utilizado por grandes indústrias, consiste em uma sequência de rolos, geralmente 5 rolos, que, conforme Talbot (2009), cada rolo sucessivo gira mais rápido que o anterior e à medida que a massa de chocolate passa de um rolo para o outro o chocolate vai sendo refinado. O tamanho final das partículas depende das folgas ou espaços entre os rolos e suas velocidades relativas (TALBOT, 2009). As forças presentes nesse processo de refino são de cisalhamento e compressão.

Um dos métodos alternativos de refino mais presentes em pequenas indústrias utiliza o refinador de bolas ou esferas, que combina diferentes tamanhos de esferas de aço para diminuir ou refinar a massa de chocolate. As forças presentes são a de cisalhamento e de impacto, já que as esferas sofrem contato e colisões uma contra as outras e também com a parede interna do moinho, quebrando as partículas de açúcar, cacau e leite em tamanhos menores. Cada processo de refino poderá resultar em características sensoriais diferentes do chocolate.

A terceira etapa na fabricação do chocolate é a conchagem, considerada a etapa final do processo de fabricação da massa de chocolate, que, além de influenciar a reologia da massa, contribui para desenvolvimento do sabor e aroma do chocolate, devido a ocorrência da reação de *Maillard*. Os parâmetros controlados nesta etapa são o tempo e a temperatura de conchagem, em geral,

uma temperatura mais elevada significa um período mais curto de conchagem (BECKETT, 2008). Segundo Tanabe e Hofberger (2006) a temperatura da conchagem deve ser entre 60°C e 70°C, dependendo do tipo de chocolate, sendo necessário a agitação da massa de chocolate durante o processo.

A conchagem é comumente dividida em três etapas no processo convencional de fabricação de chocolate (AFOAKWA, 2010; BECKETT, 2008). A primeira etapa é a conchagem seca, onde a massa adquire consistência semelhante a um pó ou fica no formato de pequenas esferas, dependendo do tipo de concha, devido a adição de apenas parte da manteiga de cacau na concha, juntamente com os demais sólidos, açúcar, cacau e leite em pó. É na conchagem seca que é possível acelerar a retirada da umidade da massa de chocolate, bem como eliminar compostos voláteis indesejados, como por exemplo o ácido acético formado na etapa de fermentação das amêndoas de cacau, nas fazendas. A próxima etapa da conchagem é denominada conchagem plástica, nela o restante da manteiga de cacau é incorporado à massa de cacau. Essa é a etapa mais longa e, por isso, determina o tempo total de conchagem e, conseqüentemente, a qualidade do produto final. Nessa etapa ocorre o envolvimento das partículas sólidas pela fase gordurosa, melhorando a estabilidade física do chocolate durante o armazenamento. A última etapa e a mais curta, denominada de conchagem líquida, que consiste na adição dos emulsificantes e aromatizantes e finalização do produto. Esta etapa melhora bastante a reologia e propriedades de transporte do produto nas tubulações, bem como melhora a eficiência de dosadoras e recobrideiras. Devido às propriedades da lecitina, recomenda-se a diminuição da temperatura e velocidade de rotação da concha durante esta etapa. Após a conchagem a próxima etapa na fabricação do chocolate é a temperagem, que tem como objetivo permitir a cristalização da manteiga de cacau em sua forma mais estável, denominada de Forma Beta ou Forma V. Essa etapa consiste na movimentação da massa de chocolate e resfriamento próximo a 29 °C (referência para chocolate sem leite), seguida de aquecimento para fusão de cristais instáveis. Inicialmente o chocolate é aquecido de 40 °C a 45 °C para garantir que as seis formas de cristais da manteiga de cacau derretam. Depois o chocolate é resfriado em temperaturas variando de 27 a 29 °C para formação das Formas IV e V dos cristais da manteiga de cacau. Em seguida, é realizado um aquecimento a

31 °C, que fundirá todos os cristais da Forma IV e manterá apenas os cristais da Forma V, considerada a Forma mais estável possível de ser obtida na etapa de temperagem, que garantirá ao chocolate boas propriedades de quebra ou *snap*, brilho e boa resistência ao *fat bloom*. A Figura 3 apresenta o processo de têmpera descrito acima.

Segundo Luccas (2001), é necessário controlar três requisitos para garantir uma boa temperagem: a temperatura de cristalização, o tempo de resfriamento e o movimento da massa fundida. A temperatura e o tempo de resfriamento, e, conseqüentemente, a taxa de resfriamento, devem ser controlados para permitir formação e crescimento dos cristais estáveis, na Forma Beta ou V, e o movimento da massa de chocolate é essencial para homogeneizar e distribuir os cristais por toda a massa do chocolate.

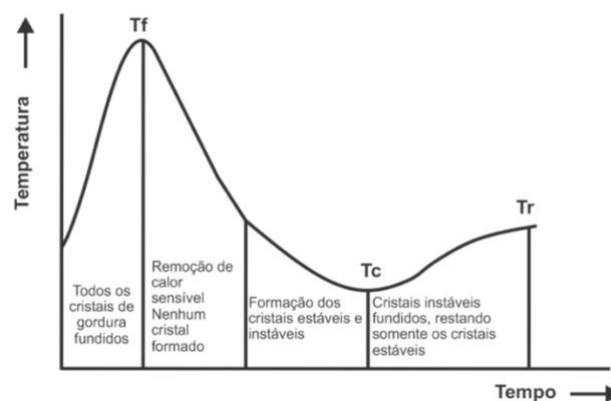


Figura 3 - Temperatura em função do tempo (taxa de resfriamento) durante a temperagem do chocolate: T_f : temperatura de fusão; T_c : temperatura de cristalização; T_r : temperatura de reaquecimento.

Fonte: Adaptado de TALBOT, 1999.

Após a temperagem, é realizada a dosagem diretamente em moldes, de diferentes materiais e formatos, os quais passam por uma etapa de remoção de bolhas de ar, por vibração, e são resfriados em túnel de resfriamento, dotados de ventilação forçada, com perfil adequado de temperatura para cada tipo de chocolate que está sendo produzido. Depois dessa etapa, o chocolate está pronto para ser desmoldado, embalado e finalmente armazenado.

Embora o processo de fabricação de chocolate seja antigo e bem conhecido, as indústrias tem, cada vez mais, desenvolvido processos alternativos

que lhe tragam benefícios, visando a redução de energia elétrica e, conseqüentemente redução de custo de produção.

3.4.5. Benefícios do consumo de chocolate amargo

O chocolate é considerado um alimento nutritivo pois possui os três principais macronutrientes de um alimento, o carboidrato, a gordura e a proteína, além de outros compostos benéficos à saúde (BECKETT, 2008). Além disso, uma porção de 100 g de chocolate amargo possui 1,7 g de fibras, a maioria insolúveis, grupo de ingredientes associado com redução de risco de diabetes Tipo 2 (KATZ *et al.*, 2011).

Por apresentar teores mais elevados de massa/líquor de cacau, o chocolate amargo normalmente possui maiores teores de manteiga de cacau, comparado aos demais tipos de chocolates (ao leite e branco), sendo capaz de fornecer mais energia. Contudo, sabe-se que a manteiga de cacau é composta por 34% de ácido esteárico, que não tem influência nos níveis de colesterol total; 34% de ácido oleico, que pode ser neutro ou ajudar a reduzir os níveis de colesterol LDL, conhecido como colesterol “ruim”, e 27% de ácido palmítico, que pode aumentar, moderadamente, a concentração de colesterol HDL, colesterol “bom” no sangue (BECKETT, 2008). O estudo realizado por Mursu *et al.* (2004) mostrou que o consumo regular de chocolate amargo aumenta a concentração de colesterol HDL no plasma sanguíneo. Segundo Katz *et al.* (2011), o consumo de 16 g de chocolate amargo por 4 semanas consecutivas apresentou efeito neutro nas porções totais e LDL de colesterol no sangue e aumentou em 4% o colesterol HDL. De acordo com os mesmos autores, que estudaram o efeito do consumo de cacau e do chocolate amargo na saúde humana, a manteiga de cacau possui quantidades significativas de ácidos graxos enquanto que sua porção não gordurosa contém vitaminas, minerais, fibras e polifenóis, que trazem benefícios à saúde.

Outros compostos benéficos à saúde presentes nas amêndoas do cacau e, conseqüentemente, em maior conteúdo em chocolates amargos, são os polifenóis, mais precisamente os taninos, como a procianidina, que são taninos condensados, e os flavonoides, como flavonóis e antocianinas. Entre os benefícios do consumo de alto teor de polifenóis, Efraim *et al.* (2011) destacam três atividades desse composto: a primeira delas é a atividade antioxidante, ou seja, a capacidade de

combater os radicais livres presentes no organismo; a segunda é a atividade cardioprotetora, já que o alto teor de flavonóis e procianidina no organismo diminui a tendência de formação de coágulos sanguíneos; e também a atividade anti-inflamatória, já que os flavonóis e as procianidina favorecem a produção de compostos anti-inflamatórios.

Entre os minerais encontrados no cacau e, conseqüentemente, em maior proporção no chocolate amargo, destacam-se magnésio, cobre e ferro. Uma porção de 100 g de chocolate amargo (70 a 85% de cacau) possui 36 mg de magnésio, que representa 9% da ingestão diária recomendada nos Estados Unidos para esse mineral. O magnésio atua como cofator na síntese de proteínas, no relaxamento de músculos e na produção de energia. O cobre é um cofator de inúmeras enzimas e participa de diversos processos em nosso organismo, como transporte de ferro, metabolismo da glicose e também no desenvolvimento do cérebro, e sua deficiência está associada a ocorrência de diversas doenças como anemia e arritmia cardíaca. Consumir uma porção de 100 g de chocolate amargo, provê 31% da ingestão diária de cobre recomendada nos Estados Unidos. A deficiência de ferro é o distúrbio nutricional mais prevalente no mundo. O ferro participa do transporte de oxigênio nos pulmões e tecidos do corpo humano. O consumo de chocolate amargo contribui com 25% da ingestão diária recomendada nos Estados Unidos para o ferro (KATZ *et al.*, 2011).

Tabela 3 - Comparação de componentes benéficos presentes no chocolate ao leite e no chocolate amargo.

Componente	Chocolate ao leite	Chocolate amargo
ORAC* (mmol de equivalentes Trolox. 100 g ⁻¹)	6,7	13
Variação de polifenóis totais (mg/g)	1,9 a 9,9	8,4 a 23,9
Cafeína (mg/50 g)	10	22
Cobre (mg/44 g)	0,2	0,3
Ferro (mg/44 g)	0,6	1,4
Teobromina (mg/50 g)	70	209

*ORAC: Capacidade de absorção de radicais de oxigênio.

Fontes: Adaptado de BECKETT, 2008; EFRAIM *et al.*, 2011 e AFOAKWA, 2010.

Outros compostos benéficos encontrados no cacau e no chocolate amargo são a cafeína e a teobromina, pertencentes a um grupo químico denominado metilxantinas, as quais possuem efeitos fisiológicos reconhecidos no organismo agindo como estimulantes do sistema nervoso central, e por isso chocolate é considerado um alimento capaz de restaurar a atenção mental (BECKETT, 2008).

A Tabela 3 compara dados de alguns componentes presentes no chocolate ao leite e no chocolate amargo, afim de mostrar que o consumo de chocolate amargo propicia maior ingestão de componentes benéficos à saúde.

3.4.6. Mercado do chocolate

Em 2017, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Amendoim e Balas, ABICAB, o Brasil era o 5º maior produtor de chocolate do mundo (ABICAB, 2018). Neste mesmo ano, o Brasil tinha um consumo médio *per capita* de 1,2 kg, versus 8,8 kg do maior consumidor *per capita* do mundo, a Suíça (STATISTA, 2017). Em 2020, a produção brasileira de chocolate, incluindo achocolatados em pó, foi de 757 mil toneladas (ABICAB, 2021).

Pesquisa realizada pelo Instituto Kantar aponta que entre os meses de janeiro e setembro de 2021, em meio a pandemia do Covid-19, o chocolate atingiu uma penetração de 58% dos lares brasileiros. Em relação ao mesmo período de 2020, teve um crescimento de 27%, representando um consumo de 1,1 bilhão de unidades. As categorias mais consumidas foram tabletes e *snacks/candy bars* e entre os tabletes, os sabores mais consumidos foram chocolate ao leite, chocolate com biscoito e chocolate amargo (ABICAB, 2022).

Chocolate é um dos alimentos mais consumidos ao redor do mundo. Conforme relatório da Fior Markets, é esperado que o mercado global de chocolate cresça de US\$138,5 bilhões em 2020 para US\$200,4 bilhões em 2028. De acordo com esse mesmo relatório, o segmento de chocolate ao leite dominou o mercado e seu consumo correspondeu a 54% do consumo total de chocolate em 2020 (GLOBE NEWSWIRE, 2021).

Constata-se que o mercado de chocolate amargo tem ganhado maior participação no consumo de chocolate justamente por possuir diversos benefícios à saúde (GLOBE NEWSWIRE, 2021). Em 2017, o mercado de chocolate amargo

movimentou mais de US\$ 43,4 bilhões e, segundo pesquisa do IMARC, a expectativa é que movimente US\$69,9 bilhões até 2023 (IMARC, 2017).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

O azeite de abacate, obtido da variedade Breda, principal matéria-prima do projeto, e a gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG, utilizada como material de parede na microencapsulação do azeite, foram fornecidos, respectivamente, pelas empresas Paraíso Verde e AAK. O açúcar cristal e a massa de cacau utilizados para fabricação do chocolate foram fornecidos pelo Cereal Chocotec – Ital (Instituto de Tecnologia de Alimentos). A lecitina de soja foi fornecida pela Balan Ingredientes Ltda e o PGPR pela Don Guerrier Ltda EPP. Os ingredientes, devidamente embalados em suas embalagens originais, foram armazenados em ambiente seco e arejado, até o momento do uso.

Todos os reagentes químicos empregados nas análises apresentavam elevado grau de pureza.

4.2. Métodos

4.2.1. Composição em ácidos graxos do azeite de abacate

Afim de caracterizar o azeite de abacate empregado no estudo foi obtido seu perfil de ácidos graxos utilizando cromatografia gasosa. O azeite foi saponificado com solução de hidróxido de sódio 2% em metanol e, em seguida, foi esterificado com solução de cloreto de amônia e ácido sulfúrico em metanol. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram quantificados por cromatografia gasosa. A preparação dos ésteres metílicos da amostra seguiu o procedimento de Hartman & Lago (1973) e as análises foram realizadas conforme o procedimento AOCS (2014), Ce 1a-13 e Ce 1h-05.

O cromatógrafo a gás utilizado foi da marca Agilent Technologies, modelo 7890 A, equipado com detector de ionização de chamas, amostrador automático e coluna capilar da mesma marca, modelo: CP-Sil 88, com 100 m de comprimento e

0,25 mm de diâmetro interno. As temperaturas de injeção e de detecção foram de 260 °C. A programação da temperatura do forno de coluna foi de 130 °C por 2 min, seguida por aquecimento até 230 °C em uma taxa de 2 °C por minuto, permanecendo a 230 °C por mais 20 minutos.

A identificação dos picos dos ácidos graxos presentes na amostra foi realizada através da comparação do tempo de retenção conhecido dos picos de ácidos graxos dos padrões analíticos, injetados sob as mesmas condições cromatográficas. A quantificação dos ácidos graxos foi realizada pela porcentagem de área cromatografada, expressos em porcentagem.

4.2.2. Definição do material de parede e sua proporção na micropartícula

Dois testes foram utilizados para definir o material de parede da micropartícula.

O primeiro teste foi para avaliar o enrijecimento aparente da mistura entre diferentes tipos de gordura com o azeite de abacate. Foram testadas as gorduras de palma 100% hidrogenada, a gordura Illexao HS 90, a gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e uma amostra de manteiga de cacau desodorizada, em diferentes proporções, conforme apresentado na Tabela 4. Para essa finalidade, cada mistura analisada foi fundida em uma chapa de aquecimento (RTC Basic, IKA) a 70 °C e, com o auxílio de uma pipeta Pasteur, gotas dessas misturas lipídicas foram adicionadas em placas de Petri resfriadas a -6 °C, conforme Figura 4. Após resfriamento por 10 minutos as gotas de gordura, já enrijecidas, foram analisadas quanto à quebra e rigidez, com o auxílio de uma espátula de metal. A dureza preliminar das misturas lipídicas avaliada pela resistência ao corte/quebra do material foi utilizada para seleção da melhor formulação.

O segundo teste consistiu em avaliar a resistência térmica subjetiva das misturas lipídicas em contato com a temperatura corporal (37 °C). Gotas rígidas de material das misturas lipídicas resfriadas (Figura 4) foram manuseadas, esfregando-as entre os dedos, para verificar sua rigidez e resistência ao derretimento.

Tabela 4 - Proporções testadas de material de parede e ativo.

Formulação	Material	Proporção
1	Gordura de palma 100% hidrogenada	75%
	Azeite de abacate	25%
2	Manteiga de cacau	75%
	Azeite de abacate	25%
3	Gordura de palma 100% hidrogenada	37,5%
	Manteiga de cacau	37,5%
	Azeite de abacate	25%
4	Gordura Illexao HS 90	80%
	Azeite de abacate	20%
5	Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG	80%
	Azeite de abacate	20%
6	Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG	85%
	Azeite de abacate	15%



Figura 4 - Análise preliminar para avaliar o enrijecimento das misturas entre o material de parede e o material ativo.

4.2.3. Ponto de amolecimento das matérias-primas da micropartícula

Os pontos de amolecimento do material de parede selecionado pelos critérios estabelecidos no item 4.2.2 e da mistura entre esse material de parede e o azeite de abacate, foram determinados pelo método do tubo capilar aberto, seguindo o método oficial Cc 3-25 da AOCS (2017). Capilares de vidro, com 1 mm de diâmetro, foram marcados a 1 cm de distância de sua extremidade e foram imersos na gordura previamente fundida até essa gordura alcançar a altura

marcada no capilar. Esses capilares foram mantidos sob refrigeração por 16 horas. Após o período de resfriamento, os capilares foram submersos em água com temperatura inicial de 10 °C. A água foi aquecida gradativamente, sob agitação, com o auxílio de uma chapa de aquecimento, provida de agitador magnético. O ponto de amolecimento foi determinado pela temperatura na qual a porção de gordura se movimentou. As determinações foram realizadas 4 vezes.

4.2.4. Testes para obtenção das micropartículas no *spray cooling*

Os testes em escala laboratorial para obtenção do azeite de abacate na forma de micropartículas em pó foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Micropartículas, do Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate, Cereal Chocotec, do Instituto de Tecnologia de Alimentos, Itai, situado em Campinas – SP. Durante os testes, o laboratório permaneceu climatizado, com controle de temperatura e umidade (Temperatura de 22 ± 1 °C); umidade relativa de $39 \pm 1\%$).

Após os testes preliminares de enrijecimento e resistência térmica das seis formulações testadas (Tabela 4), quatro delas (formulações 1, 2, 3 e 6) foram processadas no *Spray Cooling*. Posteriormente a melhor composição encontrada para o material de parede da micropartícula, definido nos testes preliminares, Formulação 6, foi produzida em maior quantidade para aplicação no chocolate. Todas as amostras foram processadas seguindo o procedimento adaptado de Alvim *et al.* (2013), descrito a seguir.

A mistura lipídica referente a amostra a ser processada foi pesada em um béquer de vidro e aquecida em micro-ondas, com ciclos de 30 segundos, até completo derretimento. A mistura de material de parede e azeite de abacate (ativo) foi mantida aquecida a 65 °C com auxílio de uma chapa de aquecimento (RTC Basic, IKA). Essa mistura foi adicionada ao porta-amostra encamisado, também mantido sob aquecimento a 65 °C por circulação de água com banho termostático (RE 212, LAUDA), e mantida sob agitação mecânica (30% da rotação máxima, agitador mecânico, RW 11 Lab egg, IKA-Werke). As micropartículas lipídicas foram produzidas em um *MiniSpray Dryer* (B290, Büchi, Suíça), adaptado para o processo de *spray cooling* com o uso de um desumidificador (B296, Büchi, Flawil, Suíça). A

mistura lipídica fundida foi pulverizada por um atomizador do tipo duplo fluido diretamente no interior da câmara de vidro, mantida na temperatura de 6°C, resultando na solidificação das micropartículas (Figura 5) (ALVIM *et al.*,2013). A vazão de ar utilizada foi de 742 L/h, pressão de atomização de 1,35 bar e a vazão de alimentação $4,2 \pm 0,3$ g/min.

Após o processamento das formulações, o material depositado na parede da câmara de vidro do equipamento foi analisado como um indicativo de boa formação da micropartícula lipídica, ou seja, da sua estabilidade física inicial. As micropartículas lipídicas obtidas foram coletadas do equipamento e armazenadas em potes de polipropileno, com tampa, sob refrigeração (8 °C), para proteção contra luz e alterações de temperatura.

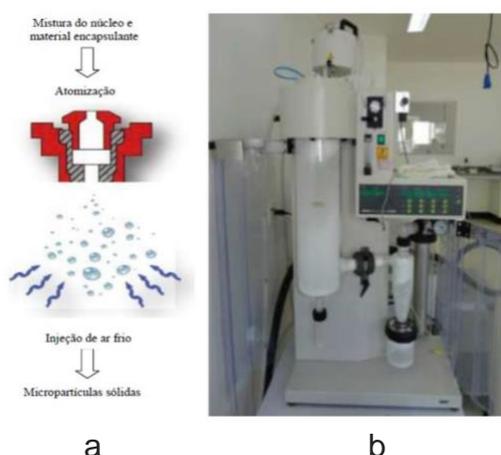


Figura 5 – Produção de micropartículas de azeite de abacate por *spray cooling*. a: Fluxograma do processo de *spray cooling*; b: Equipamento utilizado na microencapsulação (B290).

Fonte: ALVIM, *et al.*, 2013.

4.2.5. Caracterização das micropartículas

4.2.5.1 Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas do azeite de abacate microencapsulado foi determinado por difração a laser. Uma fração das micropartículas foi dispersa em água adicionada de surfactante (0,5% Tween 20), com o auxílio de banho ultrassônico (30 segundos) (adaptado de FADINI *et al.*, 2018). Essa dispersão foi adicionada a célula de leitura (módulo úmido) do determinador de tamanho de partículas (LA 950-V2, Horiba, Kyoto, Japão), até

atingir níveis adequados de transmitância para realizar as medições. Foram realizadas 6 leituras de cada amostra. Os descritores de tamanho avaliados foram o diâmetro médio D50 e os diâmetros D10 e D90, que representam, respectivamente, 50, 10 e 90% da distribuição acumulada. O índice de polidispersidade foi calculado pela fórmula $Span = (D90-D10) / D50$ (ALVIM *et al.*, 2016).

4.2.5.2 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação foi definida pela porcentagem entre a razão da quantidade de ômega 9 após o processo de *spray cooling* pela quantidade inicial de ômega 9 presente na formulação antes desse processo (adaptado de Fadini *et al.*, 2018).

4.2.5.3 Morfologia das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate

Para analisar a aparência e a forma das micropartículas foi utilizada a técnica de microscopia óptica. As amostras foram diluídas com óleo mineral e colocadas diretamente sobre lâminas de vidro, as quais foram cobertas com lamínulas. A observação da superfície das amostras foi feita por microscópio ótico (Olympus, modelo BX41), com câmera fotográfica digital (QColor 3). O aumento das imagens captadas foi de 100 vezes.

4.2.5.4 Rendimento do processo

O rendimento do processo foi definido pela porcentagem relacionada a quantidade de material coletado após o processo de *spray cooling* e a quantidade de formulação preparada previamente ao processamento.

4.2.6. Aplicação das micropartículas no chocolate

As micropartículas lipídicas em pó (MPL), obtidas nas melhores condições do processo de *Spray Cooling*, dentro das condições estudadas, foram incorporadas em chocolate com alto teor de cacau, nas proporções de 5 e 10%, conforme processo produtivo apresentado na Figura 6. Para fins de comparação, foram também avaliadas nesta etapa a adição de azeite livre de abacate livre (AAL), nas proporções de 1,5% e 5%, diretamente no chocolate. A proporção de 1,5% de azeite de abacate livre foi escolhida para auxiliar na comparação dos dados da amostra com 10% de micropartícula lipídica sólida, já que ambas possuem o mesmo teor de azeite de abacate. A proporção de 5% de azeite de abacate foi escolhida para permitir uma análise mais ampla do resultado da adição do azeite em sua forma livre no chocolate amargo.

4.2.6.1 Processamento do chocolate

O chocolate amargo, contendo 70% de cacau, foi produzido na Planta Piloto de Chocolates e Produtos Derivados, do Cereal Chocotec, Ital, conforme fluxograma apresentado na Figura 6. A incorporação das micropartículas lipídicas em pó contendo azeite de abacate e também de azeite de abacate em sua forma livre foi incorporada ao chocolate na etapa de temperagem.

Foi utilizado o sistema convencional de fabricação de chocolate, com refinador vertical com 5 rolos ou cilindros de aço inox, marca JAF Inox. Foi produzido um lote de 10 quilos, seguindo a formulação da Tabela 5.

Tabela 5- Formulação do chocolate amargo controle.

Ingredientes	%
Massa de cacau	70,00
Açúcar refinado	29,20
PGPR	0,50
Lecitina de soja	0,30

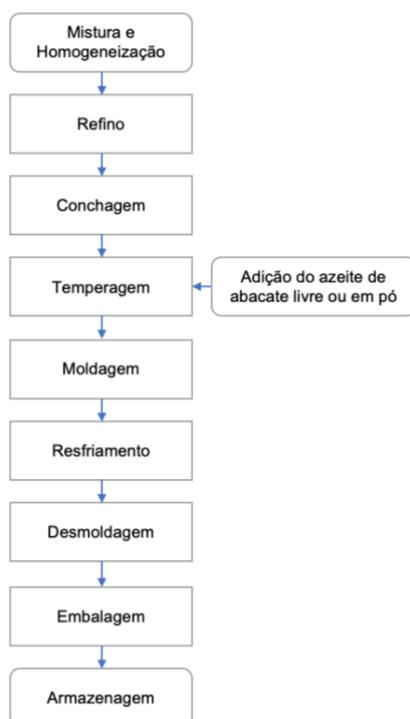


Figura 6 - Fluxograma da produção de chocolate amargo com adição de azeite de abacate livre ou em pó (microencapsulado).

A massa de cacau e o açúcar foram colocados em um misturador (Inco, tipo PPA), dotado de camisa com circulação de água, sendo mantido a 45°C. Após derretimento total da massa de cacau e homogeneização dessa mistura, a mesma foi processada no refinador de rolos, refrigerados por um *chiller*, MecCalor, modelo MCA-5-RI-220/C, mantido na temperatura de $7 \pm 1^\circ\text{C}$. A pressão entre os rolos foi ajustada para se obter tamanhos máximos de partículas inferiores a 25 μm , medidos em micrômetro digital.

Terminada a etapa de refino, a mistura foi colocada em uma concha homogeneizadora, marca JAF, programada para realizar a etapa de conchagem plástica por 23,5 horas, na temperatura de 70 °C e rotação de 60Hz. A lecitina de soja e o PGPR foram adicionados na etapa da conchagem líquida, que teve duração de 30 minutos, mantida a 50 °C e 30 Hz.

A próxima etapa foi a temperagem ou pré-cristalização do chocolate. Nessa etapa foi utilizada uma temperadeira de bancada, marca ACMC, modelo D 45134, Estados Unidos da América, e a sala permaneceu climatizada a $21 \pm 1^\circ\text{C}$ e $45 \pm 1\%$ de umidade relativa durante todos os ensaios. Segundo Loisel *et al.* (1997), em um processo industrial o chocolate amargo derretido a 40 °C é resfriado a 29

°C e depois reaquecido entre 30 °C a 31 °C para garantir que os cristais instáveis derretam e permanecem apenas os cristais estáveis, propiciando um bom processo de temperagem. Temperaturas similares foram utilizadas nesse trabalho. As melhores condições de têmpera para cada amostra de chocolate, puro (controle), com 1,5% ou 5% de adição de azeite de abacate livre (AAL), e com 5% ou 10% de azeite de abacate em pó (MPL - Micropartícula Lipídica), foram testadas conforme Luccas (2001). O chocolate foi mantido a 40 ± 1 °C por 5 minutos, para completa destruição do histórico térmico, e posteriormente resfriado até 28,5 °C, com taxa de resfriamento média de 1,70 °C/minutos. O tempo de cristalização foi variável, conforme formulação (Tabela 6). Em seguida foi realizado um reaquecimento até a temperatura de 31 °C, por 3 minutos, para derretimento dos cristais instáveis presentes. O azeite de abacate livre (AAL) ou em pó (MPL) foram acrescentados ao chocolate durante a etapa de resfriamento na temperagem, quando a temperatura alcançava 35 °C.

Tabela 6 - Tempo de cristalização em que cada amostra de chocolate foi mantida a 28,5 °C.

Amostra	Tempo a 28,5 °C (minutos)
Controle	10
1,5% AAL	10
5% AAL	12
5% MPL	4
10% MPL	2

A etapa seguinte foi a de moldagem. Cada amostra de chocolate foi despejada em moldes de policarbonato, contendo cavidades em formato de barras retangulares, medindo 8,3 x 2,6 x 0,9 cm, e submetida ao resfriamento em um túnel de marca Siath, com ventilação forçada, de 8 metros de comprimento e 0,55 metros de largura, perfil de temperatura de 16 ± 1 °C no início e no final do túnel e 11 ± 1 °C no meio do túnel. O tempo de resfriamento para cada molde/amostra foi de 27 minutos. Após o resfriamento, as barras foram desmoldadas, embaladas em papel alumínio e armazenadas em BOD (Biochemical Oxygen Demand) (ELETROlab®, modelo EL131/3RS), com controle de temperatura (19 ± 1 °C), protegidas contra luz e umidade, com a finalidade de completar a formação da rede cristalina desejável nos chocolates.

As metodologias utilizadas para a determinação da composição nutricional, morfologia das matérias-primas e caracterização físico química e reológica das cinco amostras de chocolate (controle, com 1,5% e 5% de azeite de abacate livre, e com 5% e 10% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate) são apresentadas a seguir.

4.2.6.2. Morfologia das matérias-primas

O açúcar refinado e a massa de cacau tiveram suas morfologias caracterizadas por microscopia óptica, conforme descrito no Item 4.2.5.3. Por se tratar de cristais com tamanhos grandes, o açúcar foi analisado com um aumento de 40 vezes, enquanto que a massa de cacau foi analisada com um aumento de 100 vezes.

4.2.6.3. Composição nutricional teórica

A composição nutricional foi feita teoricamente, partindo das informações nutricionais das matérias primas envolvidas na produção do chocolate, seguindo resolução da ANVISA (Brasil, 2003) sobre rotulagem nutricional para alimentos embalados.

Para calcular a porcentagem de ômega 9 (ácido oleico) presente na fração lipídica das formulações de chocolate adotou-se que a massa de cacau possui 52,5% de manteiga de cacau, que por sua vez, contém 34,04% de ômega 9 em sua composição (média de valores da manteiga de cacau produzida em 5 países diferentes) (KANEMATSU *et al.*, 1978 e KLAGGE e SEN GUPTA, 1990, citados por LIPP e ANKLAM, 1998 e citado por LUCCAS, 2001). Os teores de ômega 9 no azeite de abacate e na micropartícula lipídica foram obtidos a partir dos resultados da análise de composição em ácidos graxos do azeite de abacate, conforme procedimento descrito no Item 4.2.1.

Tomando-se como referência o azeite de oliva, foi feita uma comparação para verificar o quanto que o consumo de 25 g de cada uma das formulações de chocolate contribuiria em benefícios para a saúde com a ingestão de ômega 9,

considerando que uma dose de 25mL de azeite de oliva fornece 15,7 g de ômega 9 / dia.

4.2.6.4. Caracterização físico química e reológica do chocolate

4.2.6.4.1. Tamanho máximo de partícula

Amostras fundidas do chocolate foram dispersas em óleo mineral puro, marca Nujol®, na proporção 1:1 p.p e o tamanho máximo de partículas foi mensurado por um micrômetro digital, marca Mitutuyo (Japão), calibrado previamente antes de cada medida. As medições foram repetidas 10 vezes para cada amostra (LUCCAS, 2014).

4.2.6.4.2. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas

A determinação do diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas foi realizada por difração a laser, utilizando-se etanol absoluto como meio de dispersão. Uma pequena quantidade de chocolate (aproximadamente 0,5 g) foi previamente derretida a 50 °C e adicionada de etanol absoluto para formação da dispersão (aproximadamente 10 ml, com agitação manual). Um banho de ultrassom foi utilizado por 30 segundos para melhorar a dispersão das partículas que foi adicionada no módulo líquido do equipamento (LA950 V2, Horiba, Japão), contendo etanol absoluto, em quantidade suficiente para atingir os níveis de transmitâncias necessários para análise (adaptado de Sim et al., 2016). Foram realizadas 6 leituras para cada amostra. Os descritores de tamanho avaliados foram o diâmetro médio D50 e os diâmetros D10 e D90, que representam, respectivamente, 50, 10 e 90% da distribuição acumulada. O índice de polidispersidade foi calculado pela fórmula $Span = (D90 - D10) / D50$ (ALVIM et al., 2016). O diâmetro máximo de partículas, obtido pelo micrômetro, foi relacionado ao valor de D90, referente ao diâmetro da distribuição acumulada em 90% (Afoaka et al, 2009, Beckett, 2009).

4.2.6.4.3. Tensão de ruptura - *snap test*

As barras de chocolate temperado, medindo 8,3 x 2,6 x 0,9 cm e pesando 20 ± 2 g, foram submetidas à análise de tensão de ruptura. A análise foi realizada em um texturômetro universal, modelo TA-XT2i, da Stable MicroSystems (Inglaterra), com software acoplado, utilizando-se o *probe* HDP/3PB – Three Point Bend Rig. Seguiu-se a metodologia apresentada por Jorge *et al.* (1999) e adaptada por Luccas (2001). Os parâmetros utilizados para as velocidades de pré-teste, teste e pós-teste foram, respectivamente, 3 mm/s, 2 mm/s e 10 mm/s. A distância entre as bases do *probe* foi de 6 cm e a temperatura da sala de medida foi mantida em 25 ± 1 °C. O parâmetro avaliado foi a força máxima de ruptura aplicada no centro das barras, expressa em kgf, obtido através do registro da curva força versus deformação. Afim de evitar possíveis erros em função de variações de espessura das barras produzidas, os resultados das forças aplicadas foram divididos pela área de secção transversal de cada barra, resultando em uma tensão de ruptura expressa em kgf/cm². As medições foram realizadas 5 vezes para cada amostra.

4.2.6.4.4. Morfologia das amostras de chocolate amargo

O aspecto das amostras de chocolate foi avaliado por microscopia ótica seguindo o mesmo procedimento descrito no Item 4.2.5.3. Todas as análises foram feitas com um aumento de 100 vezes.

4.2.6.4.5. Teor de umidade

Uma amostra de 0,3 g de chocolate foi dissolvida em uma solução de clorofórmio com metanol na proporção de 1:1, e colocada em um recipiente, para titulação. O teor de umidade foi medido em triplicata, utilizando o equipamento Karl Fischer (Metrohm, Suíça, modelo 901, com dosador automático 800 Dosino Suíça), segundo a metodologia ASTM E 203-96 (BRUTTEL e SCHLINK, 2003).

4.2.6.4.6 Viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson

As características reológicas do chocolate, expresso pelas medidas de viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson, foram realizadas seguindo a metodologia, adaptada, de Visotto *et al.* (1999). Ambas foram realizadas em um reômetro digital, marca Brookfield, modelo RVDVIII, com adaptador para pequenas amostras para acondicionar o chocolate previamente fundido a 35 °C. Essa temperatura foi escolhida já que tanto o azeite de abacate na forma livre como em pó (microencapsulado) foram adicionados ao chocolate a essa temperatura, durante a etapa de têmpera. Um banho termostaticado, marca BROOKFIELD, modelo TC500, foi utilizado para controlar a temperatura do sistema. O *spindle* utilizado foi o cilíndrico, especificação S15. A análise foi realizada em triplicata e considerou-se torques de 20% a 80% para gerar os resultados. Os dados obtidos das análises de taxa e tensão de cisalhamento foram correlacionados de acordo com o modelo e parâmetros de Casson.

4.2.6.4.7. Índice de temperagem

Amostra das massas de chocolate pré-cristalizadas foram analisadas em um temperímetro, marca Buhler, modelo Tempermeter, para medir o grau de cristalização ou índice de temperagem (temperíndice). Conforme estabelecido pelo método, o valor esperado é entre 4 e 6, indicativo de que a amostra foi adequadamente temperada ou pré-cristalizada (LUCCAS, 2014). Conforme indicação do fabricante do temperímetro, para chocolate amargo, os parâmetros utilizados foram de 8 °C para a unidade de refrigeração e 30 °C para o bloco de aquecimento. A leitura do equipamento iniciou-se quando a amostra chegou a 27 °C e finalizou quando chegou a 17 °C. A análise foi feita em duplicata.

4.2.7. Acompanhamento da estabilidade física das amostras de chocolate amargo

Realizada por análise visual das amostras de chocolate, utilizando fotografias de cada uma das amostras (controle (puro), contendo 1,5% e 5% de

azeite de abacate livre e contendo 5% e 10% de micropartícula lipídica de azeite de abacate em pó). Essa análise teve como finalidade acompanhar a estabilidade física das amostras de chocolate durante 6 meses. As barras foram armazenadas em estufa BOD com controle de temperatura, a 19 ± 1 °C. As amostras foram analisadas nos tempos de 14, 90 e 180 dias após a produção das mesmas, observando a superfície do chocolate, sobretudo brilho/opacidade e presença de manchas.

Adicionalmente, uma barra de cada amostra de chocolate foi armazenada em outra estufa BOD, a 32 ± 1 °C, e suas superfícies foram analisadas visualmente (fotografias) após 60 e 120 dias, visando o acompanhamento em condições aceleradas de temperatura.

4.2.8. Análise estatística dos dados

Os resultados obtidos nas caracterizações das amostras de chocolate foram avaliados estatisticamente pela Análise de Variância (ANOVA). Afim de comparar as médias obtidas na ANOVA foi aplicado o Teste de *Tukey* para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$) utilizando-se o software Statistica® 12 (StatSoft Inc., Tulsa, USA) (Fadini *et. al.*, 2018).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do azeite de abacate

O perfil de ácidos graxos do azeite de abacate da variedade Breda analisado, conforme Tabela 7, mostrou que cerca de 64% dos ácidos graxos encontrados foram os monoinsaturados e o ácido graxo oleico, o maior constituinte, contribuiu com 58,83%. Valores similares do teor de ácido graxo oleico no azeite de abacate foram encontrados nas pesquisas de diversos autores. Jorge *et al.* (2014) encontraram uma média de 56,77% de ácido graxo oleico em azeites de abacate extraídos por centrifugação das variedades Margarida e Hass. Krumreich (2018), que também trabalhou com abacate da variedade Breda, encontrou cerca de 61% de ácido oleico em azeites obtidos por diferentes métodos de extração da polpa do

abacate. Salgado *et al.* (2008) encontraram 55,81% de ácido graxo oleico no azeite de abacate da variedade Margarida.

Depois dos ácidos graxos monoinsaturados, os saturados se encontram em maior proporção no azeite de abacate, com 23,22%, seguidos pelos ácidos poli-insaturados, 12,40%. Mardogan *et al.* (2018) encontraram resultados semelhantes para cinco variedades de abacate estudadas (Breda, Choquette, Margarida, Ouro Verde e Quintal), sendo 60% de ácidos monoinsaturados, 29% de ácidos saturados e 11% de poli-insaturados.

Tabela 7 – Perfil de ácido graxos de azeite de abacate da variedade Breda (análise) e azeite de oliva (valor teórico).

Ácido graxo	Amostra de azeite de abacate (%)	Azeite de Oliva (%) (Ghanbari <i>et al.</i> , 2012)
palmitico (16:0)	22,05	13,95*
palmitoléico (C16:1)	5,22	1,47*
esteárico (18:0)	0,97	1,92*
oléico (18:1)	58,83	71,28*
linoléico (18:2)	11,83	9,06*
α -linolênico (18:3)	0,57	0,46*
araquídico (20:0)	0,12	0,35*
cis-11-eicosenoico (20:1)	0,16	**
lignocérico (24:0)	0,08	**
Não identificado	0,17	-
Total de ácidos graxos monoinsaturados	64,21	72,75
Total de ácidos graxos saturados	23,22	16,22
Total de ácidos graxos poli-insaturados	12,40	9,52

*média de valores detectados em seis variedades de azeite de oliva.

**valores não detectados nas variedades de azeite de oliva.

A Tabela 7 também compara o perfil de ácidos graxos do azeite de abacate com a média do perfil de ácidos graxos obtida de 6 variedades de azeite de oliva estudados por Ghambari *et al.* (2012). Todos os autores mostraram que a maioria das variedades de azeite de oliva apresentam como principais componentes o ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e ácido linoleico. Os autores ressaltam ainda que o ácido oleico é sempre o principal componente dos ácidos graxos e que ele contribui com 55 a 78% do total de ácidos graxos presentes no azeite de oliva.

Assim, constata-se que o perfil de ácidos graxos encontrado na amostra de azeite de abacate da variedade Breda neste estudo está de acordo com o esperado para o azeite de abacate e também se mostrou com um perfil semelhante ao perfil de ácidos graxos do azeite de oliva.

5.2. Material de parede e sua proporção na micropartícula

As análises preliminares das 6 formulações testadas (Tabela 4) permitiram selecionar a mistura de gordura e azeite de abacate que apresentou a maior rigidez e a maior resistência ao derretimento quando em contato com a temperatura do corpo, visando a definição do material de parede do processo de microencapsulação do azeite de abacate. A Figura 7 apresenta fotos dessas análises.

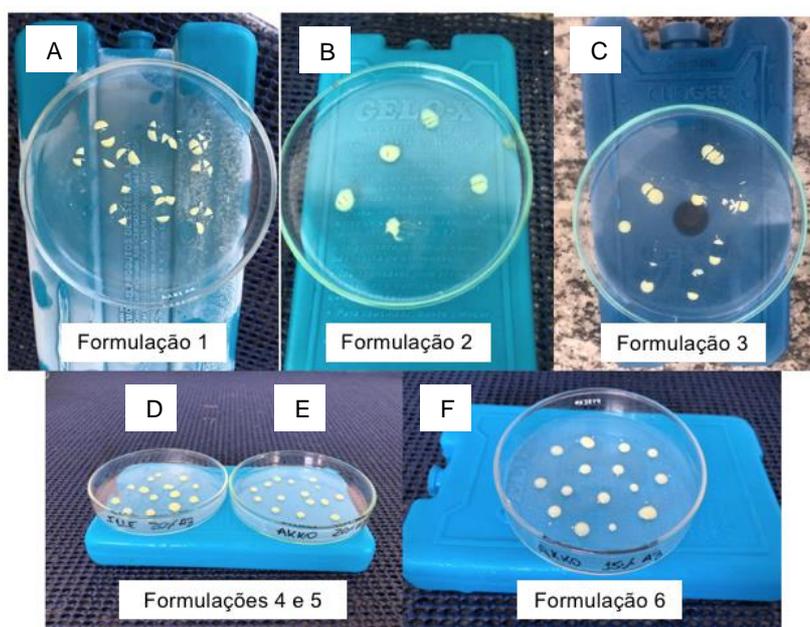


Figura 7 - Aspecto dos resultados das análises preliminares de enrijecimento das misturas entre o material de parede lipídico e o material ativo. A: Formulação 1: 75% de gordura de palma, 25% de azeite de abacate; B: Formulação 2: 75% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; C: Formulação 3: 37,5% de gordura de palma, 37,5% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; D: Formulação 4: 80% de Gordura Illexao HS 90 e 20% azeite de abacate; E: Formulação 5: 80% de Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e 20% azeite de abacate; F: Formulação 6: 85% de Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e 15% de azeite de abacate.

A Formulação 1 (Figura 7 - A), que é a mistura de 75% gordura de palma 100% hidrogenada e 25% de azeite de abacate, apresentou ótima rigidez, as gotas

endureceram rapidamente na placa de Petri e apresentaram alta resistência ao corte com a espátula, quebrando em fragmentos rígidos. Quanto ao derretimento na mão, apresentou maior resistência quando comparada com as Formulações 2 e 3 (Figura 8 - B e C).

As gotas formadas com a Formulação 2 (Figura 7 - B), mistura de manteiga de cacau (75%) e azeite de abacate (25%), apresentaram baixa resistência ao corte, com aparência pastosa, indicando baixo enrijecimento da mistura. Em contato com a temperatura corporal, a mistura começou a derreter rapidamente, o que era esperado, devido ao ponto de fusão da manteiga de cacau ser próximo a 34 °C.

A Formulação 3 (Figura 7 - C), composta por 37,5% de gordura de palma 100% hidrogenada, 37,5% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate, apresentou uma rigidez intermediária entre as formulações 1 e 2 (Figura 7 - A e B). Do ponto de vista técnico, até esse momento dos testes, a Formulação 1 foi a que apresentou resultados mais interessantes para essas avaliações preliminares, porém, visando a saudabilidade do consumidor, ou seja, levando em consideração que há evidências científicas que o consumo de gordura saturada está relacionada com a elevação do LDL-c plasmático e aumento de risco cardiovascular e que a substituição de gordura saturada por mono e poli-insaturada é uma estratégia para controlar a hipercolesterolemia (Santos *et al.*; 2013), essa formulação foi descartada pela presença da gordura de palma hidrogenada.

Assim, outras gorduras foram selecionadas para avaliação, inclusive gorduras que não sofreram transformações químicas em seu processamento, mas devido ao perfil de ácidos graxos do azeite de abacate, buscou-se gorduras fracionadas, que conseguiriam enrijecer a micropartícula e causar menor impacto à saúde do consumidor.

A Formulação 4 (Figura 7 - D), composta por 20% de azeite de abacate e 80% gordura Illexao HS 90, que é uma gordura vegetal com base em óleo de karitê fracionado, foi avaliada pelas análises preliminares e foi descartada pois apresentou baixa resistência ao corte e fácil derretimento à temperatura corporal.

A Formulação 5 (Figura 7 - E), composta por 20% de azeite de abacate e 80% gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG, que é composta por uma mistura de óleos e gorduras refinados e fracionados, isenta de gordura hidrogenada, apresentou boa rigidez no corte e em contato com a temperatura do corpo não

derreteu com tanta facilidade comparada com a mistura da Formulação 4 (Figura 8 - D), no entanto, ainda assim apresentou derretimento.

A Formulação 6 (Figura 7 - F) tem a mesma composição da formulação 5, mas com proporção maior da gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG, 85% e 15% de azeite de abacate. Esse aumento na proporção de gordura na formulação resultou em um ganho de dureza na mistura resfriada. As gotas dessa formulação, após o resfriamento, apresentaram alta resistência ao corte com a espátula e resistiram mais ao derretimento na temperatura corporal, quando comparada com a Formulação 5 (Figura 7 - E).

Como os resultados das duas análises preliminares para a Formulação 6 foram satisfatórios, e ela não é composta por gordura hidrogenada, decidiu-se utiliza-la como material de parede para a obtenção das micropartículas lipídicas em pó contendo azeite de abacate.

5.3. Caracterização prévia da micropartícula

O valor de temperatura referente ao do ponto de amolecimento da gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG pura determinado segundo a metodologia descrita no Item 4.2.3 foi de $54,80 \pm 0,10$ °C. No laudo dessa gordura (Anexo I) consta que seu ponto de amolecimento é de 55 °C e que a mesma análise foi utilizada para essa determinação, portanto, conclui-se que o resultado obtido está dentro do esperado.

O valor de temperatura referente ao do ponto de amolecimento da mistura lipídica entre a gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e o azeite de abacate foi de $53,50 \pm 0,30$ °C, menor que para a gordura pura, o que era esperado, pois, segundo ANGELO (2007), a composição e o arranjo dos ácidos graxos nos triacilgliceróis influenciam no ponto de amolecimento. O azeite de abacate é rico em ácidos graxos monoinsaturados, que diminuem o ponto de amolecimento da mistura. Mesmo assim, constata-se que mesmo com a incorporação de 15% de azeite de abacate, não ocorreu redução acentuada no ponto de fusão da mistura, comparada à gordura pura.

A partir dessa análise e considerando-se o princípio do processo de formação de partículas por *spray cooling*, no qual o material lipídico deve estar completamente fundido para ser atomizado, foi decidido utilizar a temperatura de

65 °C para a temperatura de entrada do material no processamento das micropartículas contendo óleo de abacate por *spray cooling*.

5.4. Obtenção de micropartículas por *spray cooling*

As Formulações 1, 2, 3 e 6 foram processadas por *spray cooling* para a obtenção de micropartículas lipídicas sólidas.

No processamento, uma avaliação importante é feita pela observação do material depositado na câmara e no coletor de amostra do equipamento, após a pulverização. Um aspecto finamente particulado, na forma de um pó, solto das superfícies, é desejável, indicando que a formulação é promissora para esse processo de formação de partículas, inclusive em uma produção em larga escala.

A avaliação desse material é feita pela remoção do material depositado na câmara de pulverização com o auxílio de uma escova ou uma espátula. A Figura 8 apresenta o aspecto dos materiais pulverizados na câmara do equipamento.

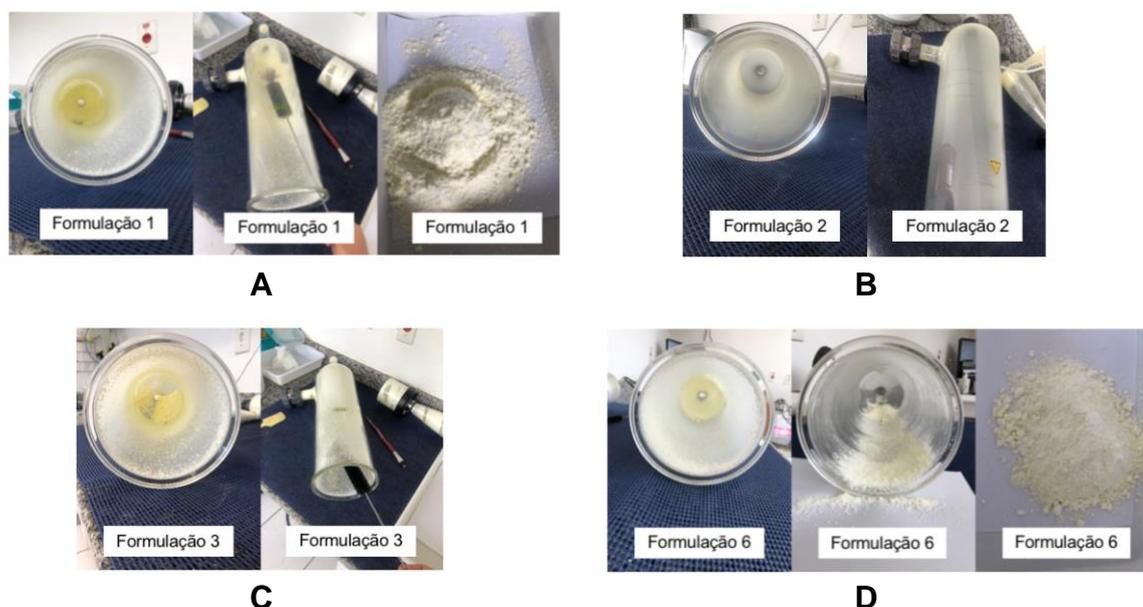


Figura 8 - Aparência da câmara fria após processamento de quatro formulações de micropartículas lipídicas. A: Formulação 1: 75% de gordura de palma, 25% de azeite de abacate; B: Formulação 2: 75% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; C: Formulação 3: 37,5% de gordura de palma, 37,5% de manteiga de cacau e 25% de azeite de abacate; D: Formulação 6: 85% de Gordura AkoPlanet™ PBM 117-22 SG e 15% de azeite de abacate.

A Formulação 1 (Figura 8 - A), ao se passar a escova na parede da câmara após o processo de *spray cooling*, apresentou micropartículas soltas, indicando que

foram bem formadas e que provavelmente serão estáveis à temperatura ambiente. O pó obtido não formou grumos e não se apresentou ceroso ou pegajoso.

O material obtido no processamento da Formulação 2 (Figura 8 - B) foi interrompido, pois logo de início as micropartículas aderiram à parede da câmara, formando um filme, indicando que a solidificação das gotas pulverizadas não atingiu a rigidez física suficiente para manter as micropartículas individualizadas, indicando também que essa amostra não seria estável à temperatura ambiente, corroborando com os resultados dos testes subjetivos, visto que essa formulação continha manteiga de cacau como material de parede.

As micropartículas lipídicas em pó obtidas com a Formulação 3 (Figura 8 - C) apresentaram uma estabilidade intermediária entre as Formulações 1 e 2 (Figura 9 - A e B). A parede da câmara fria não foi limpa facilmente, ficou opaca, indicando uma certa aderência das micropartículas à parede.

A parede da câmara fria, após processamento da Formulação 6 (Figura 8 - D), não ficou opaca e, ao passar a escova, as micropartículas lipídicas em pó se soltaram com facilidade. O pó resultante formou poucos grumos, mas esses eram facilmente desmanchados, indicando que as partículas estavam soltas, sem alterar sua característica do pó. Como citado anteriormente, por esse trabalho visar a saúde do consumidor, optou-se pelo uso da Formulação 6, mesmo que a Formulação 1 tenha apresentado resultados mais satisfatórios nessa avaliação.

5.5. Caracterização das micropartículas contendo azeite de abacate

Após a produção da amostra final de micropartículas contendo o azeite de abacate (15% da formulação) as mesmas foram caracterizadas e os resultados e suas discussão são apresentados a seguir.

5.5.1. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas

O diâmetro médio obtido para as micropartículas lipídicas foi de 55,28 μm , representado pelo valor da mediana da curva de distribuição, também nomeado de D50 (Figura 9). Em processos de pulverização, utilizando sistemas tipo duplo fluido, podem se observar diâmetros médios variando entre 10–450 μm (Oxley, 2012).

Fadini *et al.* (2019) encontraram valores de D50 entre 14,67 a 81,31 μm , utilizando o mesmo equipamento (B290) deste trabalho na produção de micropartículas lipídicas sólidas contendo óleo de peixe. Cutrim *et al.* (2019) obtiveram valor de D50 de 55,19 μm para micropartícula lipídica contendo extrato de chá verde. Fatores como viscosidade da fração lipídica da formulação, pressão de atomização e temperatura da câmara de resfriamento podem influenciar o tamanho das partículas obtidas (Fadini *et al.*, 2019).

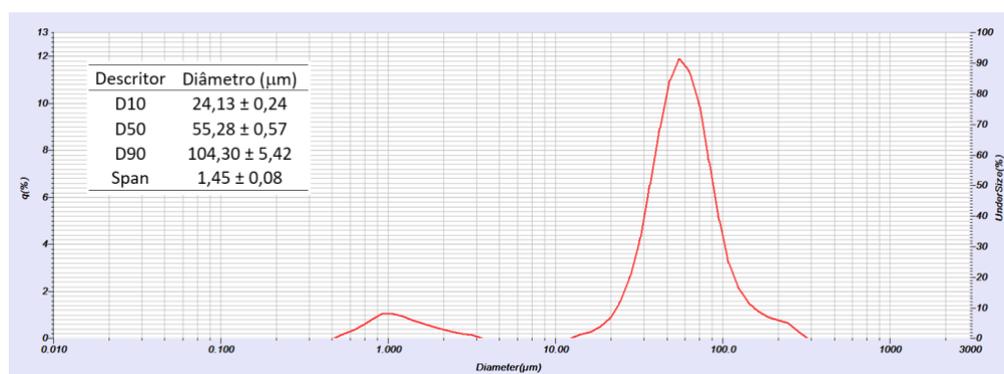


Figura 9 - Parâmetros de tamanho D10, D50 e D90 (referentes aos diâmetros da distribuição acumulada em 10%, 50% e 90% das partículas respectivamente), índice de polidispersidade (Span) e curva de distribuição de tamanho para as micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate.

Do ponto de vista sensorial partículas pequenas são mais desejáveis na aplicação em alimentos, em especial em chocolates. No entanto, estudos mostram que a forma e a textura das partículas, bem como suas características de derretimento ou solubilidade têm grande influência sobre a percepção sensorial para atributos como arenosidade, por exemplo, Fadini *et al.*, 2019 e Afoakwa *et al.* (2008) citam que uma pequena porção de partículas acima de 65 μm podem, inclusive, melhorar a textura do chocolate.

Na microencapsulação o valor de D50 é muito utilizado para caracterização das amostras obtidas, no entanto, como ingrediente para aplicação em chocolates o parâmetro D90 também é um atributo de tamanho importante, inclusive porque na maior parte das vezes as micropartículas são adicionadas à formulação do chocolate após o processo de refino e, dependendo do tamanho, forma e textura, podem contribuir com a sensação de arenosidade ou serosidade no produto na hora do consumo.

Para a amostra gerada nesse trabalho o valor de D90 foi de 104,30 μm (Figura 9), valor inferior ao observado por Cutrim *et al.* (2019), de 174,43 μm . O D90 da amostra de micropartícula lipídica aqui produzida, poderia ser considerado excessivamente grande para aplicação em questão (chocolates), no entanto, a sensação táctil das mesmas ao serem esfregadas sobre a pele da mão indicaram, subjetivamente, que as mesmas não eram “arenosas” e, portanto, provavelmente, não interfeririam negativamente na degustação dos produtos contendo essas micropartículas, sobretudo, considerando que a proporção de micropartículas adicionadas não ultrapassariam 10% sobre o peso total da formulação do chocolate.

O valor de Span observado, de 1,45 μm , indica que a amostra obtida das micropartículas lipídicas sólidas é polidispersa, contendo variação de tamanho, com frações de partículas pequenas e grandes. O valor obtido para a amostra desse trabalho é ligeiramente inferior aos valores reportados por Cutrim *et al.* (2019), cujo Span das amostras variaram de 1,54 a 3,08 μm e igual ao encontrado por Alvim *et al.* (2016).

Portanto, observa-se que o valor de diâmetro médio e distribuição de tamanho, bem como o Span das micropartículas contendo azeite de abacate obtidas neste projeto encontram-se dentro de valores adequados, viabilizando sua aplicação em chocolate.

5.5.2. Eficiência de encapsulação (%)

A encapsulação do azeite de abacate nesse trabalho se dá pela oclusão do azeite líquido na matriz lipídica rígida formada pelo material de parede. Sendo os dois constituintes da formulação de origem lipídica, fica impossível a separação do azeite de abacate da parede lipídica para quantificação do ativo após o processo de microencapsulação, etapa essencial na determinação da eficiência de encapsulação. Nesse caso, a estratégia para se determinar a eficiência de encapsulação do ativo se dá pelo monitoramento de um ou mais constituintes específicos de interesse do ativo.

Baseada nessa limitação, na encapsulação de um ativo lipídico em uma parede também lipídica Fadini *et al.* (2019) monitoraram os teores de EPA e DHA presentes em óleo de peixe encapsulado por método combinado de *spray*

drying/spray chilling, para determinação da eficiência de encapsulação. Oriani *et al.* (2016) monitoraram Gingerol e Shogaol para avaliar a eficiência de encapsulação de oleoresina de gengibre em matrizes lipídicas obtidas por *spray chilling*.

No caso desse trabalho o constituinte de maior interesse no azeite de abacate foi o ômega 9 (58,8% do azeite). Esse ácido graxo também faz parte da composição da gordura utilizada como material de parede (máximo de 26%, informado pelo fabricante – Anexo II).

Baseado no teor total de ômega 9 presente na formulação preparada para o processo de *spray cooling* (30,9 g de ácido oleico / 100 g de formulação) e nas micropartículas (28,7 g de ácido oleico / 100 g de micropartícula), a eficiência de encapsulação do ômega 9 retido em micropartículas lipídicas produzidas por *spray cooling* foi de 92,9%, valor considerado muito bom para esse processo de encapsulação. As perdas de ômega 9 podem estar associadas a dois fatores:

- Ao mecanismo de fotoxidação do ácido graxo oleico, que na presença de luz e de sensibilizadores, como a clorofila presente no próprio azeite, pode causar a degradação do ômega 9;
- Ao fato de assumir que a gordura utilizada no material de parede da micropartícula possui o seu teor máximo de ácido graxo oleico, ou seja, se o seu teor fosse menor, a perda de ômega 9 seria conseqüentemente menor. Exemplo: se o teor real de ácido graxo da gordura fosse 24 g de ácido oleico/100g de gordura, a eficiência de encapsulação seria 98,2%.

Oriani *et al.* (2016) relataram eficiência de encapsulação de compostos voláteis entre 37,5 a 83,3% para oleoresina de gengibre encapsulada por *spray chilling*, enquanto Fadini *et al.* (2019) apresentaram valores de eficiência de encapsulação de 71,3 e 98,3% para EPA (ácido eicosapentaenoico) e DHA (ácido docosahexanoico), respectivamente, presentes em óleo de peixe encapsulado por método combinado de *spray drying/spray chilling*.

5.5.3. Morfologia das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate

A Figura 10 apresenta a morfologia, obtida por microscopia ótica, das micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate. De forma geral, observa-se que as micropartículas apresentaram formas esféricas, e tamanhos variados (também confirmado pelo índice de polidispersibilidade, Span, Figura 9),

com aparência típica de materiais submetidos a atomização. Fadini *et al.* (2019), Cutrim *et al.* (2019) e Alvim *et al.* (2016) observaram partículas com características semelhantes em seus trabalhos.

Também se observa na Figura 10 que as micropartículas não apresentaram avarias como quebra ou achatamento, se mostrando intactas. Outra observação importante é a presença de aglomerados (Figura 10 – círculos vermelhos) que podem ter influenciado o valor de D90 (item 5.5.1) na determinação de tamanho de partículas apresentada na Figura 9.

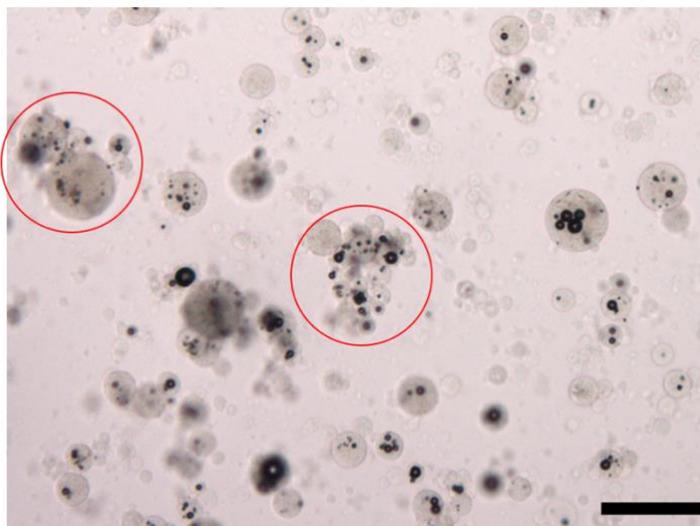


Figura 10 - Fotomicrografia obtida por microscopia ótica de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate. Aumento de 100 vezes. Régua representa 100 micrômetros. Círculos vermelhos indicam exemplos de estruturas de aglomerados de partículas.

5.5.4. Rendimento do processo

O rendimento do processo de microencapsulação (recuperação mássica de partículas ao final do processo em relação ao material inicial) de azeite de abacate por *spray cooling* foi de $90,14 \pm 2,66\%$. O resultado foi superior ao rendimento encontrado no trabalho de Stein *et al.* (2014), de 86,3%, que utilizou a tecnologia de *spray chilling* para produzir micropartículas lipídicas sólidas contendo tocoferol.

Segundo Oxley (2012), o rendimento em processos de *spray chilling* pode chegar até a 100%, porém, por se tratar de uma coleta manual do pó, em equipamentos de bancada e de pequeno porte, é esperado que não se atinja esse valor devido as diferenças de procedimento entre operadores e possíveis perda de material durante a coleta em pontos sem acesso no equipamento. Outro ponto que

justifica o rendimento não chegar a 100% é que o processo de *spray cooling* produz partículas do tipo matriz, que, de acordo com Gouin (2004), são caracterizadas por conterem uma parte de ingrediente ativo depositado na sua superfície, justificando a perda de uma parte de material, aderida à parede do próprio equipamento.

5.6. Processamento do chocolate

O processamento das amostras de chocolate amargo utilizando o sistema convencional, em refinador vertical com 5 rolos, seguido da conchagem da massa em duas etapas, plástica e líquida, apresentou um pequeno grau de dificuldade na etapa de refino, acredita-se, devido às dificuldades no controle de resfriamento do equipamento, recém instalado, e também pela presença de alto teor de sólidos de cacau presentes na massa do chocolate amargo. A etapa que exigiu maiores ajustes foi a temperagem ou pré-cristalização, momento escolhido para se adicionar os ingredientes de interesse em suas devidas proporções (azeite de abacate livre ou microencapsulado). A fim de evitar um *stress* térmico, sobretudo nas micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate, fixou-se a temperatura do chocolate em 35 °C na etapa de resfriamento, durante a temperagem, para a adição dos ingredientes. Foi possível verificar que a adição do azeite de abacate livre foi realizada facilmente, enquanto que a incorporação das micropartículas lipídicas sólidas mostrou-se com maior grau de dificuldade, uma vez que elas precisaram ser adicionadas aos poucos e sob constante agitação para evitar a formação de aglomerados de partículas no chocolate, e, conseqüentemente, aumento excessivo na viscosidade do produto.

As taxas de resfriamento obtidas neste estudo variaram entre 1,58 °C/min e 1,90 °C/min, encontradas dentro da faixa esperada para o equipamento utilizado. Luccas (2001), que também realizou a temperagem de chocolates amargos, com manteiga de cacau e com gorduras alternativas, no mesmo equipamento e na temperatura de cristalização, 29 °C, obteve uma taxa de resfriamento média de 2,10 °C/min.

As demais etapas de processamento como moldagem, resfriamento em túnel e desmoldagem ocorreram normalmente, mostrando a viabilidade da

produção do chocolate amargo contendo azeite de abacate, em suas formas livre e microencapsulado.

5.7. Caracterização das matérias primas utilizadas na fabricação do chocolate (líquor ou massa de cacau e açúcar refinado)

A imagem obtida do açúcar refinado por meio da microscopia óptica, Figura 11, está de acordo com o apresentado por Faria *et al.* (2003). Constata-se que a população de cristais de sacarose é composta tanto por cristais simples, individuais, como por aglomerados, com diferentes tamanhos e formatos. Verde (2019) também encontrou nos cristais de sacarose um aspecto cristalino e algumas regiões coloridas, provenientes da refração da estrutura do açúcar sob luz.

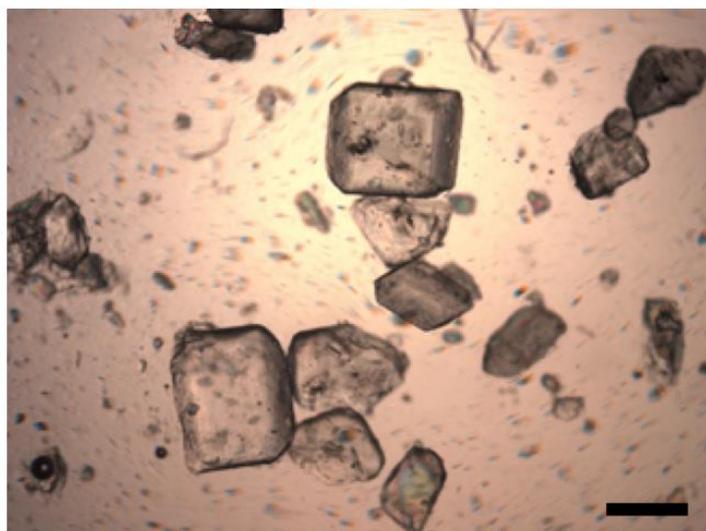


Figura 11 - Fotomicrografia obtida por microscopia óptica de açúcar refinado. Aumento de 40 vezes. Régua representa 200 micrômetros.

A Figura 12 apresenta a morfologia da massa ou líquido de cacau, que também está de acordo com o encontrado por Verde (2019), ou seja, um conjunto de partículas com formas irregulares e variados em tamanho, apresentando uma fração das partículas com cor característica da massa de cacau, aproximando-se da cor marrom. Também é possível notar estruturas com cor azulada que são os cristais da manteiga de cacau refringindo sob a luz do microscópio. Esses cristais compõem cerca de 50 a 55% da massa de cacau.

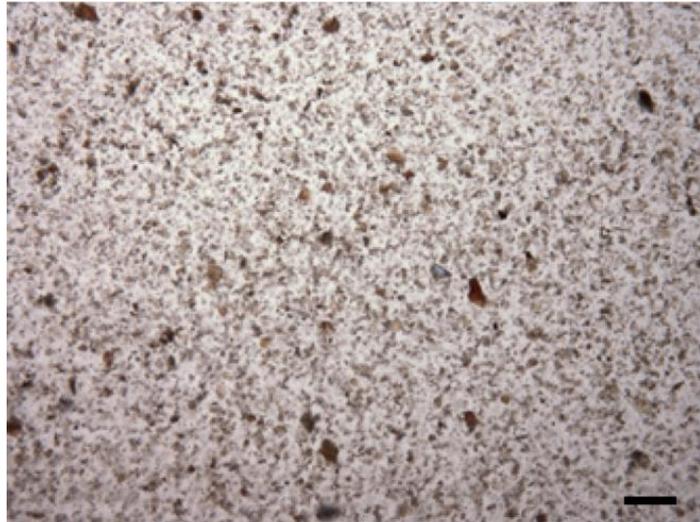


Figura 12 - Fotomicrografia obtida por microscopia ótica da massa de cacau. Aumento de 100 vezes. Régua representa 100 micrômetros.

5.8. Composição nutricional teórica

A Tabela 8 traz a informação nutricional teórica das amostras de chocolate amargo. Observa-se que o valor energético e o teor de gorduras totais das amostras vão aumentando conforme adição do ingrediente em questão, ou seja, as formulações com azeite de abacate livre, possuem um valor energético e um teor de gorduras totais maiores que a amostra controle e, por sua vez, as amostras com micropartículas lipídicas possuem valores ainda maiores para esses parâmetros, em relação a essas amostras. Tanto o valor energético quanto o teor de gorduras totais também aumentam conforme a quantidade de adição do ingrediente em questão, justamente porque os ingredientes contribuem com a gordura, que tem maior contribuição por quilocaloria, e a gordura utilizada no material de parede da micropartícula fornece mais quilocalorias que o azeite de abacate puro. O valor energético variou entre 129 kcal e 138 kcal e as gorduras totais entre 9,1 e 10,6 g/25 g de amostra, valores dentro do esperado para barras de chocolate.

É possível notar a diluição dos carboidratos, proteínas, fibras e sódio já que a adição do azeite de abacate ou da micropartícula lipídica foi realizada sobre uma massa de chocolate previamente preparada. A diferença de teor desses componentes nas amostras de chocolate, foi muito pequena. O teor de carboidrato variou de 8,0 g a 8,9 g/25 g de amostra; proteínas de 2,3 g a 2,6 g/25 g de amostra; 3,2 g a 3,5 g/25 g e 2,8 g a 3,1 g/25 g de fibra alimentar e sódio, respectivamente.

A variação do teor de gordura saturada foi de 4,7 g a 5,7 g/25 g de amostra, sendo que as amostras com micropartículas contendo azeite de abacate obtiveram os maiores valores, devido a composição da gordura do material de parede da micropartícula. O mesmo é válido para o teor de gorduras poli-insaturadas que variou de 0,5 g a 1,9 g/25 g de amostra.

Tabela 8 – Informação nutricional teórica das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada.

	Quantidade por porção de 25 g - 1 barra				
	Controle	1,5% AAL	5% AAL	5% MPL	10 MPL
Valor energético	129 kcal = 543 kJ	130 kcal = 547 kJ	133 kcal = 557 kJ	134 kcal = 562 kJ	138 kcal = 581 kJ
Carboidratos	8,9 g	8,7 g	8,4 g	8,4 g	8,0 g
Proteínas	2,6 g	2,6 g	2,5 g	2,5 g	2,3 g
Gorduras Totais	9,1 g	9,3 g	9,7 g	9,9 g	10,6 g
Gorduras Saturadas	4,7 g	4,7 g	4,7 g	5,2 g	5,0 g
Gorduras Monoinsaturadas	3,5 g	3,7 g	4,1 g	3,7 g	3,3 g
Gorduras Poli-insaturadas	0,5 g	0,6 g	0,7 g	1,9 g	0,5 g
Gorduras Trans	0 g	0 g	0 g	0 g	0 g
Fibra Alimentar	3,5 g	3,4 g	3,3 g	3,3 g	3,2 g
Sódio	3,1 mg	3,1 mg	3,1 mg	2,9 mg	2,8 mg

Tabela 9 – Teor de ômega 9 presente na fração lipídica das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada.

Amostra	Teor de ômega 9 (%)
Controle	12,78
1,5% AAL	13,43
5% AAL	14,93
5% MPL	13,49
10% MPL	14,22

É possível observar na Tabela 9 que a amostra com maior teor de ômega 9 foi a com 5% de azeite de abacate livre (14,93% da fração lipídica do chocolate), seguida pela formulação com 10% de micropartícula contendo azeite de abacate (14,22% da fração lipídica do chocolate).

Quando comparado com o controle, a amostra com 5% de azeite de abacate livre aumentou em 16,87% o teor de ômega 9 na fração lipídica do

chocolate, a amostra com 10% de micropartícula aumentou em 11,30% e as amostras com 5% de micropartícula e 1,5% de azeite de abacate livre permitiram um aumento muito próximo, de 5,57% e 5,10% de ômega 9 na fração lipídica do chocolate, respectivamente.

Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram o teor de ômega 9 presente em uma barra de 25 g de chocolate amargo (70%), comparado com o teor de ômega 9 presente em 25 mL de azeite de oliva (porção de consumo indicada para obter benefícios à saúde).

O consumo de uma barra de chocolate amargo com 10% de micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate, irá conferir quase 10% da dose diária de ômega 9 em relação ao teor de ômega 9 presente no azeite de oliva para benefícios à saúde. Essa foi a amostra que apresentou maior teor de ômega 9 nessa relação com o azeite de oliva.

Ao comparar o controle com as demais amostras, é possível visualizar um ganho de ômega 9, principalmente, presentes nas amostras com 5% de azeite de abacate livre e 10% de micropartícula. Essas amostras forneceram 26,73% e 30,43% a mais de ômega 9, respectivamente, em relação a amostra controle.

Tabela 10 – Teor de ômega 9 presente em uma barra de chocolate de 25 g em relação a indicação diária de consumo de 25 mL de azeite de oliva.

Amostra	Teor de ômega 9 (%)
Controle	7,47
1,5% AAL	8,05
5% AAL	9,47
5% MPL	8,56
10% MPL	9,74

Cabe ressaltar que o presente trabalho tinha como premissa desenvolver um ingrediente em pó a partir de azeite de abacate, utilizando tecnologias limpas (*spray cooling*), bem como estudar a sua viabilidade tecnológica de aplicação em chocolate amargo, visando contribuir com o aumento da saudabilidade do produto.

5.9. Caracterização físico química e reológica de amostras de chocolate

5.9.1. Tamanho máximo de partícula

O tamanho máximo de partículas para o chocolate controle foi de $13,00 \pm 1,33 \mu\text{m}$. Leite *et al.* (2013) encontraram tamanho máximo de partícula para chocolate amargo (73,6% de cacau) com diferentes cultivares de cacau de $17 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$. Por razões organolépticas, segundo Beckett (2009), o tamanho máximo de partículas para o chocolate deve ser de $30 \mu\text{m}$, enquanto que o mínimo deve ser de $6 \mu\text{m}$, considerando que as propriedades reológicas do chocolate estejam dentro do padrão.

O valor de tamanho máximo foi próximo e um pouco maior ao D90 obtido pela análise de difração a laser (Tabela 11) sendo uma resposta esperada por se tratar de princípios diferentes de medições, sendo o tamanho máximo determinado por medição física das partículas maiores em um micrômetro digital enquanto que o D90 é obtido pelo ângulo de espalhamento do laser ao bater nas partículas analisadas.

O tamanho máximo de partículas obtido neste estudo assemelha-se com produtos europeus, que costumam trabalhar com tamanhos menores que $20 \mu\text{m}$. Como o chocolate amargo desse trabalho contém cerca de 35% de gordura em sua composição, torna-se viável obter valores mais baixos de tamanho de partícula, os quais contribuem para uma maior cremosidade do produto, que é uma característica importante de qualidade para chocolates. Além disso, a menor granulometria auxilia no retardamento do *fat bloom*, um dos principais defeitos de chocolates, já que quanto menor o tamanho das partículas, maior é a área superficial para manter a gordura presa e distribuída na estrutura do chocolate, dificultando sua migração para a superfície.

5.9.2. Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas

As amostras de chocolate foram avaliadas quanto a distribuição de tamanho de partículas por difração a laser e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Descritores de tamanho de partículas para amostras de chocolate controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, obtidos por difração a Laser.

Amostra	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Span
Controle	3,20 \pm 0,04 ^a	6,36 \pm 0,16 ^b	11,59 \pm 0,77 ^b	1,32 \pm 0,09 ^b
1,5% AAL	2,98 \pm 0,04 ^d	6,62 \pm 0,12 ^a	15,75 \pm 1,57 ^a	1,92 \pm 0,21 ^a
5% AAL	3,05 \pm 0,02 ^b	6,67 \pm 0,14 ^a	14,29 \pm 1,07 ^a	1,68 \pm 0,13 ^a
5% MPL	3,00 \pm 0,01 ^{cd}	6,60 \pm 0,15 ^{ab}	14,12 \pm 1,10 ^a	1,68 \pm 0,13 ^a
10% MPL	3,04 \pm 0,02 ^{bc}	6,77 \pm 0,17 ^a	15,38 \pm 1,38 ^a	1,82 \pm 0,16 ^a

D10; D50; D90: Diâmetros (μm) referentes à distribuição acumulada de 10, 50 e 90% das partículas. Span: Índice de polidispersidade (D90 - D10 / D50). Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

O parâmetro de D90, que define o diâmetro acumulado para 90% da população de partículas da amostra e que é relacionado ao diâmetro máximo medido no micrômetro (Afoakwa *et al.*, 2008), é um valor importante para avaliar a possibilidade de percepção de arenosidade em produtos como chocolate. Nos resultados obtidos nesse trabalho os valores de D90 para todas as amostras ficaram abaixo do limite máximo recomendado para chocolate, de 30 μm (BECKETT, 2009).

O parâmetro D10 define o diâmetro acumulado para 10% da população de partículas da amostra e está relacionado a quantidade de partículas pequenas presentes na mesma. Segundo Beckett (2009), o valor de 6 μm deveria ser relacionado as partículas menores de produtos como chocolates e no caso das amostras produzidas nesse trabalho os valores para D10 ficaram entre 2,98 e 3,20 μm , valores próximos a metade do que o recomendado pelo autor.

Para o D50, que define o diâmetro médio e divide a população em 50%, os valores observados foram de 6,36 a 6,77 μm , indicando que metade das partículas das amostras de chocolate possuíam tamanhos inferiores a esses valores. Novamente, baseado na informação citada por Beckett (2009), o valor de 6 μm deveria ser relacionado as partículas menores de produtos como chocolates (D10) e esses resultados de D50 indicam que metade das partículas das amostras apresentaram valores próximos a 6 μm , sendo muito pequenos para o recomendado, o que pode ter influenciado os resultados de viscosidade e limite de escoamento dessas amostras.

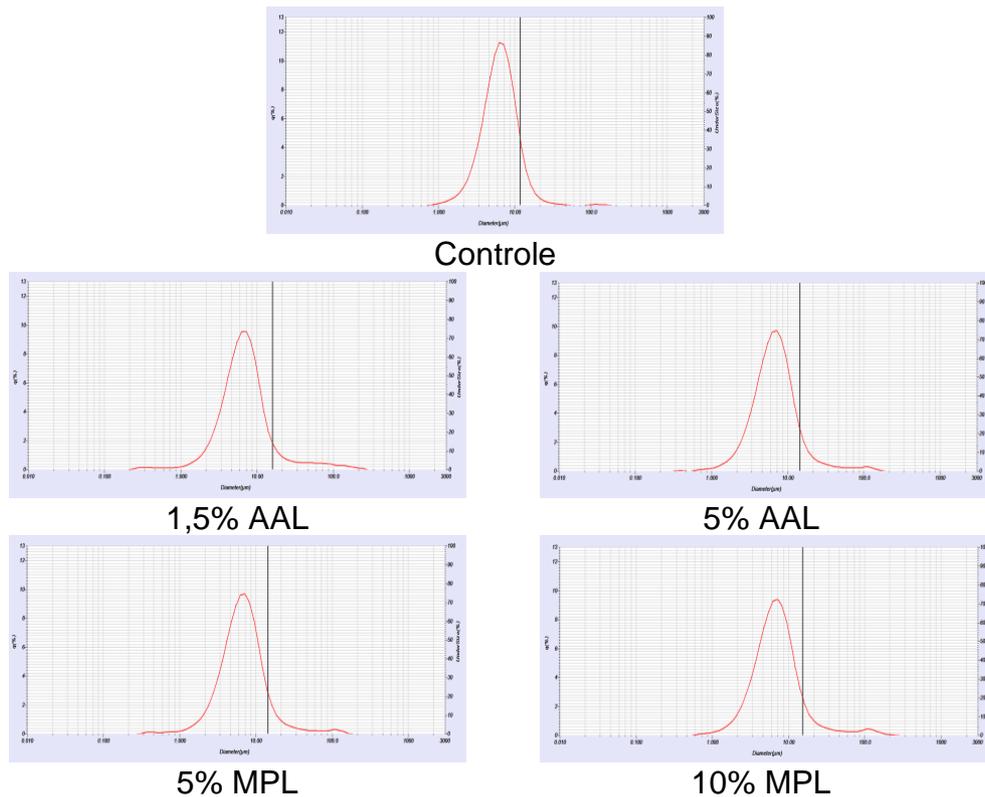


Figura 13 - Distribuições individuais de tamanho de partículas das amostras de chocolates.

Todos os descritores de tamanho das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate (Figura 13) apresentaram valores acima dos D90 das amostras de chocolate. Esse fato pode estar associado a duas hipóteses:

- Parte das “partículas” medidas na análise corresponderia a aglomerados de partículas menores que se desmantelaram durante a movimentação da massa de chocolate na adição das mesmas na etapa da têmpera (ruptura mecânica), voltando a se apresentar como partículas individuais.
- A têmpera da massa de chocolate a baixa temperatura pode ter promovido um aumento da viscosidade da mesma e, assim, forças internas de cisalhamento na movimentação da massa de chocolate durante essa etapa podem ter rompido algumas micropartículas lipídicas, reduzindo o tamanho da população geral de partículas dos chocolates.

No geral, a amostra controle apresentou diferença estatística ($p < 0,05$) para todos os descritores de tamanho sendo que para D50, D90 e Span os valores foram menores que das amostras adicionadas de azeite de abacate livre ou

microencapsulado. Para o descritor D10 a amostra controle apresentou valor maior que as demais amostras.

As distribuições de tamanho de partículas individuais das amostras dos chocolates controle, contendo azeite de abacate livre ou encapsulado, são apresentadas na Figura 13. Os perfis das distribuições observados são monomodais e foram todos muito similares devido ao fato de que a mesma massa de chocolate foi produzida e dividida em lotes para adição do azeite de abacate livre ou encapsulado.

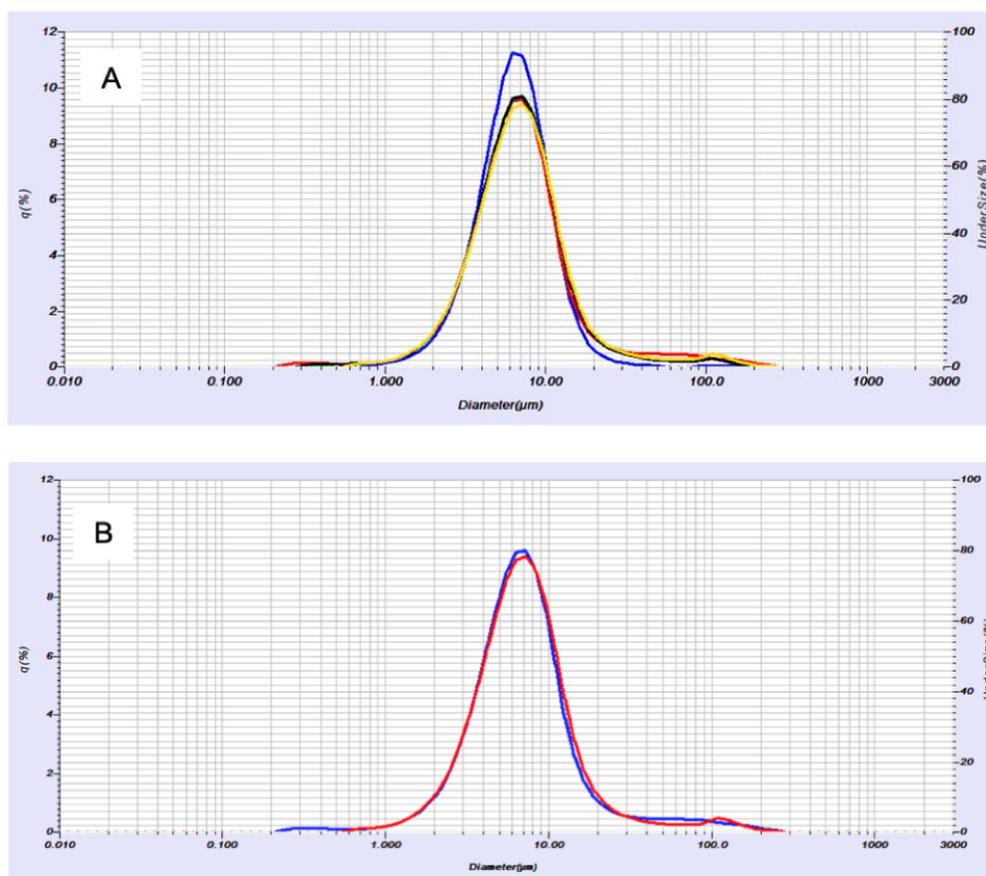


Figura 14 - Comparação entre as distribuições de tamanho de partículas das amostras de chocolates. **Gráfico A - Todas as amostras:** ■ - Controle; ■ - Chocolate contendo 1,5% de azeite de abacate livre na formulação; ■ - Chocolate contendo 5% de azeite de abacate livre na formulação; ■ - Chocolate contendo 5% de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate; ■ - Chocolate contendo 10% de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate. **Gráfico B – Amostras contendo o mesmo teor de azeite de abacate:** ■ - Chocolate contendo 1,5% de azeite de abacate livre na formulação; ■ - Chocolate contendo 10% de micropartículas lipídicas sólidas contendo azeite de abacate (equivalente a 1,5% de azeite de abacate).

A Figura 14 - A apresenta as curvas de distribuição de tamanho de partículas de todas as amostras sobrepostas, evidenciando mais ainda a

similaridade das amostras quanto a variação no tamanho de partículas. Esse resultado reforça duas observações sobre as amostras:

- Amostras procedentes do mesmo processo de refino.
- Ausência de interferência da adição do azeite livre ou encapsulado nessa característica das amostras.

Apesar das diferenças estatísticas ($p < 0,05$) observadas para alguns dos descritores de tamanho das amostras de chocolates (Tabela 11), os comportamentos das distribuições de tamanho de partículas de todas as amostras foram muito similares (Figura 14 - A), indicando baixa probabilidade de percepção de diferenças sensoriais entre as amostras pelos consumidores, quanto aos atributos associados ao tamanho de partículas, como a arenosidade.

A Figura 14 - B apresenta a comparação de amostras de chocolate que contém o mesmo teor de azeite de abacate, seja na forma livre (curva azul – 1,5%) ou encapsulado (curva vermelha 1,5% referente a adição de 10% de micropartícula lipídica sólida contendo 15% de azeite de abacate encapsulado). As curvas são muito similares o que reforça a hipótese de desmantelamento dos grumos observados na amostra de micropartícula lipídica sólida (Figura 10).

5.9.3. Tensão de ruptura

Conforme apresentado na Tabela 12, a amostra de chocolate controle apresentou tensão de ruptura de 2,59 kgf/cm², um valor maior em relação as demais amostras de chocolate amargo desse trabalho, contendo azeite de oliva livre ou microencapsulado. Este maior valor corrobora com o valor do parâmetro D10 encontrado na distribuição de tamanho de partícula (Item 5.9.2.), indicando que a presença de um número maior de partículas pequenas, formando um “empacotamento” mais coeso entre as partículas, contribuíram para uma textura mais firme da amostra controle quando comparada com as demais amostras. O valor obtido neste trabalho é menor que 3,11 kgf/cm², valor médio encontrado por Miyasaki (2013) no chocolate amargo padrão em sua avaliação da adição de emulsificantes na cristalização do chocolate.

Tabela 12 - Tensão de ruptura das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada.

Amostra	Tensão de ruptura (kgf/ cm ²)
Controle	2,59 ± 0,17 ^a
1,5% AAL	1,68 ± 0,11 ^b
5% AAL	1,34 ± 0,11 ^c
5% MPL	1,47 ± 0,08 ^{bc}
10% MPL	1,27 ± 0,06 ^c

Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

Os valores encontrados de tensão de ruptura para as amostras de chocolate contendo azeite de abacate livre são estatisticamente diferentes e menores que o valor da amostra controle e estatisticamente diferentes entre si. A amostra com 1,5% de azeite de abacate livre obteve uma tensão de ruptura de 1,68 kgf/cm² e a amostra com maior teor de azeite de abacate, 5%, obteve uma tensão de ruptura ainda menor, de 1,34 kgf/cm², o que era esperado, já que a adição do azeite no chocolate contribuiu para o amolecimento dessas amostras, devido a mistura do azeite com a manteiga de cacau, lipídios com composições químicas bem distintas, resultando em efeitos eutéticos de mistura.

Por sua vez, as amostras de chocolate amargo com micropartículas lipídicas não obtiveram diferença significativa entre si, mas sim, em relação às amostras de chocolate controle e 1,5% de azeite de abacate livre. Era esperado que as amostras com micropartículas lipídicas sólidas tivessem uma tensão de ruptura maior que as demais amostras, já que a curva de sólidos da gordura do material de parede de micropartícula é maior que a curva de sólidos da manteiga de cacau. O amolecimento dessas amostras, pode ter ocorrido devido ao possível desmantelamento das micropartículas no chocolate, conforme citado no Item 5.9.2, ou até mesmo em função de efeitos desconhecidos de mistura, devido à incompatibilidade entre as três gorduras presentes (azeite de abacate, manteiga de cacau e AkoPlanet™ PBM 117-22 SG).

5.9.4. Morfologia

A Figura 15 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica das amostras de chocolate amargo, com aumento de 100 vezes. Todas as imagens possuem um aspecto parecido, indicando que não houve perturbação aparente na estrutura do chocolate ao acrescentar azeite de abacate livre ou encapsulado em micropartículas lipídicas.

Foi possível verificar em todas as imagens a presença de partículas com características similares às encontradas na análise de morfologia dos ingredientes separados (Figuras 11 e 12), como partículas marrons do sólido de cacau e cristais de açúcar fragmentados devido a etapa de refino do produto.

Assim como observado por VERDE (2019), as imagens obtidas corroboram com os resultados da análise de distribuição de tamanho de partícula, já que é possível notar diferentes tamanhos ou polidispersidade das partículas. A diferença de concentração de partículas é resultante do preparo das amostras nas lâminas de microscopia para execução das análises ao microscópio ótico.

A Figura 15 - A, que apresenta a morfologia do chocolate amargo controle, está de acordo com a imagem encontrada por Afoakwa *et al.* (2009), em seu estudo com chocolate amargo contendo 35% de gordura e tamanho de partícula de 18 μm .

As imagens 15 - B e C são referentes as amostras de chocolate contendo o azeite de abacate livre. Como esperado, não é possível observar evidências de sua presença pois o material, por ser líquido, se mistura ao restante da fração lipídica do produto.

As imagens 15 - D e E são referentes as amostras de chocolates contendo 5% e 10% de micropartículas lipídicas, respectivamente. Para ambas as amostras foi possível identificar a presença de micropartículas lipídicas contendo o azeite de abacate e as mesmas se apresentaram isoladas, ou seja, houve o desmantelamento dos aglomerados das micropartículas e elas também se apresentaram integras e esféricas, com aspecto similar ao apresentado na Figura 10.

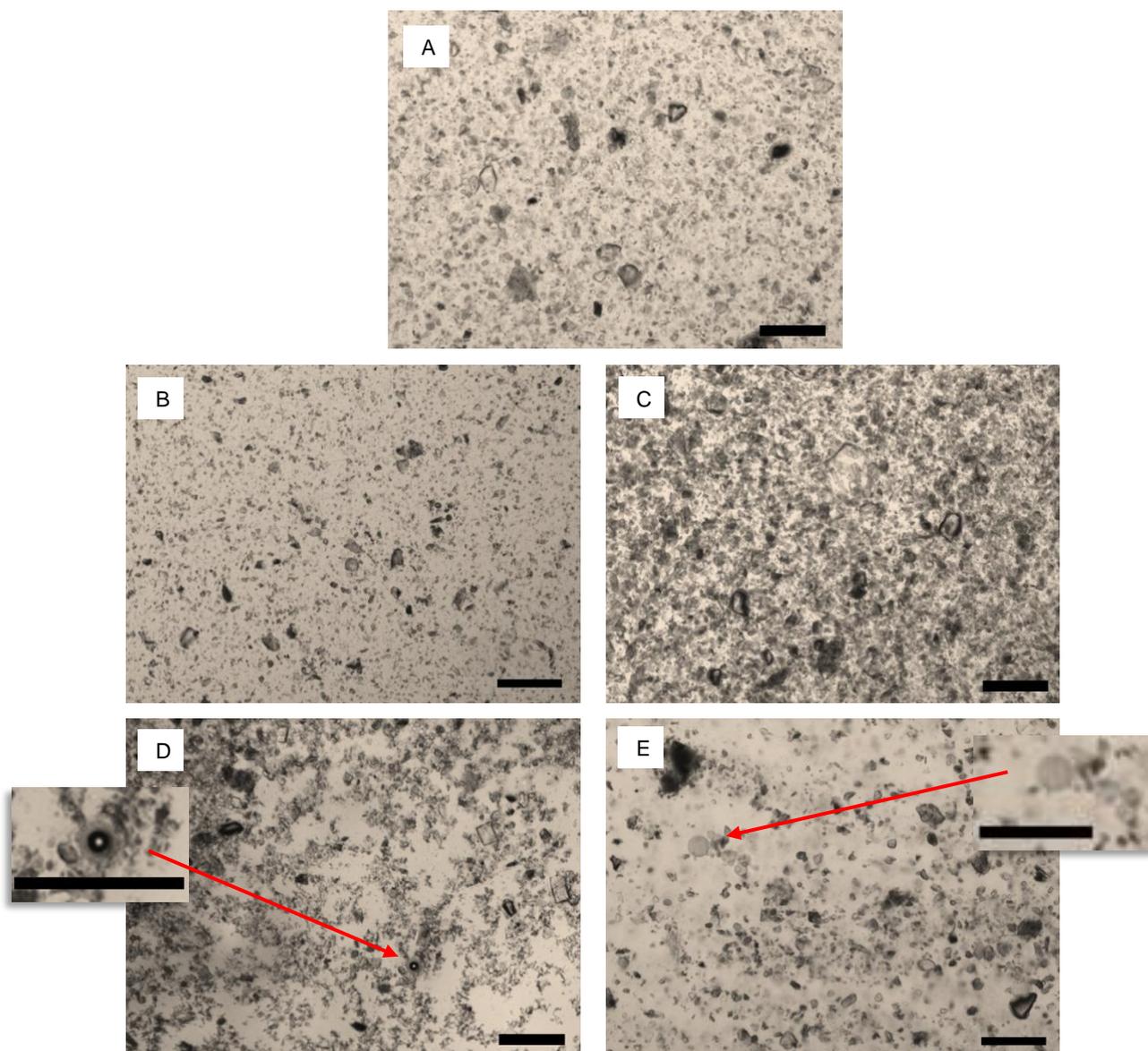


Figura 15 – Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica das amostras de chocolate amargo com aumento de 100 vezes para todas as captações. A: Chocolate controle. B: Chocolate com 1,5% de azeite de abacate livre. C: Chocolate com 5% de azeite de abacate livre. D: Chocolate com 5% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate. E: Chocolate com 10% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate (detalhe ampliado: micropartículas lipídicas). Réguas representam 100 micrômetros.

5.9.5. Teor de umidade

Embora exista uma diferença significativa entre os teores de umidade das amostras de chocolate amargo, conforme Tabela 13, os baixos valores obtidos indicam que a conchagem de 24 horas foi suficiente para diminuir a umidade inicial das matérias-primas e alcançar valores desejáveis para todos os produtos. Tanto as amostras com azeite de abacate livre ou encapsulado obtiveram valores de

umidade menores que a amostra controle, o que era esperado, já que se trata da incorporação de materiais 100% lipídicos na matriz do chocolate.

A umidade final do chocolate é uma característica importante pois, segundo Luccas (2001), junto com outras características como tamanho máximo de partícula e propriedades de escoamento (viscosidade e limite de escoamento), contribui para o comportamento físico, químico e reológico do chocolate.

Lannes (1997), em seu trabalho com coberturas de chocolate, encontrou valores similares de umidade (0,7% a 2%), sendo que para cobertura de chocolate amargo encontrou 1,1% de umidade. Agibert (2018), que incorporou micropartículas com óleo de amendoim a chocolate com 57% de cacau, encontrou 1,48% de umidade para o chocolate controle, 1,37% de umidade para chocolate com 5% de micropartícula e 1,80% de umidade para chocolate com 10% de micropartícula. Cabe ressaltar que o teor de umidade em chocolates está também relacionado às características construtivas da concha utilizada, bem como a presença ou não de sistemas de exaustão instalados nos equipamentos.

Tabela 13 – Teor de umidade das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada.

Amostra	Umidade (%)
Controle	2,73 ± 0,26 ^a
1,5% AAL	1,91 ± 0,04 ^b
5% AAL	1,24 ± 0,03 ^c
5% MPL	1,42 ± 0,12 ^c
10% MPL	1,24 ± 0,05 ^c

Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

5.9.6. Viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson

A Tabela 14 mostra os resultados dos parâmetros reológicos das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e encapsulado (viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson) e também o coeficiente de correlação (R^2) para o ajuste ao modelo de Casson.

É possível verificar que existe coerência entre os resultados da reologia e do tamanho máximo de partícula das amostras de chocolate. Tamanhos menores de partículas favorecem o aumento tanto da viscosidade como do limite de

escoamento. Segundo Beckett (2008), a influência do tamanho de partícula na viscosidade plástica é pequena, mas quanto menor as partículas, tende a aumentar esse parâmetro reológico. Já para o limite de escoamento a influência é maior, e este parâmetro tende a aumentar bastante quando as partículas são muito pequenas. Segundo o autor, a presença de partículas pequenas cria mais pontos de contato entre elas, construindo uma estrutura coesa. Para o chocolate fluir é necessário que essa estrutura seja rompida, aumentando, dessa forma, o limite de escoamento, o qual está relacionado com a força necessária para iniciar o movimento do chocolate (BECKETT, 2008).

Também é possível afirmar que o modelo de Casson foi adequado para descrever o comportamento reológico das amostras de chocolate, já que os coeficientes de correlação obtidos estão próximos a 1, indicando que o modelo explica a variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média.

Tabela 14 – Viscosidade plástica, limite de escoamento de Casson e coeficiente de regressão das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada.

Amostra	Viscosidade plástica (Pa.s) a 35 °C	Limite de escoamento (Pa) 35 °C	R ²
Controle	3,71 ± 0,40 ^a	0,96 ± 0,48 ^b	0,9996
1,5% AAL	3,24 ± 0,18 ^a	0,58 ± 0,47 ^b	0,9999
5% AAL	2,12 ± 0,16 ^b	0,55 ± 0,37 ^b	0,9999
5% MPL	2,82 ± 0,45 ^{ab}	1,92 ± 2,18 ^b	0,9936
10% MPL	3,17 ± 0,43 ^a	13,29 ± 2,52 ^a	0,9780

Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes (p < 0,05) pelo teste de Tukey.

Observa-se também na Tabela 14 que existe diferença significativa para a viscosidade plástica entre as amostras. A amostra de chocolate amargo contendo 5% de azeite de abacate apresentou a viscosidade plástica mais baixa (2,12 Pa.s), o que era esperado, já que o azeite contribui para a fase gordurosa contínua do chocolate, portanto, melhorando a fluidez do chocolate. Os valores encontrados para esse parâmetro reológico estão de acordo com o encontrado por outros autores que também analisaram chocolate amargo. Aeschlimann & Beckett (2000) encontraram em seu trabalho valores de viscosidade plástica variando de 2,1 a 3,9 Pa.s. Agibert (2018) encontrou 3,0 Pa.s para seu chocolate controle, 3,9 e 6,6 Pa.s

para suas amostras contendo, respectivamente, 5% e 10% de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado.

O uso de 0,3% de lecitina de soja permitiu que todas as amostras de chocolate tivessem uma viscosidade plástica adequada para fabricação dos chocolates.

Já os valores do limite de escoamento encontrados nesse trabalho variaram de 0,55 a 13,29 Pa e a amostra de chocolate com 10% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate se mostrou estatisticamente diferente das outras amostras para esse parâmetro. A composição do material de parede da micropartícula pode ter contribuído para esse valor maior de limite de escoamento, devido à cristalização da gordura presente nesse material. Por maior que seja quando comparada às outras amostras, o valor encontrado (13,29 Pa) para a amostra com 10% de micropartícula, ainda está dentro da faixa de resultados encontrados em outros trabalhos com chocolate amargo. Aeschlimann & Beckett (2000) encontraram em seu trabalho valores de limite de escoamento que variaram de 4 a 32 Pa; Leite *et al.* (2013) encontraram 5,41, 6,64 e 20,91 Pa. Agibert (2018) encontrou 24,9 Pa para sua amostra de chocolate amargo contendo 10% de óleo de amendoim alto oleico microencapsulado.

A opção pelo uso do limite máximo de PGPR, que por legislação é 0,5%, possibilitou a maior adição de micropartícula e ainda obter um limite de escoamento adequado para o manuseio e processamento do chocolate na indústria.

É importante lembrar que todos os resultados de viscosidade e limite de escoamento apresentados nesse trabalho foram obtidos com análises realizadas na temperatura de 35 °C, correspondente à temperatura de inclusão dos ingredientes estudados, enquanto que os resultados encontrados na literatura são, normalmente, na temperatura de 40 °C.

A amostra de chocolate controle teve sua viscosidade plástica e limite de escoamento também analisada a 40 °C, temperatura mais usual na literatura, e os valores encontrados foram $2,51 \pm 0,10$ Pa.s e $0,44 \pm 0,21$ Pa, respectivamente, e o modelo do ajuste apresentou um R^2 de 0,9997, indicando novamente que o modelo de Casson está adequado para analisar esses parâmetros.

5.9.7. Índice de temperagem

A análise estatística do índice de temperagem das amostras de chocolate mostrou que não existe diferença significativa entre as amostras, conforme Tabela 15.

Os índices de temperagem obtidos, variando de 5,15 a 5,85, são valores encontrados na faixa esperada para uma cristalização adequada do chocolate, que, segundo STROPPA (2018), varia de 4,0 a 6,0, sendo 5,0 o ideal.

O tempo de pré-cristalização para cada amostra de chocolate foi diferente a fim de otimizar o processo de cristalização, conforme exposto anteriormente na Tabela 6, permitindo com que o índice de temperagem das amostras permanecesse dentro do esperado.

A adição de azeite de abacate livre no chocolate possibilitou a manutenção do tempo de pré-cristalização ou no seu aumento em 2 minutos em relação ao tempo de pré-cristalização do chocolate controle, já que se trata da adição de um óleo, que possui conformação diferente da manteiga de cacau presente no chocolate, retardando a sua cristalização.

Já a adição de 5% e 10% de micropartículas lipídicas no chocolate resultou em um tempo de pré-cristalização 2,5 e 5 vezes, respectivamente, menor que o tempo de pré-cristalização do chocolate controle. É possível que as micropartículas lipídicas atuaram como um acelerador de cristalização em função das características da gordura fracionada presente, no material de parede, sobretudo pelo alto teor de sólidos a 40°C (38%) e elevado ponto de fusão (55°C).

Tabela 15 – Índice de temperagem das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada.

Amostra	Temperíndice
Controle	5,15 ± 0,45 ^a
1,5% AAL	5,50 ± 0,40 ^a
5% AAL	5,25 ± 0,75 ^a
5% MPL	5,85 ± 0,05 ^a
10% MPL	5,70 ± 0,00 ^a

Valores seguidos por letras diferentes na mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

5.10. Acompanhamento da estabilidade física de amostras de chocolate

Embora essa análise seja subjetiva (visual), as mudanças evidentes na superfície dos chocolates foram consideradas aqui para fim de discussão.

A Figura 16 contempla as imagens das amostras de chocolate controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, após 14, 90 e 180 dias de armazenamento na BOD, com temperatura controlada a 19 ± 1 °C. Para essa temperatura de armazenamento não foram observadas mudanças evidentes na aparência (cor, brilho, aspecto global) das amostras de chocolate amargo, desde a sua produção até os 180 dias. Isso é uma evidência de que o processo de têmpera foi realizado adequadamente, conforme já comprovado pelos valores de índices de temperagem, valores próximos de 5. Além disso, mostra também que a adição do azeite de abacate, tanto na forma livre como encapsulado não alterou a estabilidade física dos chocolates, ou seja, não foi observado a presença de *fat bloom* durante o tempo analisado (aspecto esbranquiçado, característico em chocolates, sobretudo o amargo, causado pela migração da fase gordurosa para a superfície), o que corrobora com a observação já feita nos Itens 5.9.1 e 5.9.2, de que a presença de partículas com tamanhos menores são favoráveis ao retardamento do defeito *fat bloom*.

Amostra / tempo	14 dias	90 dias	180 dias
Controle			

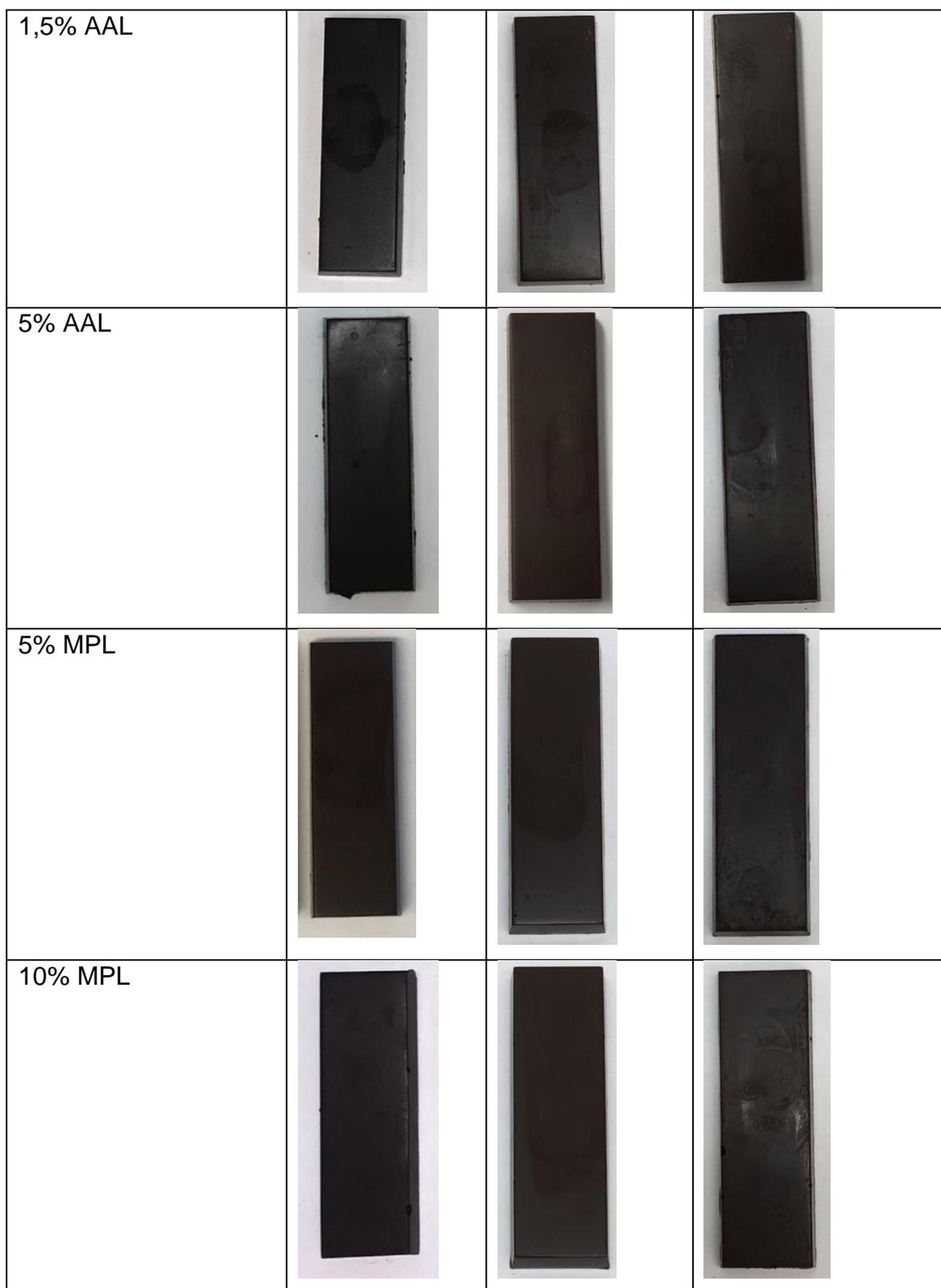


Figura 16 – Fotografias das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, após 14, 90 e 180 dias de armazenamento em estufa BOD a $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

Já para as amostras que foram armazenadas na BOD a 32 ± 1 °C (Figura 17), é possível verificar que tanto após 60 dias como após 120 dias todos os chocolates apresentaram alterações de cor na superfície, ficando esbranquiçados, indicando que a 32 °C, condição desfavorável para o armazenamento de chocolates, houve fusão parcial da fase lipídica, e, conseqüente migração da gordura para a superfície, induzindo à formação do *fat bloom*.

O acompanhamento dos produtos, tanto em temperatura normal de armazenamento de chocolates (19 ± 1 °C) como em condições aceleradas (32 ± 1 °C) serviram para mostrar que a inclusão do azeite de oliva, tanto na forma livre como encapsulado, não alterou as características de estabilidade física do chocolate amargo durante o tempo analisado.

Amostra / tempo	60 dias	120 dias
Controle		
1,5% AAL		
5% AAL		

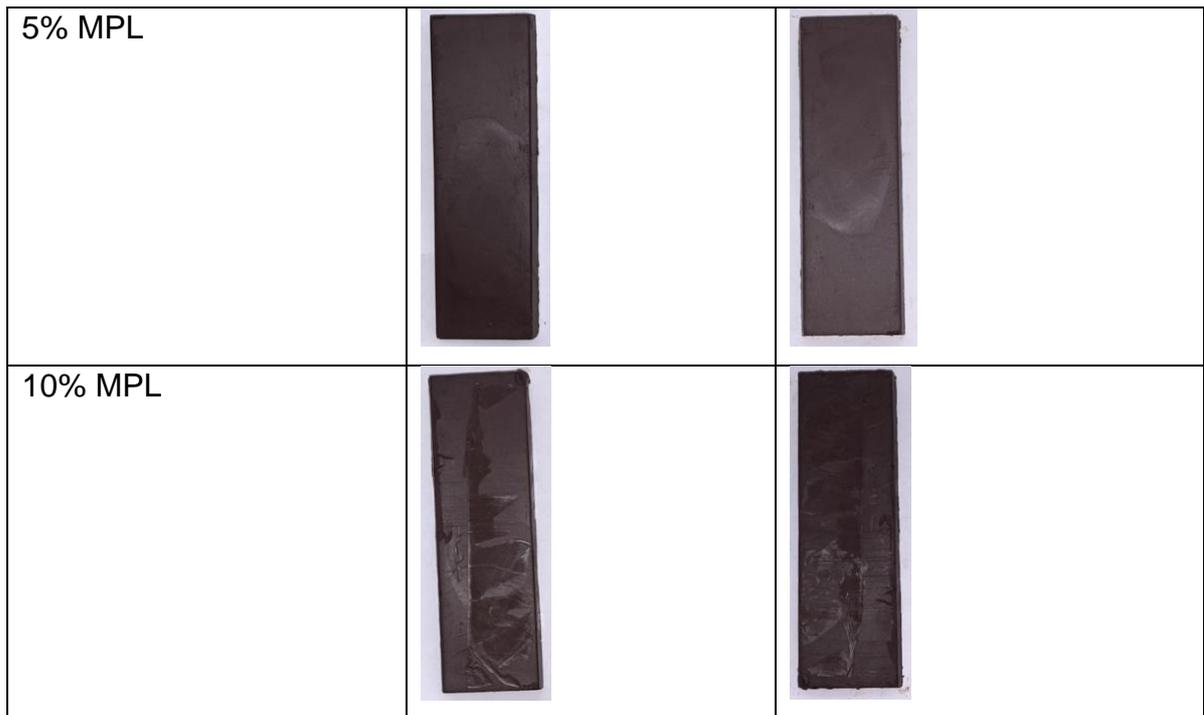


Figura 17 - Fotografias das amostras de chocolate amargo controle, contendo azeite de abacate livre e na forma microencapsulada, após 60 e 120 dias de armazenamento em estufa BOD a 32 ± 1 °C.

6. CONCLUSÕES

A realização deste projeto de pesquisa permitiu chegar às conclusões descritas abaixo.

Os resultados mostraram a viabilidade tecnológica da obtenção, em escala piloto, de micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate, utilizando-se tecnologia limpa (*spray cooling*);

As análises preliminares (enrijecimento e resistência térmica) utilizadas como critério de seleção do material de parede e da porcentagem do material ativo (azeite de abacate) para uso no processo de microencapsulação se mostraram pertinentes;

As micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate apresentaram diâmetro médio, distribuição de tamanho de partícula e morfologia características de micropartículas obtidas por *spray cooling*. Tanto a eficiência de encapsulação do ômega 9 quanto o rendimento do processo foram altos e satisfatórios, indicando que a tecnologia de microencapsulação escolhida para transformar o azeite de abacate em ingrediente em pó, foi adequada;

A obtenção de um ingrediente inovador (micropartículas contendo azeite de abacate), saudável e no formato de um pó, disponibiliza para a indústria de alimentos uma nova alternativa para a aplicação do azeite de abacate em alimentos com perfil nutricional melhorado;

A incorporação de 10% de micropartícula contendo azeite de abacate no chocolate amargo 70% cacau, contribuiu para que o tempo de cristalização durante a etapa de temperagem caísse 80%, indicando que as micropartículas atuaram como um acelerador de cristalização ou “seeding”, promovendo uma cristalização mais rápida. Essa redução do tempo de cristalização é importante para as indústrias, pois, além de otimizar o processo devido ao menor tempo de residência do chocolate na temperadeira e no túnel de resfriamento, gera menor gasto energético, e, conseqüentemente, maior economia e menor custo de produção;

A forma de incorporação das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate no chocolate em linhas industriais, na etapa de temperagem, merece especial atenção, sobretudo visando evitar o desmantelamento dos aglomerados das micropartículas; e liberação do azeite livre no chocolate;

As propriedades físicas, físico-químicas e reológicas dos chocolates amargo controle, com 1,5% a 5% de azeite de abacate livre e 5% e 10% de micropartícula lipídica contendo azeite de abacate, estão de acordo com os dados apresentados na literatura;

Todos os chocolates se mostraram estáveis durante 180 dias à temperatura de 19 ± 1 °C. Esses resultados mostram o potencial da produção em escala industrial do chocolate com incorporação do azeite de abacate livre e microencapsulado. Cabe ressaltar que antes de uma produção em escala industrial, é necessário realizar um estudo de estabilidade dos produtos por tempo maior, 12 meses, providos de embalagem adequada, e armazenados em condições ideais para chocolates (18 a 20 °C);

As amostras com 5% de azeite de abacate livre e 10% de micropartícula contendo azeite de abacate contribuíram com quase 10% do teor de ômega 9 do valor recomendado de consumo para benefícios à saúde, tendo como referência o azeite de oliva;

De forma geral, o trabalho mostrou ser possível o desenvolvimento de chocolate amargo (70% cacau) contendo ingrediente inovador, em formato de pó, constituído por azeite de abacate microencapsulado, obtido por processo de *spray cooling*, trazendo inovação para o produto e aumentando ainda mais os aspectos de saudabilidade do chocolate com alto teor de cacau.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar azeite de outra variedade de abacate, com maior teor de ômega 9, para obter ainda mais benefícios à saúde;
- Estudar a estabilidade física das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate afim de verificar seu potencial para comercialização;
- Realizar um estudo mais aprofundado sobre o potencial observado das micropartículas lipídicas contendo azeite de abacate atuarem como *seeding* na fabricação de chocolates.

8. REFERÊNCIAS

ABACATES DO BRASIL. Disponível em: <<http://www.abacatesdobrasil.org.br/>>. Acesso em: 20 jun. 2021.

AESCHLIMANN, J. M. & BECKETT, S. T. 2000. International inter-laboratory trials to determine the factors affecting the measurement of chocolate viscosity. **Journal of Texture Studies**, n. 31, p. 541–576.

AFOAKWA, E. O. (2010). **Chocolate Science and Technology**. John Wiley & Sons Ltd: United Kingdom, 1 ed.

AFOAKWA, E. O; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Microstructure and mechanical properties related to particle size distribution and composition in dark chocolate. **International Journal of Food Science and Technology**, 44, p.111–119. 2009.

AFOAKWA, E. O; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. Elsevier. **Journal of Food Engineering**, 87, p.181-190. 2008.

AGIBERT, S. A. C. **Adição de óleo de amendoim alto oleico encapsulado em chocolate amargo**. 2018. 102p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

ALBERTINI, B. *et al.* New spray congealing atomizer for the microencapsulation of highly concentrated solid and liquid substances. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, Amsterdam, v. 69, p. 348–357, 2008.

ALVIM, I. D., STEIN, M. A., KOURY, I. P., DANTAS, F. B. H., CRUZ, C. L. de C. V. Comparison between the spray drying and spray chilling microparticles contain ascorbic acid in a baked product application. **LWT - Food Science and Technology**, 65, 689–694. 2016.

ALVIM, I. D.; SOUZA, F. S.; KOURY, I. P.; DANTAS, F. B. H.; JURT, T. Use of the Spray Chilling Method to Deliver Hydrophobic Components: Physical Characterization of Microparticles. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. 1, p. 34-39, 2013.

ANGELO, J. F. de. **Aplicação de projeto experimental ótimo à reação de interesterificação de estearina de palma com óleo de linhaça**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2007.

AOCS (2017a). American Oil Chemists Society. Official method Cc 3-25. AOCS. In: **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 7th ed. Urbana: AOCS. American oil chemists society. Official method CE 1a-13 and Ce1h-05 (6th ed.). Boulder, Urbana, IL: AOCS. 2014b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, AMENDOIM E BALAS – ABICAB. Disponível em: <[http:// abicab.org.br/](http://abicab.org.br/)>. Acesso em: 19 mai.2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATES, AMENDOIM E BALAS – ABICAB. Chocolate atinge penetração de 58% entre janeiro e setembro de 2021 e continua a ganhar consumidores. Disponível em: <[http:// abicab.org.br/](http://abicab.org.br/)>. Acesso em: 24 jun.2022.

BECKETT, ST. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. Wiley-Blackwell. UK. 4nd ed. 2009.

BECKETT, S. T. (2008). **The Science of Chocolate**. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2nd ed.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 264, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para chocolate e produtos

de cacau. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 22 set. 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 set. 2005.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução nº 360, de 23 de dezembro de 2003. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados. **Diário Oficial da União**, Brasília, 23 dez 2003.

Brasil Bakery and Confectionary Trends 2020. São Paulo. Campinas: ITAL, 2014. 1 ed. 324p.

BRASIL, Food Trends 2020. **As Tendências da Alimentação**. São Paulo: FIESP; Campinas: ITAL, 2010. cap. 3, p. 39-48. Disponível em: <<http://www.brazilfoodtrends.com.br/>>. Acesso em: 22 dez. 2021.

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. **Monograph: Water Determination by Karl Fischer Titration**. Switzerland: Metrohm Ltd., 2003. Capítulo 11.

BYUN, Y; KIM, T. Y; DESAI, K. G. H; PARK, H. J. **The Chemistry and Biology of Volatiles - Microencapsulation Techniques for Food Flavour**. Cap. 12. p 307-332. 2010.

CEAGESP. Guia Ceagesp. 2020. Disponível em: <<http://ceagesp.gov.br/>>. Acesso em: 21 jun.2021.

CERVANTES-PAZ, B; YAHIA, E.M. Avocado oil: Production and market demand, bioactive components, implications in health, and tendencies and potential uses. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. México, 2021; 20; p. 4120 - 4158.

CÍCERO, A.F.G.; NASCETTI, S.; LÓPEZ-SABATER, M.C.; ELOSUA, R.; SALONEN, J.T.; NYSSONEN, K.; POULSEN, H.E.; ZUNFT, H.F.; KIESEWETTER, H.; DE LA TORRE, K.; COVAS, M.; KAIKKONEN, J.; MURSU, J.; KOENBICK, C.; BAUMLER, H.; GADDI, A.V. Changes in LDL fatty acid composition as a response to olive oil treatment are inversely related to lipid oxidative damage: the EUROLIVE study. *J Am College Nutr.* 2008; p. 314-320.

CREDIDIO, E.V. **Estudo do efeito do abacate nos lipídios sanguíneos em humanos.** Dissertação (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciência de Alimentos, Universidade de Campinas, 2010.

CUTRIM, C. S., ALVIM, I. D., & CORTEZ, M. A. S. (2019). Microencapsulation of green tea polyphenols by ionic gelation and spray chilling methods. **Journal of Food Science and Technology**, 56(8), 3561–3570.

DIRETIVA 2000/36/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de junho de 2000, relativa aos produtos de cacau e de chocolate destinados à alimentação humana. **Jornal Oficial da Comunidade Européia**, L197, 19–25, 23 junho 2000.

DONADIO, L. C. Abacate para exportação: aspectos técnicos da produção. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Brasília. 2ed. 1995.

DREHER, M.L.; DAVENPORT, A.J.; Hass Avocado Composition and Potential Health Effects, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53:7, 738-750. 2013.

DUBEY, R.; SHAMI, T.C.; RAO, B. Microencapsulation Technology and Applications. *Defence Science Journal*. Kanpur, Índia. V. 59, N. 1, p. 82-95, 2009.
EFRAIM, P.; ALVES, A.B; JARDIM, D.C.P. Revisão: Polifenóis em cacau e derivados: teores, fatores de variação e efeitos na saúde. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 14, n. 3, p. 181-201, 2011.

EUROMONITOR. Top 5 Trends in Health and Wellness. 2019. An extract of the report: The World Market for Health and Wellness Packaged Food. p.6. 2019.

FADINI, A. L. **Estratégia inovadora em microencapsulação para inserção de ingredientes funcionais em alimentos processados**. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2020.

FADINI A.L., ALVIM, I.D., PAGANOTTI, K.B. de F., SILVA, L.B., QUEIROZ, M.B, Miguel, A.M.R. de O., RODRIGUES, R.A.F., 2019. Optimization of the production of double-shell microparticles containing fish oil. **Food Science and Technology International**, 25(5), 359-369.

FADINI, A.L., ALVIM, I.D., RIBEIRO, I.P., Ruzene, L.G., SILVA, L.B. da, QUEIROZ, M.B., MIGUEL, A.M.R. de O., CHAVES, F.C.M., RODRIGUES, R.A.F., 2018. Innovative strategy based on combined microencapsulation technologies for food application and the influence of wall material composition. **LWT - Food Science and Technology**, 91, 345–352.

FARIA, N.; PONS, M. N.; AZEVEDO, FEVO DE.; ROCHA, F.A.; VIVIER, H. Quantification of the morphology of sucrose crystals by image analysis. **Elsevier Science. Powder Technology**, n.133, p.54-67. 2003.

FAVARO-TRINDADE, C. S. *et al.* Revisão: Microencapsulação de ingredientes alimentícios. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.11, n.2, p.103-112, 2008.

FIESP – Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/>>. Acesso em: 13 jan. 2022.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **FAO prevê fortes perspectivas de crescimento para produção global e comercia de frutas tropicais**. Disponível em: <<http://fao.org/>>. Acesso em: 16 abr.2020.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **Commodities by country: top production - world – 2019**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/>>. Acesso em: 21 jun.2021.

GHANBARI, R.; ANWAR, F.; ALKHARFY, K. M.; GILANI, A. H.; SAARI, N. Valuable nutrients and functional bioactives in different parts of olive (*Olea europaea* L.) - A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, p. 3291-3340, 2012.

GOUIN, S. Micro-encapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends. *Trends in Food Science & Technology*. **Elsevier**. v. 15, p 330-347. 2004.

GLOBE NEWSWIRE. Global Chocolate Market is Expected to Reach USD 200.4 billion by 2028: Fior Markets. Disponível em: <<http://www.globenewswire.com> >. Acesso em: 14 junho 2021.

HARTMAN, L., & LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipid. *Laboratory Practice*, 22, 475–477. 1973

HOLBACH, J. M. **Obtenção de corante natural a partir de caroço de abacate (*Persea americana*)**. Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2012.

IMARCGROUP. Global Dark Chocolate Market. Disponível em: <<http://www.imarcgroup.com> >. Acesso em: 14 abr. 2020.

INDÚSTRIA de alimentos 2030: ações transformadoras em valor nutricional dos produtos, sustentabilidade da produção e transparência na comunicação com a sociedade / editores, Raul Amaral Rego, Airton Vialta, Luis Fernando Ceribelli Madi – 1. ed. – São Paulo: Ital/Abia, 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Produção agrícola municipal. Brasília. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 21 jun. 2021.

INTRACEN. **Avocado: global trade's Golden fruit**. 09 maio 2018. Disponível em: <<http://www.intracen.org>>. Acesso em: 27 jun. 2021.

JORGE, M. C.; RODRIGUEZ, I.; HOMBRE, R. Evaluation of an instrumental method of texture analysis for quality of chocolate bars. **Alimentaria**, Madrid, v. 36, n. 305, p. 73-76, 1999.

JORGE, T. DE S. **Avaliação reológica do óleo de abacate (*Persea americana* mil) e estudo da estabilidade sob condições de aquecimento e armazenamento à temperatura ambiente**. 2014. 81 f. Tese. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2014.

KATZ, D. L.; DOUGHTY, K; ALI, A. Cocoa and Chocolate in Human Health and Disease. Antioxidants & Redox Signaling. **Yale University Prevention Research Center**, Griffin Hospital, Derby, Connecticut. V. 15, n. 10, p. 2779 – 2811, 2011.

KRUGLIKOV, I.L.; SHAH, M.; SCHERER, P.E.; Obesity and diabetes as comorbidities for COVID-19: Underlying mechanisms and the role of viral–bacterial interactions. *Elife*. 15 set 2020. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov>>. Acesso em: 22 dez.2021.

KRUMREICH, F.D. **Obtenção de óleo de abacate por diferentes processos: avaliação da qualidade, perfil de biocompostos e incorporação em fibras ultrafinas de zeína**. 2018. 115 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

LANNES, S. C. S.; **Estudo das Propriedades Físico-Químicas e de Textura de Chocolates**. 1997. Tese (Doutorado em Farmácia) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

LEITE, P.B.; LANNES, S. C. S.; RODRIGUES, A.M.; SOARES, F.A.S DE M.; SOARES, S.E.; BISPO, E. DA SILVA. Estudo reológico de chocolates elaborados com diferentes cultivares de cacau (*Theobroma cacao* L.). **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas, v.16, n.3, p. 192-197. 2013.

LIPP, M.; ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternatives fats for use in chocolate - part A. compositional data. **Food Chemistry**, Oxford, v.62, n.1, p.73-97, 1998.

LOISEL, C., KELLER, G., LECQ, G., LAUNAY, B., OLLIVON, M. Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger. **Journal of Food Science**. v.62, n.4, p.773-780, 1997.

LUCCAS, V., BONOMI, É. C., KIECKBUSCH, T. G. Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 17, n. 2, p. 130-138, 2014.

LUCCAS, V.; KIECKBUSCH, T. G. Estudo comparativo do polimorfismo da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau por calorimetria diferencial de varredura (DSC). **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 9, n. 1, p. 63-68. 2006.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MARDOGAN, L.P. *et al.* Investigation of bioactive compounds from various avocado varieties (*Persea americana* Miller). **Food Science and Technology**. Campinas, 2018.

MARKET RESEARCH FUTURE®. Avocado Oil Market Research Report: Information by Category (Organic, and Conventional), by Application (Food & Beverages (Bakery & Confectionary, Beverages, Dairy & Frozen Desserts, Sweet & Savory Snacks, and Others), Pharmaceuticals & Nutraceuticals, and Others) and Region (North America, Europe, Asia-Pacific, and the Rest of the World)—Forecast till 2027. 2021. Disponível em: <<http://www.marketresearchfuture.com> >. Acesso em: 14 dez. 2021.

MASSAFERA, G.; BRAGA COSTA, T. M.; OLIVEIRA, J. E. Composição de ácidos graxos do óleo do mesocarpo e da semente de cultivares de abacate (*Persea americana*, Mill.) da região de Ribeirão Preto, SP. **Alimentos e Nutrição**, v. 21, n. 2, p. 325-331, 2010.

MIYASAKI, E.K. **Avaliação da adição de emulsificantes do tipo lecitinas modificadas na cristalização de manteiga de cacau e de chocolate amargo**. 2013. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

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

NOGUEIRA-DE-ALMEIDA, C.A. *et al.* Perfil nutricional e benefícios do azeite de abacate (*Persea americana*): uma revisão integrativa. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.21, 2018.

OLIVEIRA, M. C. **Abacateiro e oliveira como fontes de matéria prima visando a extração de óleo**. Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

ORIANI, V.B., CONSOLI, L., MOLINA, G., PASTORE, G.M., ALVIM, I.D., & HUBINGER, M.D. (2016). Solid lipid microparticles produced by spray chilling technique to deliver ginger oleoresin: Structure and compound retention. **Food Research International**, 80, 41-49.

OXLEY, J.D. Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation. **Southwest Research Institute**. Estados Unidos das Américas. 2012.

PRNewswire. Growing at 13.1% CAGR, Microencapsulation Market to hit USD 21.12 Billion in 2027, Says Brandessence Market Research. 2022. Disponível em: <<http://www.prnewswire.com/>>. Acesso em: 20 jun. 2022.

PRYOR, W.A. Vitamin E and heart disease: Basic science to clinical intervention trials. **Free Rad. Biol. Med.** 2000, 28, p. 141–164.

RABOBANK. Avocado Consumption to Continue Setting Records: US Market Update 2021/22. 2020. Disponível em: <<http://www.research.rabobank.com> >. Acesso em: 21 jun. 2021.

REBELLO, F. Revisão – Microencapsulação de ingredientes alimentícios. Rev. Agrogeoambiental, Pouso Alegre, MG, Brasil. v.1.n.3, 2009.

REBOLLO, A.J.G.; BOTEJA, E. M.; CANSADO, A.O.; BLANCO, P.J.M.; BELLIDO, M.M.; SÁNCHEZ, A.F.; ARIAS, P.M; ALVAREZ, J.E.C. – Effects of consumption of meat product rich in monounsaturated fatty acids (the ham from the Iberian pig) on plasma lipids. **Nutrition Research**, Tarrytown, v.18, p. 743-750, 1998.

RICHTER, M; LANNES, S.C. da S. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 43, p.357-369, 2007.

RODRIGUES, M.; FERREIRA, A.; ROCHA, M.; PADRÃO, P.; GRAÇA, P. Azeite e saúde. Riscos e alimentos – óleos e azeites. Portugal. n. 7, p.4-5, 2014.

Rotulagem nutricional obrigatória: manual de orientação às indústrias de Alimentos - 2º Versão / Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Universidade de Brasília – Brasília : Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária / Universidade de Brasília, 2005.

SALGADO, J. M.; DANIELI, F.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; FRIAS, A.; MANSI, D. N. O óleo de abacate (*Persea americana Mill*) como matéria-prima para a indústria alimentícia. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 20-26, 2008.

SANTOS, R.D., GAGLIARDI, A.C.M., Xavier H.T., Magnoni, C.D., CASSANI, R., LOTTENBER, A.M. *et al.* Sociedade Brasileira de Cardiologia. I Diretriz sobre o consumo de Gorduras e Saúde Cardiovascular. Arq Bras Cardiol. 2013; 100(1Supl.3): 1-40.

SIM, S.Y.J., NG, J.W., NG, W.K., FORDE, C.G. & HENRY, C.J. Plant polyphenols to enhance the nutritional and sensory properties of chocolates. Food Chemistry, v. 200, p. 46–54, 2016.

SOBEL, R. *et al.* Microencapsulation in the Food Industry: A Practical Implementation Guide. 1 ed. Cáp. 1 e 2. Elsevier, 2014.

Sociedade Brasileira de Cardiologia. SBC alerta: controle do colesterol é fundamental para minimizar riscos de doenças cardiovasculares. 7 ago. 2020. Disponível em: < <https://www.portal.cardiol.br> >. Acesso em: 22 dez. 2021.

STATISTA. Per capita chocolate consumption worldwide in 2017, by country. 2017. Disponível em: <<http://www.statista.com> >. Acesso em: 14 abr. 2020.

STATISTA. Value of avocado market worldwide from 2019 to 2025. 2020. Disponível em: <<http://www.statista.com> >. Acesso em: 21 jun. 2021.

STATISTA. Health and wellness food market value worldwide in 2020 and 2026.2021. Disponível em: <<http://www.statista.com> >. Acesso em: 22 dez. 2021.

STEIN, M. de A.; SILVA, M.G da; GOMES RUFFI, C. R.; ALVIM, I.D. Incorporação de vitamina e microencapsulada por spray chilling em biscoitos. 8º Congresso Interinstitucional de Iniciação Científica. Campinas, São Paulo. 2014.

STROPPIA, V. L.Z. **Cinética da redução do tamanho de partículas (refino) no processamento e na qualidade de chocolates.** Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2018.

TALBOT, G. **Science and technology of enrobed and filled chocolate, confectionery and bakery products**. Boca Raton: CRC Press; Oxford: Woodhead Pub., 2009.

TALBOT, G. **Chocolate temper**. In: BECKETT, S.T. (Ed.). *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. 3ed. Oxford: Blackwell Science, 1999, p.218-230.

TANABE, N. A; HOFBERGER, R. Chocolate. In: HUY, Y. H. **Handbook of Food Science, Technology and Engineering**. New York: Taylor & Francis Group, 2006.

TANGO, J. S.; CARVALHO, C. R. L.; SOARES, N.B. Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal – SP, v.26, n.1, p.17-23, abril 2004.

TURATTI, J.M.; GOMES, R.A.R.; A THIÉ, I.– Lipídeos: aspectos funcionais e novas tendências. Campinas: ITAL, 2002, 78p.

VERDE, A. B. **Influência da embalagem na estabilidade de chocolate ao leite adicionado de fibras higroscópicas**. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos, 2019.

QIN, X.; ZHONG, J. A review of extraction techniques for avocado oil. **Journal of Oleo Science**, v. 65, n. 11, p. 881-888, 2016.

ZUIDAM, N.J; NEDOVIC, V. Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing: Overview of microencapsulates for use in food products or processes and methods to make them. **Springer**. Cáp 2. 2010.

9. ANEXOS

I. Laudo da gordura *AkoPlanet™*

AkoPlanet™

Product Data Sheet

AkoPlanet™ PBM 117-22 SG

Product number(s) | Site(s) of manufacturing

N6735 | AAK-NL

Version

03

Document date

2020.02.10

Print date

2021.03.31

Page

1 / 1

Description

AkoPlanet™ PBM 117-22 SG is a speciality fat in powdered form, based on refined and fractionated vegetable oils and fats. It is a spray chilled product containing 100% fat and does not contain hydrogenated fats.

Application

AkoPlanet™ PBM 117-22 SG has been specially developed for use in plant-based meat.

Sustainability

AkoPlanet™ PBM 117-22 SG contains 100% segregated RSPO-Certified Sustainable Palm Oil.

Specifications

Free fatty acid as palmitic acid (%)	0.3 Max	IUPAC 2.201(m)
Peroxide value (meq/kg)	2.0 Max	AOCS Cd 8b-90(m)
Flavour	Neutral	Sensoric

Typical values

Iodine value	30	Calculated
Solid fat content (%)		IUPAC 2.150(a)
20°C	76	
30°C	56	
40°C	38	
Slip melting point (°C)	55	AOCS Cc 3-25
Trans fatty acids (%)	1 Max	IUPAC 2.304

Nutritional values (typical values per 100g)

Energy (kJ/kcal)	3700 / 900
Fat (g)	100
Saturated fatty acids	66
Monounsaturated fatty acids	24
Polyunsaturated fatty acids	5
Protein (g)	0
Carbohydrates (g)	0
Salt (g)	0

Best before

6 months from production date - stored below 20°C, in a dry place away from direct sunlight and strong odours.

Above product is produced according to relevant national legislation. Specified values are guaranteed ex-works AAK factories. As the specific application is beyond our control, users should conduct their own tests to assure the suitability of the product for a specific application.

AAK

We are AAK - the Co-Development Company

II. Composição em ácidos graxos da gordura *AkoPlanet™*

Parâmetros	Valores Típicos (%)
C6:0	Máximo 1
C8:0	Máximo 1
C10:0	Máximo 1
C12:0	Máximo 1
C14:0	Máximo 2
C16:0	Máximo 6,5
C16:1	Máximo 0,5
C18:0	Máximo 8
C18:1	Máximo 26
C18:2	Máximo 5
C18:3	Máximo 0,2
C20:0	Máximo 0,5
C20:1	Máximo 0,2
C22:1	Máximo 0,1
C24:0	Máximo 1
C24:1	Máximo 1