

OPTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO E CONSERVAÇÃO DE BOMBONS ARTESANAIS  
DE BAIXO VALOR CALÓRICO

TESE APRESENTADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA ALIMENTAR

JOÃO JORGE MESTRE DIAS

**ORIENTADORA:** Professora Doutora Isabel Maria Nunes de Sousa  
**COORIENTADOR:** Professor Doutor Nuno Bartolomeu Mendes Godinho de Alvarenga  
(Professor Adjunto do Instituto Politécnico de Beja)

**JÚRI:**

Presidente: Reitor da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutora Isabel Maria Nunes de Sousa, professora associada com agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

Doutor Rui Armando Liz Cardoso Tomás, professor associado da Escola Superior de Saúde Jean Piaget do Instituto Piaget;

Doutor João da Silva Boavida Canada, professor coordenador jubilado da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja;

Doutora Maria Helena Guimarães de Almeida, professora auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa;

Doutor Victor Manuel Delgado Alves, professor auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

LISBOA

2014

*Dedicado aos meus príncipes e  
à minha querida rainha*

## **AGRADECIMENTOS**

Quero expressar o meu sincero agradecimento a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a concretização desta tese.

- À empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau pela apresentação da proposta da realização do presente tema, pelo fornecimento integral das matérias-primas e pela disponibilidade de realização dos ensaios dos bombons nas suas instalações.
- À Professora Doutora Isabel de Sousa, na qualidade de orientadora, pelo grande rigor científico, pelo sentido prático, pela exigência e pelo empenho demonstrado desde o primeiro dia.
- Ao colega e coorientador Professor Doutor Nuno Bartolomeu Alvarenga pelo apoio inexcedível no delineamento prático do trabalho e apoio no tratamento estatístico.
- Ao Professor Doutor João Canada, pelo precioso incentivo e apoio científico no delineamento da análise sensorial e, enquanto Presidente da Área Departamental de Ciência e Tecnologia dos Alimentos da Escola Superior Agrária de Beja, pela disponibilização de todos os meios para a execução prática deste trabalho.
- Às colegas Célia Lampreia e Fernanda Fragoso pelo extraordinário apoio a nível laboratorial e sem o qual não teria sido possível concluir este trabalho em tempo útil.
- À Professora Doutora Patrícia Palma por todo o apoio dado no tratamento estatístico.
- A todas as pessoas que nas diferentes fases deram um grande apoio na execução deste projecto, em especial ao amigo Miguel Horta, Doutora Silvina Ferro Palma, Maria João, Miguel Floro, Manuela Costa, Libânia Grilo e Maria Ludovina.
- Aos colegas da ESAB que, de uma forma desinteressada, ofereceram o seu precioso tempo ao painel de provadores.
- Ao Instituto Politécnico de Beja, em especial à Direcção da Escola Superior Agrária, pela possibilidade que me concedeu de realizar o Doutoramento e pela facilidade dos meios concedidos durante a realização da parte experimental em laboratório.
- À empresa Azelis, em especial à Eng.<sup>a</sup> Filipa Almeida, pelo fornecimento de reagentes e informação técnica.
- Ao Laboratório Ferreira Lapa, do ISA-UL, em especial ao Professor Doutor Vitor Alves pelo apoio prestado nos ensaios preliminares.
- À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento PROTEC.
- A toda a minha família pelo incansável apoio durante estes últimos anos.

## RESUMO

O presente trabalho integrou a monitorização das propriedades físico-químicas, microbiológicas e estruturais de bombons de baixo valor calórico (ou *valor energético reduzido*), assim como a optimização das variáveis envolvidas na sua conservação por longos períodos, nomeadamente no recheio: i) tipo de chocolate usado na “ganache”; ii) adição de hidrocolóide para compensar a redução da gordura e do chocolate; iii) tipo e concentração de hidrocolóide. Por outro lado, no bombom foram consideradas as variáveis: i) tempo de conservação e ii) temperatura de conservação. A revisão bibliográfica incluiu o levantamento da literatura existente acerca de evidências históricas da importância do cacau na Europa desde o século XVI, aspectos nutricionais do chocolate, efeito da gordura na estrutura do chocolate e do recheio de bombons, identificação dos principais parâmetros com influência no tempo de prateleira de bombons e apresentação dos principais modelos reológicos usados em chocolate. As metodologias seguidas incluíram a caracterização da textura dos recheios de bombons disponíveis no mercado, a produção de bombons de baixo valor calórico, substituindo as natas e reduzindo o chocolate usado na “ganache”, seguida da avaliação dos parâmetros físico-químicos (humidade,  $a_w$ , pH), microbiológicos (bolores e leveduras, mesófilos aeróbios totais), reológicos (índice de escoamento, consistência e viscosidade aparente a  $50s^{-1}$ ) e da análise digital da imagem (recheio e chocolate de cobertura). Os resultados apresentaram uma influência da concentração de hidrocolóide nos parâmetros reológicos, especialmente nos recheios com iota-carragenato e alginato. Verificou-se uma diminuição do pH dos recheios com pectina de alto metoxilo, assim como um aumento com a utilização de alginato. Os ensaios de conservação permitiram concluir que a única temperatura capaz de manter as características originais do produto até doze meses de conservação é a de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no entanto, com perda de humidade. Durante os ensaios de conservação observou-se uma diminuição do  $a_w$  e da humidade com influência na reologia do recheio. A análise digital da imagem apresentou uma alteração do aspecto visual dos recheios para uma tonalidade mais clara durante o tempo de conservação, no entanto não foram observadas diferenças significativas no chocolate de cobertura. A optimização da concentração de alginato, permitiu concluir que é possível produzir bombons com redução significativa do valor calórico do recheio (em cerca de 40% de calorias no recheio), com maior aceitação pelos consumidores nas concentrações no recheio a 1,15 % e 1,25 %.

**Palavras-chave:** Bombons, chocolate, tempo de conservação, congelação, reologia, hidrocolóides

## ABSTRACT

This study integrated the evaluation of physicochemical, microbiological and structural properties of pralinés low in calories (or *energy-reduced*) including the optimization of the variables involved in the long term storage, especially related to the filling: i) type of chocolate used in the “ganache”; ii) type of hydrocolloid used to compensate fat and chocolate reduction; iii) type and concentration of hydrocolloid. The following variables were considered in the praliné: i) storage time and ii) storage temperature. The literature revision included the historic evidences of the importance of cocoa in Europe since XVI<sup>th</sup> century, nutritional data related with chocolate, the effect of fat in the structure of chocolate and chocolate based fillings, identification of the main parameters influencing shelf-life and presentation of the main rheological models used in chocolate. The methodologies included the texture characterization of the filling in pralinés available in the market, the production of pralinés low in calories with replacement of cream and reduced chocolate content in the “ganache”, followed by the evaluation of physicochemical parameters (moisture,  $a_w$  and pH), microbiological parameters (moulds and yeasts, total aerobic mesophiles), rheological parameters (flow index, consistency and apparent viscosity at  $50\text{ s}^{-1}$ ) and digital image analysis (filling and chocolate coerture). The results evidenced the influence of the hydrocolloid concentration in the rheological parameters, especially the fillings using iota-carrageenan and alginate. A decrease of the pH in the fillings with high-methoxyl pectin was acknowledged and, on the other hand, an increase of pH in the fillings with alginate was also acknowledged. The shelf-life results evidenced that the only temperature able to maintain the original properties of the pralinés was  $-20^\circ\text{C}$ , notwithstanding losses in both water content and  $a_w$ , affecting the rheology of the filling. The digital image analysis presented a progressive brightness of the fillings during storage time, but no significant changes were detected in chocolate coerture. The optimization of alginate concentration allowed to concluded that it is possible to produce energy-reduced pralinés (around 40% less calories in the filling), with major acceptance by the consumers, at 1,15% and 1,25% concentration in the filling.

**Keywords:** Praliné, chocolate, shelf-life, freezing, rheology, hydrocolloids

# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO .....	ii
ABSTRACT.....	iii
<b>CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO DO TRABALHO E OBJECTIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 – Introdução histórica até aos nossos dias .....	4
2.2 – Aspectos nutricionais do chocolate .....	9
2.3 – Efeito da gordura na estrutura do chocolate .....	15
2.4 – Tempo de prateleira de bombons.....	22
2.5 – Reologia no chocolate .....	25
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIAS .....</b>	<b>28</b>
3.1 – Caracterização reológica de bombons existentes no mercado.....	29
3.2 – Produção das amostras de bombons .....	29
3.3 – Metodologias usadas na caracterização das amostras .....	34
3.4 – Estatística descritiva e análise de variância.....	38
3.5 – Análise em componentes principais .....	38
<b>CAPÍTULO 4 – ENSAIO 1: CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE ALGUNS BOMBONS COMERCIAIS .....</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 5 – ENSAIO 2: MONITORIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO RECHEIO DE BOMBONS COM DIFERENTES HIDROCOLÓIDES .....</b>	<b>41</b>
5.1 – Determinação da actividade da água dos recheios .....	44
5.2 – Determinação do pH dos recheios .....	45
5.3 – Determinação da humidade dos recheios .....	47
5.4 – Determinação dos parâmetros microbiológicos .....	48
5.5 – Determinação da viscosidade aparente a $50s^{-1}$ dos recheios .....	50
5.6 – Determinação da consistência dos recheios.....	50
5.7 – Determinação do índice de escoamento dos recheios .....	52
5.8 – Determinação da análise digital da imagem.....	53
5.9 – Conclusões.....	55
<b>CAPÍTULO 6 – ENSAIO 3: OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONSERVAÇÃO DE BOMBONS .....</b>	<b>57</b>
6.1 - Evolução dos bombons com recheio de chocolate branco.....	57
6.2 - Evolução dos bombons com recheio de chocolate de leite .....	65

6.3 - Evolução dos bombons com recheio de chocolate negro.....	73
6.4 – Conclusões.....	82
<b>CAPÍTULO 7 – ENSAIO 4: OPTIMIZAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ALGINATO EM BOMBONS DE BAIXO VALOR CALÓRICO .....</b>	<b>84</b>
7.1 – Caracterização física dos recheios.....	84
7.2 – Caracterização química dos recheios.....	88
7.3 – Análise sensorial.....	90
7.4 – Conclusões.....	95
<b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>97</b>
<b>CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>101</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Importações de cacau do Brasil entre 1758 e 1777 .....	8
Tabela 2- Teores de referência em minerais e vitaminas do chocolate por 100g.....	10
Tabela 3 – Teor de flavonóides e polifenóis em chocolates.....	12
Tabela 4 – Caracterização nutricional de alguns produtos de chocolate por 100g.....	15
Tabela 5 – Polimorfismo cristalino da manteiga de cacau .....	17
Tabela 6 – Propriedades dos hidrocolóides utilizados no presente estudo.....	21
Tabela 7– Modelos reológicos usados em chocolate .....	26
Tabela 8 – Referencias comerciais de alguns bombons .....	29
Tabela 9– Composição dos chocolates usados (em %).....	30
Tabela 10 – Formulação dos recheios do primeiro e segundo ensaio .....	32
Tabela 11– Condições ambientais de conservação .....	34
Tabela 12 – Caracterização reológica de algumas referências comerciais.....	40
Tabela 13 - Resultados da correlação de Pearson entre a concentração de hidrocoloide e os parâmetros analisados .....	41
Tabela 14– Valor de pH de solução aquosa de hidrocolóides a 1 % .....	42
Tabela 15 – Critérios de qualidade considerados na conservação dos bombons .....	57
Tabela 16 – Quadro resumo da validação das condições para os recheios com chocolate branco .....	58
Tabela 17 – Resultados da correlação de Pearson entre o tempo de conservação, à temperatura de -20 °C, e os parâmetros analisados em recheios de chocolate branco .....	58
Tabela 18 – Resultados das correlações ( $r$ ) e valores de significância ( $p$ ) entre $\eta$ 50s <sup>-1</sup> , $n$ e $K$ em relação à percentagem de hidrocolóide, pH e humidade dos recheios com chocolate branco.....	63
Tabela 19 – Quadro resumo da validação das condições para os recheios com chocolate de leite .....	65
Tabela 20– Resultados da correlação de Pearson entre o tempo de conservação, à temperatura de -20°C, e os parâmetros analisados em recheios de chocolate de leite.....	65
Tabela 21 – Resultados das correlações de Pearson e valores de significância ( $p$ ) entre $\eta$ 50s <sup>-1</sup> , $n$ e $K$ em função da percentagem de hidrocolóide, pH e humidade dos recheios com chocolate de leite.....	72
Tabela 22– Quadro resumo da validação das condições para os recheios com chocolate negro.....	74
Tabela 23– Resultados da correlação de Pearson entre o tempo de conservação, à temperatura de -20°C, e os parâmetros analisados em recheios de chocolate negro .....	74
Tabela 24 – Resultados das correlações de Pearson e valores de significância ( $p$ ) entre $\eta$ 50s <sup>-1</sup> , $n$ e $K$ em função da percentagem de hidrocolóide, pH e humidade dos recheios com chocolate negro .....	81
Tabela 25 – Formulação dos recheios em percentagem (m/m).....	85
Tabela 26 – Resultados da análise física dos recheios .....	86
Tabela 27– Resultados da análise química dos recheios .....	89

Tabela 28 - Distribuição dos provedores por género e idade .....	90
Tabela 29 – Valores próprios e extracção dos componentes principais.....	93
Tabela 30 – Coeficientes de correlação entre os atributos (variáveis iniciais) e os dois primeiros componentes principais CP1 e CP2. ....	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do <i>Tlapalcacauatl</i> .....	5
Figura 2 - Estrutura nuclear dos flavonóides.....	11
Figura 3 – Principais famílias de flavonóides .....	11
Figura 4 - Influência do teor de gordura nos parâmetros de Casson em dois chocolates de leite com 0,25% de lecitina. ....	16
Figura 5 – Estabilidade de emulsões .....	18
Figura 6 – Esquema da temperadora Selmi Ghana .....	30
Figura 7 – Pré-cristalização do chocolate negro .....	31
Figura 8 – Esquema de fabrico dos bombons.....	32
Figura 9 – Exemplo de codificação das amostras .....	33
Figura 10 – Representação esquemática da aquisição de imagem digital.....	36
Figura 11 – Ficha de prova para obtenção do perfil sensorial.....	37
Figura 12 – Representação gráfica tipo “box and whisker” dos valores de $a_w$ dos diferentes recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide.....	45
Figura 13 – Representação gráfica dos valores de pH dos diferentes recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide .....	46
Figura 14 – Representação gráfica dos valores da humidade dos diferentes recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide .....	47
Figura 15 – Representação gráfica dos valores das contagens de bolores e leveduras das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide .....	48
Figura 16 – Representação gráfica dos valores das contagens de mesófilos aeróbios totais das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide.....	49
Figura 17 – Representação gráfica dos valores da viscosidade aparente a $50s^{-1}$ dos diferentes recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide.....	50
Figura 18 – Representação gráfica dos valores da consistência dos diferentes recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide .....	51
Figura 19 – Representação gráfica dos valores do índice de escoamento dos diferentes recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide .....	52
Figura 20 – Imagem digital dos recheios dos bombons .....	53
Figura 21 – Representação gráfica dos valores da luminância dos recheios das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide .....	54
Figura 22 – Imagem digital do chocolate de cobertura .....	54
Figura 23 – Representação gráfica dos valores da luminância do chocolate de cobertura das amostras testemunho, 0,5% de hidrocolóide e 1% hidrocolóide.....	55
Figura 24 – Representação gráfica dos valores de $a_w$ (a) e humidade (b) dos recheios de chocolate branco conservados a $-20^{\circ}C$ .....	60
Figura 25 – Representação gráfica dos valores de pH dos recheios de chocolate branco conservados a $-20^{\circ}C$ .....	61

Figura 26 – Representação gráfica das contagens de bolores e leveduras (a) e mesófilos totais (b) dos recheios de chocolate branco conservados a -20°C .....	62
Figura 27 – Representação gráfica dos valores do índice de escoamento (a), consistência (b) e viscosidade aparente a 50s <sup>-1</sup> (c) dos recheios de chocolate branco conservados a -20°C .....	63
Figura 28 – Representação gráfica dos valores da luminância do recheio (a) e do chocolate de cobertura (b) dos ensaios com chocolate branco conservados a -20°C .....	64
Figura 29 – Representação gráfica dos valores de a <sub>w</sub> (a) e humidade (b) dos recheios de chocolate de leite conservados a -20°C .....	67
Figura 30 – Representação gráfica dos valores de pH dos recheios de chocolate de leite conservados a -20°C .....	68
Figura 31 – Representação gráfica das contagens de bolores e leveduras (a) e mesófilos aeróbios totais (b) dos recheios de chocolate de leite conservados a -20°C .....	69
Figura 32 – Representação gráfica dos valores do índice de escoamento (a), consistência (b) e viscosidade aparente a 50s <sup>-1</sup> (c) dos recheios de chocolate de leite conservados a -20°C .....	71
Figura 33 – Representação gráfica dos valores da luminância do recheio (a) e do chocolate de cobertura (b) dos ensaios de chocolate de leite conservados a -20°C .....	73
Figura 34 – Representação gráfica dos valores de a <sub>w</sub> (a) e da humidade (b) dos recheios com chocolate negro conservados a -20°C .....	76
Figura 35 – Representação gráfica dos valores do pH dos recheios com chocolate negro .....	77
Figura 36 – Representação gráfica das contagens de bolores e leveduras (a) e mesófilos aeróbios totais (b) dos recheios com chocolate negro conservados a -20°C .....	78
Figura 37 – Representação gráfica dos valores do índice de escoamento (a), consistência (b) e viscosidade aparente a 50s <sup>-1</sup> (c) dos recheios com chocolate negro conservados a -20°C .....	80
Figura 38 – Representação gráfica dos valores da luminância do recheio (a) e da luminância do chocolate de cobertura (b) dos ensaios com chocolate negro conservados a -20°C .....	82
Figura 39 – Curvas de escoamento para recheios de chocolate branco (a), de leite (b) e negro (c) da receita convencional; alginato a 1,15% ; alginato a 1,25% e alginato a 1,50% .....	85
Figura 40 – Variação da consistência dos recheios de chocolate branco, chocolate de leite e chocolate negro com a percentagem de alginato .....	87
Figura 41 – Valores médios dos parâmetros avaliados nos diferentes tipos de recheio .....	91
Figura 42 – Distribuição dos atributos no plano principal. ....	94
Figura 43 – Projecção das amostras no plano principal. ....	95

## **CAPÍTULO 1 – ENQUADRAMENTO DO TRABALHO E OBJECTIVOS**

A história da produção artesanal de chocolate segue um caminho semelhante ao verificado noutros produtos com raízes históricas: nasce em processos artesanais, é adaptado em virtude das tipicidades de cada região e, no caso de existir mercado, é produzido em grande escala. No caso do chocolate, a produção em grande escala só surgiu a partir do final do século XIX e durante a primeira metade do século XX, com o aparecimento de grandes marcas internacionais (Hershey's, Nestlé, Cadbury, Ferrero) e nacionais (Regina, Imperial e Avianense). Esta nova forma de trabalhar o chocolate, aliada à maior facilidade de transporte, levou a que o chocolate deixasse de ser um produto local e de elevado preço, para se tornar um produto global e a preço acessível. Durante a segunda metade do século XX, surgiram grandes avanços na automação e no controlo de processos, o que levou a melhorias na produtividade e na possibilidade de baixar os custos unitários de produção e, conseqüentemente, os preços de venda ao público. Todo este desenvolvimento permitiu que o peso da alimentação na economia familiar diminuísse, originando um aumento na qualidade da alimentação, mas também na quantidade, especialmente em produtos ricos em açúcar e em gorduras.

Actualmente verifica-se que um grande número de patologias nos países industrializados é derivado de maus hábitos alimentares, em especial do excesso de hidratos de carbono, gorduras saturadas e sal, aliado ao sedentarismo. No entanto, assiste-se actualmente a uma maior preocupação com a saúde e, conseqüentemente, com a alimentação, especialmente em certos grupos de risco, levando a que a indústria adapte a sua oferta a esta necessidade criando alimentos funcionais, com baixo teor em gorduras saturadas, com baixo teor de açúcar adicionado, produtos provenientes de agricultura orgânica, etc.

A justificação da realização da presente tese em ambiente empresarial surge desta necessidade de criar produtos mais equilibrados do ponto de vista nutricional, mas que mantenham as características sensoriais originais, por forma a ir ao encontro das expectativas do consumidor. Para tal, o estudo efectuado teve por base dois objectivos principais: o *primeiro* inseriu-se na área do desenvolvimento científico e teve como objectivo ampliar o conhecimento relacionado com os efeitos resultantes do tipo de hidrocolóide e da concentração do hidrocolóide nos recheios de bombons de baixo valor calórico, com especial relevo no impacto sobre as propriedades reológicas; o *segundo*,

na área do desenvolvimento tecnológico, teve como objectivo estudar a introdução de novas tecnologias de produção em bombons de baixo valor calórico e avaliar o impacto da utilização do hidrocolóide sobre o tempo de vida útil e outras características finais do produto. Os motivos da escolha da utilização de hidrocolóides nos bombons de baixo valor calórico devem-se às seguintes razões:

- bons resultados obtidos noutros produtos “light”;
- compensação da perda de estrutura do recheio dos bombons devido à diminuição do teor de gordura;
- preservação da água do recheio do bombom durante o tempo de conservação;
- diminuição da actividade da água e consequente aumento do tempo de vida útil e da segurança do produto.

Numa fase inicial foram definidas as temperaturas de conservação a estudar que permitissem a aplicação imediata desta forma de conservação, com recurso a equipamentos convencionais já disponíveis no mercado de modo a minimizar custos de investimento na empresa. Com estas condições fixadas, passou-se à fase seguinte em que se estudou a influência do tempo de armazenamento dos bombons, sob refrigeração ou congelação, nos parâmetros reológicos, visuais, físico-químicos e microbianos.

O trabalho prático foi organizado em quatro ensaios distribuídos por três anos (2011-2013). Esta dimensão temporal elevada deveu-se ao facto de os ensaios de conservação serem longos (cerca de um ano) e ao facto do delineamento experimental do quarto ensaio estar dependente dos resultados do terceiro. O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Física e Reologia Alimentar do Instituto Superior de Agronomia, nos Laboratórios de Reologia Alimentar e Análise Sensorial da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja e, ainda, nas instalações da empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau.

Esta dissertação compreende um capítulo inicial com considerações teóricas, em que se abordam, essencialmente, aspectos relacionados com a história, aspectos nutricionais, estabilidade de emulsões, tempo de prateleira de bombons e reologia do chocolate. Segue-se um capítulo onde se descrevem as técnicas laboratoriais usadas para a caracterização das amostras em todos os ensaios. A parte central da dissertação compreende os capítulos 4 a 7, que incluem o desenvolvimento dos ensaios práticos,

nomeadamente “caracterização reológica de alguns bombons comerciais” (ensaio 1), “monitorização das propriedades do recheio de bombons com diferentes hidrocolóides” (ensaio 2), “optimização das condições de conservação de bombons” (ensaio 3) e “optimização da aplicação de alginato em bombons de baixo valor calórico” (ensaio 4). Todos estes capítulos têm uma organização quase independente, no sentido de, ao leitor, se bastarem a si mesmos. Por fim, existe um capítulo de conclusões gerais, em que se enunciam as possíveis contribuições da tese para o desenvolvimento tecnológico nesta área e apresentam-se os caminhos para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Introdução histórica até aos nossos dias

O chocolate é produzido a partir das sementes de cacau, retiradas da parte central do fruto do cacauíero *Theobroma cacao* (em latim, significa “alimento dos deuses”) indígena da América do Sul, nomeadamente Amazônia e vale de Orinoco (Afoakwa, 2010). Durante centenas de anos a cultura do cacau foi disseminada, pelos Aztecas, pelo actual México e pelas ilhas das Caraíbas e actualmente é cultivado entre os trópicos de Câncer e Capricórnio, um pouco por todo o Mundo (Afoakwa, 2010). Existem vestígios arqueológicos da utilização das sementes de cacau com cerca de 1400 anos, quando os Aztecas e os Incas as utilizavam como moeda de troca ou para produzir o “chocolatl”, uma bebida feita a partir da torra e trituração das sementes de cacau, misturando depois com água, baunilha, especiarias e mel (Afoakwa, 2010). Anteriormente ao primeiro contacto entre europeus e os nativos americanos, em 1519, o cacau era preparado apenas como bebida e reservado aos homens adultos especificamente membros das ordens religiosas, oficiais do governo, oficiais militares, distintos guerreiros e ocasionalmente vítimas de sacrifícios (Dillinger *et al.*, 2000).

Os primeiros europeus a encontrar cacau foram Colombo e a sua tripulação, em 1502, após a captura de uma canoa em Guanaja (Honduras) contendo umas “amêndoas” diferentes, mais tarde reconhecidas como moeda de troca na Mesoamérica. Estas “amêndoas” eram sementes de cacau, no entanto Colombo não tomou conhecimento do modo de preparação da bebida, nem da sua importância (Dillinger *et al.*, 2000). Alguns anos mais tarde, o frade franciscano Jerónimo de Aguilar (1489-1531), nascido em Écija (sul de Espanha) oferece-se como voluntário nas primeiras expedições de exploração da América Central. Em 1511, numa viagem entre Santa María la Antigua del Darién (Panamá) e a ilha de Santo Domingo é vítima de um naufrágio que o obriga a recolher na província de Yucatán (México), sendo depois feito prisioneiro durante oito anos. Apenas em 1519, com a chegada de Hernan Cortés, o Frei Jerónimo de Aguilar é libertado e transmite-lhe todos os conhecimentos adquiridos durante o cativeiro, incluindo o modo de vida dos indígenas, frutos usados, cultivo das terras e, naturalmente a importância do cacau. Inicialmente era designada por “amêndoa” (*amygdalæ*) de cacau pela forma semelhante à amêndoa presente na Europa (*Amygdalus communis*). Desde 1520 até 1618, o chocolate era trazido da América já preparado e feito essencialmente a partir de cacau da Nicarágua, cacau das Caraíbas e baunilha. No

entanto, durante este período vários factores limitavam o consumo de chocolate, nomeadamente o grande tempo de transporte, falta de organização dos mercadores, limitadas condições de transporte, falta de homogeneidade do produto e o elevado custo, permitindo apenas o seu acesso às classes mais abastadas (Bravo, 1754).

No ano de 1552, Don Martin de la Cruz publica o tratado de ervas medicinais indígenas *Libellus de Medicinalibus Indorum Herbis*, sendo o primeiro livro escrito por indígenas e elaborado no “Novo Mundo” que trata das plantas curativas americanas. Nesta obra, além de diversas outras plantas, é possível encontrar a representação da variedade de cacau designada por *Tlapalcacauatl* (Figura 1), uma das quatro existentes no México e referidas em 1685 na obra *Tractatus Novi de Potu Caphe, de Chinensium The, et De Chocolata* (Muguet, 1685).



Figura 1 – Representação do *Tlapalcacauatl*  
Fonte: Martín de la Cruz (1552)

Em 1631 foi publicada a obra *Curioso Tratado de la Naturaleza y Calidad del chocolate, dividido en quatro puntos* de autoria de Antonio Colmenero de Ledesma, médico e cirurgião da cidade de Écija, onde se refere que o consumo de chocolate era habitual nas cortes de Espanha, Itália e Flandres. Este autor refere na sua obra que é possível encontrar variantes na preparação do chocolate, incluindo a receita “original”, relatada por um médico de Marchena, com 700 sementes de cacau, 1 ½ libra de açúcar branco, 2 onças de canela, 14 chili ou pimenta, ½ de cravos, 3 baunilhas de Campeche (México) e achiote para dar cor. Refere que no México, as mulheres faziam com estes ingredientes umas pequenas tabletes, em folhas de bananeira. No México, o chocolate era tradicionalmente consumido pelos nativos quente com atole (mistura à base de

milho e cacau). Este autor era apologista do consumo do chocolate como bebida quente, uma vez que frio era mau para as dores de estômago, devendo-se abster o seu consumo nos meses quentes (Colmenero de Ledesma, 1631).

Em 1658, Gaspar Caldera de Heredia, médico de Sevilha e originário de família portuguesa, publica a obra *Tribunal, medicum, magicum et politicum*. Nesta obra realiza uma vasta abordagem médica acerca da utilização do chocolate para fins medicinais, onde refere as suas qualidades, incluindo a melhoria da força do estômago e a purificação do sangue (Caldera de Heredia, 1658). Alguns trabalhos posteriores, datados do século XVIII, referem ainda as seguintes propriedades e conselhos de consumo:

- a melhor altura para tomar é em jejum, quente e sorbitando. Deve evitar-se consumir o chocolate “a dente” ou em pastilhas confeitadas porque pode causar danos graves e obstruções (AN/TT, 1737);
- dar ânimo ao coração, aumentar a força, fortalecer o espírito, encher o sangue de bálsamo, fortificar o estômago e alimentar. No entanto, quando tomado em excesso causa flatulência e tira o sono (Arias, 1752);
- tratamento de chagas, gretagem dos lábios e hemorróidas (Bravo, 1754);
- confortar o estômago, restaurar as forças e extinguir as febres resultantes do excesso de trabalho. Era também recomendado o pão-de-ló molhado em chocolate para recuperar dos tremores (Semedo, 1704).

No entanto, as aplicações medicinais presentes nos tratados dos séculos XVI ao século XVIII incluem mais de cem referências (Dilinger *et al.*, 2000). Apesar de, durante o século XVII a aplicação do chocolate ser essencialmente medicinal, o aumento do seu consumo e da sua procura mais pela palatibilidade do que pelos benefícios para a saúde iniciou algumas divergências com a Igreja acerca da autorização do seu consumo durante o período da Páscoa e sob que condições era permitido. Este tema encontra-se bem patente na obra de Gaspar Caldera de Heredia, referida anteriormente, mas também na obra *Question moral si el chocolate quebranta el ayuno eclesiastico* de Don Antonio León Pinelo (1636), historiador de ascendência portuguesa (Pinelo, 1629), nomeadamente se o chocolate deveria ser considerado uma “bebida” ou “comida”. Apesar da discussão aparentar ser de menor importância, teve um grande impacto no seio da Igreja, obrigando à intervenção do Papa Bento XIV, o qual autorizou o consumo de apenas uma onça de chocolate de manhã durante a Páscoa (Bravo, 1754).

Durante a segunda metade do século XVII, deu-se o início da democratização do consumo de chocolate. A partir desta data, o preço já permitiu uma maior disponibilidade devido à redução do preço do cacau, facilidade dos meios de transporte e à perda de exclusividade de fabrico por parte de alguns agentes económicos (Lopez y Lopez, 1869). Durante este período foi instalada uma fábrica de produção de chocolate em Espanha, com mistura de cacau, açúcar, canela, cravo, baunilha e frutos secos, permitindo uma diminuição do preço (Bravo, 1754).

O aumento do consumo verificado durante o século XVII está seguramente relacionado com o início da plantação de cacau no Brasil, na região do Pará. É também a partir deste período que o chocolate começou a ser conhecido em Portugal, perto do ano 1650 (Semedo, 1704). Em 1683 é publicada por Domingos Rodrigues, cozinheiro do Conde de Vimioso, a obra *Arte de cozinha dividida em duas partes, a primeyra trata do modo de cozinhar varios pratos de toda a casta de carne, & de fazer conservas, pasteis, tortas, & empadas. A segunda trata de peyxes, marisco, fruttas, hervas, ovos, lacticinios, conservas, & doces: com a forma dos banquetes para qualquer tempo do anno* (Rodrigues, 1683), tornando-se no primeiro livro de cozinha português. Nesta obra está incluída a seguinte receita para preparação de chocolate (adaptado a partir do original):

*Ponham-se a torrar cinco arráteis de cacau, depois de torrado limpem-no & tirem-lhe a casca, pise-se muito bem & misture-se com três arráteis de açúcar de pedra, & três onças de canela fina peneirada, logo que estiver tudo isto muito bem misturado, vá-se moendo em uma pedra (como quem mói tintas) moa-se segunda, & terceira vez, & como estiver em massa deitem-lhe oito baunilhas pisadas, & peneiradas, & façam-se os bolos na forma que quiserem.*

A partir do século XVIII é possível encontrar com alguma frequência actividades relacionados com o fabrico e comercialização de chocolate em Portugal (AN/TT, 1700; AN/TT, 1726), pedidos de plantação de cacau no Brasil (AN/TT, 1764), pedido de autorização para construção de fábricas de chocolate (AN/TT, 1761), importação de cacau (AN/TT, 1744; AN/TT, 1775) e exportação de chocolate para o Brasil (AN/TT, 1792). No ano de 1756, a Companhia Geral do Grão-Pará e Maranhão iniciou o transporte de mercadorias entre Brasil e Portugal, chegando a dispor de 33 navios, onde as principais importações do Brasil consistiam no cacau, salsa, cravo e café (Dias,

1961). Na Tabela 1 apresentam-se as quantidades de cacau importadas do Brasil, pela chamada “rota do Pará” durante o período 1758 – 1777. Pode observar-se que o volume de importações do cacau apresentou, no global, uma tendência crescente, apresentando no entanto flutuações devido a variações no preço de cacau (Dias, 1961). O cacau apresentou-se, em todos os anos, como a principal mercadoria detendo uma percentagem considerável no total de mercadorias importadas, chegando a atingir o valor de 82% no ano de 1762.

Tabela 1 – Importações de cacau do Brasil entre 1758 e 1777

Ano	Volume de cacau (arrobas)	Percentagem de cacau nas importações (%)	Ano	Volume de cacau (arrobas)	Percentagem de cacau nas importações (%)
1758	6 109	50	1768	29 498	66
1759	26 280	60	1769	43 051	35
1760	21 960	66	1770	29 159	67
1761	38 862	55	1771	39 719	55
1762	56 300	82	1772	27 427	67
1763	23 391	75	1773	53 139	72
1764	28 053	52	1774	42 996	38
1765	36 837	52	1775	70 900	65
1766	27 234	53	1776	28 000	56
1767	31 943	48	1777	55 800	60

Fonte: Dias (1961)

À medida que o consumo de chocolate se tornou mais generalizado, durante o século XVIII, o monopólio das plantações de cacau por parte de Espanha tornou-se insustentável e novas plantações foram desenvolvidas pelos italianos, franceses, holandeses e portugueses. O alargamento de novas áreas de plantação de cacau para as antigas colónias portuguesas, como é o caso de S. Tomé e Príncipe no ano de 1822 (Almeida, 1999) é consequência da crescente procura mundial, mas está indubitavelmente associado à independência do Brasil e à necessidade de encontrar novas áreas de plantação. Desde este período que S. Tomé e Príncipe tem na produção de cacau uma importante fonte de rendimentos, sendo esta a principal fonte de divisas (Almeida, 2003).

No século XVIII, o chocolate era ainda consumido apenas na forma de bebida e o cacau era muitas vezes vendido na forma de blocos para preparar com água ou com leite. A produção em massa destes blocos iniciou no século XVIII quando a família britânica Fry fundou a primeira fábrica de chocolate, após ter adquirido os direitos da patente de Walter Churchman, datada de 1729, de produção de chocolate por meios mecânicos.

A produção de cacau e chocolate foi revolucionada em 1828 por Conrad Van Houten após a invenção da prensagem de cacau, permitindo a separação da gordura, isto é, da

manteiga de cacau dos sólidos de cacau. Como resultado, passou a ser possível dissolver o cacau muito mais facilmente e abriu portas para a possibilidade de “comer chocolate”, através da mistura de manteiga de cacau e açúcar ao licor de cacau. Foi em 1848 que na empresa “J. S. Fry & Sons, Ltd” se moldou pela primeira vez uma barra de chocolate, sendo possível pela introdução de manteiga de cacau como ingrediente. A partir desta data, a procura por cacau aumentou e o processamento do chocolate tornou-se mecanizado. Em 1876, Daniel Peters lançou o chocolate de leite, seguindo uma receita de Henri Nestlé de 1866. Em 1880 Rudolphe Lindt inventou a máquina de conchagem, onde o chocolate adquiriu a textura cremosa que conhecemos hoje. Apesar destes avanços, neste período o chocolate ainda era um produto limitado às classes mais abastadas e apenas a partir de 1900, com a diminuição do preço de cacau e açúcar no mercado tornou-se acessível à classe média. Entre 1930 e 1940 surgiram novos ingredientes, a preço reduzido, e novos processamentos com maior rendimento na produção o que levou ao aparecimento nos EUA e na Europa de novas companhias, tornando possível a oferta de produtos de chocolate a uma grande faixa da população. Actualmente, o consumo de chocolate é universal e as estatísticas mais recentes apontam para um consumo na Europa, desde 1,26 kg/hab/ano (Bulgária) até 11,56 kg/hab/ano (Alemanha). Em Portugal, o consumo tem sido dos mais baixos, apresentando um consumo *per capita* de 2,72 kg/ano em 2011/2012 (ICCO, 2012).

## **2.2 – Aspectos nutricionais do chocolate**

O primeiro estudo clínico humano acerca do consumo de chocolate foi realizado em 1996 por Kondo *et al.* (1996), tendo verificado que o consumo de 35g de cacau desengordurado diminuía a oxidação de lipoproteínas de baixa densidade (LDL) entre 2 e 4h após a ingestão. Desde 1996, foram realizados pelo menos 38 estudos em humanos e envolvendo o consumo de cacau sob diferentes formas. Foi identificada uma multitude de propriedades, agrupadas em três principais categorias: antioxidante, protectora cardiovascular e anti tumoral (Rusconi e Conti, 2010). Recentemente, têm sido desenvolvidos vários estudos na área da saúde e dos benefícios do cacau incluindo os benefícios dos flavonóides no sistema cardiovascular (Steinberg *et al.*, 2003), a acção protectora dos ácidos gordos da manteiga de cacau sobre a oxidação das LDL e o aumento dos índices de lipoproteínas de alta densidade (HDL) em resultado do consumo de chocolate com elevado teor de cacau (Mursu *et al.*, 2004) e a importância

do consumo de alimentos ricos em flavonóis na prevenção da disfunção endotelial (Rassaf e Kelm, 2008).

### *Minerais*

O cacau e chocolate contêm muitos minerais essenciais incluindo ferro, cobre, zinco, magnésio, fósforo, manganês e potássio, todos com um importante papel no corpo humano. Os valores típicos encontram-se na Tabela 2, no entanto as quantidades dependem do seu teor no terreno da plantação do cacau.

Tabela 2- Teores de referência em minerais e vitaminas do chocolate por 100g

	Negro	Leite	Branco
Ferro (mg)	2,3	1,4	0,2
Cobre (mg)	0,71	0,24	Vestígios
Zinco (mg)	1,3	1,1	0,9
Manganês (mg)	0,63	0,22	0,02
Cálcio (mg)	33	220	270
Magnésio (mg)	89	50	26
Fósforo (mg)	140	220	230
Potássio (mg)	300	390	350

Fonte: Lambert (2009)

O chocolate de leite e o chocolate branco apresentam-se como uma boa fonte de cálcio e de fósforo, no entanto, o teor final depende da proporção de sólidos de cacau e de leite em pó (Lambert, 2009). A presença de minerais na dieta alimentar é necessária para a função vascular, especialmente o magnésio, cobre, potássio e cálcio pelo seu papel na prevenção de altas pressões sanguíneas contribuindo para a redução de doenças cardiovasculares (Steinberg *et al.*, 2003). O magnésio é o elemento integrante da catálise de reacções biológicas incluindo a síntese de proteínas, transmissão de impulsos nervosos, relaxamento dos músculos e produção de energia. O cobre pode encontrar-se presente em múltiplas reacções enzimáticas, incluindo a síntese de colagénio e neurotransmissores. O potássio é essencial para manter o potencial osmótico das células, desempenhando um papel importante na saúde cardiovascular (Steinberg *et al.*, 2003). Estudos epidemiológicos apontam para uma relação inversa entre consumo de potássio e a pressão sanguínea e mortalidade por ataque cardíaco (Khaw e Barrett-Connor, 1987; Ascherio *et al.*, 1996). Também no cálcio se verificou uma relação inversa associada com a pressão sanguínea, embora de forma menos evidente do que

com o potássio. O teor de cálcio em chocolate de leite ou branco, é substancialmente superior ao do chocolate negro. Embora o teor de cálcio não seja significativo quando comparado com outras fontes de cálcio, pode contribuir para o equilíbrio diário de minerais na dieta (Steinberg *et al.*, 2003).

### Flavonóides

Embora numerosos compostos polifenólicos se encontrem presentes na semente do cacau, o cacau em pó é particularmente rico numa subclasse conhecida por *flavonóides* (Figura 2). A estrutura química básica dos flavonóides consiste em dois anéis aromáticos ligados por um heterociclo oxigenado (Steinberg *et al.*, 2003).

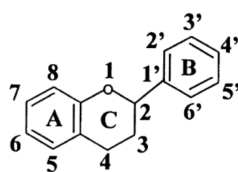


Figura 2 - Estrutura nuclear dos flavonóides  
Fonte: Heim *et al.* (2002)

A presença destes compostos no cacau é resultado, entre outros factores, da variedade do cacau, estado de maturação, fermentação (Lima *et al.*, 2011), secagem (Almeida, 2010) e torra (Misnawi *et al.*, 2004).

Os flavonóides podem ser distinguidos em 13 famílias principais, com base no grau de hidroxilação e oxidação dos anéis (Steinberg *et al.*, 2003), incluindo as antocianinas (Figura 3), flavonóis, isoflavonas, flavanóis (e.g. catequinas ou epicatequinas) e as proantocianidinas ou procianidinas (polímeros de flavanóis).

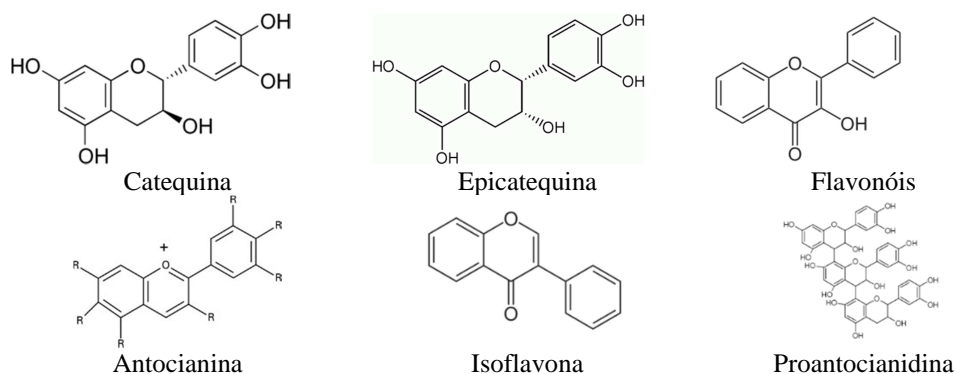


Figura 3 – Principais famílias de flavonóides  
Fonte: Wollgast e Anklam (2000)

Os efeitos protectivos dos flavonóides em sistemas biológicos são descritos pela sua capacidade de transferir radicais isentos de electrões, reter metais catalisadores, activar enzimas antioxidantes, reduzir radicais  $\alpha$ -tocoferol e inibir oxidases (Heim *et al.*, 2002). Os polifenóis e alcalóides representam cerca de 14-20 % do peso da semente (Wollgast e Anklam, 2000) e encontram-se essencialmente nas células dos pigmentos dos cotilédones e nas folhas do cacau (Osman *et al.*, 2004). Entre os alimentos onde foram detectados elevados teores de flavonóides encontram-se frutas, vegetais, chá, vinho tinto (Loira *et al.*, 2013) e certos tipos de chocolate (Steinberg *et al.*, 2003), em especial o chocolate negro, tal como se pode verificar na Tabela 3.

Tabela 3 – Teor de flavonóides e polifenóis em chocolates

Tipo de chocolate	Flavonóides ( $\mu\text{mol equiv. catequina/g}$ )	Polifenóis ( $\mu\text{mol equiv. catequina/g}$ )
Negro 71% cacau	21,6	62,9
Negro 40% cacau	17,2	49,9
Chocolate de leite 34% cacau	8,4	39,2
Chocolate branco 30% cacau	3,4	28,3

Fonte: Pimentel *et al.* (2010)

Hagerman e Butler (1981) verificaram que a característica mais proeminente dos polifenóis era a capacidade de formar compostos complexos com proteínas, polissacáridos e alcalóides, com influência nas características sensoriais com especial incidência sobre o aroma, sabor e cor do chocolate. Três grupos de polifenóis podem ser distinguidos (Wollgast e Anklam, 2000):

- Catequinas: cerca de 37%
- Antocianinas: cerca de 4%
- Proantocianidinas: cerca de 58%

Estudos indicam que os flavonóides presentes no cacau ajudam na regulação da pressão sanguínea através da acção sobre o endotélio (Romanczyk *et al.*, 1997), diminuem a oxidação das lipoproteínas de baixa densidade, ajudando na prevenção das doenças cardiovasculares (Renaud e de Lorgeril, 1992; Hertog *et al.*, 1993; Hertog *et al.*, 1995; Knekt *et al.*, 1996; Rimm *et al.*, 1996; Yochum *et al.*, 1999; Wan *et al.*, 2001). Outros estudos demonstraram que o consumo de elevadas quantidades de flavonóides reduziu a taxa de mortalidade de doenças coronárias e a incidência de enfartes do miocárdio em homens de avançada idade e verificou-se também que reduziu em 38% o risco de

doenças coronárias em mulheres de média idade (Heim *et al.*, 2002). Por outro lado, está demonstrado que a presença de elevados teores de substâncias antioxidantes reduz o risco de cancro. O aumento da procura do chocolate negro e chocolate com elevado teor de sólidos de cacau é uma consequência destas novas descobertas (Afoakwa, 2010). Apesar dos valores iniciais da concentração de polifenóis, durante a fermentação ocorre a sua perda devido à difusão a partir dos cotilédones em cerca de 24% após 60h de fermentação, chegando a atingir 58% após 8 dias de fermentação (Rusconi e Conti, 2010). Durante a secagem, a quantidade de polifenóis é reduzida devido essencialmente ao acastanhamento enzimático (Misnawi *et al.*, 2004). No entanto, com o processamento adequado é possível reter quantidades substanciais da semente de cacau (Steinberg *et al.*, 2003). Um dos avanços mais recentes nesta área é o cacau em pó Acticoa<sup>TM</sup> (Barry Callebaut), naturalmente enriquecido em polifenóis através de processos de produção otimizados para aumentar o teor de polifenóis e processos térmicos menos agressivos na transformação das sementes do cacau. Um estudo realizado numa população adulta durante 12 semanas, com uma toma diária de 200mg de flavanóis, concluiu que este produto ajuda a manter a normal corrente sanguínea através da dilatação do endotélio. Em 2012, a *European Food Safety Authority* autorizou a utilização da menção “Os flavonóides do cacau ajudam a manter a vasodilatação dependente do endotélio, com contributo na normalização da corrente sanguínea” (EFSA, 2012), sendo a primeira alegação autorizada em produtos de cacau e chocolate em países da União Europeia.

Outros compostos presentes no cacau, e que contribuem para a formação das características finais, são as pirazinas (e.g. 2-metilpirazina, 2-etil-3,5-dimetilpirazina, 2-etil-3,6-dimetilpirazina, 2,3-dietil-5-metilpirazina), pirróis (pirrolo, 2-acetilpirrolo), álcoois (e.g. 3-metil-2-butanol, 2-feniletanol), aldeídos e cetonas (hexanal, 3-metilbutanal) e ésters (e.g. acetato de 3-metil-butanol). A concentração destes compostos no produto final depende de diversos factores, em especial da tecnologia pós-colheita, tendo-se verificado forte influência do efeito da fermentação, secagem e torra (Almeida, 1999).

### *Propriedades psicoactivas*

Vários artigos de opinião têm referido as capacidades psicoactivas do chocolate, tendo sido realizados alguns estudos científicos recentemente com identificação de ingredientes com capacidades psicoactivas, como é o caso de cafeína, teobromina,

tiramina e feniletilamina. No entanto as quantidades identificadas são consideradas demasiado reduzidas para causar algum efeito psicoactivo e, por outro lado, estão presentes em quantidades mais elevadas noutros produtos que não provocam dependência do consumidor (Parker *et al.*, 2006). Noutros trabalhos realizados sobre os efeitos psicoactivos do chocolate concluíram que o chocolate causa um efeito positivo imediato sobre estados emocionais negativos, no entanto, este efeito é resultante da palatibilidade do chocolate, não estando relacionado com a acção sobre neurotransmissores ou com a presença de substâncias psicoactivas (Macht e Mueller, 2007). Outros estudos vêm ao encontro desta observação, tendo verificado que a melhoria observada em estados emocionais durante o consumo de chocolate é temporária, voltando aos estados emocionais negativos após o consumo (Parker *et al.*, 2006).

#### *Valor calórico*

Os aspectos nutricionais do chocolate e seus impactos na saúde pública desde sempre estiveram em debate. Tal como referido no ponto 2.1, quando o chocolate chegou à Europa era considerado um medicamento e estava restrito à classe abastada, ou sob prescrição médica, até perto do final do século XVIII. Devido à sua densidade energética, tem sido utilizado regularmente por desportistas, exploradores e elemento integrante das rações de combate e em botes salva-vidas (Beckett, 2008). A composição nutricional varia com o tipo de chocolate e com o tipo de produto de confeitaria.

No entanto, já durante o século XX, o aumento da obesidade nos países industrializados e em vias de desenvolvimento, associado à maior incidência da diabetes, e doenças cardiovasculares levou a que os produtos de chocolate começassem a ser considerados não-saudáveis. Os diferentes governos e ONG's têm promovido campanhas de hábitos de vida mais saudáveis e os consumidores progressivamente estão mais alerta com a sua dieta alimentar. Apesar das causas da obesidade serem também genéticas, há uma relação causa-efeito entre a ingestão de calorias e a acumulação de excesso de energia no organismo na forma de gordura (Beckett, 2008). Entre os factores que contribuem para a obesidade encontra-se a quantidade de gorduras, quantidade de açúcares, densidade energética, álcool, proteínas e número de refeições diárias. Destes factores, a densidade energética das gorduras (9 kcal/g) torna os produtos ricos neste nutriente mais propícios para o aumento da obesidade do que os produtos ricos em hidratos de carbono

(4 kcal/g), proteínas (4 kcal/g) ou o álcool (7 kcal/g), tal como se pode observar na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização nutricional de alguns produtos de chocolate por 100g

	Valor calórico (kcal)	Gordura (g)	Açúcares (g)	Proteínas (g)
Chocolate negro	515	32	48	5
Chocolate de leite	561	36	50	7
Chocolate branco	545	31	62	5
Guylian I	547	35	53	8
Ferrero Rocher	592	41	43	10
After Eight	502	20	70	6
Milka Pralinés	550	33	56	6
Baci	570	39	43	9
Garoto	510	27	62	5
Guylian II	611	48	42	6

O aumento da obesidade que se verifica nas sociedades modernas, é causado pela dieta alimentar mas também por um nível reduzido de actividade física, resultado de um modo de vida mais sedentário, tal como se tem verificado nas últimas décadas (Lambert, 2009). A crescente percepção por parte dos consumidores da necessidade de reduzir o consumo diário de calorias tem levado à procura crescente, por parte dos fabricantes, de ingredientes menos calóricos e novas formas de processamento (Yates, 2009).

No entanto, em produtos manufacturados e dotados de alguma complexidade em termos de matérias-primas e técnica de fabrico, como é o caso dos bombons, a presença de gordura não tem apenas repercussões em termos nutricionais e sensoriais. A presença de gordura e o equilíbrio termodinâmico durante a cristalização da manteiga de cacau é fundamental para manter a estrutura física e textura do chocolate de cobertura e dos recheios de bombons, tal como será referido no ponto seguinte.

### 2.3 – Efeito da gordura na estrutura do chocolate

O chocolate é uma suspensão densa de sólidos com uma concentração aproximada de 60-70 % de açúcar, sólidos de cacau e leite em pó (dependendo do tipo de chocolate), dispersos numa fase gorda contínua, essencialmente manteiga de cacau (Afoakwa, 2010). A maioria dos chocolates tem um teor entre 25 e 35 % de gordura, dependente do tipo de produto, afectando tanto o comportamento durante o estado líquido, como a

textura do produto final (Beckett, 2008). Acima de 32 % de gordura, o contributo da adição de mais 1% não causa praticamente alterações na reologia (Figura 4), enquanto que abaixo de 23 %, o chocolate comporta-se praticamente como uma pasta sólida (Beckett, 2008). Este efeito deve-se ao facto da gordura aumentar a distância entre as partículas, levando à diminuição da viscosidade plástica. A tensão de cedência encontra-se relacionada com a interação entre as partículas sólidas, que por sua vez estão relacionadas com a distância entre si, o que significa que quanto maior o teor de gordura, maior será a distância entre as partículas e menor o valor da tensão de cedência (Beckett, 2009).

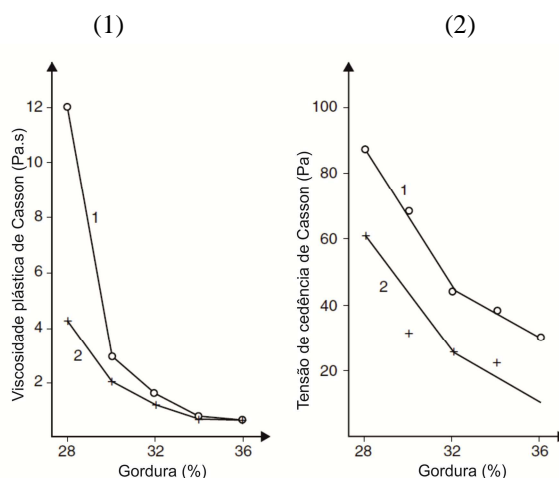


Figura 4 - Influência do teor de gordura nos parâmetros de Casson em dois chocolates de leite com 0,25% de lecitina: (1) chocolate fino com 5,7% de partículas >20µm; (2) chocolate mais grosseiro com 16% de partículas > 20µm.

Fonte: Beckett (2009, adaptado)

Ensaaios anteriores, realizados com chocolate negro adicionado de diferentes teores de manteiga de cacau (0 %, 2,50 % e 10 %) também demonstraram a diminuição da tensão de cedência e da viscosidade plástica com o teor em manteiga de cacau (Pereira, 2004).

Em termos sensoriais, o efeito da manteiga de cacau sobre a viscosidade origina efeitos directos sobre a textura, afectando a suavidade e cremosidade do chocolate mas também a libertação dos aromas. O que significa que um mesmo chocolate, com os mesmos sólidos de cacau e os mesmos compostos aromáticos pode originar percepções sensoriais diferentes, de acordo com a sua textura (Afoakwa, 2010). O processo de percepção dos aromas a nível sensorial é um processo dinâmico, com início no instante em que é colocado na boca, onde os próprios movimentos da língua aumentam a velocidade de deformação do chocolate levando à diminuição da viscosidade, devido ao seu comportamento reofluidificante, facilitando a libertação dos aromas. O próprio facto da temperatura do chocolate ir aumentando com o tempo, dentro do organismo, faz com

que aumente desde a temperatura ambiente até à temperatura do corpo, potenciando esta alteração (Engelen *et al.*, 2003).

### *Temperagem da manteiga de cacau*

A manteiga de cacau consiste numa mistura de cerca de 30-50 triglicéridos diferentes dominados pela presença de ácido oleico, palmítico e esteárico (Afoakwa, 2010):

- Cerca de 35%: 1-palmitoil-2-oleoil-3-estearolglicerol (POS).
- Cerca de 23%: 1,3-diesterol-2-oleolglicerol (SOS)
- Cerca de 15%: 1,3-dipalmitol-2-oleolglicerol (POP)

A composição química da manteiga de cacau varia ligeiramente de acordo com a variedade e idade do cacau, país de origem, época da colheita, mas também com o processamento do cacau (Lima *et al.*, 2011). Estes factores irão condicionar a composição química exacta, mas também o ponto de fusão e o comportamento durante a cristalização da manteiga de cacau (Lima *et al.*, 2011).

A textura do chocolate, assim como outras propriedades sensoriais, está relacionada com o facto de os triglicéridos apresentarem simetria (SOS e POP), presença de uma ligação monosaturada no ácido gordo central e presença de ácidos gordos saturados nas posições 1 e 3. A conjugação destes factores é responsável pela cristalização, polimorfismo e transformações de fase observadas na manteiga de cacau (Afoakwa, 2010).

Tabela 5 – Polimorfismo cristalino da manteiga de cacau

Designação	Temperatura de fusão (°C)					
	Wille e Luton (1966)	Larsson (1966)	Van Malsen <i>et al.</i> (1999)	Wille e Luton (1966)	Van Malsen <i>et al.</i> (1999)	Tipo de ligação
Forma I		$\beta'_2$	$\gamma$ ou sub- $\alpha$	17,3	-5 a +5	Dupla
Forma II		$\alpha$	$\alpha$	23,3	17 – 22	Dupla
Forma III		Mistura	Tipo $\beta'$	25,5	20 – 27	Dupla
Forma IV		$\beta'_1$		27,5		Dupla
Forma V		$\beta'_2$	$\beta_V$	33,8	29 - 34	Tripla
Forma VI		$\beta'_1$	$\beta_{VI}$	36,3		Tripla

Fonte: Beckett (2009)

Na Tabela 5 encontram-se assinaladas as principais formas de cristalização da manteiga de cacau, as quais apresentam diferentes mecanismos de formação, temperaturas de fusão e estabilidade (Rebelo *et al.*, 2003). A temperagem consiste na pré-cristalização da manteiga de cacau através da aplicação de uma deformação tangencial à massa do chocolate, sob temperatura controlada por forma a promover a cristalização da manteiga de cacau numa forma polimórfica estável do ponto de vista termodinâmico. Durante o

fabrico do chocolate, a temperagem é usada para obter a forma estável Forma V (ou  $\beta_2$ ) da manteiga de cacau com um ponto de fusão de 32-34°C, responsável pelo aspecto brilhante, crocante e com contracção adequada, permitindo manter as boas características durante o tempo de prateleira do produto (Afoakwa, 2010; Beckett, 2009). O processo envolve a pré-cristalização de uma pequena quantidade de triglicéridos, cerca de 1% do total, em volta do qual a restante gordura continua a cristalização na forma correcta. A forma correcta de pré-cristalização depende da taxa de deformação-temperatura-tempo ao qual o chocolate se encontra sujeito (Afoakwa, 2010). Além da importância da manteiga de cacau no chocolate de cobertura, a presença da manteiga de cacau nos recheios determina a sua firmeza (Wybauw, 2004). No caso de recheios com chocolate de leite ou chocolate branco, a estrutura do recheio depende do teor em manteiga de cacau, mas também da sua mistura com as restantes gorduras (Wybauw, 2004).

#### *O papel das gorduras na estabilidade dos recheios*

Dentro dos diferentes tipos de recheios de bombons podemos encontrar vários sistemas físico-químicos como é o caso de soluções (e.g. recheios à base de açúcar e álcool), géis (e.g. bombons com recheio de gelificados de fruta), suspensões (e.g. recheios à base de chocolate e gorduras) e emulsões (e.g. *ganaches*). Destes vários tipos, o mais usual, em fabrico artesanal de bombons, é a preparação de emulsões, como é o caso da *ganache*, termo de origem francesa correspondente a uma emulsão de chocolate em natas, aos quais se adicionam outros ingredientes para desenvolvimento de sabor ou para aumento do tempo de prateleira. A *ganache* é um sistema multifásico complexo e consiste numa emulsão onde dois líquidos imiscíveis se juntam em equilíbrio (Figura 5), neste caso a água presente nas natas e a gordura presente nas natas e no chocolate. Dependendo da composição dos recheios, é possível obter uma fase contínua hidrofílica ou uma fase contínua hidrofóbica (Wybauw, 2010). Simultaneamente estamos na presença de uma suspensão dos sólidos do chocolate na fase líquida.



Figura 5 – Estabilidade de emulsões  
Fonte: Wybauw (2010, adaptado)

Na preparação dos recheios, ao adicionar natas ao chocolate, o chocolate inicialmente aumenta a viscosidade até ocorrer a alteração do tipo de emulsão, i.e. inversão de fases, e neste caso o chocolate começa a ficar mais fluído à medida que se adiciona mais natas. Inicialmente, a emulsão é do tipo w/o (água em óleo) e progressivamente passa para o tipo o/w (óleo em água). A estabilidade desta emulsão depende de um conjunto de factores, tais como:

- *Energia mecânica*: a utilização de energia mecânica está associada a velocidades de deformação elevadas para provocar a ruptura da fase gorda em pequenas gotas, às quais o emulsionante se irá adsorver (Dalglish, 2004). Em sistemas domésticos pode ser fornecida por um agitador mecânico de baixa potência, tipo “varinha mágica”;
- *Temperatura*: a temperatura de preparação da *ganache* está relacionada com a fusão das diferentes formas dos cristais de manteiga de cacau e posterior solidificação, tal como descrito anteriormente;
- *Composição da mistura*: a estabilidade de uma emulsão o/w depende da fracção volumétrica da *fase oleosa*, da *interface* e da *fase contínua aquosa*. A presença de sais ou iões  $H^+$  (Nieuwenhuyzen e Szuhaj, 1998) na fase aquosa pode interagir com as proteínas da interface e destabilizar as emulsões, por outro lado, a presença de macromoléculas como os polissacáridos pode resultar em efeitos estabilizantes. A estabilidade da interface é em grande parte devido à presença de macromoléculas com características anfífilas como as proteínas (Darling e Birkett, 2008) e os fosfolípidos (Nieuwenhuyzen e Szuhaj, 1998) que actuam como emulsionantes. Finalmente, a parte lipídica pode ser parcialmente ou totalmente cristalina e pode ser alvo de alteração química como oxidação ou lipólise. De um modo geral, as emulsões são preparadas por homogeneização a uma temperatura à qual a totalidade da gordura se encontra no estado líquido e a cristalização da gordura ocorre, posteriormente, à temperatura de armazenamento (Dalglish, 2004).

Numa emulsão, os constituintes interagem entre si, física ou quimicamente, determinando as características globais físico-químicas e organolépticas do produto final. A produção de emulsões de elevada estabilidade depende do conhecimento que se obtém de cada constituinte individualmente e da forma como o seu contributo pode ser influenciado pelos restantes constituintes presentes na emulsão (Batista *et al.*, 2006).

Para ser estável, uma emulsão o/w deve apresentar tensão de cedência e as forças aplicadas sobre a fase contínua pela fase dispersa (e.g. gravidade e impulsão) devem ser inferiores à tensão de cedência (Rao, 2007). No recheio de bombons a presença de manteiga de cacau e outras gorduras na ganache é essencial para atingir uma textura suave e agradável ao consumidor, assim como a garantia da sua estabilidade ao longo do tempo de prateleira. Estudos realizados em recheios para bombons demonstraram que também o tipo de gordura influencia o comportamento reológico, a percepção sensorial e a cinética de cristalização de recheios (Pajin *et al.*, 2007). Algumas gorduras apresentam um efeito “refrescante” (e.g. óleo de côco) enquanto outras apresentam uma textura “cerosa” na boca (Wybauw, 2010).

Uma forma de substituir a gordura do chocolate é a utilização de polímeros, os quais se associam à fase aquosa do recheio, aumentando a sua viscosidade. Numa certa escala, é possível imitar a sensação bucal da gordura do chocolate, no entanto apresenta algumas limitações na imitação de outras funções como é a libertação do aroma. Dentro dos polímeros, é possível encontrar hidratos de carbono (e.g. dextrina, maltodextrina, pectina, alginato, etc.) mas também proteínas, como é o caso da utilização de proteínas vegetais na estabilização de emulsões o/w (Franco *et al.*, 1998; Raymundo *et al.*, 1998). A presença de polissacáridos numa emulsão pode apresentar diferentes comportamentos, nomeadamente (Dalglish, 2004):

- pode ocorrer separação de fases devido à incompatibilidade termodinâmica dos polissacáridos com as gotas da emulsão, mais pronunciada quanto maior a concentração de polissacáridos;
- os polissacáridos poderão formar um gel, retendo as gotas de óleo no seu interior estabilizando a emulsão, ou, poderão aumentar a estabilidade através do aumento da viscosidade da fase hidrofílica (Sahin e Sumnu, 2006);
- os polissacáridos poderão interagir com o material adsorvido na superfície da interface das gotas.

De um modo geral, os polissacáridos não são hidrofóbicos, pelo que não será de esperar uma adsorção muito intensa com a superfície lipídica, embora algumas galactomananas apresentem alguma actividade na interface. Por outro lado, polissacáridos com carga eléctrica podem actuar com proteínas adsorvidas com carga oposta, sendo possível, por exemplo, a formação de emulsões estáveis de caseinato, contra valores baixos de pH,

através da interacção com pectinas. As emulsões com caseinatos podem também ser estabilizadas contra a acidificação pela presença de  $\kappa$ -carragenato, o qual se liga às  $\kappa$ -caseínas, apesar de ambas terem carga eléctrica negativa (Dalglish, 2004).

Alguns hidrocolóides são suficientemente tensioactivos e actuam como emulsionantes em emulsões o/w. As suas propriedades emulsionantes são resultantes das ligações covalentes criadas entre as proteínas e os polissacáridos, no entanto apresentam uma textura mais grosseira que as formadas com surfactantes de baixo peso molecular ou com proteínas de leite.

Na Tabela 6 estão resumidas as principais características dos diferentes hidrocolóides utilizados no presente estudo.

Tabela 6 – Propriedades dos hidrocolóides utilizados no presente estudo

	t-carragenato	CMC	Pectina LM	Pectina HM	Alginato de sódio	Goma xantana
pH	4 - 10	3,5 - 11 <sup>a</sup>	2,5 – 5,5	2,5 – 4	2,8 - 10	3 - 10 <sup>c</sup>
Função	Espessante, gelificante, estabilizante, emulsionante	Espessante, estabilizante, emulsionante	Espessante, gelificante, estabilizante, emulsionante	Espessante, gelificante, estabilizante, emulsionante	Espessante, gelificante, estabilizante	Espessante, estabilizante, emulsionante
Hidratação	> 70°C	Água fria ou quente	Água fria	Água fria ou quente	Água fria ou quente, a frio necessita mais tempo	Água fria ou quente
Temp. gelificação	40-70°C	50-60°C	30-70°C <sup>b</sup>	40 -85°C	0-50 °C <sup>b</sup>	
Temp. fusão	45 – 80°C	< 50 °C				
Promotor	O Ca <sup>2+</sup> permite géis mais macios e elásticos	O álcool aumenta a temperatura de gelificação	Iões cálcio para gelificar e sólidos 5-65% <sup>b</sup>	pH < 3,5 e açúcar 60-80%	Iões cálcio para gelificar	Presença de sais <sup>c</sup>
Inibidor	Baixo pH com aquecimento prolongado	O NaCl baixa a temp. de gelificação	Alto teor em açúcares, baixo pH		pH < 4	
Viscosidade	Médio	Baixa a frio, Alta a quente	Baixa	Baixa	Baixa a pH neutro, alta a pH mais baixos	Alta
Concentração típica	0,02% - 1,5% (1-1,15% para géis)	0,26 - 3,4% (1-2% para géis)	0,15 - 3,1%	0,15 - 3,1%	0,5 – 1%	0,25 – 1,5%
Sinergias	Amido, goma de alfarroba					Guar, goma de alfarroba, Konjac
Sinérese	Reduzida <sup>a</sup>	Não <sup>a</sup>	Sim	Sim	Sim	Não <sup>a</sup>

Fonte: Lersch (2010); <sup>a</sup> Karim e Bhat (2008); <sup>b</sup> Helgerud *et al.*, (2010); <sup>c</sup> Sworn (2010)

## 2.4 – Tempo de prateleira de bombons

Apesar de não existir uma definição simples e universal de “tempo de prateleira”, uma definição aceite globalmente é a do *Institute of Food Science and Technology* (Reino Unido) como “o período de tempo durante o qual o produto é seguro e apresenta as qualidades desejadas em termos sensoriais, químicos, físicos, microbiológicos, características funcionais e cumpre com a informação nutricional presente na rotulagem quando armazenado sob as condições recomendadas” (Robertson, 2010). Na concepção de recheios de chocolate, devido às inevitáveis variações físicas e químicas numa receita, o produto poderá ficar inadequado ao consumo depois de um certo tempo e por influência de factores externos, pelo que a conservação de bombons artesanais é sempre limitada e dependente das condições externas. Inclusive quando são respeitadas condições de higiene e de conservação, a maioria dos bombons artesanais não consegue manter as características durante meses. Num estudo realizado por Afonso (2007) foram desenvolvidos bombons com utilização de chocolate hipocalórico (com substituição da sacarose por maltitol) e utilização de creme vegetal (em substituição das natas convencionais), sendo conservados a 12°C durante 90 dias. Esta nova formulação hipocalórica apresentou características sensoriais idênticas à matriz convencional, no entanto o tempo de prateleira mostrou-se bastante reduzido, com aparecimento de elevadas contagens microbianas aos 60 dias (bombons de canela) e aos 90 dias (bombons de café). Num estudo realizado por Pires (2007), em bombons artesanais com recheio de *marshmallow* e ganache de framboesa verificou-se, igualmente, um tempo de prateleira de cerca de 2 meses.

Em cerca de 80% dos casos, a deterioração deve-se à presença de água, mas também devido à presença de microrganismos e ao excesso de calor. Em termos de deterioração, encontram-se estes três tipos principais (Wybauw, 2004):

- *Deterioração física*: é o caso da secagem, perda de aroma, separação de gorduras, dissolução e recristalização do açúcar na superfície do bombom (*sugar bloom*), migração de manteiga de cacau para a superfície (*fat bloom*), absorção de cheiros, etc.;
- *Deterioração microbiológica*: devido ao desenvolvimento de fungos ou bactérias. O facto de serem utilizadas matérias-primas de elevado valor nutricional, como natas, leite, manteiga e polpa de fruta potencia o seu desenvolvimento, especialmente quando existe uma grande quantidade de água disponível. Uma forma de limitar a

actividade da água é utilizar ingredientes que tenham a capacidade de se ligarem às moléculas de água, entre os quais se encontram os açúcares (e.g. sacarose, sorbitol ou glucose), os sais (e.g. cloreto de sódio, sorbato), alguns ácidos orgânicos (e.g. ácido benzóico, ácido acético), mas sobretudo os polissacáridos (e.g. alginatos, pectinas, carragenatos, etc.);

- *Deterioração química*: a principal forma é a oxidação dos ácidos gordos, potenciada pela luz, vestígios de metais, alta temperatura e enzimas. Dentro dos vários tipos de chocolate, é mais frequente no chocolate branco devido ao reduzido teor em fenóis. Por outro lado, temos a hidrólise dos ácidos gordos, ou saponificação, devido à presença de lípases essencialmente de origem microbiana e à disponibilidade de água livre.

Dentro das formas de prevenir esta deterioração, existem soluções simples a curto prazo, como é o caso de tratamentos térmicos das natas, nomeadamente fervura, pasteurização ou esterilização (Wybauw, 2004). No entanto, este mesmo processo térmico acarreta risco de perda de sabor típico e ganho de sabores estranhos, como é o caso do sabor a caramelo ou sabor a queimado. Dentro das soluções que permitem conservação a longo prazo, no fabrico de bombons existem as seguintes opções (Wybauw, 2010):

- *Redução da actividade da água*: a actividade da água é especialmente afectada pela quantidade de substâncias dissolvidas na fase líquida, natureza das substâncias dissolvidas, peso molecular das substâncias, temperatura de armazenamento e propriedades do material de embalagem (Wybauw, 2010). Apesar da presença de água livre nos recheios potenciar o desenvolvimento microbiano e algumas reacções enzimáticas, é responsável pela textura dos recheios contribuindo para uma textura leve e cremosa (Wybauw, 2007), pelo que existe um teor mínimo, abaixo do qual o produto se torna mais seguro, mas onde os parâmetros sensoriais ficam comprometidos;
- *Criar um equilíbrio na humidade do recheio*: o objectivo é evitar a absorção ou libertação de humidade para o meio envolvente. Para alcançar este objectivo é necessário saturar a fracção líquida do recheio através da substituição parcial da sacarose por xarope de glucose (ou dextrose), adição de glicerol ou através da adição de sorbitol;

- *Adicionar álcool*: é necessária a presença de 16% (m/m) de álcool num recheio para inibir o crescimento microbiano;
- *Redução do pH*: através de uma dissolução de ácido cítrico, a redução do pH para um valor de 4,2-4,7 inibe o desenvolvimento microbiano;
- *Refrigeração*: a diminuição da temperatura reduz a actividade microbiana e reduz as alterações enzimáticas, mas pode favorecer o aparecimento de *sugar bloom*;
- *Congelação*: através da congelação, os efeitos da diminuição da temperatura sobre a actividade microbiana ou enzimática são ainda mais pronunciados. Por outro lado, a formação de cristais de gelo leva à imobilização da água e leva ao aumento da concentração de sólidos o que contribui para a redução da actividade microbiana;
- *Utilização de conservantes*: os mais comuns no fabrico de recheios incluem o ácido benzóico, ácido sórbico e os seus sais. No entanto, a presença de conservantes poderá não ser aceite pela generalidade dos consumidores.

Devido ao seu baixo custo, os açúcares apresentam-se como um importante factor para valorizar as propriedades sensoriais dos produtos de confeitaria, mas também como forma de aumentar o seu tempo de prateleira, através da estabilização da humidade, redução da actividade da água. Os açúcares usados regularmente na elaboração do recheio são:

- *Sacarose*: é um dissacárido de glucose e frutose, tradicionalmente utilizado em chocolate e em confeitaria. Uma vez que possui actualmente um custo baixo, é utilizado frequentemente para baixar os custos de produção. No entanto, a sua presença em excesso leva ao aparecimento de cristais de açúcar após arrefecimento ou secagem (Wybauw, 2007);
- *Xarope de glucose*: a sua presença nos recheios diminui a cristalização da sacarose e contribui para o brilho dos recheios. Em excesso, leva a uma textura elástica. Geralmente utilizam-se xaropes com 43°Bé (com 80% de sólidos) e 45°Bé (com 85% de sólidos). A indicação do equivalente de dextrose (DE) fornece informação acerca da percentagem de açúcares redutores, expressos em glucose e calculado na base seca;
- *Dextrose*: diminui a dimensão média dos cristais de açúcar e confere ao recheio alguma flexibilidade e maior capacidade de retenção de água, uma vez que é uma molécula bastante higroscópica, contribuindo para a diminuição do  $a_w$ . Uma vez que apresenta um poder adoçante inferior à sacarose, a sua presença nos recheios não os

torna excessivamente doces, sendo recomendado uma utilização máxima de 25% (m/m) (Wybauw, 2007);

- *Açúcar invertido*: encontra-se disponível no mercado sob diferentes nomes comerciais, sendo o mais usual “trimoline”. O açúcar invertido tem a capacidade de evitar a cristalização da sacarose e, devido à sua acção higroscópica, é utilizado como estabilizador da humidade, retardando a secagem dos recheios. O açúcar invertido tem uma estrutura de cristais finos e, conseqüentemente, é mole e cremoso. Tem um poder adoçante de 125, ou seja, superior à sacarose (Wybauw, 2010);
- *Sorbitol*: é um álcool hexavalente, preparado pela hidrogenação da glucose e disponível comercialmente em pó (E420i) ou em soluções (E420ii). O sorbitol líquido pode ser utilizado no fabrico de recheios até 15% do peso total, enquanto o sorbitol na forma de pó, pode ser usado numa dosagem entre 5 e 10%. O sorbitol tem a capacidade de baixar o  $a_w$ , prevenir a secagem dos recheios e não cristalizar (Wybauw, 2007);
- *Glicerol*: solúvel em água, elevada viscosidade, sem cor, sem cheiro e com sabor doce, apresentando um poder adoçante 2/3 da sacarose. A sua textura suave torna os cremes e *ganaches* mais untuosas e cremosas. É usado tipicamente como estabilizante, espessante e humidificante. Apresenta grande capacidade de baixar o  $a_w$ , não cristaliza e retarda a secagem. Geralmente usa-se numa concentração 3 a 5% (Wybauw, 2007).

## 2.5 – Reologia no chocolate

O chocolate corresponde a uma suspensão densa de partículas sólidas de açúcar, partículas de cacau e sólidos de leite (no caso de chocolate de leite ou branco), dispersas numa fase contínua de gordura, essencialmente manteiga de cacau. Em termos reológicos, o chocolate derretido comporta-se como um fluido não-Newtoniano onde a tensão de cedência e a viscosidade plástica dependem de vários factores, nomeadamente a presença de emulsionantes (Schantz e Rohm, 2005), tamanho das partículas (Do *et al.*, 2007), processamento do chocolate (Afoakwa *et al.*, 2007; Engmann e Mackley, 2006), presença de CBE (*cocoa butter equivalents*) ou CBR (*cocoa butter replacers*) (Afoakwa *et al.*, 2007), temperatura (Fernandes *et al.*, 2013), utilização de adoçantes (Sokmen e Gunes, 2006), teor de açúcar (Afoakwa *et al.*, 2007), teor de gordura (Beckett, 2008) e humidade (Beckett, 2008).

Vários modelos reológicos têm sido sugeridos e utilizados em chocolate de cobertura, resumidos na Tabela 7.

Tabela 7– Modelos reológicos usados em chocolate

Modelo	Equação	Fontes
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_{CA}} + \sqrt{\eta_{CA}} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}}$ (2.1)	Bachrun (2005); Fernandes <i>et al.</i> (2013); De Graef <i>et al.</i> (2011); Afoakwa (2010); De Clercq <i>et al.</i> (2012)
Lei de potência	$\tau = K \dot{\gamma}^n$ (2.2)	Glicerina <i>et al.</i> (2013)
Carreau	$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[ 1 + (\kappa' \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}}$ (2.3)	Bachrun (2005); Bachrun <i>et al.</i> , (2005); Fernandes <i>et al.</i> (2013)

Desde 1973 que o *International Confectionery Association* (ICA) aceitou as medições reológicas de chocolate derretido através de viscosímetros rotativos com cilindros concêntricos, seguindo o modelo de Casson como referência (Eq. 2.1). No entanto, no ano 2000 as condições foram alteradas para velocidades de deformação entre 2 e 50 s<sup>-1</sup>, em curvas crescentes e decrescentes, após uma etapa de *pre-shear* a 5 s<sup>-1</sup> durante 5 minutos. Na base desta alteração estiveram as diferenças observadas em ensaios interlaboratoriais onde se concluiu que o modelo de Casson, especialmente a baixas velocidades de deformação, não se adaptava aos resultados obtidos experimentalmente, resultando em repetibilidades baixas (Aeschlimann e Beckett, 2000; Afoakwa, 2010).

A determinação da viscosidade do chocolate de cobertura é essencial para a homogeneização da produção dos diferentes tipos de chocolate, uma vez que é determinante para a cobertura dos bombons, condicionando a textura final do produto e a sua aceitação por parte dos consumidores (Sousa, 2001). No entanto, o âmbito do presente estudo incide sobre o recheio dos bombons de chocolate, com uma natureza física e química diferente. A equação 2.4 representa uma forma genérica de identificar as variáveis condicionantes da viscosidade de emulsões:

$$\eta = f(\eta_0, \phi, d, A) \quad (2.4)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade da emulsão,  $\eta_0$  é a viscosidade da fase contínua,  $\phi$  é a fracção volumétrica da fase dispersa,  $d$  é o diâmetro dos glóbulos e  $A$  é o estado de agregação da emulsão. A viscosidade da emulsão aumenta com o aumento da fracção da fase dispersa de uma forma não-linear. Em emulsões relativamente concentradas (onde 0,2 <  $\phi$  < 0,4), à medida que aumenta a velocidade de deformação os agregados são quebrados em

unidades mais pequenas, levando a uma diminuição da viscosidade. Por esta razão, as emulsões concentradas apresentam um comportamento reofluidificante, ou seja, não-Newtoniano (Ford *et al.*, 2004). A adição de hidrocolóides aumenta a viscosidade da fase contínua da emulsão, diminuindo a mobilidade do sistema e a difusão de gotas, estabilizando a emulsão. As gomas e estabilizantes apresentam um comportamento não-Newtoniano e como tal conferem um carácter não-Newtoniano à emulsão mesmo quando a quantidade da fase dispersa é reduzida (Ford *et al.*, 2004).

### **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIAS**

Este trabalho teve como objectivo o desenvolvimento de um novo produto, nomeadamente, bombons de valor energético reduzido com tempo de prateleira mais longo. A componente experimental do presente estudo foi organizada em quatro ensaios, com recurso à caracterização reológica de bombons disponíveis no mercado, no Instituto Superior de Agronomia, produção de amostras em laboratório, nas instalações da Escola Superior Agrária de Beja e finalização nas instalações da empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau, em Beja. No primeiro ensaio pretendeu-se determinar quais os valores dos parâmetros reológicos que caracterizam este tipo de produto, tendo sido realizado um levantamento das marcas disponíveis no mercado durante o período de Janeiro a Março de 2011 e analisadas 14 referências de bombons no Instituto Superior de Agronomia, para avaliação das suas características de escoamento. No segundo ensaio foram analisadas 273 amostras de bombons com cobertura de chocolate negro e com recheio de diferentes tipos de chocolate (branco, leite e negro), com incorporação de seis diferentes hidrocolóides disponíveis no mercado (carboximetilcelulose, alginato de sódio, pectina de alto metoxilo, pectina de baixo metoxilo,  $\iota$ -carragenato e goma xantana) em duas concentrações diferentes (0,5 % e 1,0 % m/m). Com este ensaio pretendeu-se estudar o efeito da natureza dos diferentes hidrocolóides disponíveis sobre as características físicas, químicas e reológicas dos recheios de chocolate. No terceiro ensaio foram analisados 1638 bombons, com características idênticas às dos bombons do primeiro ensaio, submetidos a um período de conservação de doze meses sob diferentes temperaturas de conservação (-20 °C, -10 °C e 4 °C), com determinação dos parâmetros físicos, químicos e reológicos em duas datas diferentes (6 e 12 meses). No final da conservação foram definidos critérios de qualidade, com base nos quais foram seleccionados os hidrocolóides e as condições de conservação ideais para aplicação industrial e comercial pela empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau. No quarto ensaio, foi seleccionado o hidrocolóide com maior capacidade de uso industrial, sendo testado em três novas concentrações (1,15 %, 1,25 % e 1,50 % m/m) no recheio de bombons com diferentes tipos de chocolate (branco, leite e negro). Estas novas concentrações foram caracterizadas em termos físico-químicos, reológicos e sensoriais, sendo comparadas com as formulações convencionais e actualmente em vigor na empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau.

### 3.1 – Caracterização reológica de bombons existentes no mercado

Durante os meses de Janeiro a Março de 2011 foi feito um levantamento, em diferentes superfícies comerciais, dos bombons com recheios semelhantes aos do estudo, resumido na Tabela 8. Com este levantamento pretendeu-se criar um banco de resultados de referência para servir como alvo no desenvolvimento dos bombons com hidrocolóide.

Tabela 8 – Referencias comerciais de alguns bombons

Marca	Referência
Neuhaus	Champanhe
Ferrero	Rondnoir
Ferrero	Rocher
Guylian	Fruit de mer
Lindt	Noir
Mestre Cacau	Azeite
Mestre Cacau	Java
Mestre Cacau	Caramelo
Mestre Cacau	Espumante
Mestre Cacau	Negro
Mestre Cacau	Leite
Mestre Cacau	Branco
Ferrero	Raffaello
Nestlé	Gold Mousse

Os bombons foram conservados a 20 °C até realização das análises e o intervalo de tempo entre a aquisição e a análise foi inferior a 8 horas. A determinação da curva de escoamento foi realizada de acordo com a metodologia apresentada no ponto 3.3.

### 3.2 – Produção das amostras de bombons

No segundo e terceiro ensaio foram usadas 1911 amostras de bombons de cobertura de chocolate negro, com cerca de 13g cada. Estas 1911 amostras de bombons seguiram um método de produção semelhante, variando apenas o tipo de chocolate usado no recheio (Tabela 9), ou seja, foram produzidas 637 amostras com recheio à base de chocolate branco, 637 amostras com recheio à base de chocolate de leite e 637 amostras com recheio à base de chocolate negro. No quarto ensaio foram usadas 840 amostras de bombons, semelhantes aos anteriores, sendo 280 bombons por cada tipo de chocolate (branco, leite e negro). Da totalidade dos bombons produzidos para o quarto ensaio, cerca de 600 foram utilizados na análise sensorial hedónica, enquanto as restantes foram utilizadas nas análises físico-químicas.

Tabela 9 – Composição dos chocolates usados (em %)

	Branco CHW-U2630-557	Leite CHM-P38-565	Negro CHD-R515-565
Pasta de cacau		15,5	43,0
Manteiga de cacau	26,5	23,0	8,0
Açúcar	51,0	40,0	48,0
Sólidos de leite	22,5	21,0	

Na cobertura dos bombons foi utilizado chocolate negro (Sicao Negro CHD-R515-565), pré-cristalizado a 29,5 °C numa temperadora Selmi Ghana (Itália), de acordo com as boas práticas de fabrico da empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau. Nesta temperadora (Figura 6), inicialmente o chocolate é colocado no tanque e aquecido a cerca de 43 °C durante 5 minutos, com o auxílio de uma manta eléctrica (HX), colocada em volta do exterior do tanque e do sensor de temperatura TT2.

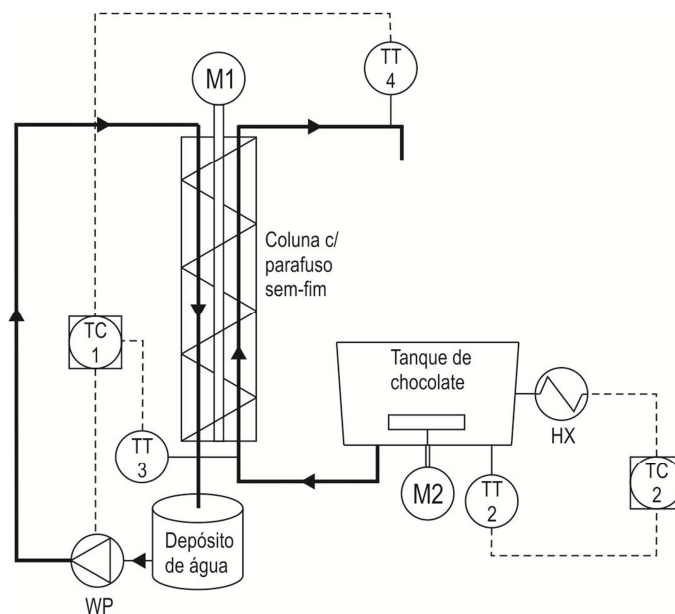


Figura 6 – Esquema da temperadora Selmi Ghana

O parafuso sem-fim encontra-se na parte posterior da temperadora e é movimentado graças a um motor eléctrico (M1). O parafuso sem-fim recebe o chocolate derretido do tanque e através do seu movimento rotativo encaminha-o até à saída, na parte superior da temperadora, voltando a cair no tanque, fechando o circuito. Antes de iniciar a pré-cristalização do chocolate é importante que o chocolate se mantenha em circuito durante cerca de 5 minutos a 43 °C por forma a fundir todas as formas cristalinas intermédias da manteiga de cacau. A pré-cristalização do chocolate é conseguida através de um circuito de água fria, movido pela bomba centrífuga WP e controlado pelo sensor de temperatura

TT3. Este circuito de água atravessa o permutador de calor em volta da coluna do parafuso sem-fim, arrefecendo o chocolate. A cristalização da manteiga de cacau na forma  $\beta_V$  é conseguida através da raspagem do chocolate que solidifica na parede interna da coluna, sendo misturado com o restante chocolate através do movimento contínuo ascendente do parafuso. O correcto arrefecimento do chocolate é controlado pelos sensores TT3 e TT4 até à temperatura final de 29,5 °C. A variação da temperatura encontra-se representada na Figura 7, para um ensaio realizado com 10 kg de chocolate negro com 50% cacau referência CHD-R515-565 (Sicao, Bélgica).

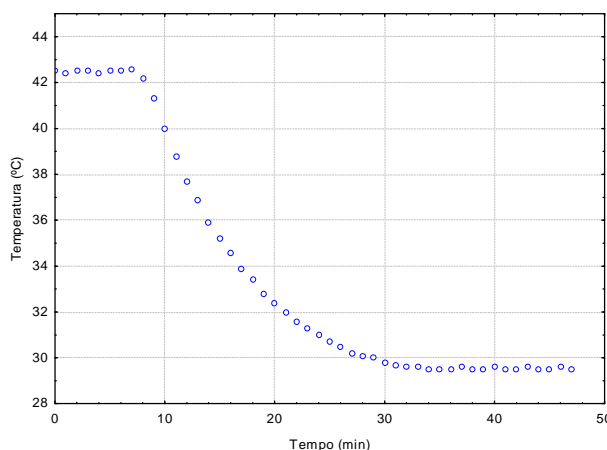


Figura 7 – Pré-cristalização do chocolate negro

Em cada tipo de recheio foram utilizados diferentes hidrocolóides, nomeadamente carboximetilcelulose (Cekol 4000, CPKelco), goma xantana (Keltrol, CPKelco), pectina de alto metoxilo com 74 % de grau de esterificação (Unipeptine RS150Citrus, Cargell), pectina de baixo metoxilo com 35 % de grau de esterificação e amidada em 15 % (Genu pectin type LM-101AS, CPKelco), alginato de sódio (Algin, Sosa) e  $\iota$ -carragenato (Genulacta carrageenan type LP-60, CPKelco) e em diferentes concentrações (0,5 e 1,0 % m/m). Adicionalmente, foi realizado um ensaio em branco por cada tipo de chocolate no recheio, sem adição de qualquer hidrocolóide. A preparação dos recheios do segundo e terceiro ensaio, assim como a confecção dos bombons, decorreu nas instalações da empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau, de acordo com as proporções indicadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Formulação dos recheios do segundo e terceiro ensaio

Testemunho	Recheio com 0,5% de hidrocolóide	Recheio com 1,0% de hidrocolóide
45,0 % leite magro	44,5 % leite magro	44,0 % leite magro
22,0 % açúcar	22,0 % açúcar	22,0 % açúcar
11,0 % trimoline (açúcar invertido)	11,0 % trimoline (açúcar invertido)	11,0 % trimoline (açúcar invertido)
22,0 % chocolate branco / leite / negro	22,0 % chocolate branco / leite / negro	22,0 % chocolate branco / leite / negro
	0,5 % hidrocolóide	1,0 % hidrocolóide

Na preparação dos testemunhos, inicialmente misturou-se o leite magro, trimoline e açúcar. Esta mistura foi aquecida até 90 °C num copo de precipitação de 600 ml sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética. Ao atingir esta temperatura, retirou-se e adicionou-se o chocolate branco / leite / negro, sendo homogeneizado por meio de um agitador com hélice Braun Multiquick 5MR500 (500W). Seguiu-se o arrefecimento do recheio até 30 °C e enchimento dos moldes previamente preparados com a colocação da primeira cobertura de chocolate (Figura 8i a iii).

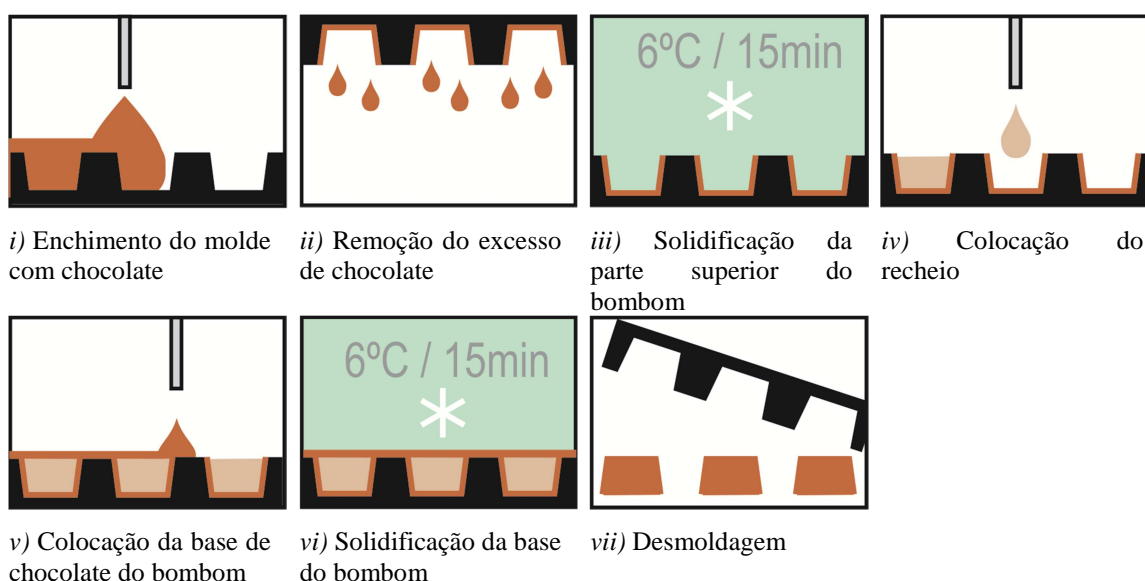


Figura 8 – Esquema de fabrico dos bombons

A colocação do recheio foi realizada com um saco de pasteleiro, colocando cerca de 6 g em cada cavidade, de acordo com o esquema representado na Figura 8iv. Após o enchimento, o molde voltou à temperaturadora para colocação da cobertura final, correspondente à base do bombom (Figura 8v), seguindo-se refrigeração a 6 °C durante 15 minutos (Figura 8vi). Findo este período, procedeu-se à desmoldagem por inversão

do molde (Figura 8vii). Os bombons foram conservados a 25 °C durante 24 h para cristalização da manteiga de cacau, sendo analisados após este período.

Nos recheios seguintes, cuja formulação do recheio inclui a incorporação do hidrocolóide, os bombons foram feitos através de um procedimento similar. O hidrocolóide foi previamente misturado a seco com cerca de 30 g de açúcar, retirado à quantidade total da receita, sendo esta mistura adicionada ao leite magro à temperatura ambiente, sob forte agitação mecânica com o auxílio de um agitador com hélice Braun Multiquick 5MR500 (500W). No caso do alginato de sódio, a temperatura máxima a que o recheio foi submetido foi de 50°C, uma vez que este hidrocolóide tem a capacidade de dissolver e gelificar a baixas temperaturas (Draget, 2009).

Na codificação das amostras foi seguido um código interno constituído por cinco secções distintas (Figura 9):

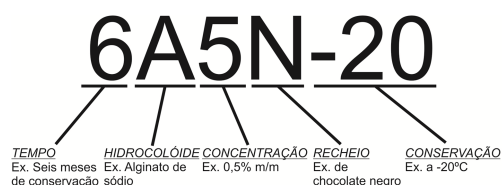


Figura 9 – Exemplo de codificação das amostras

- 1 Primeira secção foi atribuída ao *tempo* de conservação (0, 6 ou 12 meses);
- 2 Segunda secção foi atribuída ao *hidrocolóide* (“CMC” para o carboximetilcelulose, “HM” para a pectina de alto metoxilo, “A” para o alginato, “LM” para a pectina de baixo metoxilo, “I” para o ι-carragenato, “X” para a goma xantana e “T” para testemunho);
- 3 Terceira secção foi atribuída à *concentração* de hidrocolóide (“5” para a concentração 0,5 % m/m e “10” para a concentração 1,0 % m/m);
- 4 Quarta secção para o tipo de *chocolate* usado no recheio (“B” para chocolate branco, “L” para leite e “N” para negro);
- 5 Quinta secção para *temperatura* de conservação (“4” para refrigeração a 4 °C, “-10” para congelação a -10 °C e “-20” para congelação a -20 °C).

No terceiro ensaio, os bombons foram preservados, em embalagens de cartolina, a três temperaturas diferentes, sendo duas de congelação (-10 °C e -20 °C) e uma de refrigeração (4 °C). As condições ambientais foram confirmadas através da colocação de um sensor Eclo Hygrochron ref. 19230 em cada câmara de conservação, com registo

do valor da temperatura e humidade a cada 12 horas durante o período de conservação. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições ambientais de conservação

Câmara	Temperatura (°C)	Humidade relativa (%)
Congelação a -20 °C	-20 ±0,80	82 ±1,5
Congelação a -10 °C	-10 ± 0,86	60 ± 7,5
Refrigeração a 4 °C	4 ± 1,20	33 ± 11,9

Para a realização dos ensaios, a recolha das amostras foi feita de modo a prevenir a condensação de humidade, ou formação de cristais de gelo, sobre a superfície dos bombons. Desta forma, os bombons para análise físico-química (N=5) foram retirados das caixas de cartolina e colocadas em placas de Petri, ainda no interior da câmara, isolando as placas com parafilme. Posteriormente, as placas de Petri foram colocadas em ambiente a 20°C durante cerca de 30 minutos para o equilíbrio térmico. Os bombons para análise microbiológica (N=2) foram recolhidos em condições assépticas, encaminhados para o Laboratório de Microbiologia da Escola Superior Agrária de Beja.

### 3.3 – Metodologias usadas na caracterização das amostras

#### *pH*

O pH foi determinado, por potenciometria (Metrohm 691 pH Meter, Suíça), com eléctrodo de penetração directamente no recheio do bombom a 20±1 °C. Esta determinação foi realizada no segundo, terceiro e quarto ensaio.

#### *Humidade*

A humidade foi determinada em estufa a 100±1 °C (Mettler Modell 400, Alemanha), segundo o método nº 931.04 *Official Methods of Analysis* (AOAC, 1990), baseado no método gravimétrico. Esta determinação foi realizada no segundo, terceiro e quarto ensaio.

#### *Gordura*

A gordura foi determinada no equipamento Tecator Soxtec System HT 1043 Extration Unit (Foss, Dinamarca), segundo o método nº 963.15 *Official Methods of Analysis* (AOAC, 1990), baseado no método Soxhlet. Esta determinação foi realizada apenas no quarto ensaio.

#### *Azoto total*

O azoto total foi determinado no equipamento Tecator Kjeltex Auto 1030 Analyzer (Foss, Dinamarca), segundo o método nº 955.01c *Official Methods of Analysis* (AOAC, 1990), baseado no método Kjeldahl. Esta determinação foi realizada apenas no quarto ensaio.

#### *Actividade da água ( $a_w$ )*

A determinação da actividade da água foi realizada através de *data loggers* com registo de temperatura e humidade a cada 2 minutos, em ambiente a  $20\pm 2$  °C (Eclo Hygrochron ref. 19230). Esta determinação foi realizada no segundo, terceiro e quarto ensaio.

#### *Cinza*

A determinação da cinza foi realizada em mufla a  $600\pm 2$  °C (Nabertherm L 9/R, Alemanha), segundo o método nº 972.15 *Official Methods of Analysis* (AOAC, 1990), baseado no método gravimétrico. Esta determinação foi realizada apenas no quarto ensaio.

#### *Curva de escoamento*

O índice de escoamento ( $n$ ) e a consistência ( $K$ , em  $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) decorrentes do modelo de escoamento da lei de potência (Eq. 2.2) foram obtidos a 20 °C, através de um viscosímetro rotativo (ThermoHaake VT 550, Alemanha), com geometria de cone e prato (PK1 1° e PK5 1°), com velocidades de deformação entre 10 e  $10^3 \text{ s}^{-1}$ . Esta determinação foi realizada no segundo, terceiro e quarto ensaio. A determinação da curva de escoamento dos bombons comerciais, referente ao primeiro ensaio, decorreu no Departamento de Ciências e Engenharia de Biosistemas do Instituto Superior de Agronomia, com recurso ao reómetro de tensão controlada Rheometer RS-75 (Haake, Alemanha), à temperatura de 20°C, com geometria de pratos paralelos com 20 mm de diâmetro, serrados para prevenir a derrapagem da amostra (Alvarenga, 2008), com velocidades de deformação entre  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $10 \text{ s}^{-1}$ .

#### *Análise digital da imagem*

O processamento da análise digital foi realizado com recurso ao *software* IMAQ Vision Builder (National Instruments, Irlanda), com recolha de imagens através de uma máquina fotográfica digital Sony DSC-H50 (abertura  $f/7,1$ , tempo de exposição 1/13s, ISO-400, sem zoom, sem flash) e iluminação através de duas lâmpadas CIE D<sub>65</sub> (Phillips TL-D 18W/965). A resolução da máquina fotográfica foi de 8,9 megapixéis

(3456 x 2592) e formato JPEG 24-bit sRGB (8-bits para cada canal Red-Green-Blue). As condições foram definidas usando por base ensaios prévios de calibração com um padrão branco Minolta (Y= 92,7, x = 0,3159, y = 0,3324). A instalação encontra-se esquematizada na Figura 10, assim como as distâncias consideradas. Esta determinação foi realizada no segundo, terceiro e quarto ensaio.

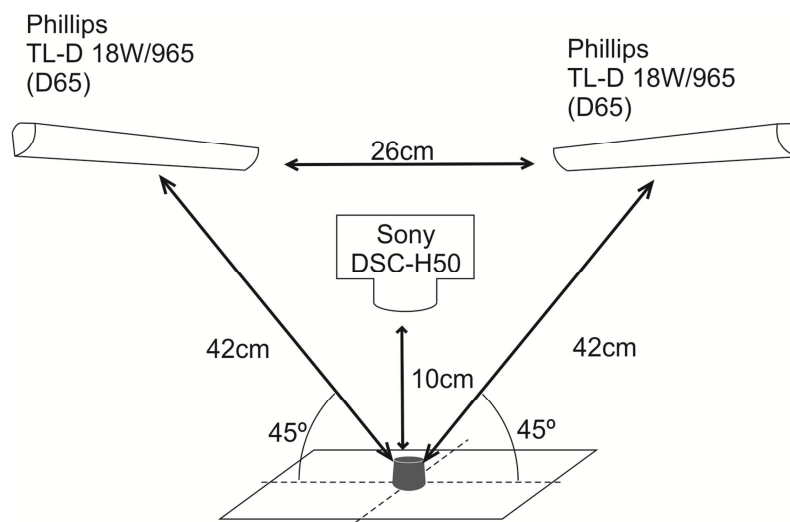


Figura 10 – Representação esquemática da aquisição de imagem digital

O procedimento adotado foi semelhante ao utilizado em estudos anteriores realizados em chocolate de cobertura (Briones e Aguilera, 2005; Briones *et al.*, 2006; Nopens *et al.*, 2008; Stoops, 2011). Procedeu-se à extração da região de interesse da imagem (“ROI”, do inglês *Region of Interest*), que neste estudo consistiu na superfície do chocolate de cobertura e no recheio. O processo de análise da imagem incluiu as etapas: (1) ajuste do brilho e do contraste, (2) seleção da ROI e (3) análise da imagem, nas componentes R(*red*)/G(*green*)/B(*blue*). A luminância foi calculada a partir das componentes RGB, de acordo com a equação 2.5 (Nopens *et al.*, 2008):

$$L = 0,299R + 0,587G + 0,114B \quad (2.5)$$

#### *Avaliação sensorial*

A avaliação sensorial das amostras, no quarto ensaio, foi realizada com uma prova hedônica (PR XP V09-500, 2006), por comparação de bombons com recheio de baixo valor calórico com os bombons convencionais. Foram realizadas três sessões de avaliação sensorial hedônica, usando uma escala de 9 pontos, com a participação de um grupo de 52 provadores não treinados. As provas decorreram numa sala com

especificações normalizadas (ISO 8589, 2007). A ficha de prova, utilizada na obtenção do perfil sensorial, apresenta-se na Figura 11.

PROVA HEDÓNICA DE RECHEIO DE BOMBONS DE CHOCOLATE

NOME : \_\_\_\_\_ DATA : \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_ FICHA N.º \_\_\_\_\_

ASSINALAR COM UMA CRUZ ( X )

SEXO: M ( ) F ( ) IDADE: <18 ( ), 18 – 25 ( ), 26-40 ( ), > 40 ( )

PROVE AS AMOSTRAS, E DE ACORDO COM A SEGUINTE TABELA DÊ-NOS A SUA OPINIÃO NUMA ESCALA DE 1 A 9, **APENAS EM RELAÇÃO AO RECHEIO**

- 1 – Extremamente desagradável
- 2 – Muito desagradável
- 3 – Bastante desagradável
- 4 – Algo desagradável
- 5 – Indiferente
- 6 – Algo agradável
- 7 – Bastante agradável
- 8 – Muito agradável
- 9 - Extremamente agradável

AMOSTRA				
COR				
CREMOSIDADE				
SABOR DOCE				
AROMA CHOCOLATE				
APRECIÇÃO GLOBAL				

COMENTÁRIOS

Figura 11 – Ficha de prova para obtenção do perfil sensorial

A definição dos atributos foi realizada com base em estudos anteriores realizados em produtos de chocolate na Escola Superior Agrária de Beja (Espada, 2009; Ladeira, 2007; Stoops, 2011) e em Queijo Serpa (Canada, 2001).

*Bolores e Leveduras*

A determinação de bolores e leveduras a 25 °C foi realizada de acordo com a norma NP3277-1:1987, com ensaios realizados em duplicado. Esta determinação foi realizada no segundo e no terceiro ensaio.

### *Mesófilos Aeróbios Totais*

A determinação dos mesófilos aeróbios totais a 30 °C foi realizada de acordo com a norma NP4405:2002, com ensaios realizados em duplicado. Esta determinação foi realizada no segundo e no terceiro ensaio.

### **3.4 – Estatística descritiva e análise de variância**

Os valores médios e os valores do desvio padrão foram obtidos a partir de duas ou cinco réplicas, dependendo do ensaio. Para avaliar a existência de diferenças significativas entre os valores médios obtidos para um determinado parâmetro, foi efectuado o teste de comparação de médias "ANOVA post hoc comparisons Scheffé contrasts" (Montgomery, 1984). Foram avaliadas as correlações entre os diferentes parâmetros analisados e a concentração de hidrocolóide, tempo e temperatura de conservação pela análise descritiva do método one-way ANOVA, utilizando o *software* Statistica 7.0 (StatSoft, EUA).

### **3.5 – Análise em componentes principais**

A análise em componentes principais (ACP) é aplicada no sentido de resumir um grande número de dados experimentais (espaço multidimensional) num espaço com poucas dimensões (2 ou 3), sem se perder muita informação. A ACP é baseada na combinação linear das variáveis experimentais (atributos medidos), com variáveis artificialmente produzidas designadas por componentes principais (CP's), que formam um espaço ortogonal (Alvarenga, 2008). Está em causa a redução de um espaço m-dimensional (variáveis originais) num outro com menor número de dimensões, uma vez que, apenas incorpora as componentes principais significativas. A primeira componente é a que contém maior variância associada, seguindo-se a segunda e assim sucessivamente, até perfazer m-componentes, cuja soma da variância é igual à soma da variância das variáveis originais (100%). De facto, as m-variáveis originais têm valor próprio igual a 1, "pesam" todas o mesmo, enquanto que as m-componentes têm valor próprio diferente de 1. A primeira componente é a que tem maior valor próprio, seguindo-se a segunda, e assim sucessivamente, sendo o somatório do valor próprio das m-componentes, igual ao número de variáveis utilizadas na análise (Alvarenga, 2008). A representação gráfica das variáveis que contribuem para a explicação das

componentes principais, bem como as coordenadas das amostras no plano formado pelas componentes principais (projecção das amostras no plano principal), permite reconhecer correlações existentes entre variáveis originais e estabelecer grupos de amostras com comportamento semelhante, que seria mais difícil de analisar pela simples observação de números em tabelas.

## CAPÍTULO 4 – ENSAIO 1: CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE ALGUNS BOMBONS COMERCIAIS

Na Tabela 12, pode observar-se a caracterização reológica efectuada em recheios de algumas referências comerciais para poder ser usada como termo de comparação no decorrer do presente trabalho.

Tabela 12 – Caracterização reológica de algumas referências comerciais

Marca	Referência	Recheio	n ( - )	K (Pa.s <sup>n</sup> )
Neuhaus	Marc de Champagne	Leite	0,13	4621,82
Ferrero	Rondnoir	Negro	0,03	738,73
Nestlé	Gold Mousse	Leite	0,35	592,11
Mestre Cacau	Brasil	Negro	0,31	580,01
Guylian	Fruit de mer	Leite	0,06	542,99
Ferrero	Rocher	Leite	0,16	512,01
Lindt	Noir	Negro	0,05	421,60
Mestre Cacau	Negro	Negro	0,34	346,06
Mestre Cacau	Java	Leite	0,15	258,15
Mestre Cacau	Riviera	Branco	0,18	190,48
Mestre Cacau	Olea	Branco	0,02	159,43
Ferrero	Raffaello	Branco	0,27	130,33
Mestre Cacau	Branco	Branco	0,43	125,24
Mestre Cacau	Leite	Leite	0,46	102,94

Os resultados apontam para uma variação de valores da consistência entre 102,94 Pa.s<sup>n</sup> e 4621,82 Pa.s<sup>n</sup>, com o valor mais elevado observado na referência *Marc de Champagne* (Neuhaus) e possivelmente devido ao facto de apresentar alguns sinais de secagem do recheio e cristalização do açúcar entre o recheio e o chocolate de cobertura. Na globalidade, os valores mais elevados foram observados nos recheios à base de chocolate negro ou chocolate de leite, acima de 258,15 Pa.s<sup>n</sup>, com excepção do bombom de leite da empresa Mestre Cacau, com um valor de consistência de 102,94 Pa.s<sup>n</sup>. Verificou-se que os recheios à base de chocolate branco apresentaram valores de consistência mais reduzidos, independentemente da marca comercial, entre 125,24 Pa.s<sup>n</sup> e 190,48 Pa.s<sup>n</sup>. De salientar, ainda, o facto de todos os bombons terem apresentado um comportamento reofluidificante ( $n < 1$ ), com valores do índice de escoamento entre 0,02 e 0,46.

## CAPÍTULO 5 – ENSAIO 2: MONITORIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO RECHEIO DE BOMBONS COM DIFERENTES HIDROCOLÓIDES

O objectivo do segundo ensaio foi estudar a influência do tipo e da concentração de hidrocolóide nas propriedades de recheios de bombons de chocolate branco, leite e negro. Aos resultados obtidos, foram realizados os seguintes tratamentos estatísticos: determinação das correlações de Pearson entre a concentração de hidrocolóide e os parâmetros analisados; determinação das médias, desvios padrão e resultados da análise de variância “ANOVA post hoc comparison Scheffé” (Anexo I) e representação gráfica do tipo “box-and-whisker” para representar a média, erro padrão e desvio padrão.

No sentido de determinar a influência de concentração de hidrocolóide nos parâmetros analisados, elaborou-se uma matriz de coeficientes de correlação de Pearson apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da correlação de Pearson entre a concentração de hidrocolóide e os parâmetros analisados

	Esp.	$a_w$ (N=15)	pH (N=15)	Hum. (N=15)	B+L (N=6)	Mesóf. (N=6)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (N=15)	n (N=15)	K (N=15)	Lr (N=15)	Lc (N=15)
Chocolate branco	CMC	-0,08	-0,61*	0,62*	0,87*	-0,79	0,92*	-0,89*	0,92*	0,68*	0,64*
	HMP	0,56*	-0,70*	0,85*	0,72	-0,74	0,89*	-0,92*	0,88*	0,64*	-0,72*
	ALG	-0,09	0,84*	0,79*	0,98*	0,44	0,98*	-0,97*	0,93*	0,63*	-0,02
	IOTA	-0,45	0,60*	0,65*	0,00	0,30	0,98*	-0,98*	0,94*	0,13	0,46
	LMP	0,46	0,88*	0,41	0,65	-0,77	0,95*	-0,99*	0,90*	0,88*	-0,11
	XAN	0,69*	-0,78*	0,83*		-0,87*	0,98*	-0,97*	0,96*	0,03	0,08
Chocolate de leite	CMC	-0,30	-0,01	0,21	0,00	-0,92*	0,94*	-0,85*	0,98*	-0,55	0,30
	HMP	-0,86*	-0,99*	-0,57*	-0,32	0,70	0,90*	-0,81*	0,90*	-0,29	0,44
	ALG	-0,70*	0,79*	0,24	-0,76	0,98*	0,96*	-0,94*	0,91*	0,82*	-0,36
	IOTA	-0,45	0,79*	0,78*	-0,87*	0,84*	0,99*	-0,89*	0,97*	-0,88*	-0,52*
	LMP	-0,52*	0,00	0,14	-0,78	-0,36	0,95*	-0,91*	0,92*	-0,68*	0,70*
	XAN	-0,61*	0,38	0,22	1,00*	0,68	0,98*	-0,87*	0,97*	0,65*	0,30
Chocolate negro	CMC	0,07	0,36	0,11	0,80	0,37	0,92*	-0,95*	0,99*	0,80*	0,04
	HMP	0,49	-0,92*	0,38		-0,31	0,95*	-0,93*	0,96*	0,56*	-0,18
	ALG	0,35	0,04	-0,07	0,80	0,00	0,97*	-0,97*	0,90*	0,74*	-0,34
	IOTA	0,05	-0,28	0,80*	0,80	0,06	0,98*	-0,91*	0,98*	0,77*	-0,10
	LMP	0,53*	0,55*	0,93*		-0,13	0,90*	-0,90*	0,87*	0,82*	-0,21
	XAN	0,39	0,94*	0,65*		-0,35	0,97*	-0,90*	0,95*	0,31	0,11

\* Correlações significativas (P < 0,05). Legenda: CMC = carboximetilcelulose, HMP = pectina de alto metoxilo, ALG = alginato de sódio, IOTA = iota-carragenato, LMP = pectina de baixo metoxilo, XAN = goma xantana

Como se pode observar, o  $a_w$  apresentou correlações negativas com a concentração de hidrocolóide em todos os ensaios com recheio de chocolate de leite, o que indica que a concentração de hidrocolóide promove um abaixamento do  $a_w$  nesta matriz. No entanto, esta tendência não foi observada nos recheios com chocolate branco ou com chocolate negro. No caso do chocolate branco, os recheios com pectina HM e com goma xantana

apresentaram correlações positivas significativas ( $P < 0,05$ ). No caso do chocolate negro, todos os ensaios apresentaram correlação positiva, mas apenas o ensaio com pectina LM apresentou correlação positiva significativa ( $P < 0,05$ ).

Relativamente ao pH, nos recheios de chocolate branco foram observadas correlações positivas ( $P < 0,05$ ) com a concentração de hidrocolóide nos ensaios realizados com alginato, iota-carragenato e pectina LM. Por outro lado, foram observadas correlações negativas ( $P < 0,05$ ) nos ensaios com carboximetilcelulose, pectina HM e xantana (Tabela 13). Nos recheios com chocolate de leite foram observadas correlações positivas significativas ( $P < 0,05$ ) entre concentração de hidrocolóide e pH nos ensaios com alginato e iota-carragenato, por outro lado, foi observada correlação negativa no ensaio com pectina HM. Nos recheios de chocolate negro, foram observadas correlações positivas significativas ( $P < 0,05$ ) entre concentração e pH nos ensaios com pectina LM e goma xantana e, tal como nos casos anteriores, foi observada correlação negativa com pectina HM (Tabela 13). Verificou-se que apenas a pectina HM apresentou uma correlação negativa nos três tipos de recheio enquanto nos restantes hidrocolóides a variação do pH foi função do tipo de chocolate. Este comportamento pode estar relacionado com a carga intrínseca de cada hidrocolóide e para tentar justificar estes resultados foi preparada uma solução aquosa a 1 % (m/m) de cada hidrocolóide, tendo sido obtidos os resultados apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valor de pH de solução aquosa de hidrocolóides a 1 %

Hidrocolóide	pH
Alginato de sódio	6,92
Iota-carragenato	9,19
Pectina de baixo metoxilo	4,08
Pectina de alto metoxilo	2,79
Carboximetilcelulose	6,66
Goma xantana	4,98

A pectina de alto metoxilo foi o hidrocolóide que apresentou um comportamento acidificante mais pronunciado, resultado da sua carga negativa intrínseca e pelo facto de se comportar como um ácido fraco (Brejnholt, 2010), tal como se pode observar na Tabela 14. O iota-carragenato apresentou o pH, em solução aquosa, mais elevado o que pode justificar a correlação positiva observada nos recheios com chocolate branco e chocolate de leite (Tabela 13).

A humidade apresentou, nos recheios de chocolate branco, uma correlação positiva significativa ( $P < 0,05$ ) com a concentração na generalidade dos hidrocolóides, com excepção da pectina LM. No caso dos recheios de chocolate de leite, apresentou

correlação positiva com o iota-carragenato e correlação negativa com a pectina HM ( $P < 0,05$ ). No caso dos recheios com chocolate negro, a humidade apresentou correlação positiva com a concentração dos ensaios com iota-carragenato, pectina LM e goma xantana ( $P < 0,05$ ). Nos restantes ensaios, apesar de não terem apresentado correlações significativas ( $P \geq 0,05$ ), verificou-se uma correlação positiva generalizada entre a percentagem de hidrocolóide e a humidade dos recheios.

A observação dos resultados das análises microbiológicas indica que, de um modo geral, todos os ensaios apresentaram contagens baixas nos bolores e leveduras ( $< 10^2$  ufc/g), sendo ligeiramente mais elevadas nos mesófilos aeróbios totais ( $< 4 \times 10^2$  ufc/g). Os resultados das correlações entre a concentração de hidrocolóide e as contagens microbianas não permitem retirar uma conclusão acerca da sua influência na estabilidade microbiana dos recheios. Apesar de não apresentar correlação significativa ( $P \geq 0,05$ ) verificou-se que todos os ensaios com iota-carragenato apresentaram correlação positiva entre a percentagem de hidrocolóide e as contagens de mesófilos aeróbios totais e todos os ensaios com pectina LM apresentaram correlação negativa.

A viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$  ( $\eta_{50 \text{ s}^{-1}}$ ) e a consistência (K) apresentaram um comportamento bastante semelhante, com correlações positivas significativas com a concentração de hidrocolóide ( $P < 0,05$ ) em todos os ensaios, independentemente do tipo de chocolate no recheio. O índice de escoamento (n) apresentou correlações negativas com a concentração de hidrocolóide em todos os ensaios ( $P < 0,05$ ), indo ao encontro do que foi referido anteriormente relativamente à viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$  e à consistência. Adicionalmente, verificou-se uma correlação negativa muito evidente entre o índice de escoamento e a consistência ( $P < 0,05$ ), efeito observado anteriormente noutros trabalhos com aplicação de hidrocolóides em produtos com chocolate (Dogan *et al.*, 2011) e sobremesas lácteas (González-Tomás *et al.*, 2008). Este comportamento permite concluir que a concentração de hidrocolóide exerce um papel essencial na estruturação da matriz do recheio, com consequências no comportamento reológico, conforme já previsto em modelos lácteos por Yanes *et al.* (2002a), onde foi observado que para concentrações crescentes de  $\kappa$ -carragenato e alginato de sódio se nota uma tendência crescente na consistência e decrescente no índice de escoamento.

A análise digital da imagem do recheio apresentou diferentes comportamentos em função do tipo de chocolate usado. No caso do chocolate branco e do chocolate negro, observou-se uma correlação positiva em todos os ensaios entre a luminância do recheio

e a percentagem de hidrocolóide, o que significa que a sua presença induz a presença de tons mais claros. No caso dos recheios com chocolate de leite, foram observadas diferentes correlações em função do tipo de hidrocolóide, não permitindo uma conclusão. A correlação entre a concentração de hidrocolóide e a luminância poderá ser devido à maior capacidade de retenção de água dos hidrocolóides, que se traduz numa maior hidratação do recheio, com influência directa na composição e morfologia da superfície. Consequentemente, aumenta a radiação reflectida pela superfície, originando um maior brilho (Briones *et al.*, 2006).

A análise digital da imagem do chocolate de cobertura não permitiu uma conclusão acerca da influência da percentagem de hidrocolóide, em virtude das reduzidas correlações com significado estatístico ( $P \geq 0,05$ ). Foram observadas algumas correlações significativas ( $P < 0,05$ ) em ensaios realizados com chocolate branco e com chocolate de leite, no entanto, os resultados não permitem uma conclusão acerca da influência do tipo ou da concentração do hidrocolóide sobre o chocolate de cobertura.

### **5.1 – Determinação da actividade da água dos recheios**

Na Figura 12 encontram-se apresentados os resultados de actividade da água, para as amostras com recheio preparado a partir de chocolate branco, leite e negro, por outro lado, os resultados da análise de variância apresentam-se no Anexo I. Nos ensaios com chocolate branco, os valores de  $a_w$  apresentaram variações entre 0,89 (0CMC5B e 0I10B) e 0,95 (0X10B), no entanto, apenas no ensaio com goma xantana foram observadas simultaneamente diferenças significativas na análise de variância (Anexo I) e correlação significativa com a concentração de hidrocolóide ( $P < 0,05$ ). Pelo contrário, no caso de chocolate de leite os valores apresentaram variação entre 0,84 (0HM10L e 0A5L) e 0,95 (0TL), tendo-se verificado que as amostras com pectina HM e alginato apresentaram valores de  $a_w$  inferiores aos restantes, com diferenças significativas ( $P < 0,05$ ). No caso do chocolate negro, observaram-se valores entre 0,83 (0TN, 0CMC10N e 0I10N) e 0,86 (0A5N e 0X5N), não tendo sido observadas diferenças significativas nos diferentes ensaios ( $P \geq 0,05$ ). Os valores de  $a_w$  observados no presente estudo são superiores aos observados em receitas de bombons artesanais, o que pode conferir maior sensibilidade a este tipo de recheio. Esta diferença é resultante do elevado teor de água presente no recheio, resultado do elevado teor de leite magro em substituição do chocolate.

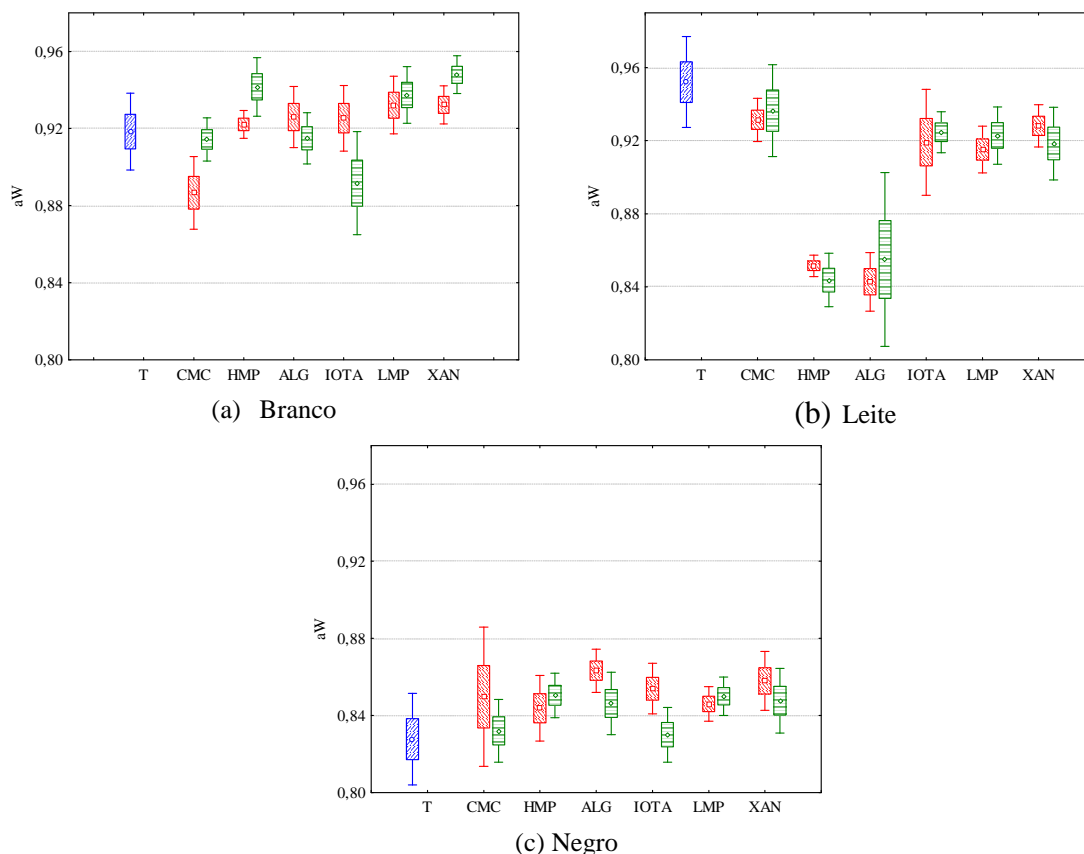


Figura 12 – Representação gráfica tipo “box and whisker” dos valores de  $a_w$  dos diferentes recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Através da literatura disponível é possível verificar que os valores mais baixos são observados nos recheios sem componentes aquosos, à base de frutos secos e chocolate, apresentando valores de  $a_w$  cerca de 0,36 (Wybauw, 2010), seguidos dos recheios à base de açúcar invertido e polpa de fruta, compostos aquosos sujeitos a aquecimento e fervura prolongada, eliminando água e apresentando valores de  $a_w$  entre 0,54 (Pires, 2007) e 0,76 (Miquelim *et al.*, 2011). Finalmente, nas *ganaches* clássicas, com utilização de natas, ingrediente com elevado teor de água, são observados valores de  $a_w$  entre 0,80 e 0,89 (Wybauw, 2010), mais próximos dos valores registados (Figura 12) e naturalmente expectável, em resultado das semelhanças da matriz.

## 5.2 – Determinação do pH dos recheios

Na Figura 13, apresentam-se os resultados do pH, para as amostras com recheio preparado a partir de chocolate branco, leite e negro.

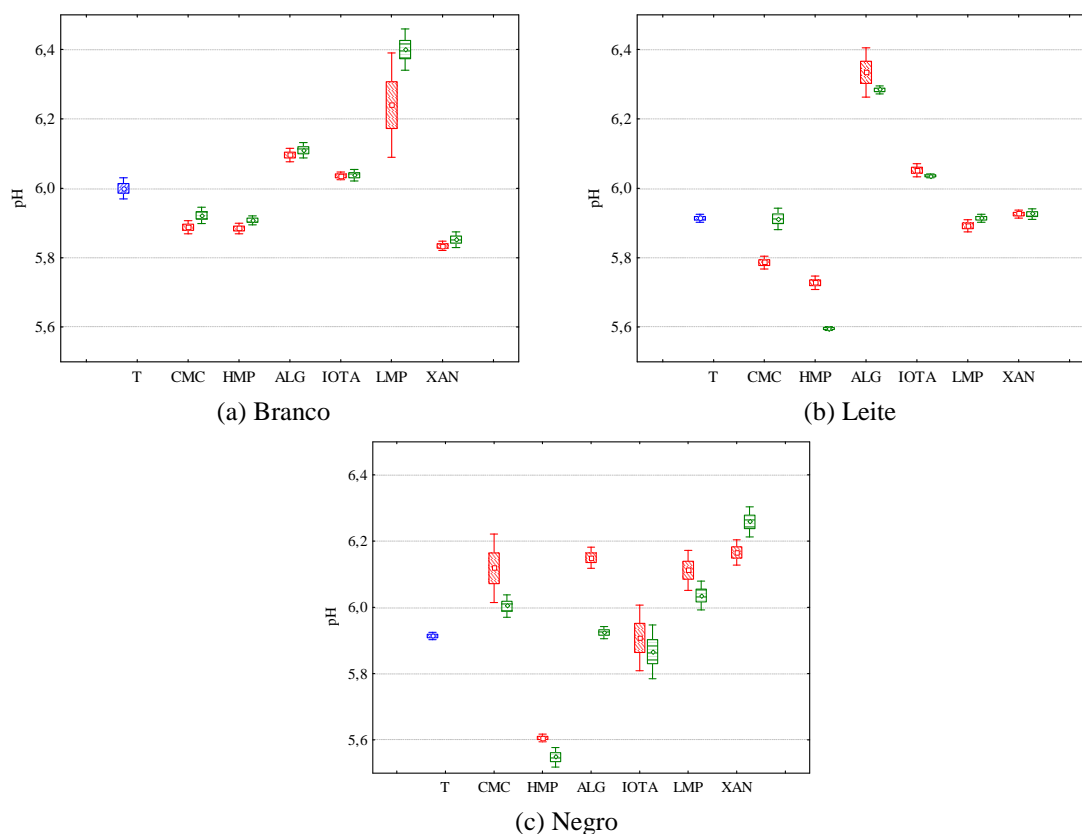


Figura 13 – Representação gráfica dos valores de pH dos diferentes recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Os valores de pH apresentaram variação entre 5,55 (0HM10N) e 6,40 (0LM10B). Nos recheios com chocolate branco, verificou-se que os ensaios com CMC, pectina HM e goma xantana apresentaram uma diminuição do pH em relação ao ensaio testemunho ( $P < 0,05$ ), enquanto que nos recheios com pectina LM e alginato apresentaram efeito contrário ( $P < 0,05$ ). Nos ensaios com chocolate de leite, verificou-se um aumento do pH nos ensaios com alginato e com iota-carragenato ( $P < 0,05$ ) em relação ao ensaio testemunho, enquanto que a pectina HM provocou a sua diminuição ( $P < 0,05$ ). No caso dos recheios com chocolate negro, a pectina HM apresentou uma diminuição de pH em relação ao testemunho, enquanto que CMC, alginato, pectina LM e xantana apresentaram um aumento ( $P < 0,05$ ). Os valores obtidos são superiores aos observados por Pires (2007) em bombons artesanais com adição de fruta (pH entre 3,70 e 4,12) ou com recheio de *marshmallow* (pH cerca de 5,15), o qual pode ser devido à utilização de leite no presente estudo, atribuindo ao recheio um maior poder tampão, aliado ao facto de não terem sido usadas polpas de fruta.

### 5.3 – Determinação da humidade dos recheios

Os resultados da humidade apresentaram variação entre 40,05 % (0HM5N) e 45,34 % (0X5B).

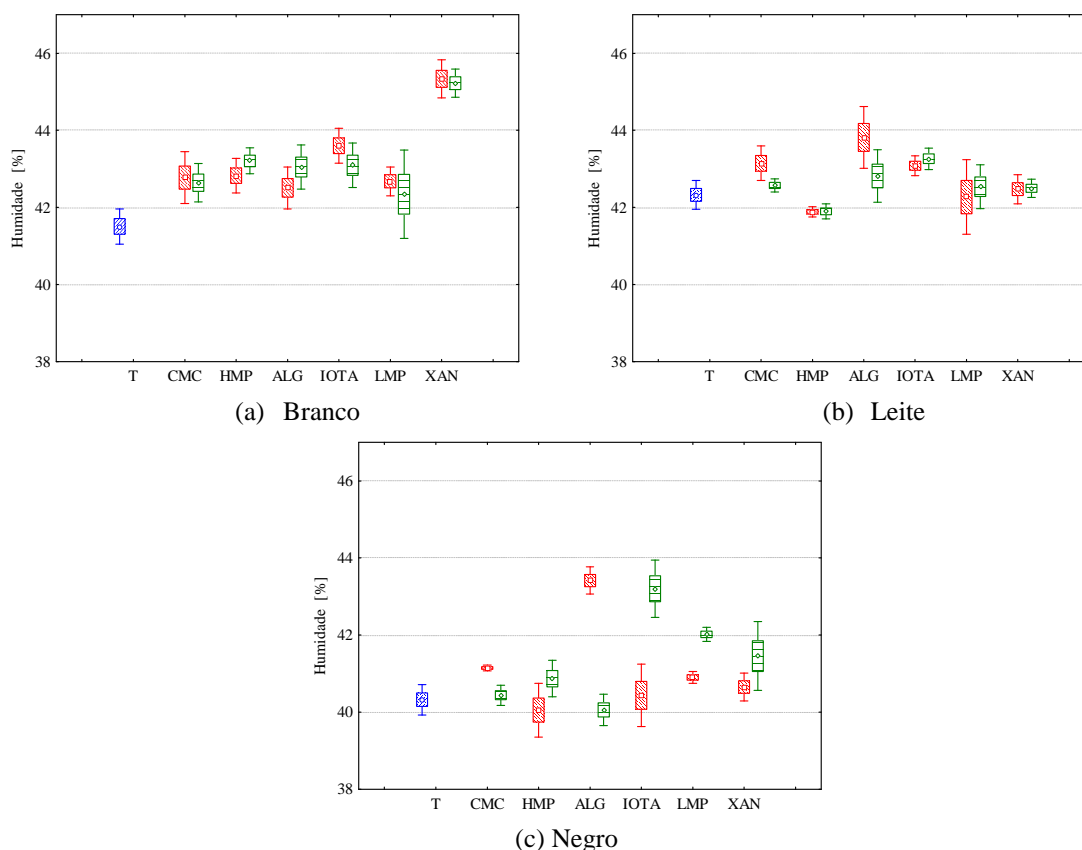


Figura 14 – Representação gráfica dos valores da humidade dos diferentes recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

De um modo geral, os resultados de humidade mais baixos foram observados nos ensaios com chocolate negro (40,05 % a 43,42 %) e os mais elevados nos ensaios com recheio de chocolate branco (41,50 % a 45,34 %), apesar da formulação seguida ter sido idêntica em todos os recheios, variando apenas o tipo de chocolate (Figura 14). Estas diferenças poderão estar relacionadas com a capacidade de hidratação do chocolate negro, potenciada pela acção dos hidrocolóides, não permitindo a libertação do vapor de água durante a determinação gravimétrica da humidade. Em estudos realizados por Stoops (2011) em bombons com recheios de chocolate branco também se verificaram valores de humidade mais elevados nos ensaios com adição de goma xantana, independentemente da temperatura de conservação. Os valores da humidade disponíveis na literatura apresentam grandes variações em resultado do tipo de matriz do recheio, verificando-se valores desde 6% nos recheios com utilização de pasta de frutos secos e chocolate (e.g. *gianduja*) até aos 43% nos recheios à base de fruta e sacarose, onde o

teor de pasta de fruta é cerca de 48% da massa total do recheio (Wybauw, 2010). Nas *ganaches* convencionais, à base de chocolate e natas de origem animal (matéria gorda cerca de 33%), os valores apresentam variações entre 16% e 25% de humidade (Wybauw, 2010). Os valores de humidade observados no presente ensaio (Figura 14) são visivelmente superiores aos observados nas *ganaches* convencionais, em resultado da substituição de nata por leite magro, mas essencialmente devido à redução do teor de chocolate para 22% da massa total do recheio, enquanto que o teor de chocolate presente nas *ganaches* convencionais é cerca de 45-50% da massa total do recheio (Wybauw, 2010).

#### 5.4 – Determinação dos parâmetros microbiológicos

As contagens de bolores e leveduras apresentaram valores baixos em todos os ensaios ( $< 10^2$  ufc/g) com excepção dos ensaios realizados com goma xantana em recheios de chocolate de leite (0X10L), onde se verificaram contagens entre  $2,0 \times 10^2$  ufc/g e  $3,7 \times 10^2$  ufc/g, valores não apresentados na Figura 15.

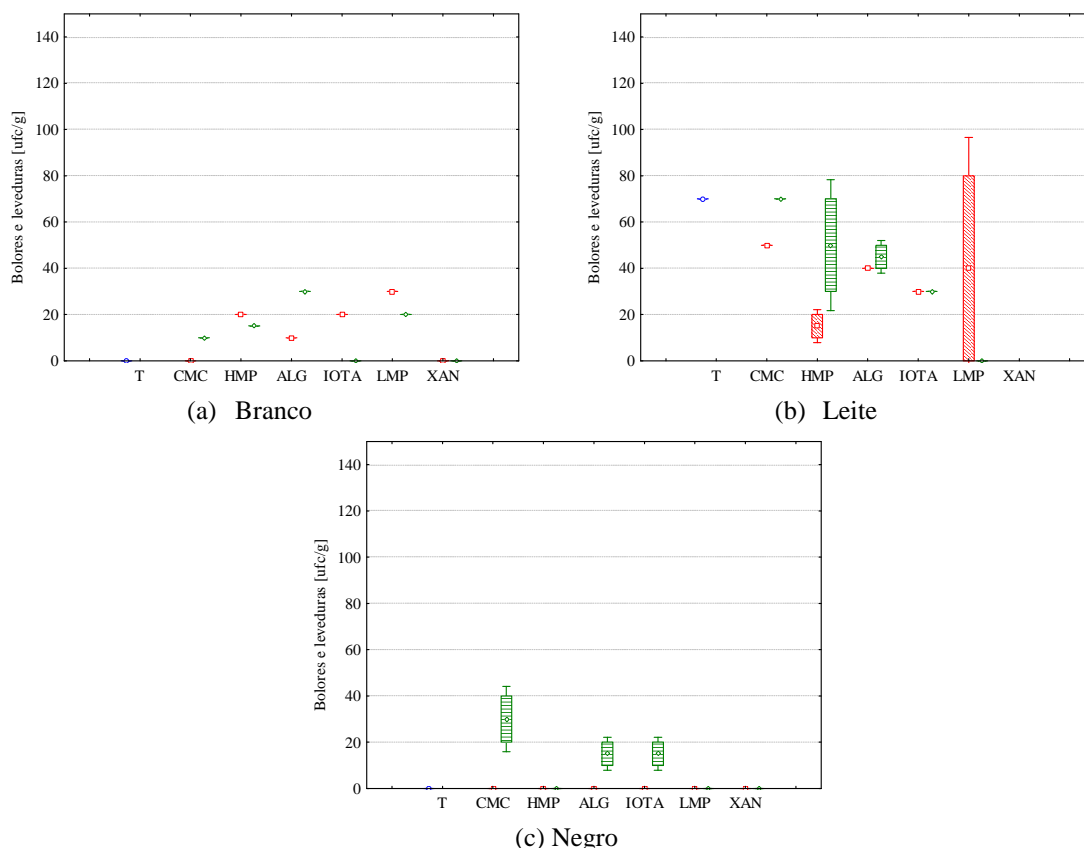


Figura 15 – Representação gráfica dos valores das contagens de bolores e leveduras das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

No entanto, não foram observados valores semelhantes nos restantes recheios com o mesmo hidrocolóide, pelo que poderá dever-se a alguma contaminação pontual. Os

valores obtidos encontram-se abaixo de  $10^3$  ufc/g, considerado por alguns autores como o limite máximo satisfatório para este grupo microbiano, em produtos com características similares (Santos *et al.*, 2005).

As contagens de mesófilos aeróbios totais apresentaram valores inferiores a  $2 \times 10^2$  ufc/g na generalidade dos ensaios, com excepção dos ensaios realizados com goma xantana em recheios de chocolate de leite (Figura 16). No entanto, todos os resultados apresentaram valores inferiores a  $10^4$  ufc/g, limite máximo satisfatório para este grupo microbiano, em produtos com características similares (Santos *et al.*, 2005). Os resultados obtidos no presente estudo encontram-se abaixo dos valores observados noutros estudos de bombons artesanais com recheio à base de fruta e com *marshmallow*, onde as contagens de mesófilos aeróbios totais foram cerca de  $1 \times 10^3$  ufc/g (Pires, 2007), podendo ser devido ao rigor posto nas condições de higiene durante a produção dos bombons.

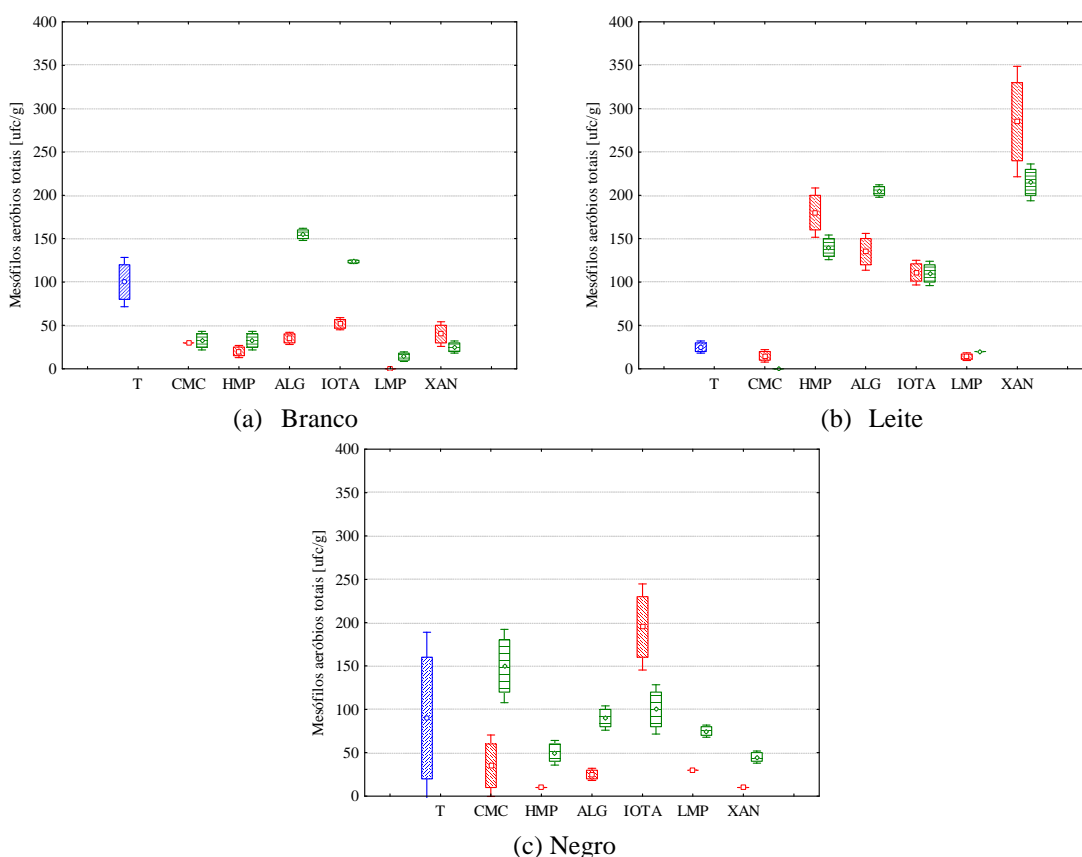


Figura 16 – Representação gráfica dos valores das contagens de mesófilos aeróbios totais das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

### 5.5 – Determinação da viscosidade aparente a $50s^{-1}$ dos recheios

A viscosidade aparente a  $50 s^{-1}$  ( $\eta 50 s^{-1}$ ) apresentou uma variação entre 0,56 Pa.s (OTL) e 15,47 Pa.s (0A10L), com valores invariavelmente mais baixos nos ensaios testemunho, ou seja, sem adição de hidrocolóide (Figura 17) e mais elevados nos ensaios com 1 % de hidrocolóide. Por outro lado, verificou-se que a pectina HM foi o hidrocolóide com menor efeito sobre o valor de  $\eta 50 s^{-1}$ , uma vez que apresentou os valores mais próximos dos do ensaio testemunho.

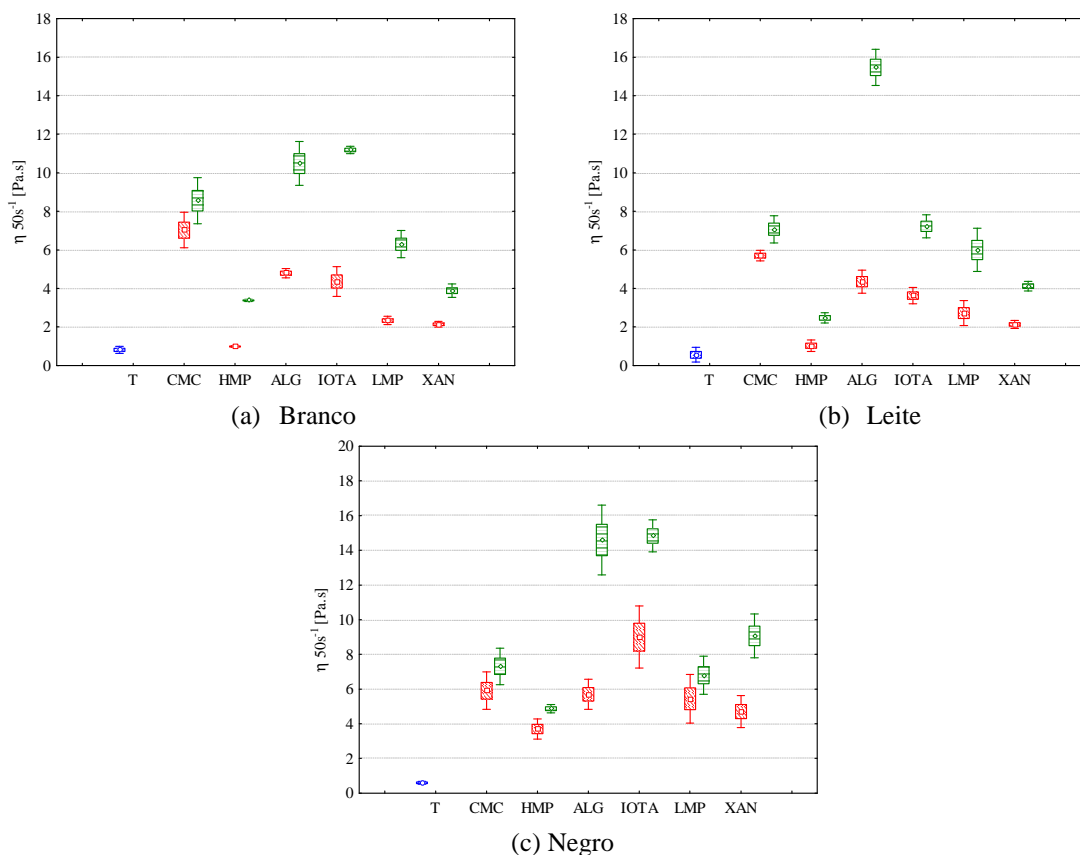


Figura 17 – Representação gráfica dos valores da viscosidade aparente a  $50s^{-1}$  dos diferentes recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

### 5.6 – Determinação da consistência dos recheios

Foram observados valores de consistência no intervalo entre 0,88 Pa.s<sup>n</sup> (OTL) e 235,86 Pa.s<sup>n</sup> (OI10N). A Figura 18 representa os valores da consistência obtidos nos diferentes ensaios, onde é possível verificar que, na generalidade, os valores mais baixos foram observados nos ensaios com chocolate branco e os mais elevados nos ensaios com chocolate negro. Verificou-se que, independentemente do tipo de chocolate, os valores mais baixos foram observados nos ensaios sem adição de hidrocolóide e os valores mais

elevados nos ensaios realizados com utilização de 1 % de hidrocolóide, tendência semelhante ao que havia sido observado nos resultados da viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$ .

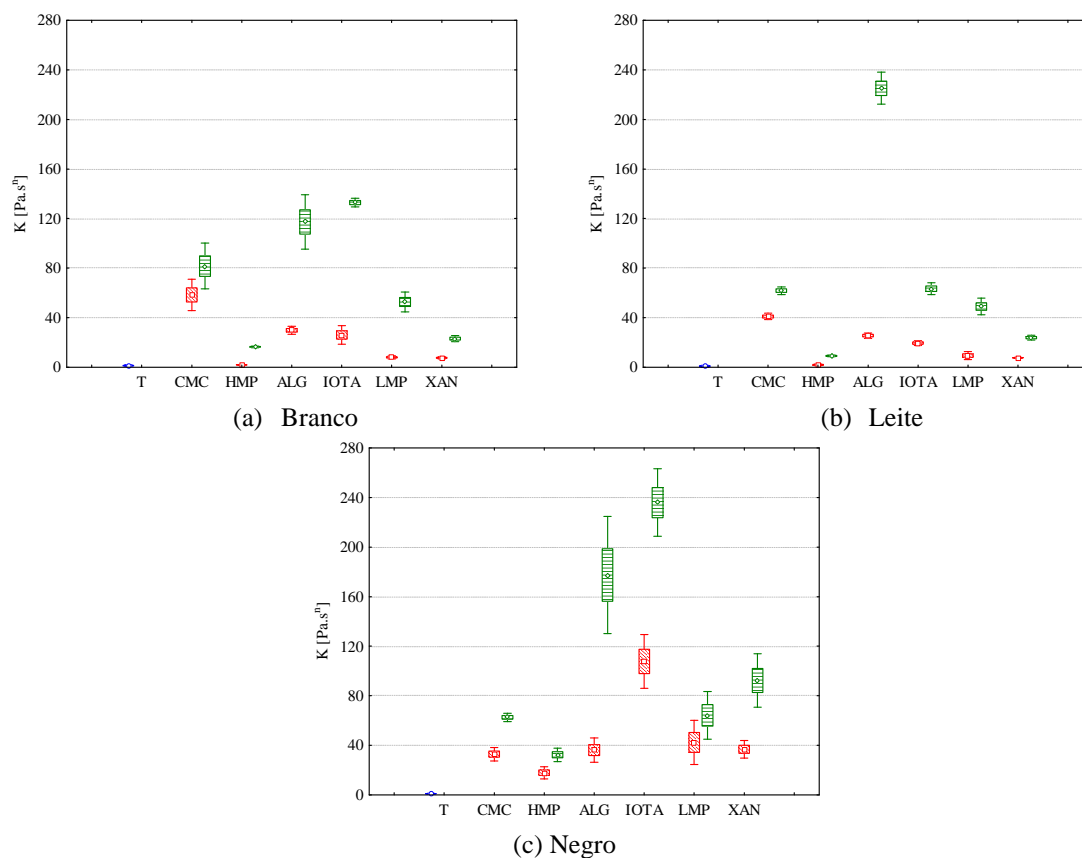


Figura 18 – Representação gráfica dos valores da consistência dos diferentes recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Independentemente do chocolate do recheio, verificou-se que os hidrocolóides com maior influência sobre a consistência são o iota-carragenato e o alginato ( $P < 0,05$ ), devido à presença de iões  $\text{Ca}^{2+}$  provenientes do leite magro utilizado na formulação dos recheios, aumentando a dureza do gel formado (Helgerud *et al.*, 2010; Blakemore e Harpell, 2010). Adicionalmente, é conhecida a interacção entre o carragenato e as micelas de caseínas presentes no leite (Yanes *et al.*, 2002a), responsáveis pela formação de pontes electrostáticas entre as duas moléculas (Nunes *et al.*, 2003b), o que pode justificar a formação de ligações mais fortes. Enquanto que o hidrocolóide que menos alterou a consistência foi a pectina HM, provavelmente devido ao elevado pH e reduzido teor de açúcar do recheio, comparativamente às condições ideais para este hidrocolóide (Brehnholt, 2010). Os ensaios com pectina LM apresentaram valores mais elevados que os da pectina HM, sendo favorecidos pela presença de iões  $\text{Ca}^{2+}$  em solução (Brehnholt, 2010). A possibilidade de utilização de pectina LM em recheios de

bombons tem sido estudada recentemente em ensaios piloto, com a sua incorporação em recheios de bombons à base de vinho do Porto, para posterior utilização industrial com resultados bastante satisfatórios (Almeida *et al.*, 2005; Nunes *et al.*, 2003a).

### 5.7 – Determinação do índice de escoamento dos recheios

Em todos os ensaios realizados com adição de hidrocolóide, os recheios apresentam um comportamento não-Newtoniano (Figura 19), com variação do índice de escoamento entre 0,29 (0I10N) e 0,84 (0HM5L e 0HM5B). Por outro lado, os ensaios testemunho e os ensaios com pectina HM a 0,5% (branco e leite) apresentam um comportamento praticamente Newtoniano com um índice de escoamento entre 0,87 e 0,97. Estas observações são coerentes com o observado em soluções fracas de pectina e em bebidas lácteas com chocolate (Brejnholt, 2010; Yanes *et al.*, 2002b).

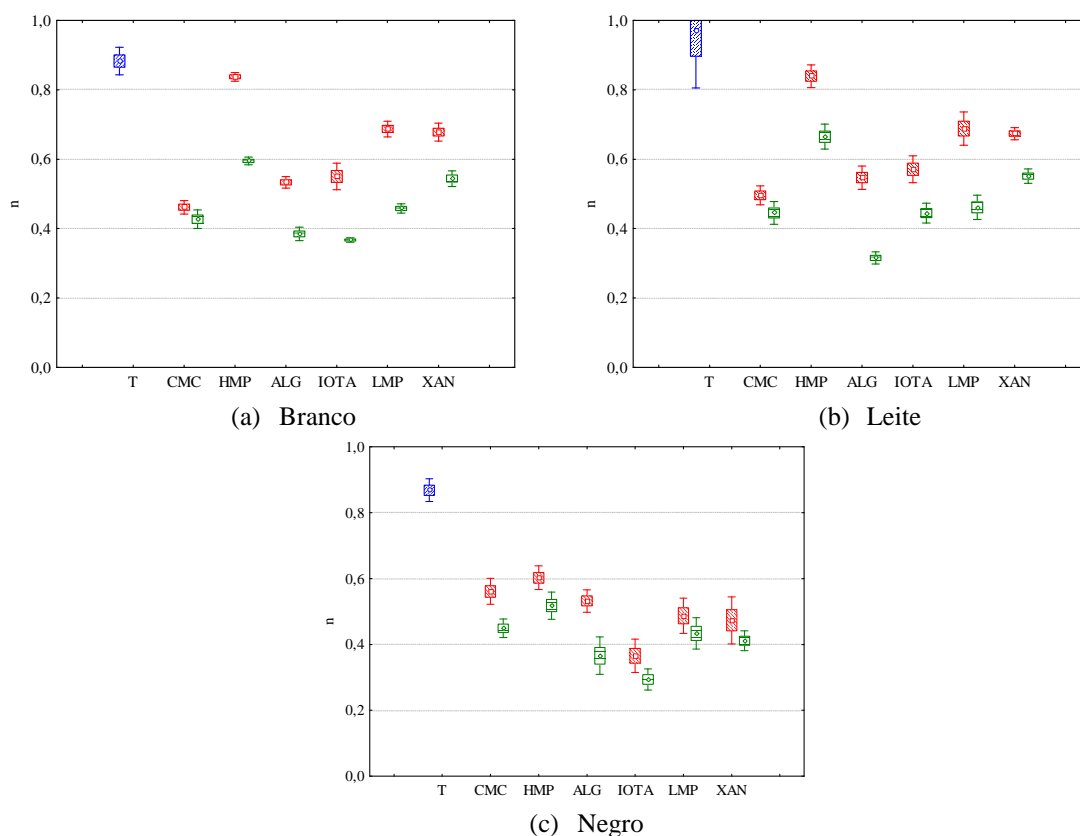


Figura 19 – Representação gráfica dos valores do índice de escoamento dos diferentes recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

De acordo com o teste de comparação de médias (Anexo I), nos ensaios com chocolate branco e de leite, a pectina HM foi o hidrocolóide com menor efeito sobre o índice de escoamento, apresentando apenas diferenças significativas na concentração 1 % de

hidrocolóide ( $P < 0,05$ ). Em relação ao tipo de chocolate, de um modo geral, os valores mais baixos foram observados nos recheios com chocolate negro (Anexo I).

### 5.8 – Determinação da análise digital da imagem

A Figura 20 representa a imagem digital utilizada na análise da cor de cada um dos recheios. Tal como seria de esperar, os valores mais elevados corresponderam ao recheio de chocolate branco com valores entre 176,56 (0TB) e 205,90 (0LM10), os recheios com chocolate de leite apresentaram valores entre 48,64 (0I10L) e 82,50 (0A10L) e, por fim, os recheios com chocolate negro apresentaram valores entre 31,99 (0TN) e 47,74 (0I5N).

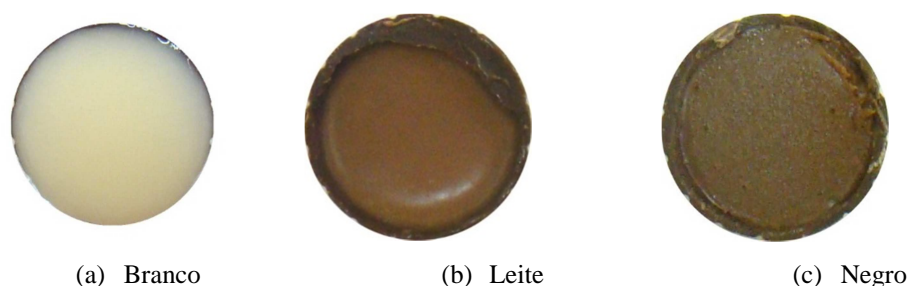


Figura 20 – Imagem digital dos recheios dos bombons

Tal como se pode observar na Figura 21 e, de acordo com o resultado do teste de comparação de médias (Anexo I), os recheios com chocolate branco não apresentaram diferenças significativas nos diferentes ensaios ( $P \geq 0,05$ ) pelo que se conclui que apesar de existir uma correlação positiva significativa entre a percentagem de hidrocolóide e o  $L_{\text{recheio}}$  (Tabela 12), não é suficiente para causar uma alteração perceptível no resultado da imagem digital do recheio.

Nos recheios com chocolate de leite foram observados valores mais elevados nos ensaios com alginato (0A10L) e goma xantana (0X10L), enquanto nos restantes não foram observadas diferenças significativas ( $P \geq 0,05$ ). No caso dos recheios com chocolate negro, foram observados valores mais baixos no ensaio testemunho (0TN) e alginato (0A5N), enquanto nos restantes não foram observadas diferenças significativas ( $P \geq 0,05$ ).

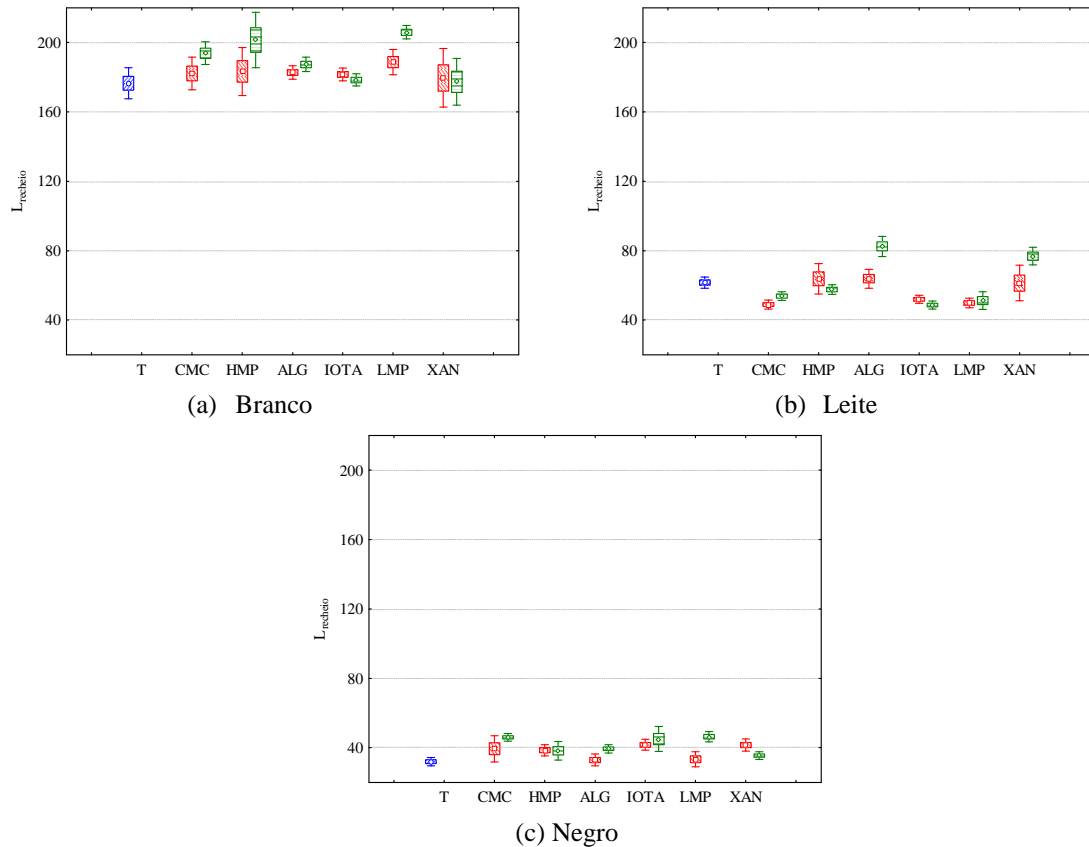


Figura 21 – Representação gráfica dos valores da luminância dos recheios das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

A Figura 22 representa a imagem digital utilizada na análise da cor do chocolate de cobertura usado nos bombons, sendo idêntico para todos os ensaios e apresentando variação no intervalo 62,69 (0A5B) a 80,98 (0CMC10B e 0I5L).

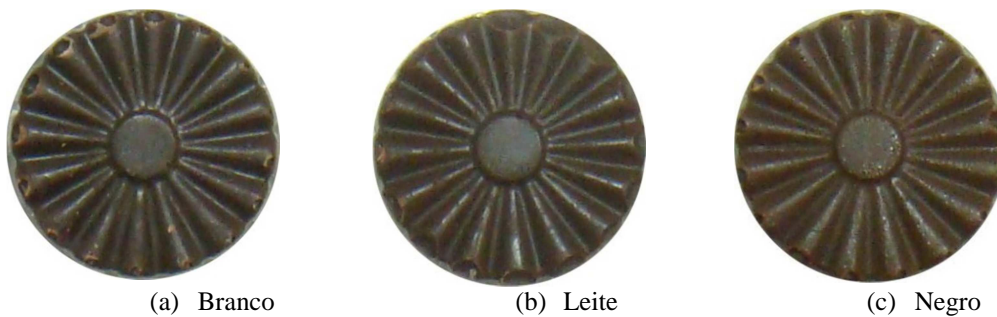


Figura 22 – Imagem digital do chocolate de cobertura

Tal como se pode observar na Figura 22 e na Figura 23, de um modo geral, não foi observada uma influência da composição do recheio sobre o chocolate de cobertura. Os bombons com recheio de chocolate branco apresentaram valores mais elevados no parâmetro  $L_{cobertura}$  nos ensaios com carboximetilcelulose a 1 % e mais reduzidos nos ensaios com alginato a 0,5 % e com pectina HM (0,5 % e 1 %). Nos recheios com

chocolate de leite, os ensaios com iota-carragenato apresentaram a maior amplitude dos valores da luminância, sendo o ensaio com maior valor (0I5L) e com menor valor (0I10L) dentro dos ensaios com chocolate de leite. Nos restantes ensaios não foram observadas diferenças significativas ( $P \geq 0,05$ ).

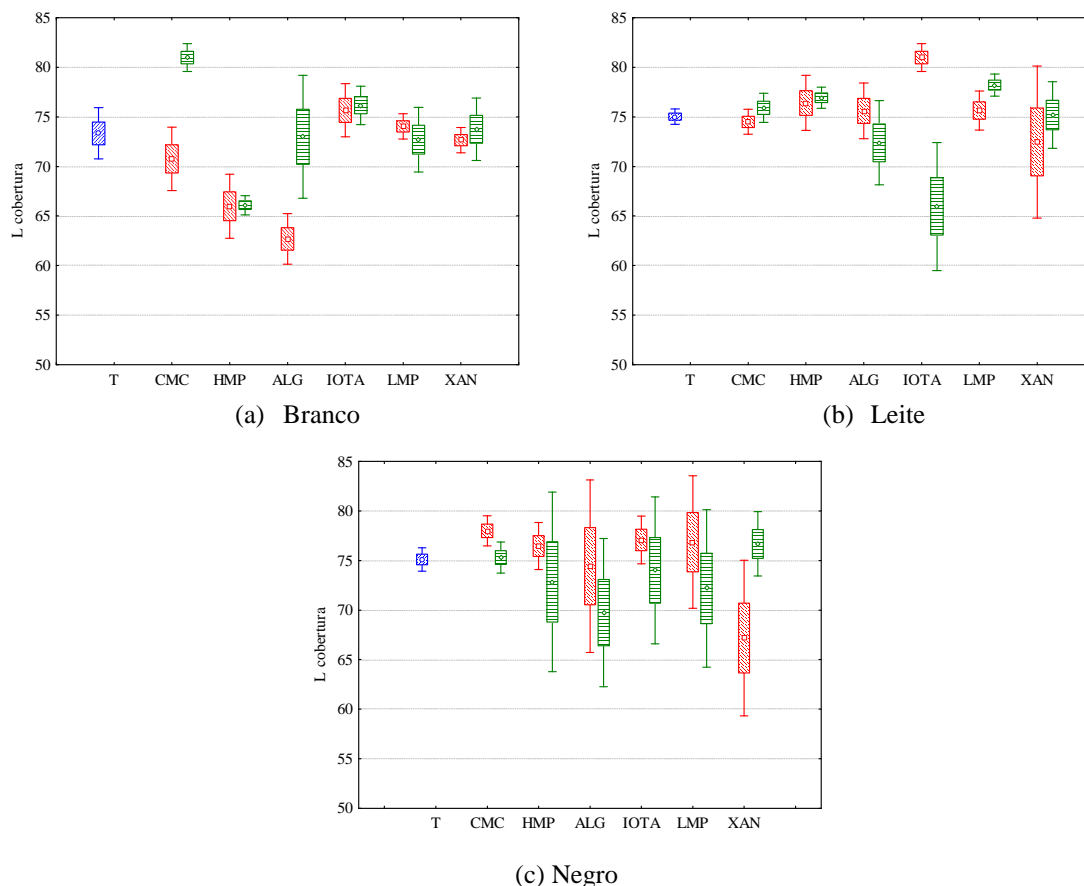


Figura 23 – Representação gráfica dos valores da luminância do chocolate de cobertura das amostras testemunho (azul), 0,5% de hidrocolóide (vermelho) e 1% hidrocolóide (verde). Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Apesar de alguns trabalhos terem demonstrado a influência do recheio sobre o chocolate de cobertura (Slettengren, 2010), o curto intervalo de tempo mediante entre a elaboração e a análise (cerca de 24h) é insuficiente para se verificar algum tipo de influência.

## 5.9 – Conclusões

Neste ensaio, pretendeu-se avaliar o efeito de diferentes hidrocolóides e sua concentração sobre os recheios de bombons. Assim, foi possível observar diferentes efeitos nas propriedades dos recheios em função do tipo de hidrocolóide usado, percentagem aplicada e tipo de chocolate no recheio. As conclusões retiradas foram as seguintes:

- A actividade da água apresentou variação dos valores entre 0,83 e 0,95, com os valores mais baixos nos recheios com chocolate negro. Apenas no ensaio com

recheio de chocolate de leite foi observada correlação negativa entre a percentagem de hidrocolóide e o  $a_w$ , nos restantes ensaios os resultados não foram conclusivos;

- O pH apresentou variação dos valores entre 5,5 e 6,4, não tendo sido observada influência directa do tipo de hidrocolóide ou da sua concentração, nos três tipos de recheio, com excepção da pectina HM. A diminuição do pH nos ensaios com pectina HM pode ser resultante do elevado teor de ácido galacturónico presente nas pectinas cítricas (Brejnholt, 2010);
- A humidade apresentou variação de valores entre 40 % e 45 %, tendo os valores mais baixos sido observados nos ensaios com recheio de chocolate negro e os mais elevados nos recheios com chocolate branco. Verificou-se que a presença do hidrocolóide favorece a capacidade de retenção de humidade do recheio;
- Os resultados microbiológicos apresentaram valores aceitáveis em todos os ensaios, independentemente do tipo de chocolate ou percentagem de hidrocolóide;
- Os valores mais elevados da consistência e da viscosidade aparente a  $50s^{-1}$  foram observados nos ensaios com 1 % de hidrocolóide em todos os ensaios, tendo o iota-carragenato e o alginato apresentado maior capacidade espessante. Todos os ensaios apresentaram um comportamento reofluidificante ( $n < 1$ ), tendo sido observados os valores mais elevados (0,87 a 0,97) nos ensaios testemunho, ou seja, sem adição de hidrocolóide;
- A análise digital da imagem permitiu uma clara discriminação dos valores da luminância em função do tipo de chocolate usado no recheio. Com excepção do chocolate de leite, foi observada uma correlação positiva entre a luminância e a percentagem de hidrocolóide.

## CAPÍTULO 6 – ENSAIO 3: OPTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONSERVAÇÃO DE BOMBONS

O objectivo do terceiro ensaio foi estudar a influência do tempo e da temperatura de conservação nas propriedades de recheios de bombons de chocolate branco, leite e negro de baixo valor calórico, com utilização de diferentes hidrocolóides. Na identificação das condições ideais de conservação foram considerados critérios físicos, químicos, econ micos e de segurança alimentar capazes de minimizar alterações perceptíveis pelo consumidor, desenvolvimento microbiano e perda de massa durante a conservação. Aos resultados obtidos, foram realizados os seguintes tratamentos: determinação das correlações de Pearson entre o tempo de conservação e os parâmetros analisados; determinação das médias, desvios padrão e resultados da análise de variância “ANOVA post hoc comparision Scheffé” (Anexo II) e representação gráfica do tipo “box-and-whisker” para representar a média, erro padrão e desvio padrão.

Após a produção dos bombons, de acordo com as condições definidas no ponto 3.2, foram conservados durante 12 meses sob três diferentes temperaturas de conservação (-20  C, -10  C e 4  C). Foram realizadas análises aos 6 meses de conservação e aos 12 meses de conservação aos parâmetros descritos no ponto 3.3, nomeadamente pH,  $a_w$ , humidade, mesófilos aeróbios totais, bolores e leveduras,  ndice de escoamento, viscosidade aparente a 50 s<sup>-1</sup>, consistência, luminância do recheio e luminância do chocolate de cobertura. Na selecção dos hidrocolóides e da temperatura de conservação ideal, foram usados os critérios que constam na Tabela 15.

Tabela 15 – Critérios de qualidade considerados na conservação dos bombons

Tipo de critério	Parâmetro considerado	Limite
Econ�mico	Humidade	$\Delta_{\text{humidade}} < 15\%$
Segurança alimentar	Bolores e leveduras	$< 10^3$ ufc/g
	Mesófilos aeróbios totais	$< 10^4$ ufc/g
Reológico	Consistência (K)	$100 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n < K < 800 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$
Cor	Luminância do chocolate de cobertura ( $L_{\text{cobertura}}$ )	$60 < L_{\text{cobertura}} < 80$

### 6.1 - Evolução dos bombons com recheio de chocolate branco

A Tabela 16 apresenta a totalidade dos ensaios realizados, incluindo diferentes hidrocolóides, diferentes tempos de conservação e diferentes temperaturas de conservação, assinalando com uma cruz (X) os ensaios onde se observou o cumprimento de todos os critérios de qualidade apresentados na Tabela 15.

Tabela 16 – Quadro resumo da valida o das condições para os recheios com chocolate branco

		0	6 Meses			12 Meses		
		Meses	-20�C	-10�C	4�C	-20�C	-10�C	4�C
Testemunho	0%							
CMC	0,5%							
	1%		X				X	
Pectina HM	0,5%					X		
	1%		X					
Alginato	0,5%		X			X		
	1%	X	X	X		X		
Iota-carragenato	0,5%		X			X		
	1%	X				X		
Pectina LM	0,5%			X				
	1%							
Goma xantana	0,5%		X					
	1%							

Pela análise da Tabela 16   possível observar que, para consumo imediato, podem-se produzir bombons de reduzido valor calórico utilizando alginato de sódio e iota-carragenato, no entanto a qualidade do produto altera-se durante a conserva o, não permitindo longos tempos de prateleira. Verificou-se que a temperatura de 4 C originou, em todos os ensaios, grandes perdas de humidade e desenvolvimento microbiano acima dos limites indicados na Tabela 15. Por outro lado, apenas a temperatura de congela o -20 C apresentou resultados favoráveis na conserva o de bombons, simultaneamente, aos 6 e 12 meses de conserva o. Assim, no caso dos bombons com recheio de chocolate branco, foram seleccionados os recheios com utiliza o de alginato (0,5 % e 1 %) e de iota-carragenato (0,5 %), sob conserva o a -20  C.

No sentido de determinar a influência do tempo de conserva o nos parâmetros analisados, elaborou-se uma matriz de coeficientes de correla o de Pearson apresentada na Tabela 17, para os ensaios com recheio de chocolate branco.

Tabela 17 – Resultados da correla o de Pearson entre o tempo de conserva o,   temperatura de -20  C, e os parâmetros analisados em recheios de chocolate branco

Espessante	%	$a_w$ (N=15)	pH (N=15)	Hum. (N=15)	B+L (N=6)	30�C (N=6)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (N=15)	n (N=15)	K (N=15)	Lr (N=15)	Lc (N=15)
Alginato	0,5	-0,91*	0,99*	-0,79*	-0,05	0,11	0,94*	-0,95*	0,96*	0,88*	0,90*
Alginato	1,0	-0,86*	0,98*	-0,87*	-0,98*	-0,76	0,98*	-0,89*	0,94*	0,88*	0,07
Iota	0,5	-0,94*	0,98*	-0,65*	-0,87*	-0,75	0,93*	-0,83*	0,92*	0,81*	0,57*

\* Correla es significativas (P < 0,05)

Verificou-se que o  $a_w$  e a humidade apresentaram correlações negativas ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação em todos os ensaios considerados, o que indicia uma perda de humidade ao longo do tempo, com prejuízos económicos devido à perda de peso, mas que irá também provocar um enfraquecimento da parede do bombom (Svanberg *et al.*, 2012a).

No pH, verificou-se uma correlação positiva ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação em todos os ensaios.

As contagens de bolores e leveduras apresentaram correlação negativa significativa ( $P < 0,05$ ), com excepção do ensaio com alginato a 0,5% onde se verificou uma diminuição nas contagens mas sem que tenham sido detectadas diferenças significativas ( $P \geq 0,05$ ).

As contagens de mesófilos aeróbios totais não apresentaram diferenças significativas com o tempo de conservação ( $P \geq 0,05$ ), o que indicia boa estabilidade do produto nestas condições.

A viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$ , assim como a consistência, apresentaram correlações positivas ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação em todos os ensaios.

Por outro lado, o índice de escoamento apresentou uma correlação negativa ( $P < 0,05$ ) durante o tempo de conservação.

Em termos de análise digital da imagem, a luminância do recheio apresentou correlação positiva ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação em todos os ensaios, o que indica que a coloração dos recheios se torna mais clara ao longo do tempo.

Por outro lado, a luminância do chocolate de cobertura apresentou correlação positiva ( $P < 0,05$ ) nos ensaios com alginato a 0,5 % e com iota-carragenato a 0,5 %.

#### *Actividade da água e humidade*

Tal como referido anteriormente, foram observadas correlações negativas em todos os recheios ao longo do tempo. Como se pode observar na Figura 24a e nos resultados da análise de variância “ANOVA post hoc comparison Scheffé” (Anexo II), não foram observadas diferenças significativas entre os valores de  $a_w$  dos diferentes ensaios no tempo 0 ( $P < 0,05$ ), no entanto, no final da conservação o recheio com iota-carragenato apresentou valor mais baixo que os restantes ( $P < 0,05$ ). A Figura 24b apresenta os resultados da evolução da humidade dos recheios durante o tempo de conservação, onde

se pode observar a sua diminuição ao longo do tempo de conservação, em especial nos primeiros 6 meses de conservação.

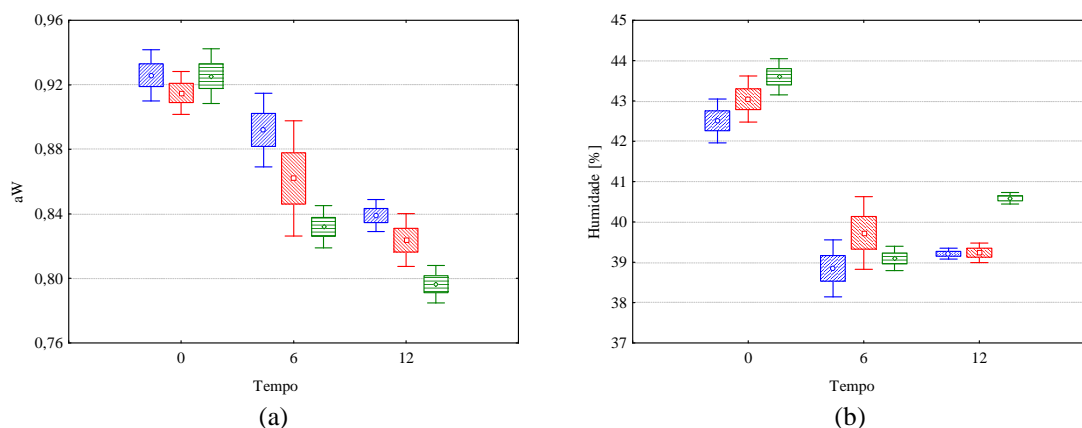


Figura 24 – Representação gráfica dos valores de aw (a) e humidade (b) dos recheios de chocolate branco com 0,5% alginato (azul), 1,0% alginato (vermelho) e 0,5% iota-carragenato (verde), conservados a -20°C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

No tempo 0 não foram observadas diferenças significativas entre os diferentes ensaios ( $P < 0,05$ ) em resultado da formulação semelhante do recheio, no entanto no final da conservação o iota-carragenato apresentou diferenças significativas relativamente aos ensaios com alginato ( $P < 0,05$ ). A perda de humidade em recheios de bombons tem sido estudada e encontram-se alguns resultados na literatura actual (Svanberg *et al.*, 2012b; Slettengren, 2010; Hondo, 2013; Talbot, 2009). Estes estudos apontam no sentido de ocorrer uma perda de massa do recheio, tanto em recheios à base de gordura como em recheios à base de água, podendo levar à colapsagem da parede do bombom, devido à dissolução do açúcar e à rotura da parede. Podem referir-se diferentes causas para a perda de humidade:

- i) **Difusão:** quando o perfil de concentração é constante ao longo do tempo diz-se que a difusão é em regime constante, seguindo a Lei de Fick (Ghosh *et al.*, 2013).
- ii) **Forças capilares:** o escoamento capilar é um processo espontâneo motivado pelo gradiente de pressões entre faces. Ocorre naturalmente em poros finos e fendas. A equação de Lucas-Washburn é a expressão mais corrente para a ascensão capilar e assume que a pressão capilar num cilindro em contacto com um reservatório infinito é compensado pelo atrito e gravidade.

Em estudos anteriores realizados por Slettengren (2010) em bombons de chocolate negro com recheio à base de água e hidrocolóides (goma xantana, carragenato e gelatina) foram observadas perdas de peso de cerca de 22 % durante um tempo de

conservação de 4 semanas nos bombons com apresentação de fendas no chocolate de cobertura. Nos bombons com cobertura de chocolate intacta não foi observada uma perda de peso significativa (Slettengren, 2010).

### *pH*

A Figura 25 apresenta a evolução do pH durante a conservação, onde se pode verificar que todos os ensaios apresentam correlação positiva com o tempo, tal como se pode confirmar pelos resultados da Tabela 17.

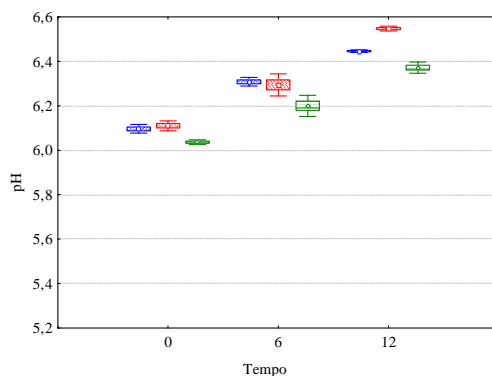


Figura 25 – Representação gráfica dos valores de pH dos recheios de chocolate branco com 0,5% alginato (azul), 1,0% alginato (vermelho) e 0,5% iota-carragenato (verde), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

No tempo 0, os diferentes recheios apresentam valores semelhantes e sem diferenç as significativas ( $P \geq 0,05$ ), no entanto, durante a conservação verifica-se uma evolução diferente entre os dois hidrocolóides, tendo-se observado que o iota-carragenato atinge valores de pH mais baixos no final ( $P < 0,05$ ) em relação aos dois ensaios com alginato.

### *Parâmetros microbiológicos*

A Figura 26a apresenta a evolução das contagens de bolores e leveduras ao longo do tempo de conservação.   possível observar que, a -20 C, as contagens de bolores e leveduras no final da conservação apresentam resultados nulos. Este facto indicia uma boa estabilidade microbiana do produto, apesar de apresentar valores elevados de  $a_w$ .

Relativamente aos mesófilos aeróbios totais, não foram observadas correlações significativas com o tempo de conservação. No entanto, tal como se pode observar na Figura 26b, verificou-se uma diminuição ao longo do tempo de conservação com valores mínimos no final do tempo de conservação ( $<10^2$  ufc/g), inferiores aos obtidos em estudos realizados em bombons artesanais com 120 dias de conservação (Pires, 2007).

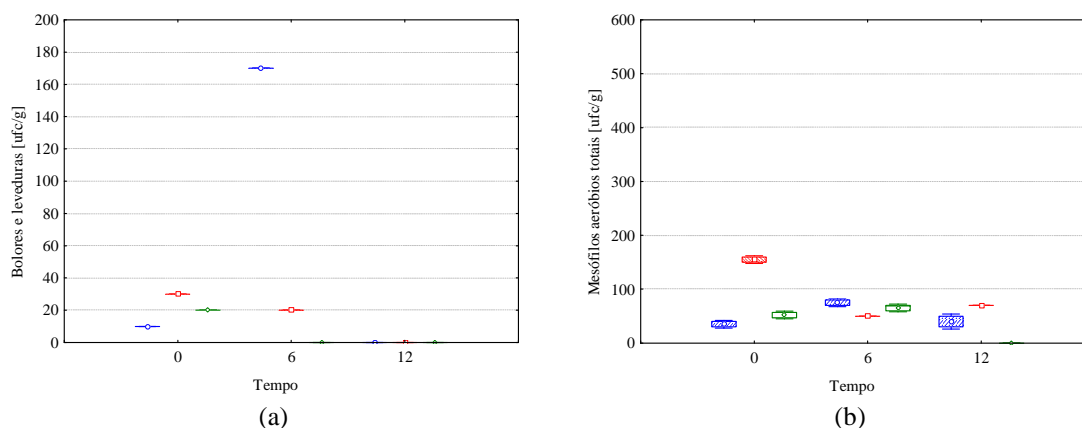


Figura 26 – Representa o gráfica das contagens de bolors e leveduras (a) e mes fios totais (b) dos recheios de chocolate branco com 0,5% alginato (azul), 1,0% alginato (vermelho) e 0,5% iota-carragenato (verde), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

A diminui o das contagens microbianas durante o período de conserva o   resultante de vários factores, incluindo a interrup o da actividade de várias enzimas, forma o de gelo e concentra o de solutos na água líquida restante, o que provoca a plasmólise das células microbianas (Lacasse, 1995). Além de interromper o crescimento microbiano, a congela o reduz progressivamente o tamanho das popula es levando   morte dos indivíduos mais sensíveis por desidrata o, lesões das membranas devido aos cristais de gelo, desnatura o de enzimas ou devido   rigidez dos fosfolípidos das membranas celulares (Lacasse, 1995).

#### *Parâmetros reológicos*

A Figura 27 apresenta a evolu o dos parâmetros reológicos estudados ao longo do tempo de conserva o. O  ndice de escoamento apresentou diminui o do seu valor, ao longo do tempo de conserva o, em todos os ensaios (Figura 27a). No final do tempo de conserva o verificou-se que os ensaios com 0,5 % de hidrocolóide (12A5B e 12I5B) apresentaram valores mais elevados de  $n$  ( $P < 0,05$ ), o que vem ao encontro do que foi observado no Ensaio 2 onde se verificou que o aumento da concentra o de hidrocolóide aumentou a reofluidific ncia dos recheios (Figura 19).

No caso da evolu o da consistência (Figura 27b) e da viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$  (Figura 27c), ambos apresentaram uma evolu o semelhante ao longo do tempo tendo-se observado que o ensaio de alginato a 1 % (12A10B) apresentou os valores mais elevados ( $P < 0,05$ ). Estas varia es encontram-se relacionadas com a perda de humidade e o conseqente aumento da concentra o do recheio.

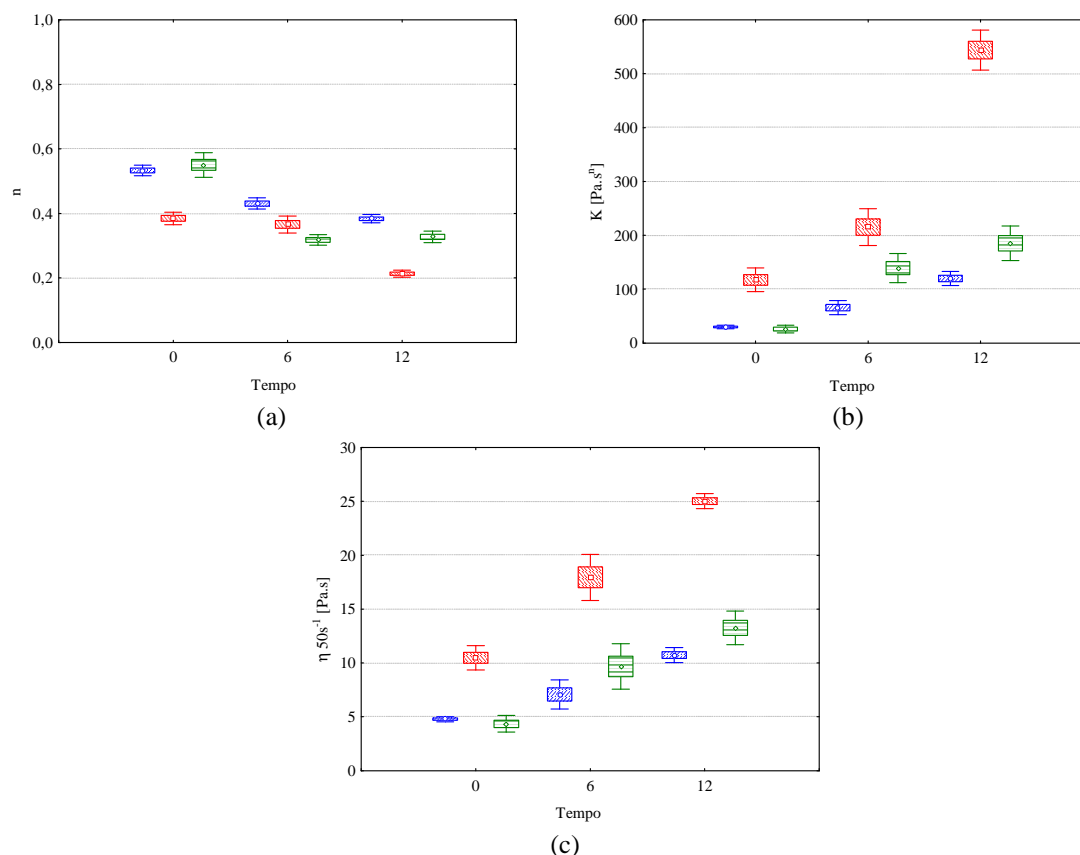


Figura 27 – Representa o gráfica dos valores do  ndice de escoamento (a), consistência (b) e viscosidade aparente a  $50s^{-1}$  (c) dos recheios de chocolate branco com 0,5% alginato (azul), 1,0% alginato (vermelho) e 0,5% iota-carragenato (verde), conservados a  $-20^{\circ}C$ . Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

A Tabela 18 apresenta os resultados das correla es entre a percentagem de hidrocolóide, pH e humidade com os parâmetros reológicos.

Tabela 18 – Resultados das correla es (r) e valores de significância (p) entre  $\eta_{50s^{-1}}$ , n e K em rela o   percentagem de hidrocolóide, pH e humidade dos recheios com chocolate branco

	$\eta_{50s^{-1}}$		n		K	
	r	p	r	p	r	p
Percentagem	0,466*	0,04*	-0,530*	0,02*	0,376	0,11
pH	0,672*	0,00*	-0,595*	0,01*	0,651*	0,00*
Humidade	-0,607*	0,01*	0,507*	0,03*	-0,572*	0,01*

\* Correla es significativas (P < 0,05)

A partir dos resultados obtidos, podemos concluir que os parâmetros reológicos, além de apresentarem uma correla o significativa com o tempo de conserva o (Tabela 17), apresentaram também correla o com a percentagem de hidrocolóide, pH e humidade do recheio (Tabela 18).

#### Análise digital da imagem

A Figura 28a apresenta a evolu o da luminância do recheio ( $L_{recheio}$ ) de chocolate branco ao longo do tempo de conserva o, tendo sido observadas diferenças

significativas ( $P < 0,05$ ) ao longo do tempo de conservação. Os valores apresentaram uma evolução desde 181,57 (0I5B) até 234,18 (12I5B-20), não tendo sido observadas diferenças significativas entre os diferentes ensaios no final da conservação ( $P < 0,05$ ).

Relativamente à luminância do chocolate de cobertura ( $L_{cobertura}$ ), representada na Figura 28b, verificou-se um aumento deste parâmetro nos ensaios com 0,5% de hidrocolóide ( $P < 0,05$ ), enquanto no ensaio com alginato a 1% não foi possível estabelecer uma correlação significativa com o tempo ( $P \geq 0,05$ ).

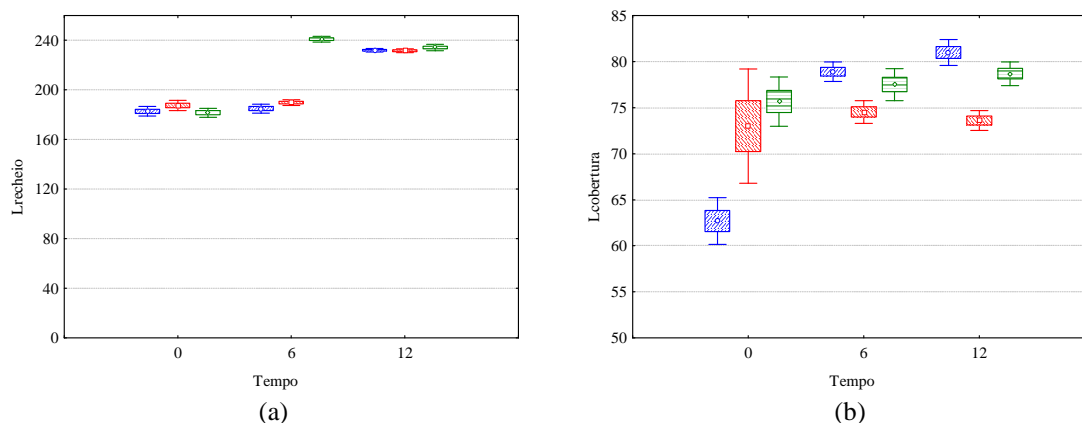


Figura 28 – Representação gráfica dos valores da luminância do recheio (a) e do chocolate de cobertura (b) dos ensaios com chocolate branco com 0,5% alginato (azul), 1,0% alginato (vermelho) e 0,5% iota-carragenato (verde), conservados a  $-20^{\circ}\text{C}$ . Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Este facto poderá estar relacionado com o maior teor de água livre nos ensaios com 0,5 %, possibilitando a migração até à superfície do chocolate de cobertura (Hondo, 2013), originando a solubilização do açúcar e consequente alteração do aspecto da superfície após evaporação da água da superfície do bombom (Wybauw, 2010). Apesar das diferentes correlações apresentadas, os valores de  $L_{cobertura}$  das diferentes amostras não apresentaram diferenças significativas no final do tempo de conservação (Anexo II), não tendo sido detectadas mudanças significativas na cor em resultado do *fat bloom*. O aparecimento de *fat bloom*, consiste na formação de manchas esbranquiçadas resultantes da recristalização da gordura na superfície de chocolates. Este fenómeno tem sido alvo de vários estudos, surgindo como um dos principais problemas na conservação do chocolate durante longos períodos (Ali *et al.*, 2001; Afoakwa, 2010; Beckett, 2008), alterando as propriedades exteriores típicas do chocolate levando à sua rejeição por parte do consumidor.

## 6.2 - Evolu o dos bombons com recheio de chocolate de leite

Pela análise da Tabela 19   possível observar que, tendo em conta os critérios definidos na Tabela 15, para consumo imediato   possível produzir bombons de reduzido valor calórico utilizando alginato de sódio. Na conserva o de bombons verificou-se que, tanto a congela o a -10 C como a refrigera o a 4 C, apresentaram resultados satisfatórios até seis meses de conserva o. Por outro lado, apenas a temperatura de congela o -20 C apresentou resultados favoráveis na conserva o de bombons, simultaneamente, aos 6 e 12 meses de conserva o. Assim, no caso dos bombons com recheio de chocolate de leite, foram seleccionados os recheios com utiliza o de carboximetilcelulose (0,5 % e 1 %), pectina de alto metoxilo (1 %), iota-carragenato (0,5 % e 1 %) e goma xantana (0,5 % e 1 %), sob conserva o a -20  C.

Tabela 19 – Quadro resumo da valida o das condi es para os recheios com chocolate de leite

		0 Meses	6 Meses			12 Meses		
			-20�C	-10�C	4�C	-20�C	-10�C	4�C
Testemunho	0%							
CMC	0,5%		X			X		
	1%		X		X	X		
Pectina HM	0,5%					X		
	1%		X			X		
Alginato	0,5%							
	1%	X	X					
Iota-carragenato	0,5%		X	X		X		
	1%		X		X	X		
Pectina LM	0,5%		X					
	1%		X		X			
Goma xantana	0,5%		X	X		X		
	1%		X	X		X		

No sentido de determinar a influência do tempo de conserva o nos parâmetros analisados, elaborou-se uma matriz de coeficientes de correla o de Pearson apresentada na Tabela 20, para os ensaios com recheio de chocolate de leite.

Tabela 20– Resultados da correla o de Pearson entre o tempo de conserva o,   temperatura de -20 C, e os parâmetros analisados em recheios de chocolate de leite

ESP	%	$a_w$ (N=15)	pH (N=15)	Hum. (N=15)	B+L (N=6)	Mesof. (N=6)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (N=15)	n (N=15)	K (N=15)	Lr (N=15)	Lc (N=15)
CMC	0,5	-0,97*	0,98*	-0,91*	-0,99*	-0,12	0,98*	-0,88*	0,96*	0,87*	-0,78*
CMC	1	-0,96*	0,94*	-0,82*	-0,87*	0,55	0,97*	-0,94*	0,96*	0,71*	-0,75*
HMP	1	-0,92*	0,74*	-0,90*	-0,85*	-0,89*	0,83*	-0,92*	0,95*	0,90*	-0,88*
IOTA	0,5	-0,89*	-0,98*	-0,89*	-0,87*	0,93*	0,91*	-0,88*	0,90*	0,67*	-0,68*
IOTA	1	-0,96*	-0,92*	-0,92*	-0,87*	-0,86*	0,91*	-0,95*	0,94*	0,92*	0,57*
XAN	0,5	-0,92*	0,79*	-0,92*	-0,87*	-0,81	0,91*	-0,93*	0,99*	0,93*	-0,47
XAN	1	-0,95*	0,82*	-0,95*	-0,87*	-0,85*	0,95*	-0,91*	0,97*	0,94*	-0,67*

\* Correla es significativas (P < 0,05)

Verificou-se que o  $a_w$  e a humidade apresentaram correlações negativas ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação em todos os ensaios, o que indicia uma perda de humidade ao longo do tempo com consequência directa na água livre dos recheios, tal como verificado nos recheios com chocolate branco (Tabela 17).

No pH, verificou-se uma correlação positiva ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação nos ensaios com carboximetilcelulose, pectina HM, goma xantana e verificou-se uma correlação negativa ( $P < 0,05$ ) nos ensaios com iota-carragenato.

As contagens de bolores e leveduras apresentaram correlação negativa significativa ( $P < 0,05$ ) em todos os ensaios. As contagens de mesófilos aeróbios totais apenas apresentaram correlação positiva significativa ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação nos ensaios com iota-carragenato a 0,5%, por outro lado, apresentaram correlação negativa significativa ( $P < 0,05$ ) nos ensaios com pectina HM, iota-carragenato e goma xantana na concentração 1%.

Os parâmetros reológicos apresentaram uma evolução semelhante à dos recheios com chocolate branco, ou seja, diminuição do índice de escoamento simultânea ao aumento da viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$  e consistência ( $P < 0,05$ ).

Na análise digital da imagem, verificou-se que a luminância do recheio apresentou correlação positiva ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação em todos os ensaios, o que indica que a coloração dos recheios se torna mais clara ao longo do tempo.

Evolução oposta foi verificada na avaliação da cor do chocolate de cobertura, onde se verificou uma correlação negativa em todos os ensaios ( $P < 0,05$ ), com excepção do iota-carragenato a 1 %.

#### *Actividade da água e humidade*

A Figura 29 apresenta a evolução da actividade da água e da humidade de recheios de bombons com chocolate de leite durante a conservação. No tempo 0, os valores de  $a_w$  nos diferentes ensaios apresentaram valores semelhantes (0,92 a 0,94), com excepção do recheio com pectina HM onde se verificou o valor 0,84. Após os 12 meses de conservação esta tendência manteve-se, tendo sido registado o valor mais baixo no ensaio 12HM10L-20, com o valor 0,73 (Figura 29a).

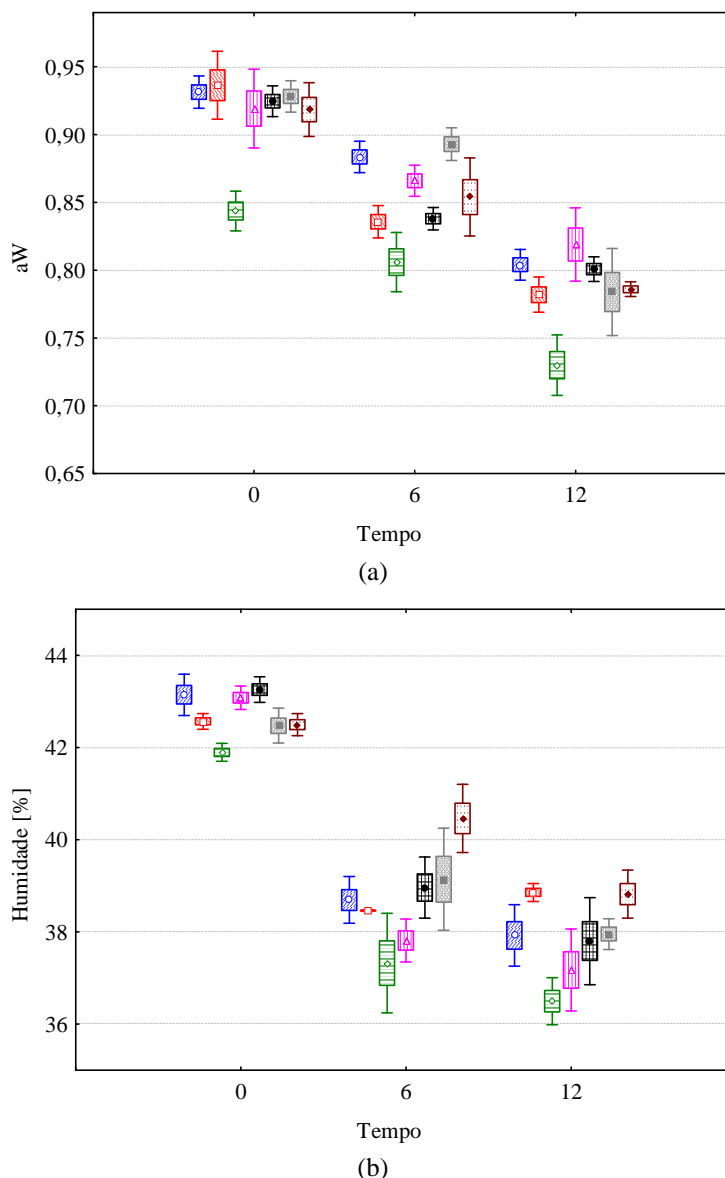


Figura 29 – Representa o gráfica dos valores de aw (a) e humidade (b) dos recheios de chocolate de leite com 0,5% carboximetilcelulose (azul), 1,0% carboximetilcelulose (vermelho), 1,0% pectina HM (verde), 0,5% iota-carragenato (rosa), 1,0% iota-carragenato (preto), 0,5% goma xantana (cinza) e 1,0% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Os restantes ensaios apresentaram valores entre 0,78 e 0,80 no final da conserva o (Anexo II). Estes valores são similares aos obtidos em estudos de conserva o a 90 dias de bombons com recheio   base de a u ar e fruta, onde se registaram valores próximos de 0,74 - 0,76 (Miquelim *et al.*, 2011).

Em rela o   humidade (Figura 29b), os valores determinados no tempo 0 variaram entre 41,90 % e 43,26 %, sem diferenças significativas ( $P \geq 0,05$ ). No final da

conservação foram observados valores entre 36,50 % (12HM10L-20) e 38,86 % (12CMC10L-20), inferiores ao observado nos ensaios com recheio de chocolate branco.

### *pH*

A Figura 30 apresenta a variação do pH durante o tempo de conservação a -20 C.

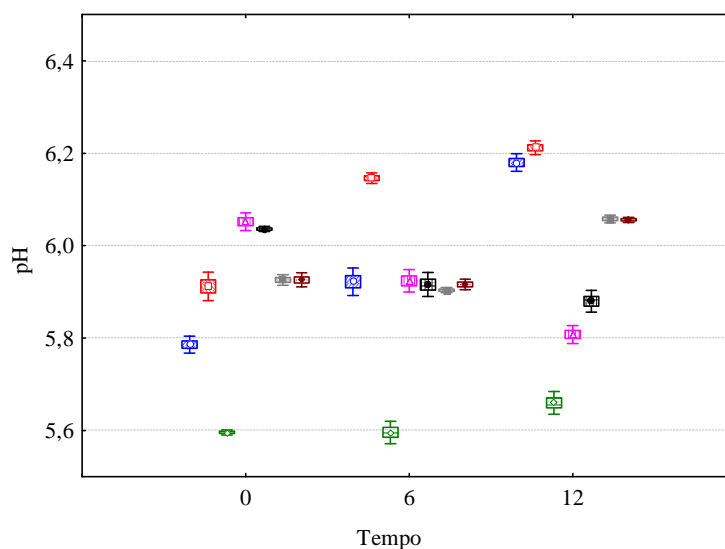


Figura 30 – Representa o gráfica dos valores de pH dos recheios de chocolate de leite com 0,5% carboximetilcelulose (azul), 1,0% carboximetilcelulose (vermelho), 1,0% pectina HM (verde), 0,5% iota-carragenato (rosa), 1,0% iota-carragenato (preto), 0,5% goma xantana (castanho) e 1,0% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Verificou-se que, com exceção do iota-carragenato, todos os hidrocolóides apresentaram um aumento no pH durante o tempo de conservação (Figura 30), tendo sido observados valores finais entre 5,66 (12HM10L-20) e 6,21 (12CMC10L-20). Tal como observado no Ensaio 2, os recheios com pectina HM apresentaram os valores mais baixos do ensaio.

### *Parâmetros microbiológicos*

Relativamente às contagens de bolores e leveduras, de destacar o facto de todos os ensaios terem apresentado contagens nulas no final do tempo de conservação (Figura 31a), apesar de algumas contagens iniciais elevadas como   o caso da xantana e do iota-carragenato. A justificação para esta diminuição foi referida anteriormente, ou seja, redução dos grupos microbianos mais sensíveis devido a desidratação: lesões das membranas devidas aos cristais de gelo, desnaturação de enzimas ou devido   rigidez dos fosfolípidos das membranas celulares (Lacasse, 1995).

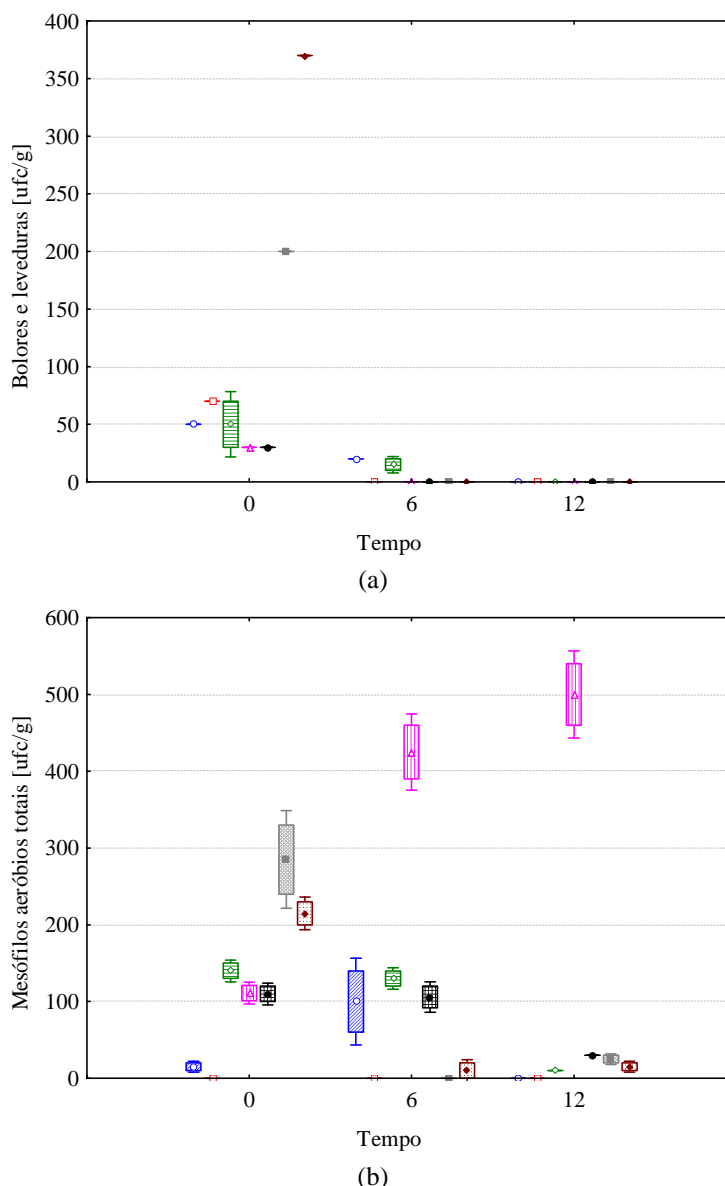


Figura 31 – Representa o gráfica das contagens de bolores e leveduras (a) e mesófilos aeróbios totais (b) dos recheios de chocolate de leite com 0,5% carboximetilcelulose (azul), 1,0% carboximetilcelulose (vermelho), 1,0% pectina HM (verde), 0,5% iota-carragenato (rosa), 1,0% iota-carragenato (preto), 0,5% goma xantana (cinza) e 1,0% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Nos mesófilos totais, na generalidade dos ensaios, os recheios apresentaram reduzidas contagens no final do tempo de conserva o com excep o do iota-carragenato, atingindo cerca de  $5 \times 10^2$  ufc/g (Figura 31b). Este elevado valor poderá estar relacionado com a forma o de uma matriz excessivamente rígida durante a forma o do gel aquando da produ o dos bombons, levando   existência de alguns espaços de ar no

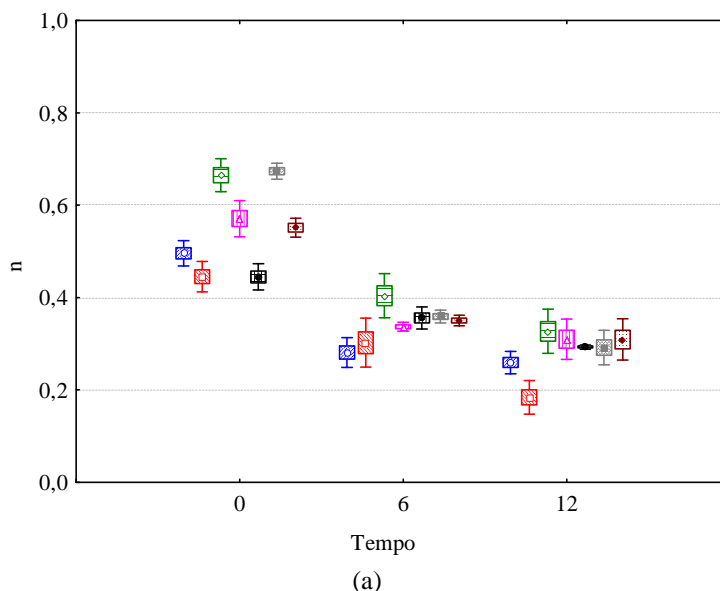
interior do recheio ou entre o recheio e a parede do bombom durante o processo de enchimento, levando ao aparecimento de elevadas contagens microbianas.

*Parâmetros reológicos*

No  ndice de escoamento (Figura 32a), verificou-se que no tempo 0 os recheios apresentaram valores desde 0,45 (0CMC10L) até 0,67 (0HM5L e 0X5L). No entanto, no decorrer da conserva o verificou-se uma convergência nos valores para cerca de 0,30 (Anexo II), com excep o do CMC, apresentando valores de 0,18 (12CMC10L-20) e 0,26 (12CMC5L-20).

Em rela o   consistência (Figura 32b), no tempo 0 os valores apresentaram varia o entre 7,62 Pa.s<sup>n</sup> (0X5L) e 63,35 Pa.s<sup>n</sup> (0I10L), tendo os valores mais elevados sido observados nos ensaios com 1% de hidrocolóide, como era expectável. No final da conserva o, a consistência aumentou para valores entre 184,10 Pa.s<sup>n</sup> (12HM10L-20) e 628,46 Pa.s<sup>n</sup> (12CMC10L-20).

A viscosidade aparente a 50 s<sup>-1</sup> (Figura 32c), apresentou uma evolu o idêntica ao observado na consistência, tal como se tinha observado nos recheios com chocolate branco, onde se verificou que o valor mais elevado foi observado no ensaio 12CMC10L-20 (25,83 Pa.s) e o mais baixo no ensaio 0X5L (2,13 Pa.s).



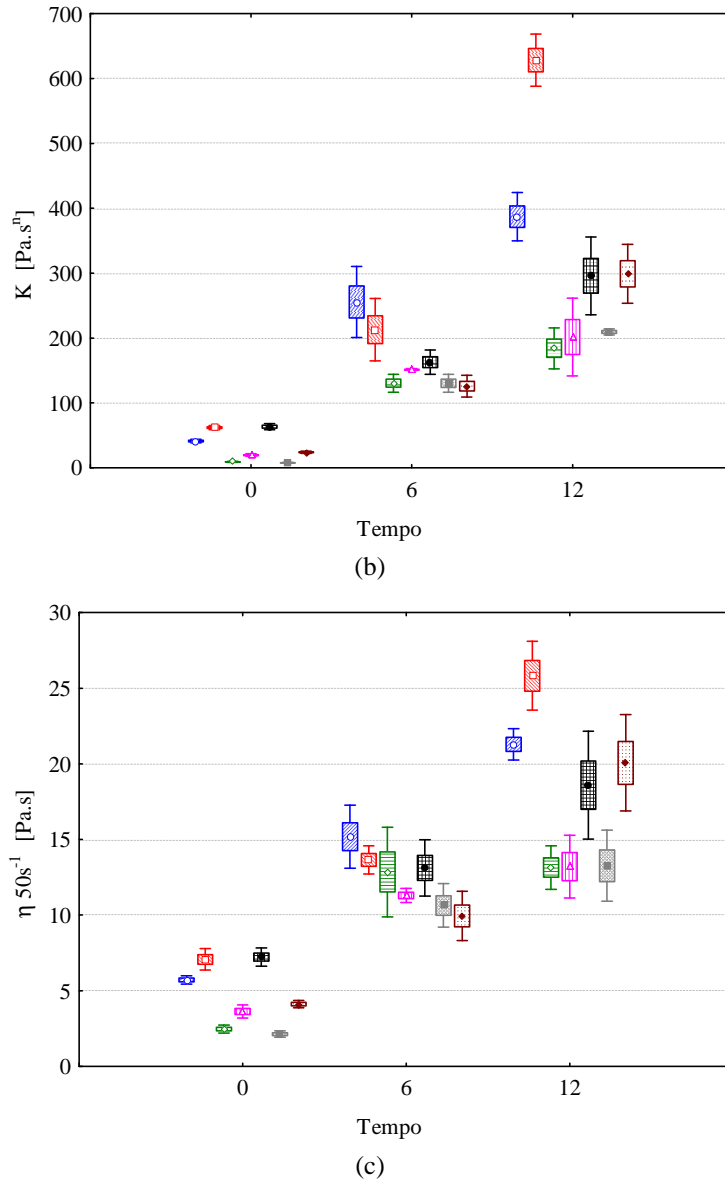


Figura 32 – Representa o gráfica dos valores do  ndice de escoamento (a), consistência (b) e viscosidade aparente a  $50s^{-1}$  (c) dos recheios de chocolate de leite com 0,5% carboximetilcelulose (azul), 1,0% carboximetilcelulose (vermelho), 1,0% pectina HM (verde), 0,5% iota-carragenato (rosa), 1,0% iota-carragenato (preto), 0,5% goma xantana (cinza) e 1,0% goma xantana (castanho), conservados a  $-20^{\circ}C$ . Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Os resultados obtidos indicam uma correla o significativa dos parâmetros reológicos com o tempo, tal como referido anteriormente e apresentado na Tabela 20. Por outro lado, os resultados apontam também uma correla o muito significativa ( $P < 0,05$ ) entre os parâmetros reológicos ( $n$  e  $K$ ) e a humidade dos recheios (Tabela 21). A varia o das características viscoelásticas do recheio com a redu o da humidade   resultante da altera o das características do meio dispersante, levando a uma maior concentra o de certos constituintes como são as gorduras, proteínas, caseínas do leite, lactose, minerais

e vitaminas.   conhecido da literatura (Bayarri *et al.*, 2009) o papel das proteínas e dos polissacáridos na estabilização de emulsões o/w em produtos lácteos, tendo sido observado um aumento dos valores das componentes G' e G'' em meios preparados com leite inteiro em rela o a meios preparados com leite magro. Nestes meios, as proteínas tendem a adsorver nas interfaces o/w de forma a estabilizar as camadas em redor das gotas de  leo. Por outro lado, os polissacáridos geralmente conferem estabilidade através do seu comportamento espessante e gelificante na fase aquosa, através da interac o com as proteínas adsorvidas formando complexos e permitindo uma estabilização este rica (Bayarri *et al.*, 2009).

Tabela 21 – Resultados das correla es de Pearson e valores de significância (*p*) entre  $\eta$  50s<sup>-1</sup>, *n* e *K* em função da percentagem de hidrocolóide, pH e humidade dos recheios com chocolate de leite

	$\eta$ 50s <sup>-1</sup>		<i>n</i>		<i>K</i>	
	<i>r</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>p</i>
Percentagem	0,364	0,06	-0,475*	0,01*	0,268	0,18
pH	0,340	0,08	-0,304	0,12	0,391*	0,04*
Humidade	-0,719*	0,00*	0,648*	0,00*	-0,639*	0,00*

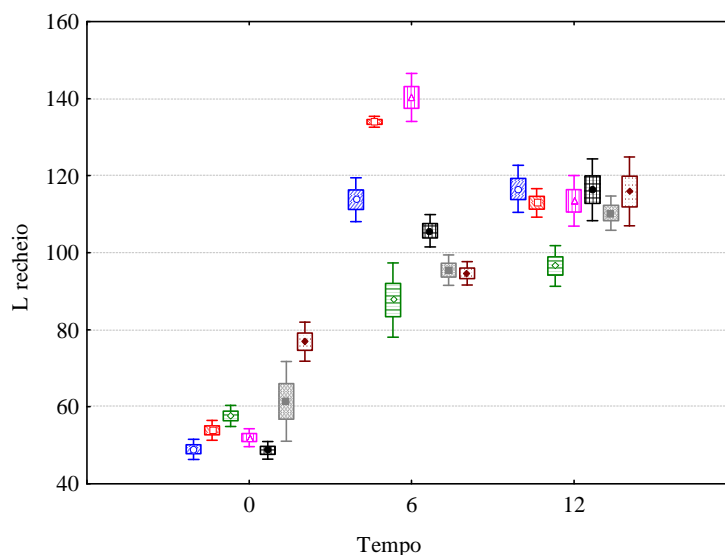
\* Correla es significativas (*P* < 0,05)

### *Análise digital da imagem*

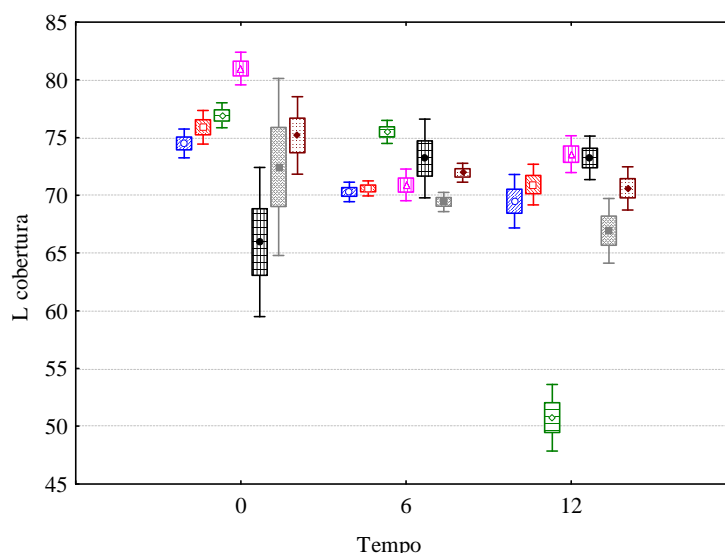
A Figura 33 apresenta a evolução da luminância do recheio e do chocolate de cobertura durante a conservação de bombons com recheio de chocolate de leite. A luminância do recheio apresentou valores muito semelhantes entre si no tempo 0, com excep o dos ensaios com goma xantana. No entanto, no final da conservação não foram observadas diferenças significativas entre os diferentes recheios, apresentando uma variação entre 96,55 (12HM10L-20) e 116,55 (12CMC5L-20) (Anexo II).

O aumento de  $L_{recheio}$  foi mais evidente nos primeiros seis meses de conservação, coerente com a diminuição de humidade no mesmo período (Figura 33a).

Em rela o   luminância do chocolate de cobertura (Figura 33b), no início da conservação, todos os ensaios apresentaram valores de  $L_{cobertura}$  semelhantes, com variação entre 65,95 (0I10L) e 80,90 (0I5L). Durante a conservação, verificou-se uma diminuição em todos os ensaios para valores entre 50,74 (12HM10L-20) e 73,56 (12I5L-20).



(a)



(b)

Figura 33 – Representa o gráfica dos valores da luminância do recheio (a) e do chocolate de cobertura (b) dos ensaios de chocolate de leite com 0,5% carboximetilcelulose (azul), 1,0% carboximetilcelulose (vermelho), 1,0% pectina HM (verde), 0,5% iota-carragenato (rosa), 1,0% iota-carragenato (preto), 0,5% goma xantana (cinza) e 1,0% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

### 6.3 - Evolu o dos bombons com recheio de chocolate negro

Pela análise da Tabela 22 observa-se que, tendo em conta os critérios definidos na Tabela 15,   possível a produ o de bombons de reduzido valor calórico utilizando alginato de sódio e iota-carragenato para consumo imediato. Na conserva o de bombons verificou-se que, tanto a congela o a -10 C como a refrigera o a 4 C, apresentaram resultados satisfatórios até seis meses de conserva o, semelhante ao verificado anteriormente nos bombons de leite (Tabela 19). Por outro lado, apenas a temperatura de congela o -20 C apresentou resultados favoráveis na conserva o de

bombons, simultaneamente, aos 6 e 12 meses de conservaçaõ. Assim, no caso dos bombons com recheio de chocolate negro, foi seleccionada o ensaio testemunho (sem adiçaõ de hidrocolóide), com utilizaçaõ de carboximetilcelulose (0,5 %), pectina de alto metoxilo (0,5 %), alginato (0,5 %), pectina de baixo metoxilo (0,5 % e 1 %) e goma xantana (0,5%). Em relaçaõ à temperatura de conservaçaõ, tal como nos casos anteriores, apenas nos ensaios conservados a -20 °C foram cumpridas as condições definidas (Tabela 22).

Tabela 22– Quadro resumo da validaçaõ das condições para os recheios com chocolate negro

	0 Meses	6 Meses			12 Meses		
		-20°C	-10°C	4°C	-20°C	-10°C	4°C
Testemunho	0%	X			X		
CMC	0,5%	X	X		X		
	1%						
Pectina HM	0,5%	X	X	X	X		
	1%	X	X	X			
Alginato	0,5%	X	X		X		
	1%	X					
Iota-	0,5%	X					
carragenato	1%	X					
Pectina LM	0,5%	X	X	X	X		
	1%	X	X	X	X		
Goma	0,5%	X	X	X	X		
xantana	1%	X		X			

No sentido de determinar a influênciã do tempo de conservaçaõ nos parâmetros analisados, elaborou-se uma matriz de coeficientes de correlaçãõ de Pearson apresentada na Tabela 23, para os ensaios com recheio de chocolate negro.

Tabela 23– Resultados da correlaçãõ de Pearson entre o tempo de conservaçaõ, à temperatura de -20°C, e os parâmetros analisados em recheios de chocolate negro

ESP	%	$a_w$ (N=15)	pH (N=15)	Hum. (N=15)	B+L (N=6)	30°C (N=6)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (N=15)	n (N=15)	K (N=15)	Lr (N=15)	Lc (N=15)
Test.	0	-0,88*	-0,05	-0,92*	0,00	0,31	0,98*	-0,96*	0,92*	0,81*	-0,94*
CMC	0,5	-0,84*	-0,81*	-0,92*	0,82*	0,72	0,79*	-0,92*	0,78*	0,72*	-0,76*
HMP	0,5	-0,80*	0,05	-0,96*	0,00	0,83*	0,90*	-0,89*	0,90*	0,77*	-0,92*
ALG	0,5	-0,83*	-0,14	-0,87*	0,00	-0,28	0,96*	-0,90*	0,95*	0,79*	-0,66*
LMP	0,5	-0,92*	-0,91*	-0,99*	0,00	-0,87*	0,95*	-0,85*	0,97*	0,78*	-0,75*
LMP	1,0	-0,87*	-0,83*	-0,99*	0,00	-0,86*	0,96*	-0,79*	0,96*	0,77*	-0,50
XAN	0,5	-0,98*	-0,96*	-1,00*	0,00	0,00	0,90*	-0,87*	0,94*	0,67*	-0,63*

\* Correlações significativas (P < 0,05)

Verificou-se que o  $a_w$  e a humidade apresentaram correlações negativas (P < 0,05) com o tempo de conservaçaõ em todos os ensaios, tal como tinha sido observado nos

recheios com chocolate branco (Tabela 17) e com chocolate de leite (Tabela 20). Um estudo realizado sobre a conservação do “alfajor” (bolo típico ibero-americano com cobertura de chocolate) apresentou, igualmente, uma correlação negativa entre a humidade e o tempo de conservação, no entanto, verificou-se que este parâmetro *per se* não representava um bom indicador na previsão do tempo de prateleira (Gámbaro *et al.*, 2004).

Em relação ao pH, verificaram-se correlações negativas significativas ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação nos recheios com carboximetilcelulose, pectina LM e xantana (Tabela 23), contrariamente ao que se observou nos recheios com chocolate branco (Tabela 17) e com chocolate de leite (Tabela 20). Esta diferença é justificada pela presença de ácidos fracos (e.g. ácido láctico, ácido fosfórico, etc.) e respectivos sais (e.g. lactatos, fosfatos, etc.) no leite de vaca e que se encontram disponíveis no leite em pó presente na composição do chocolate branco e do chocolate de leite. Aliado aos aminoácidos presentes nas micelas de caseínas do leite, este sistema apresenta um efeito tamponizante com capacidade de reter os iões  $H^+$  no grupo amina dos aminoácidos, formando  $NH_3^+$ , não afectando significativamente o pH do meio (Alais, 1985; Bylund, 1995).

As contagens de bolores e leveduras praticamente são nulas em todos os ensaios, desde o tempo 0 até final da conservação, apresentando apenas correlação positiva ( $P < 0,05$ ) no ensaio com carboximetilcelulose. Por outro lado, as contagens de mesófilos aeróbios totais apresentam correlação negativa ( $P < 0,05$ ) com o tempo de conservação nos ensaios com pectina LM e correlação positiva no ensaio com pectina HM ( $P < 0,05$ ).

Em todos os ensaios verificou-se uma correlação negativa do índice de escoamento com o tempo ( $P < 0,05$ ) e, simultaneamente, uma correlação positiva da consistência e da viscosidade a  $50\ s^{-1}$  com o tempo ( $P < 0,05$ ), tal como verificado nos outros recheios (Tabelas 17 e 20).

A luminância do recheio apresentou correlação positiva com o tempo ( $P < 0,05$ ) em todos os ensaios, tal como verificado nos recheios com chocolate branco e chocolate de leite.

A luminância da cobertura apresentou correlações negativas significativas com o tempo ( $P < 0,05$ ) em todos os ensaios, com excepção da pectina LM a 1% ( $P \geq 0,05$ ). Esta redução da luminância é devido a alguma perda de brilho do chocolate de cobertura

durante o período de conservação, observado também noutros trabalhos com conservação de chocolate (Nopens *et al.*, 2008).

*Actividade da água e humidade*

A Figura 34 apresenta a evolução da actividade da água e da humidade durante a conservação.

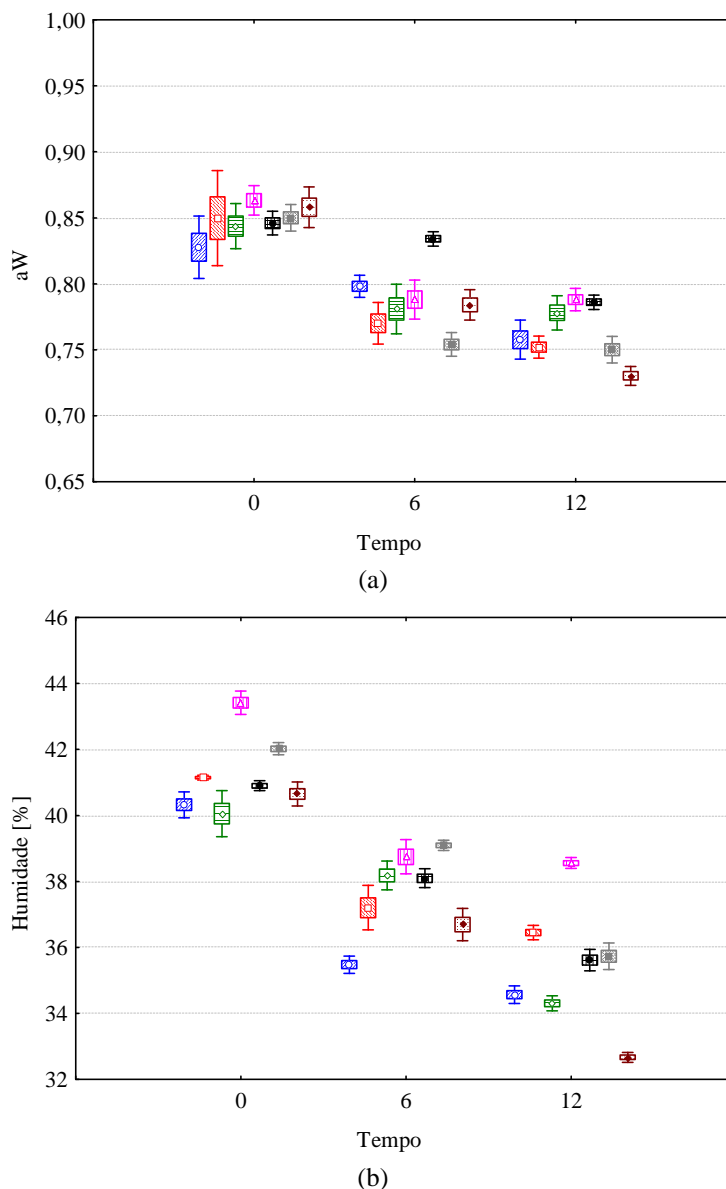


Figura 34 – Representa o gráfica dos valores de  $a_w$  (a) e da humidade (b) dos recheios com chocolate negro testemunho (azul), 0,5% carboximetilcelulose (vermelho), 0,5% pectina HM (verde), 0,5% alginato (rosa), 0,5% pectina LM (preto), 1,0% pectina LM (cinza) e 0,5% goma xantana (castanho), conservados a  $-20^\circ\text{C}$ . Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Verificou-se, tal como nos casos anteriores com chocolate de leite e com chocolate branco, uma diminuição do  $a_w$  com o tempo em todos os ensaios (Figura 34a),

apresentando valores entre 0,73 (12X5N-20) e 0,79 (12A5N-20 e 12LM5N-20) após 12 meses de conserva o. Estes valores são semelhantes aos observados em receitas de bombons artesanais com características semelhantes (Wybauw, 2010). Tal como o  $a_w$ , a humidade apresentou evolu o negativa com o tempo em todos os ensaios (Figura 34b), atingindo valores finais entre 32,66 % (12X5N-20) e 38,56 % (12A5N-20), inferiores ao observado nos recheios com chocolate branco e chocolate de leite. Ao contrário do observado na literatura, a conserva o dos bombons   temperatura utilizada no presente ensaio (-20  C) não apresentou os efeitos observados   temperatura de conserva o de 20 C (Svanberg *et al.*, 2012b; Slettengren, 2010; Hondo, 2013), nomeadamente a deforma o do chocolate de cobertura e o aparecimento de fendas na parede dos bombons, com danos irreversíveis na qualidade do produto.

### pH

A Figura 35 apresenta a evolu o do pH dos recheios de chocolate negro ao longo do tempo de conserva o.

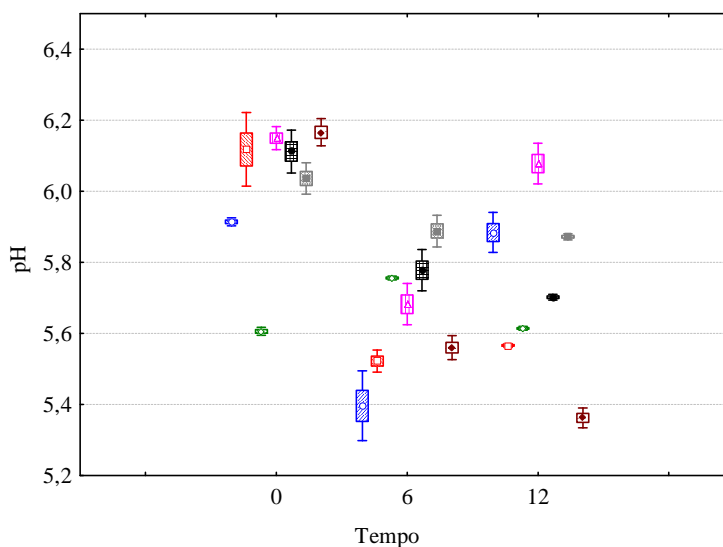
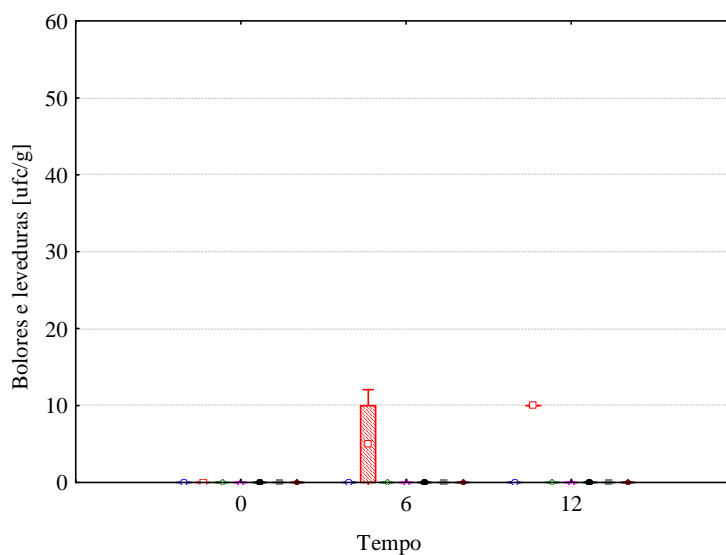


Figura 35 – Representa o gráfica dos valores do pH dos recheios com chocolate negro testemunho (azul), 0,5% carboximetilcelulose (vermelho), 0,5% pectina HM (verde), 0,5% alginato (rosa), 0,5% pectina LM (preto), 1,0% pectina LM (cinza) e 0,5% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

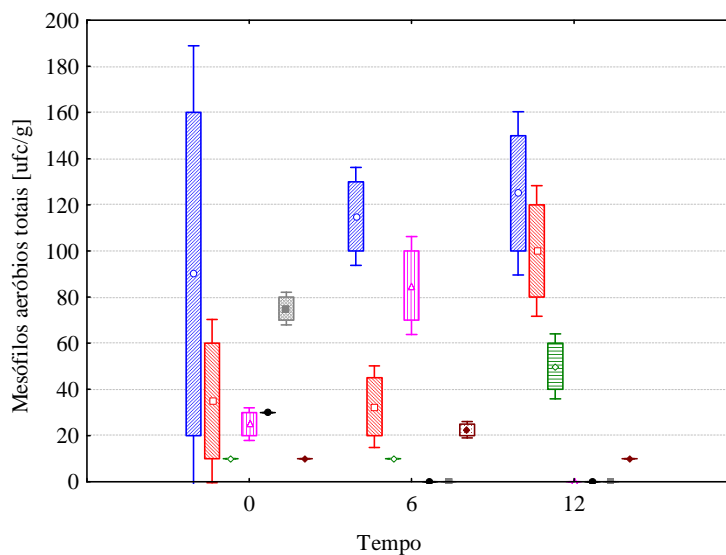
No final da conserva o, o pH apresentou varia o entre 5,36 (12X5N-20) e 6,06 (12A5N-20). Estes valores são semelhantes ao observado no chocolate de leite (Figura 30) e inferiores ao observado nos recheios de chocolate branco (Figura 25).

*Parâmetros microbiológicos*

Em relação às contagens de bolores e leveduras, os resultados obtidos indicam que apenas ocorreu algum desenvolvimento no recheio de carboximetilcelulose a 0,5%, mas em contagens mínimas, inferiores a 10 ufc/g (Figura 36a). Esta ausência de desenvolvimento de bolores e leveduras deverá estar associada ao menor valor de  $a_w$  e de pH verificado nos bombons com recheio de chocolate negro.



(a)



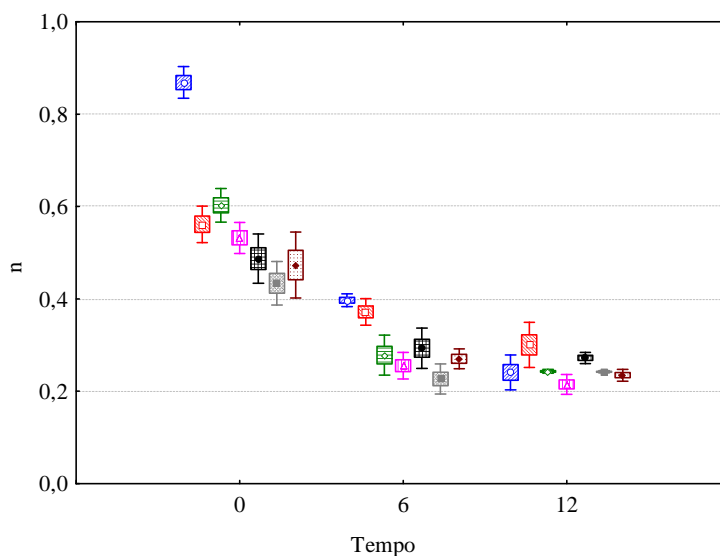
(b)

Figura 36 – Representação gráfica das contagens de bolores e leveduras (a) e mesófilos aeróbios totais (b) dos recheios com chocolate negro testemunha (azul), 0,5% carboximetilcelulose (vermelho), 0,5% pectina HM (verde), 0,5% alginato (rosa), 0,5% pectina LM (preto), 1,0% pectina LM (cinza) e 0,5% goma xantana (castanho), conservados a -20°C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

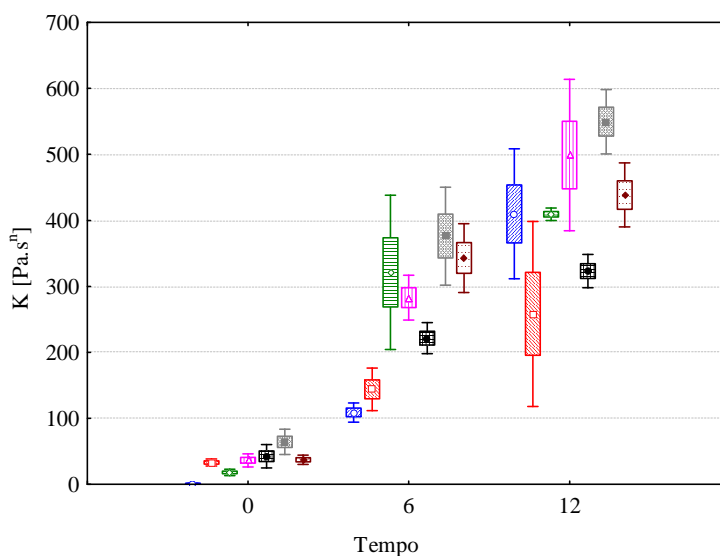
Nas contagens de mesófilos totais, os valores mais elevados foram observados no ensaio testemunho, no ensaio com carboximetilcelulose a 0,5% e no ensaio com pectina HM a 0,5%, no entanto apenas se observou uma correla o positiva com o tempo de conserva o neste último (Figura 36b). Em todos os ensaios a contagem de mesófilos aeróbios totais situou-se abaixo do limite de referência para este tipo de produtos (Santos *et al.*, 2005).

*Parâmetros reológicos*

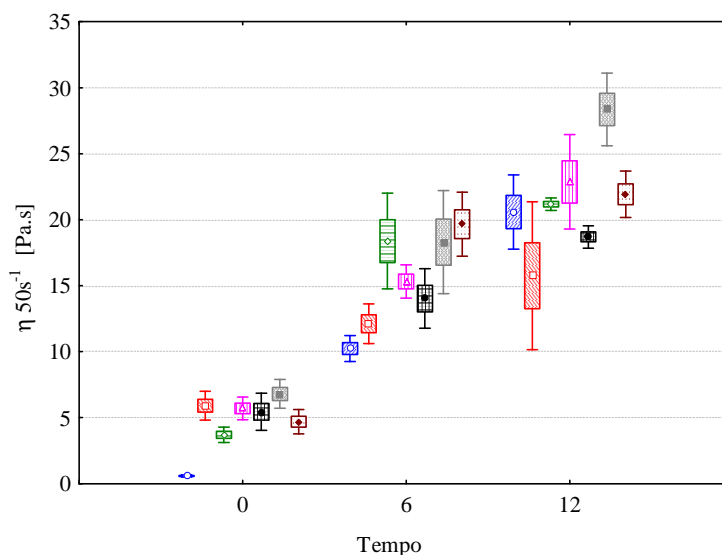
No  ndice de escoamento foram observados valores no final da conserva o entre 0,21 (12A5N-20) e 0,30 (12CMC5N-20), ou seja, dentro da gama de valores observados nos recheios com chocolate branco e com chocolate de leite.



(a)



(b)



(c)

Figura 37 – Representa o gráfica dos valores do  ndice de escoamento (a), consistência (b) e viscosidade aparente a 50s<sup>-1</sup> (c) dos recheios com chocolate negro testemunho (azul), 0,5% carboximetilcelulose (vermelho), 0,5% pectina HM (verde), 0,5% alginato (rosa), 0,5% pectina LM (preto), 1,0% pectina LM (cinza) e 0,5% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

Tal como observado nos recheios estudados anteriormente, a diminui o mais significativa do  ndice de escoamento ocorreu nos primeiros seis meses de conserva o (Figura 37a), acompanhando a varia o da perda de humidade.

Para a consistência (Figura 37b), os ensaios atingiram no final da conserva o valores entre 258,28 Pa.s<sup>n</sup> (12CMC5N-20) e 549,60 Pa.s<sup>n</sup> (12LM10N-20).

A viscosidade aparente  $\eta_{50\text{ s}^{-1}}$  (Figura 37c) acompanhou ao longo do tempo uma evolu o coerente com a da consistência, apresentando valores no final da conserva o entre 15,76 Pa.s (12CMC5N-20) e 28,36 Pa.s (12LM10N-20).

Em todas as condi es testadas nos recheios   base de chocolate negro, verificou-se uma correla o positiva significativa ( $P < 0,05$ ) entre a consistência, ou a viscosidade aparente a 50s<sup>-1</sup>, e o tempo de conserva o (Tabela 23). Simultaneamente, o  ndice de escoamento apresentou uma correla o negativa significativa ( $P < 0,05$ ) durante o mesmo período (Tabela 23). A análise da Tabela 24 permite concluir que a varia o destes parâmetros reológicos apresenta uma correla o muito significativa ( $P < 0,05$ ) com a varia o da humidade dos recheios durante o mesmo período (Tabela 24), pelo que existe uma rela o causa-efeito. Por outro lado, não se observou um efeito evidente ( $P \geq 0,05$ ) da varia o da percentagem de hidrocolóide ou do pH sobre os parâmetros reológicos  $n$ ,  $K$  e  $\eta_{50\text{ s}^{-1}}$  (Tabela 24).

Tabela 24 – Resultados das correlações de Pearson e valores de significância ( $p$ ) entre  $\eta$  50s<sup>-1</sup>,  $n$  e  $K$  em função da percentagem de hidrocolóide, pH e humidade dos recheios com chocolate negro

	$\eta$ 50s <sup>-1</sup>		$n$		$K$	
	$r$	$p$	$r$	$p$	$r$	$p$
Percentagem	0,068	0,74	-0,335	0,09	0,209	0,30
pH	-0,319	0,11	-0,278	0,16	-0,293	0,14
Humidade	<b>-0,702*</b>	<b>0,00*</b>	<b>0,555*</b>	<b>0,00*</b>	<b>-0,698*</b>	<b>0,00*</b>

\* Correlações significativas ( $P < 0,05$ )

### Análise digital da imagem

A luminância do recheio (Figura 38a) apresentou valores inferiores aos do chocolate branco e aos do chocolate de leite, devido à coloração mais escura do chocolate negro, observando-se valores no final da conservação entre 56,61 (12TN-20) e 74,67 (12A5N-20).

A evolução da cor do recheio ao longo do tempo apresenta um aumento de  $L_{\text{recheio}}$  até aos seis meses de conservação, no entanto, a partir desta data e até ao final da conservação não se verificaram alterações (Figura 38a).

Em relação ao chocolate de cobertura (Figura 38b), observou-se um decréscimo ao longo do tempo do valor de  $L_{\text{cobertura}}$ , à semelhança do observado nos bombons com recheio de chocolate de leite, atingindo valores finais entre 55,08 (12TN-20) e 67,79 (12CMC5N-20). Não foi observado um aumento da luminância do chocolate de cobertura, comum nas situações onde ocorre formação de *fat bloom* (Ali *et al.*, 2001; Nopens *et al.*, 2008; Briones e Aguilera, 2005), pelo que se pode concluir que a baixa temperatura de conservação (-20 °C) não permite a alteração da forma V da manteiga de cacau do chocolate negro de cobertura durante a conservação, mantendo as características originais.

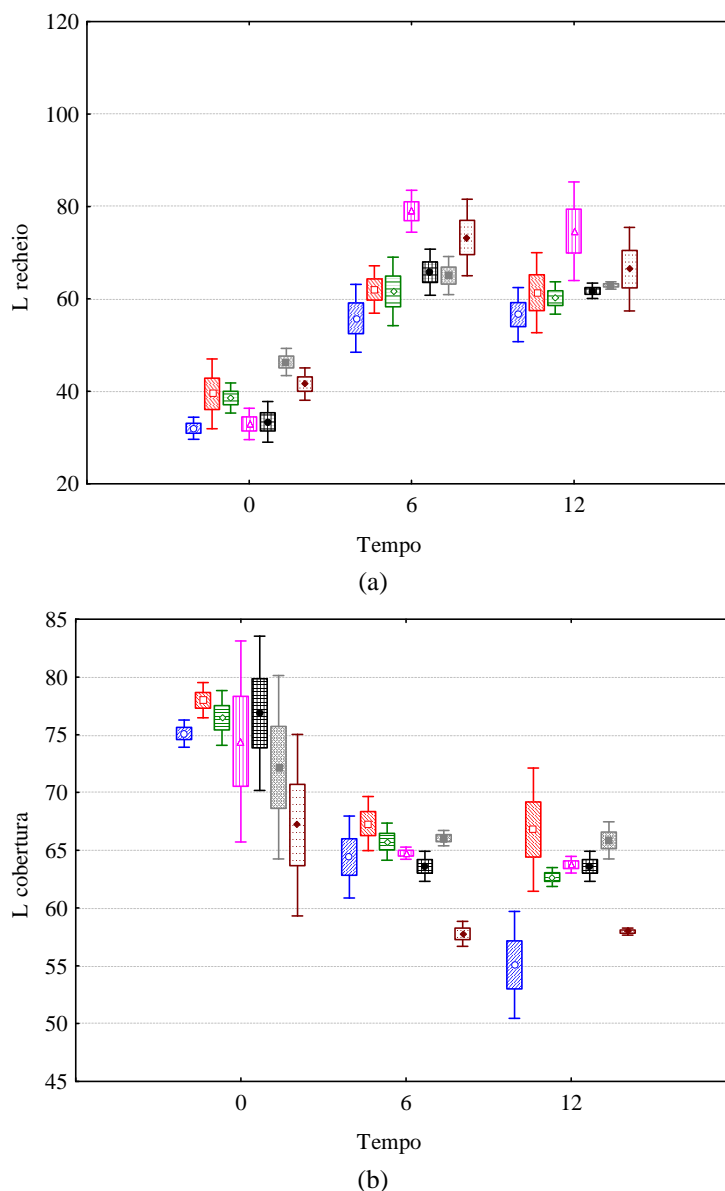


Figura 38 – Representa o gráfica dos valores da luminância do recheio (a) e da luminância do chocolate de cobertura (b) dos ensaios com chocolate negro testemunho (azul), 0,5% carboximetilcelulose (vermelho), 0,5% pectina HM (verde), 0,5% alginato (rosa), 0,5% pectina LM (preto), 1,0% pectina LM (cinza) e 0,5% goma xantana (castanho), conservados a -20 C. Média: ponto central; erro padrão: “box”; desvio padrão: barras de erro

#### 6.4 – Conclusões

Neste ensaio, onde se avaliou a influência do tempo e da temperatura de conserva o nas propriedades de recheios de bombons de chocolate branco, leite e negro de baixo valor calórico, com utiliza o de diferentes hidrocolóides, as conclusões retiradas foram as seguintes:

- A única temperatura de conserva o a longo prazo capaz de manter as características originais do produto,   a de -20  C, as restantes temperaturas apresentaram altera es

significativas da qualidade do bombom, em virtude da secagem do recheio, do desenvolvimento microbiano ou da altera o visual do chocolate negro de cobertura;

- Durante a conserva o, todos os ensaios apresentaram uma diminui o significativa da humidade e do  $a_w$ . A maior perda da humidade foi observada nos recheios de chocolate negro após 12 meses de conserva o;
- Os recheios com chocolate negro apresentaram uma diminui o do pH do recheio durante a conserva o, contrariamente aos recheios com chocolate branco e de leite;
- Durante o tempo de conserva o não foram ultrapassados os limites máximos microbiológicos, capazes de colocar em risco o produto ou a saúde pública, pelo que a congela o de bombons a  $-20^\circ\text{C}$  pode ser considerado um método válido de conserva o durante longos períodos;
- Os valores mais elevados da consistência foram observados nos recheios de chocolate negro após 12 meses de conserva o, com valores entre 258,28 e 499 Pa.s<sup>n</sup>. Em todos os ensaios foi observada uma correla o negativa entre humidade e os parâmetros reológicos, pelo que se pode atribuir uma rela o causa-efeito;
- Verificou-se uma altera o na colora o dos recheios, para tons mais claros, durante a conserva o. Em rela o ao chocolate de cobertura, foram registados diferentes evolu es, dependendo do tipo de chocolate e da evolu o do teor de água no recheio.

## **CAPÍTULO 7 – ENSAIO 4: OPTIMIZAÇÃO DA APLICAÇÃO DE ALGINATO EM BOMBONS DE BAIXO VALOR CALÓRICO**

No Capítulo 5 foi estudada a influência da concentração de diferentes hidrocolóides nas propriedades de recheios de bombons com baixo valor calórico. Para tal, foram seleccionados os hidrocolóides alginato de sódio, carboximetilcelulose, pectina de baixo metoxilo, pectina de alto metoxilo, iota-carragenato e goma xantana, tendo sido utilizados sob diferentes concentrações (0,5% e 1,0% m/m) na produção de recheios com diferentes tipos de chocolate (chocolate branco, leite e negro). Os resultados obtidos permitiram concluir que as condições mais satisfatórias, na avaliação reológica, foram observadas nos ensaios com utilização de iota-carragenato e de alginato de sódio, ambos na concentração de 1%, apresentando valores da consistência semelhantes aos dos recheios de bombons disponíveis no mercado. No entanto, verificou-se que apenas os ensaios com utilização de alginato de sódio apresentaram resultados satisfatórios nos três tipos de chocolate utilizados no recheio, tornando este hidrocolóide mais abrangente e com maior interesse do ponto de vista industrial.

O objectivo deste quarto ensaio foi otimizar a formulação delineada no Capítulo 5, com utilização apenas do alginato de sódio, sob concentrações susceptíveis de aproximar a textura do recheio de bombons de baixo valor calórico da dos bombons *convencionais*, incluindo a sua avaliação sensorial. Assim, foi realizada uma caracterização reológica, físico-química, nutricional e sensorial dos bombons com recheio de baixo valor calórico e com utilização de alginato de sódio nas concentrações 1,15 %, 1,25 % e 1,50 % m/m. Aos resultados obtidos, foram elaborados os seguintes tratamentos: determinação das médias, desvios padrão e resultados da análise de variância “ANOVA post hoc comparision Scheffé” e análise em componentes principais.

### **7.1 – Caracterização física dos recheios**

A formulação dos recheios dos bombons com utilização de alginato de sódio encontra-se presente na Tabela 25. Em cada tipo de chocolate foi estabelecida a comparação com o bombom denominado *convencional*, produzido de acordo com os procedimentos em vigor na empresa Sugar Bloom/Mestre Cacau e cuja formulação encontra-se presente, também, na Tabela 25.

Tabela 25 – Formulação dos recheios (em % m/m)

Convencional	1,15% de alginato	1,25% de alginato	1,50% de alginato
33,33% natas (30% de matéria gorda)	43,85% leite magro	43,75% leite magro	43,50% leite magro
6,67% trimoline	11,0% trimoline	11,0% trimoline	11,0% trimoline
60,0% chocolate branco / leite / negro	22,0% chocolate branco / leite / negro	22,0% chocolate branco / leite / negro	22,0% chocolate branco / leite / negro
	22,0% açúcar	22,0% açúcar	22,0% açúcar
	1,15% alginato	1,25% alginato	1,50% alginato

Seguidamente, os bombons produzidos com estas novas formulações foram sujeitos a uma caracterização físico-química, reológica e sensorial de acordo com as metodologias apresentadas no ponto 3.3 do Capítulo 3.

As diferentes curvas de escoamento obtidas em todos os ensaios permitiram verificar que existe um aumento do *shear stress* com o aumento da velocidade de deformação, característico de um escoamento reofluidificante (Figura 39), tal como tinha sido verificado no capítulo anterior.

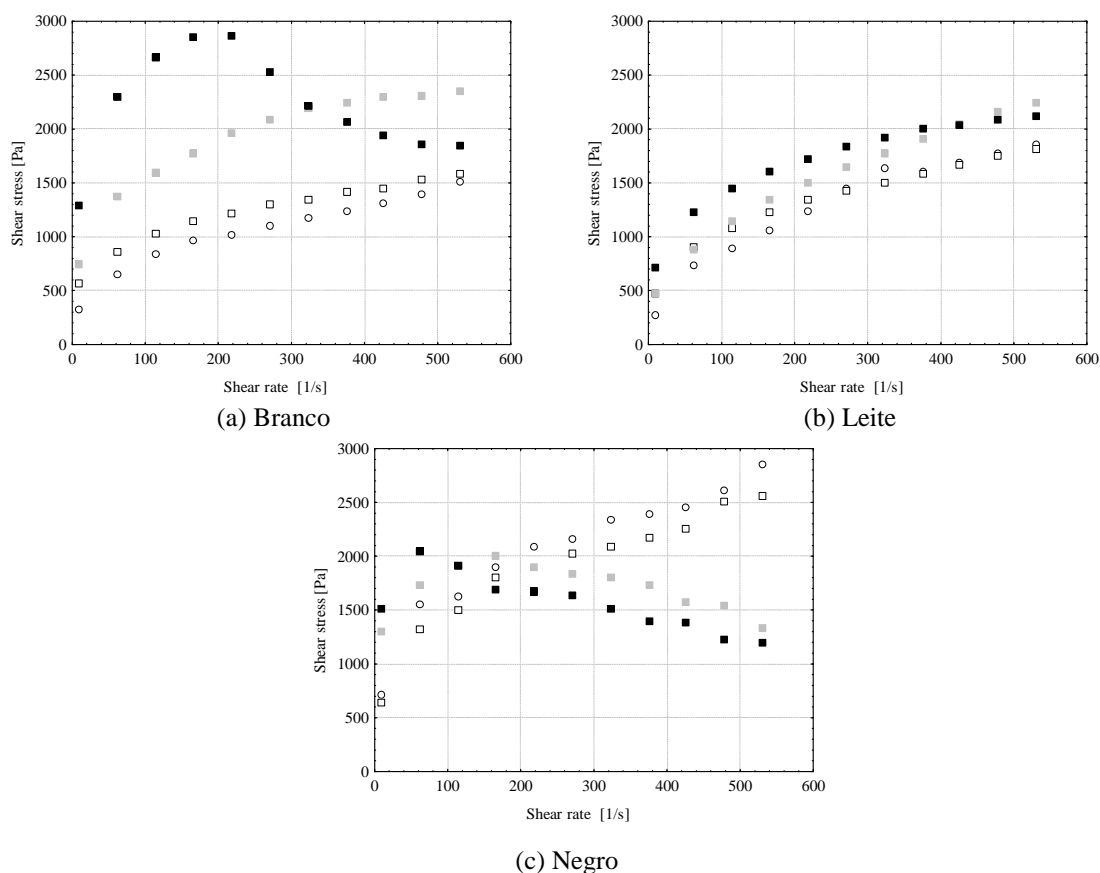


Figura 39 – Curvas de escoamento para recheios de chocolate branco (a), de leite (b) e negro (c) da receita convencional (○); alginato a 1,15% (□); alginato a 1,25% (■) e alginato a 1,50% (■)

Em alguns ensaios realizados com recheio de chocolate branco e com recheio de chocolate negro verificou-se a formação de um gel muito consistente e o material estaria mais próximo de um sólido viscoelástico muito estruturado, pelo que não apresentou propriamente um escoamento, estando mais perto do comportamento sólido com apresentação de fractura. Por este motivo não se pode falar em curva de escoamento nos resultados anómalos da Figura 39a, na concentração 1,50% de alginato em recheio de chocolate branco, e na Figura 39c, nas concentrações 1,25% e 1,50% de alginato em recheio de chocolate negro.

Em todos os recheios (branco, leite e negro) observou-se que o recheio com alginato a 1,15 % apresenta resultados muito semelhantes aos bombons convencionais, o que indicia ser esta a concentração que melhor mantém as características reológicas originais da receita convencional (Figura 39). A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos na viscosidade aparente a 50 s<sup>-1</sup> ( $\eta$ ), índice de escoamento (n) e consistência (K) em todos os ensaios realizados. Os valores de  $\eta$  50 s<sup>-1</sup> apresentaram, na generalidade dos ensaios, um valor proporcional à percentagem de alginato, com variação entre 11,61 Pa.s e 41,13 Pa.s. Os valores mais elevados foram observados nos recheios com hidrocolóide na concentração 1,50 %, em especial nos recheios com chocolate branco e com chocolate negro.

Tabela 26 – Resultados da análise física dos recheios

Chocolate	% (m/m)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (Pa.s)	n (-)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	L <sub>recheio</sub> (-)	L <sub>cobertura</sub> (-)
Branco	Conv.	11,61 <sup>b</sup> (2,70)	0,43 <sup>a</sup> (0,06)	125,24 <sup>b</sup> (73,72)	223 <sup>a</sup> (1,0)	61 <sup>a</sup> (4,3)
Branco	1,15	16,43 <sup>b</sup> (2,61)	0,27 <sup>b</sup> (0,07)	284,54 <sup>b</sup> (38,92)	217 <sup>ab</sup> (1,1)	60 <sup>a</sup> (1,2)
Branco	1,25	24,75 <sup>b</sup> (2,28)	0,31 <sup>ab</sup> (0,04)	384,22 <sup>b</sup> (86,96)	217 <sup>ab</sup> (3,4)	61 <sup>a</sup> (3,5)
Branco	1,50	41,13 <sup>a</sup> (11,21)	0,27 <sup>b</sup> (0,03)	711,17 <sup>a</sup> (210,25)	215 <sup>b</sup> (2,7)	62 <sup>a</sup> (6,4)
Leite	Conv.	11,94 <sup>c</sup> (1,03)	0,46 <sup>a</sup> (0,06)	102,94 <sup>c</sup> (31,58)	84 <sup>b</sup> (2,1)	61 <sup>a</sup> (1,2)
Leite	1,15	17,12 <sup>b</sup> (1,07)	0,40 <sup>ab</sup> (0,02)	182,56 <sup>bc</sup> (18,89)	87 <sup>b</sup> (2,8)	65 <sup>a</sup> (1,1)
Leite	1,25	16,48 <sup>bc</sup> (3,17)	0,34 <sup>bc</sup> (0,02)	223,90 <sup>b</sup> (60,39)	106 <sup>a</sup> (5,9)	66 <sup>a</sup> (6,0)
Leite	1,50	22,50 <sup>a</sup> (1,04)	0,30 <sup>c</sup> (0,02)	348,39 <sup>a</sup> (37,92)	114 <sup>a</sup> (5,2)	66 <sup>a</sup> (3,6)
Negro	Conv.	25,00 <sup>a</sup> (4,46)	0,34 <sup>a</sup> (0,05)	346,04 <sup>a</sup> (115,16)	50 <sup>a</sup> (2,2)	65 <sup>a</sup> (5,4)
Negro	1,15	33,73 <sup>a</sup> (4,65)	0,17 <sup>a</sup> (0,02)	987,45 <sup>b</sup> (179,46)	67 <sup>b</sup> (2,3)	59 <sup>a</sup> (5,7)
Negro	1,25	31,94 <sup>a</sup> (2,90)	0,09 <sup>b</sup> (0,05)	1127,58 <sup>b</sup> (147,30)	72 <sup>b</sup> (3,7)	60 <sup>a</sup> (3,6)
Negro	1,50	36,08 <sup>a</sup> (5,57)	0,05 <sup>b</sup> (0,03)	1523,72 <sup>b</sup> (295,02)	62 <sup>b</sup> (8,7)	62 <sup>a</sup> (2,7)

Em todos os ensaios verificou-se que o índice de escoamento ( $n$ ) apresentou valores superiores no recheio convencional ( $P < 0,05$ ). Em relação ao tipo de chocolate, o chocolate de leite apresentou valores mais elevados no índice de escoamento, seguidos do chocolate branco enquanto que os valores mais baixos foram observados nos recheios com chocolate negro (Tabela 26).

Em todos os ensaios, verificou-se que o bombom convencional apresentou valores inferiores nos parâmetros  $\eta$   $50 \text{ s}^{-1}$  e  $K$ , relativamente aos recheios com hidrocolóide (Tabela 26). Comparando os resultados apresentados com os obtidos na análise dos bombons comerciais (Tabela 12), verificou-se que os recheios convencionais de chocolate branco e de chocolate de leite apresentaram resultados da consistência ( $K$ ) similares aos do bombom Raffaello ( $130,33 \text{ Pa.s}^n$ ), enquanto a consistência do recheio convencional de chocolate negro apresentou resultados próximos do bombom Lindt Noir ( $421,60 \text{ Pa.s}^n$ ). A consistência apresentou, em todos os tipos de chocolate, uma correlação positiva com a concentração de hidrocolóide, tendo os valores mais elevados sido observados nos ensaios com 1,50 % de alginato (Figura 40). Verificou-se que os valores mais elevados foram observados nos recheios com chocolate negro (cerca de  $1523,72 \text{ Pa.s}^n$ ) e os mais baixos nos ensaios com chocolate de leite (cerca de  $182,56 \text{ Pa.s}^n$ ). Em todos os ensaios se verificou uma relação linear entre a consistência e a percentagem de alginato ( $0,9969 < r^2 < 0,9993$ ).

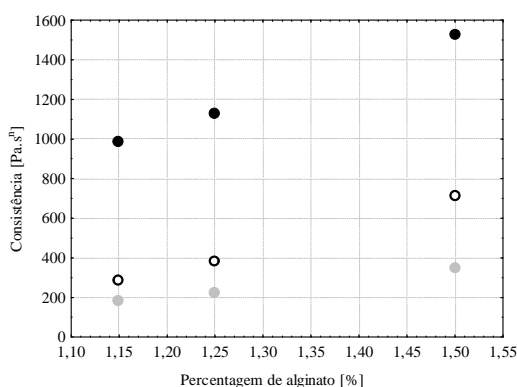


Figura 40 – Variação da consistência dos recheios de chocolate branco (○), chocolate de leite (●) e chocolate negro (●) com a percentagem de alginato

A luminância do recheio de chocolate branco convencional ( $L_{\text{recheio}}$ ) apresentou valores superiores, com diferenças significativas ( $P < 0,05$ ), aos dos recheios com utilização de hidrocolóide (1,15 %, 1,25 % e 1,50 %). No entanto, no recheio de chocolate de leite a luminância do recheio convencional apresentou resultados semelhantes ao recheio de

leite com 1,15 % de alginato, mas inferiores aos recheios de chocolate de leite com 1,25 % e com 1,50 % de alginato. No recheio com chocolate negro, a formulação convencional apresentou valores da luminância inferiores aos das formulações com hidrocolóide. Os valores mais baixos da luminância do recheio observados nos recheios convencionais de chocolate de leite e de chocolate negro poderão estar relacionados com o teor de chocolate usado nestas receitas (cerca de 60 % da massa total), muito superior à quantidade utilizada nas receitas com hidrocolóide, onde a quantidade de chocolate usado foi cerca de 22 % da massa total do recheio.

A luminância do chocolate de cobertura ( $L_{\text{cobertura}}$ ), tal como seria de esperar, não apresentou diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) entre os diferentes ensaios, uma vez que era proveniente do mesmo lote de matéria prima e o tempo mediano entre a produção dos bombons e a sua análise foi insuficiente para se verificar qualquer alteração.

## 7.2 – Caracterização química dos recheios

Os resultados do  $a_w$  indicam que o bombom convencional apresentou valores mais baixos que os recheios com hidrocolóide, com excepção dos ensaios com chocolate de leite (Tabela 27), o que pode ser devido à maior percentagem de água presente nas formulações com alginato.

Em relação à percentagem de hidrocolóide, não é possível observar tendências sobre a sua influência no  $a_w$ , tendo sido observados correlações diferentes para os diferentes tipos de chocolate.

A humidade dos recheios apresentou diferenças significativas entre os recheios convencionais e os recheios com utilização de hidrocolóide. Enquanto nos recheios convencionais a humidade variou entre 19 e 23 %, nas versões com hidrocolóide os valores registados variaram entre 38 e 41 %, resultado da substituição parcial do chocolate por leite magro nos bombons com hidrocolóide.

Em relação ao pH, em todos os tipos de chocolate verificou-se que o pH do recheio convencional apresentou valores inferiores aos recheios com utilização de hidrocolóide ( $P < 0,05$ ). Em relação à percentagem de alginato, não é possível concluir acerca da sua influência sobre o pH, tendo sido observadas correlações diferentes para os diferentes tipos de chocolate (Tabela 27).

Os resultados do teor de gordura (Tabela 27), tal como esperado, apresentaram diferenças significativas entre os recheios convencionais e os recheios com utilização de

hidrocolóide ( $P < 0,05$ ), resultado da substituição da nata e de parte do chocolate por leite magro e açúcar invertido, reduzindo o teor de gordura em cerca de 60 a 70 %.

Tabela 27– Resultados da análise química dos recheios

Chocolate	Perc.	$a_w$	Humid. (%)	pH (%)	Gord (%).	Proteína (%)	Cinza (%)	Açúcar (%)	Calorias (kcal/g)
Branco	Conv.	0,89 <sup>a</sup> (0,0)	22,72 <sup>a</sup> (1,61)	5,91 <sup>a</sup> (0,01)	28,8 <sup>a</sup> (0,0)	5,0 <sup>a</sup> (0,2)	1,8 <sup>b</sup> (0,0)	42,6 <sup>a</sup> (1,7)	449,8 <sup>a</sup> (7,9)
Branco	1,15%	0,92 <sup>b</sup> (0,0)	39,89 <sup>b</sup> (0,44)	6,30 <sup>b</sup> (0,17)	8,5 <sup>b</sup> (0,0)	3,1 <sup>b</sup> (0,2)	0,9 <sup>a</sup> (0,0)	47,6 <sup>a</sup> (0,4)	278,6 <sup>b</sup> (1,9)
Branco	1,25%	0,92 <sup>b</sup> (0,0)	38,23 <sup>b</sup> (2,01)	6,29 <sup>b</sup> (0,01)	9,1 <sup>b</sup> (0,2)	3,3 <sup>b</sup> (0,1)	1,8 <sup>b</sup> (0,0)	47,2 <sup>a</sup> (1,6)	283,9 <sup>b</sup> (4,1)
Branco	1,50%	0,92 <sup>b</sup> (0,0)	39,90 <sup>b</sup> (0,4)	6,27 <sup>b</sup> (0,03)	8,7 <sup>b</sup> (0,1)	3,1 <sup>b</sup> (0)	1,9 <sup>b</sup> (0,1)	46,3 <sup>a</sup> (0,7)	274,8 <sup>b</sup> (4,0)
Leite	Conv.	0,88 <sup>b</sup> (0,0)	19,22 <sup>a</sup> (2,51)	5,81 <sup>b</sup> (0,03)	29,2 <sup>a</sup> (0,9)	4,3 <sup>a</sup> (0,1)	1,3 <sup>a</sup> (0,0)	43,9 <sup>a</sup> (0,4)	455,7 <sup>a</sup> (7,0)
Leite	1,15%	0,85 <sup>d</sup> (0,0)	39,05 <sup>b</sup> (0,59)	6,04 <sup>a</sup> (0,02)	12,3 <sup>b</sup> (0,1)	3,5 <sup>b</sup> (0,0)	1,7 <sup>b</sup> (0,1)	43,9 <sup>a</sup> (0,4)	300,1 <sup>b</sup> (2,0)
Leite	1,25%	0,87 <sup>c</sup> (0,0)	39,14 <sup>b</sup> (0,36)	6,16 <sup>c</sup> (0,01)	11,9 <sup>b</sup> (0,4)	3,2 <sup>c</sup> (0,1)	1,8 <sup>b</sup> (0,0)	44,3 <sup>a</sup> (0,0)	297,0 <sup>b</sup> (3,9)
Leite	1,50%	0,89 <sup>a</sup> (0,0)	38,93 <sup>b</sup> (1,14)	6,20 <sup>c</sup> (0,02)	12,4 <sup>b</sup> (0,6)	3,2 <sup>bc</sup> (0,0)	1,7 <sup>b</sup> (0,0)	43,0 <sup>a</sup> (0,1)	296,1 <sup>b</sup> (4,2)
Negro	Conv.	0,79 <sup>d</sup> (0,0)	22,05 <sup>a</sup> (2,44)	5,28 <sup>a</sup> (0,02)	32,6 <sup>a</sup> (0,4)	5,0 <sup>a</sup> (0,1)	2,0 <sup>a</sup> (0,1)	38,9 <sup>a</sup> (2,4)	471,8 <sup>b</sup> (12,2)
Negro	1,15%	0,85 <sup>a</sup> (0,0)	40,38 <sup>b</sup> (0,2)	5,73 <sup>c</sup> (0,03)	13,5 <sup>b</sup> (2,3)	3,3 <sup>b</sup> (0,3)	1,8 <sup>a</sup> (0,1)	43,3 <sup>a</sup> (1,0)	291,3 <sup>b</sup> (5,2)
Negro	1,25%	0,84 <sup>b</sup> (0,0)	40,15 <sup>b</sup> (0,4)	5,82 <sup>b</sup> (0,04)	10,0 <sup>b</sup> (0,1)	3,3 <sup>b</sup> (0,1)	2,0 <sup>a</sup> (0,0)	44,6 <sup>a</sup> (0,0)	282,2 <sup>b</sup> (0,4)
Negro	1,50%	0,82 <sup>c</sup> (0,0)	39,00 <sup>b</sup> (0,74)	5,79 <sup>bc</sup> (0,02)	11,6 <sup>b</sup> (0,3)	3,4 <sup>b</sup> (0,1)	1,8 <sup>a</sup> (0,1)	43,8 <sup>a</sup> (0,4)	293,5 <sup>b</sup> (1,0)

Os resultados obtidos no teor de açúcar apresentaram variações entre 38,9% (chocolate negro) e 43,9 % (chocolate de leite), devido aos diferentes tipos de chocolate usados na produção dos recheios (Tabela 8). Apesar da formulação dos recheios com utilização de hidrocolóide utilizar um menor teor de chocolate, o teor de açúcar final permanece inalterado devido à incorporação de sacarose e de trimoline, não tendo sido observadas diferenças significativas nos diferentes recheios ( $P < 0,05$ ).

Os resultados obtidos na cinza apresentaram variações entre 0,9 % e 2 % (Tabela 27), no entanto, não foram observadas diferenças significativas entre os diferentes recheios ( $P \geq 0,05$ ).

Em relação ao valor calórico, verificou-se que os recheios com utilização de hidrocolóide apresentaram valores muito inferiores aos bombons convencionais (Tabela 27), tendo sido observadas diminuições em cerca de 33 a 40 % ( $P < 0,05$ ). Esta redução é consequência directa da diminuição do teor de gordura dos bombons convencionais, através da substituição parcial do chocolate, tal como referido anteriormente.

### 7.3 – Análise sensorial

Os recheios foram submetidos a uma análise hedónica, sob a forma de bombons com cobertura de chocolate negro, a um painel constituído por 52 provadores não-treinados e distribuídos de acordo com a Tabela 28.

Tabela 28 - Distribuição dos provadores por género e idade

Género	≤ 40 anos	> 40 anos	TOTAL
Masculino	4	11	<b>15</b>
Feminino	14	23	<b>37</b>
<b>TOTAL</b>	<b>18</b>	<b>34</b>	<b>52</b>

A avaliação sensorial da *cor* do recheio apresentou resultados elevados em todas as formulações, tendo obtido pontuações acima de 6 numa escala de 1 a 9 (Figura 41).

Os resultados da análise sensorial da *cor* apresentaram maior pontuação nas formulações convencionais nos recheios com chocolate branco e chocolate de leite. Por outro lado, nos recheios com chocolate negro, a formulação convencional obteve a pontuação mais baixa. Estes resultados são coerentes com a análise digital da imagem ( $L_{\text{recheio}}$ ), onde foram identificadas diferenças significativas nas diferentes formulações, especialmente nos recheios com chocolate branco e com chocolate negro (Tabela 26).

A avaliação sensorial da *cremosidade* do recheio indicou que a preferência do painel recaiu sobre o recheio convencional no caso dos recheios com chocolate branco e com chocolate de leite. Nos recheios com chocolate negro, a preferência da cremosidade do painel recaiu sobre o recheio com alginato a 1,15% e 1,25 %, tendo o recheio com alginato a 1,50% sido o menos pontuado (Figura 41c). Verificou-se uma boa correlação entre a cremosidade determinada pelo painel e a viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$ , determinada instrumentalmente (Tabela 26). Os resultados obtidos na análise sensorial e na viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$  vão ao encontro dos resultados obtidos em emulsões o/w onde se verificou que a percepção sensorial da cremosidade está relacionada com a viscosidade da fase contínua (Akhtar *et al.*, 2005). Em trabalhos anteriores, realizados em bebidas de chocolate com aplicação de hidrocolóides e amido, verificou-se que a utilização do índice de consistência e da  $\eta 50\text{s}^{-1}$  representavam um bom parâmetro para avaliação da preferência dos consumidores (Dogan *et al.*, 2011). De facto, no presente estudo verificou-se que os resultados mais baixos da cremosidade dos recheios, pelo painel, correspondem aos valores mais elevados da viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$ .

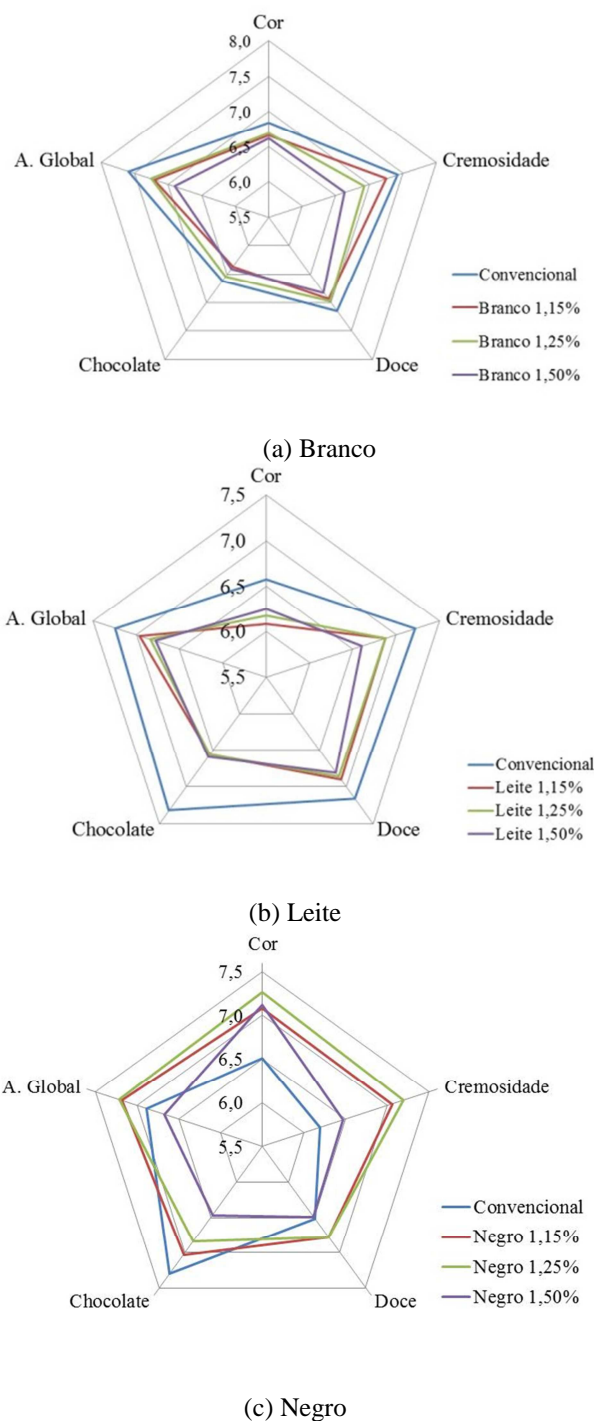


Figura 41 – Valores médios dos parâmetros avaliados nos diferentes tipos de recheio

Na apreciação do parâmetro *doce*, as amostras não apresentaram diferenças significativas em todos os tipos de chocolate (Figura 41), coerente com a determinação analítica do teor de açúcar, onde também não foram observadas diferenças significativas (Tabela 27). A análise do parâmetro *chocolate* permitiu concluir que a intensidade do sabor *sui generis* do chocolate usado no recheio não apresentou diferenças significativas entre a versão convencional e os ensaios com hidrocolóide. Os resultados da análise

sensorial destes dois parâmetros permitem concluir que um painel hedónico não-treinado e representativo do cliente-alvo deste tipo de produto não detecta diferenças no sabor entre a receita convencional e a versão de baixo valor calórico, permitindo concluir que é possível alterar a matriz convencional de fabrico sem alterar as características do sabor.

Foi observada uma menor pontuação no parâmetro *chocolate* nos ensaios com concentração de 1,50% de alginato de sódio, especialmente nos recheios com chocolate negro. Esta menor pontuação poderá ser devido à menor libertação dos compostos responsáveis pelo sabor em resultado do aumento da viscosidade do recheio (Yanes *et al.*, 2002a).

A *apreciação global* dos diferentes tipos de recheio apresentou diferentes resultados, em função do tipo de chocolate usado, mas de uma forma global as formulações obtiveram uma pontuação próxima de 7 numa escala de 1 a 9, o que indica boas perspectivas em termos de aceitação pelo público. No caso dos bombons com recheio de chocolate branco, a receita convencional apresentou pontuação mais elevada, seguida dos ensaios a 1,15 % e 1,25 %, e por fim, a formulação de alginato a 1,50% apresentou a menor pontuação (Figura 41). Nos bombons com recheio de chocolate de leite, a receita convencional apresentou pontuação mais elevada, não tendo sido observadas diferenças significativas entre os ensaios com hidrocolóide (Figura 41). Nos bombons com recheio de chocolate negro, a matriz convencional obteve pontuação inferior em alguns parâmetros (*cor*, *cremosidade* e *doce*), resultando numa apreciação global inferior às formulações com hidrocolóide, sendo o único caso onde as formulações com hidrocolóide mereceram a preferência do painel face à receita convencional (Figura 41). Verificou-se que os resultados da apreciação global não apresentaram correlação estatística relevante com o género e com a idade ( $P \geq 0,05$ ).

#### *Análise em componentes principais*

Para avaliar a importância da utilização de hidrocolóides na produção de recheios de baixo valor calórico foi, ainda, utilizado o método da análise em componentes principais (ACP), a partir dos resultados obtidos em onze atributos, nomeadamente atributos físico-químicos ( $a_w$ , pH, humidade e valor calórico), atributos reológicos (viscosidade aparente a  $50 \text{ s}^{-1}$ , índice de escoamento e consistência), atributos visuais ( $L_{\text{recheio}}$ ) e atributos sensoriais (*cremosidade*, *sabor doce* e a *apreciação global*). Na Tabela 29

podem-se observar os valores próprios e extracção dos componentes principais para os onze atributos referidos.

Tabela 29 – Valores próprios e extracção dos componentes principais.

Componente principal	Valor próprio	Variância (%)	Valor próprio acumulado	Variância acumulada (%)
1	5,05	45,88	5,05	45,88
2	3,39	30,77	8,43	76,65
3	1,48	13,45	9,91	90,10
4	0,70	6,34	10,61	96,44
5	0,21	1,90	10,82	98,34
6	0,11	0,98	10,93	99,32
7	0,04	0,39	10,97	99,72
8	0,02	0,21	10,99	99,92
9	0,01	0,05	11,00	99,98
10	0,00	0,02	11,00	100,00
11	0,00	0,00	11,00	100,00

Os dois primeiros componentes principais explicaram 76,7 % da variância: 45,9 % para o primeiro e 30,8 % para o segundo. Estes componentes foram os mais significativos pois foram os que apresentaram maior valor próprio. Com esta metodologia, os onze atributos escolhidos foram transformados em onze componentes, redefinindo o espaço e passando a ter valores próprios diferentes, sendo 5,1 o valor próprio do 1º componente e 3,4 o do segundo. Para perceber a importância relativa de cada atributo em relação a cada um dos dois primeiros componentes principais, determinaram-se os coeficientes de correlação entre os atributos (parâmetros originais) e os componentes principais (Tabela 30).

Tabela 30 – Coeficientes de correlação entre os atributos (variáveis iniciais) e os dois primeiros componentes principais CP1 e CP2.

Atributo	Componente	
	CP1	CP2
$a_w$	-0,64	0,70*
pH	-0,38	0,86*
Humidade % (m/m)	0,46	0,83*
Valor calórico (kcal/g)	-0,39	-0,88*
$\eta_{50s^{-1}}$	0,79*	0,33
n	-0,80*	-0,34
K	0,81*	0,21
$L_{recheio}$	-0,63	0,56
Sensorial “cremosidade”	-0,67*	0,24
Sensorial “sabor doce”	-0,93*	0,16
Sensorial “apreciação global”	-0,71*	-0,02

\* Correlações significativas ( $r > 0,7$ ).

Os resultados da análise mostraram que o 1º componente principal, CP1, é explicado, com maior peso, pela viscosidade aparente a  $50 s^{-1}$ , pela consistência (com valores de

correlação positivos) e pelo índice de escoamento bem como pelos atributos sensoriais cremosidade, sabor doce e apreciação global (com valores de correlação negativos).

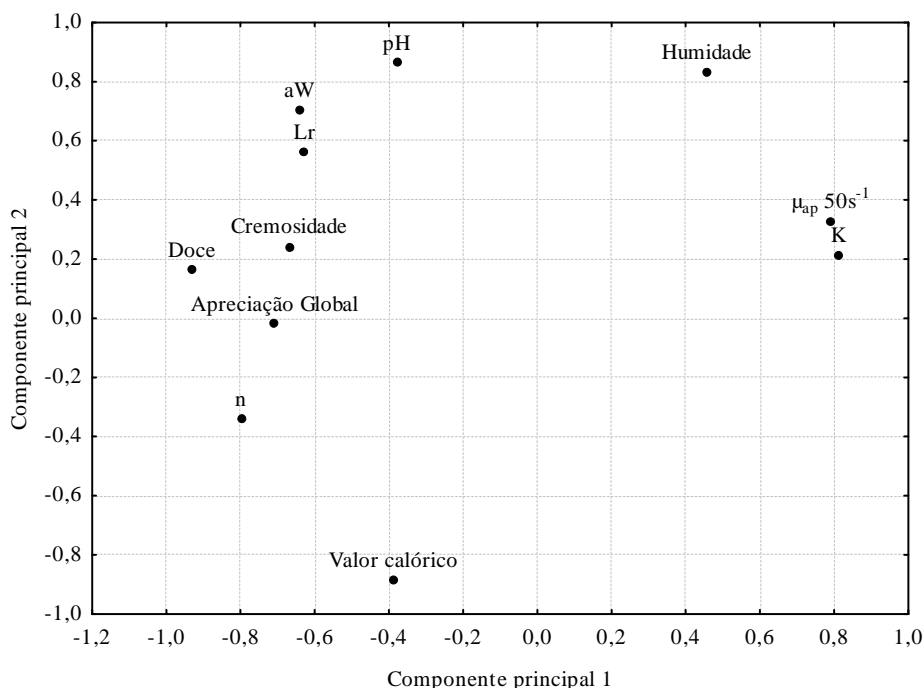


Figura 42 – Distribuição dos atributos no plano principal

O 2º componente principal, CP2, é explicado pelo  $a_w$ , pH e humidade (com valores de correlação positivos) e pelo valor calórico (com valor de correlação negativo). Assim, na Figura 42 pode observar-se a distribuição dos atributos no plano principal formado pelos dois primeiros componentes. Pode-se dizer que os atributos físicos, reológicos e sensoriais (hedónicos) são explicados pelo componente principal 1. As amostras com maior aceitabilidade (avaliando pela cremosidade, sabor doce e apreciação global), encontram-se do lado esquerdo do eixo do componente principal 1. O afastamento dos atributos reológicos ( $K$  e  $\eta$   $50\text{ s}^{-1}$ ) indica que há uma preferência do consumidor pelas amostras menos viscosas e consistentes. Os atributos químicos são explicados pelo eixo 2, estando o pH e a humidade na parte superior do eixo e o valor calórico na parte inferior. Em resumo, pode referir-se que o eixo 1 divide as amostras entre as mais apreciadas, do lado esquerdo, e as menos apreciadas, do lado direito, enquanto que o eixo 2 divide as amostras entre as mais calóricas, em baixo, e as menos calóricas, em cima. Na Figura 43 é possível observar a projecção das diferentes amostras no plano principal.

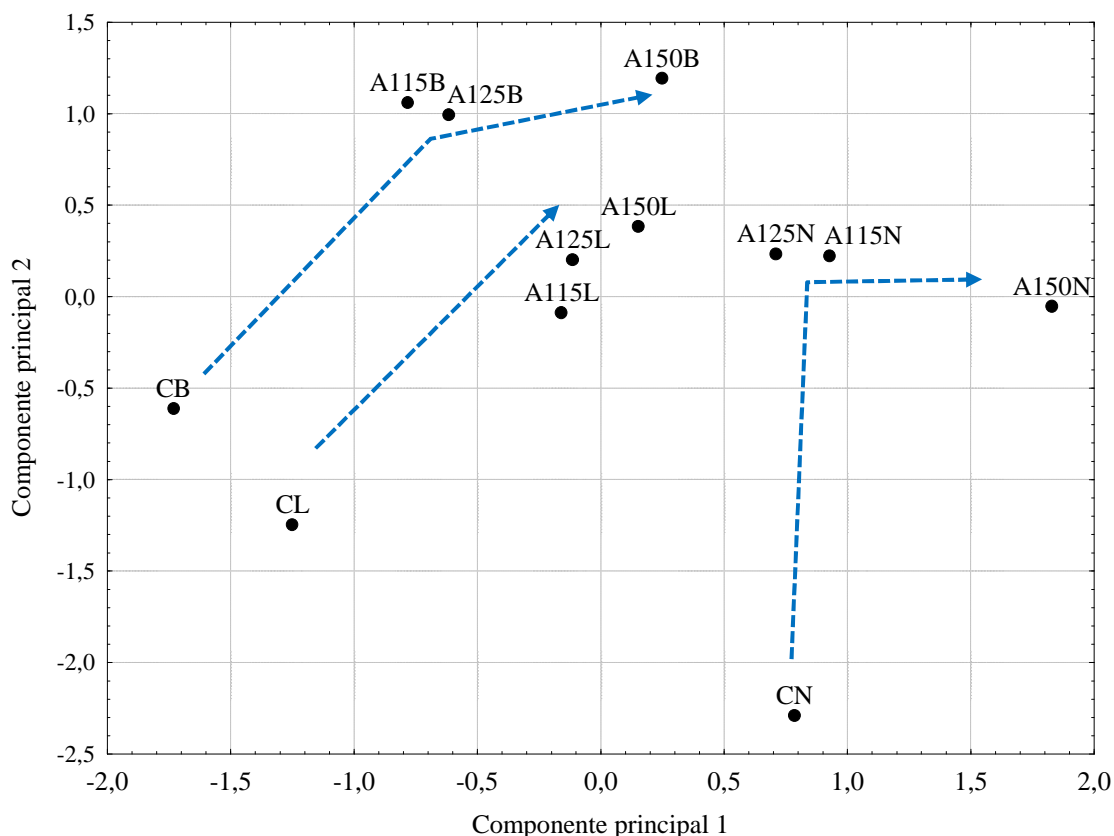


Figura 43 – Projecção das amostras no plano principal. Amostra convencional (C), amostra com adição de alginato (A); concentração de alginato; 1,15% (115), 1,25% (125) e 1,5% (150); tipo de chocolate: branco (B) leite (L) e negro (N)

Analisando as Figuras 42 e 43, em termos gerais, observou-se que a aplicação de alginato em recheios de chocolate (branco, leite e negro) promoveu uma diminuição acentuada no valor calórico. No entanto, os valores de humidade e pH têm tendência a aumentar, o que deve ser equacionado em termos de tempo de prateleira destes produtos. Por outro lado, observou-se que a adição de alginato aos recheios obtidos com chocolate branco e de leite, provocou uma diminuição na aceitabilidade, talvez justificada por um aumento da viscosidade e consistência associado a um abaixamento na luminância. Em relação aos recheios elaborados com chocolate negro, a diminuição da aceitabilidade notada em amostras com adição de alginato, só se observou para concentrações de alginato de 1,5 %.

#### 7.4 – Conclusões

Neste ensaio pretendeu-se optimizar a formulação delineada no segundo ensaio, com utilização do alginato de sódio na produção de bombons com baixo valor calórico, com o fim de identificar a concentração capaz de apresentar características idênticas à receita convencional.

As conclusões retiradas foram as seguintes:

- A análise dos componentes principais (ACP) permitiu concluir que a utilização de alginato contribuiu para a redução do valor calórico, no entanto, originou um aumento do pH e humidade;
- Em termos sensoriais, as formulações com alginato a 1,15% e 1,25% apresentaram-se como as melhores opções no desenvolvimento de bombons de baixo valor calórico, apresentando resultados mais próximos dos da receita convencional. Verificou-se também que a formulação com alginato a 1,50% obteve na *apreciação global* a pontuação sensorial mais baixa em todos os chocolates, possivelmente devido à perda de cremosidade do recheio;
- A avaliação sensorial da *cor* apresentou resultados satisfatórios na aceitação pelos provadores, independentemente do tipo de chocolate. Verificou-se que a avaliação sensorial da cor dos recheios com utilização de alginato apresentou melhor pontuação que a formulação convencional nos bombons com recheio de chocolate negro, enquanto que nos recheios com chocolate branco e chocolate de leite verificou-se a situação inversa. A análise digital da imagem é coerente com a avaliação sensorial, tendo sido identificadas diferenças entre a formulação convencional e as formulações com hidrocolóide. A análise digital da imagem do chocolate de cobertura não apresentou diferenças significativas;
- A consistência e a curva de escoamento dos recheios com alginato a 1,15% apresentaram grandes semelhanças com a receita convencional, em todos os tipos de chocolates.

## CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho o principal objectivo foi o desenvolvimento de um novo produto de chocolataria, com valor energético reduzido, através da incorporação de hidrocolóides no recheio. Antes de iniciar o estudo do desenvolvimento do novo produto, entendeu-se ser útil aprofundar o conhecimento existente sobre a evolução do consumo de chocolate, das propriedades benéficas do chocolate na saúde e da importância dos hidrocolóides na estabilidade de emulsões. O estudo do desenvolvimento do novo produto integrou a monitorização das propriedades físico-químicas, microbiológicas e estruturais ao longo do tempo e a optimização das variáveis envolvidas no processo de produção e conservação: i) selecção do hidrocolóide (carboximetilcelulose, alginato, pectina de alto metoxilo, pectina de baixo metoxilo, iota-carragenato ou goma xantana); ii) concentração de hidrocolóide (0,5 % ou 1 %); iii) temperatura de conservação (-20 °C, -10 °C ou 4 °C); iv) tempo de conservação (0, 6 ou 12 meses) e, v) tipo de chocolate (branco, leite ou negro).

O primeiro ensaio permitiu uma caracterização reológica de um conjunto representativo dos bombons comerciais existentes no mercado, por forma a estabelecer termos de comparação no desenvolvimento de novas formulações com baixo valor calórico. Verificou-se que os valores da consistência dos bombons comerciais apresentam variações entre 102,94 Pa.s<sup>n</sup> e 4621,82 Pa.s<sup>n</sup>, em grande parte devido ao tipo de chocolate usado no recheio, e todos apresentaram comportamento reofluidificante.

O segundo ensaio teve por objectivo avaliar a influência do tipo de hidrocolóide, e sua percentagem, nas características físicas, químicas e microbiológicas dos recheios. Verificou-se que a utilização de hidrocolóides apresentou diferenças significativas no  $a_w$  nos ensaios com recheio de chocolate de leite, em especial com a pectina de alto metoxilo (0,85) e alginato (0,84).

Em termos de pH, a utilização de pectina de alto metoxilo originou uma diminuição para valores entre 5,55 (negro) e 5,91 (branco), inferior aos restantes ensaios.

Na humidade, foram observados valores mais baixos nos recheios com chocolate negro (40,05 a 43,42 %) e mais elevados nos recheios com chocolate branco (41,50 a 45,34 %). De um modo geral, observou-se uma correlação positiva entre percentagem de hidrocolóide e humidade.

Os parâmetros microbiológicos apresentaram valores reduzidos, inferiores aos limites máximos aconselhados, apresentando estabilidade do ponto de vista da segurança alimentar.

Os parâmetros reológicos considerados apresentaram uma forte correlação com a percentagem de hidrocolóide e também apresentaram uma forte influência do tipo de chocolate usado no recheio. Foram observados os valores mais elevados de  $K$  nos recheios com chocolate negro (32,37 Pa.s<sup>n</sup> a 235,86 Pa.s<sup>n</sup>), enquanto os mais reduzidos foram observados nos recheios com chocolate branco (1,86 Pa.s<sup>n</sup> a 132,88 Pa.s<sup>n</sup>). Todos os ensaios apresentaram um comportamento reofluidificante ( $n < 1$ ), tendo sido observados os valores mais elevados (0,87 a 0,97) nos ensaios testemunho, ou seja, sem adição de hidrocolóide e mais próximo do comportamento Newtoniano, como é previsível, já que a adição de hidrocolóide acentua o carácter reofluidificante.

Como seria de esperar, o tipo de chocolate apresentou influência na análise digital da cor do recheio, com valores de luminância mais baixos no chocolate negro ( $31,99 < L_{\text{recheio}} < 47,74$ ) e mais elevados no chocolate branco ( $176,56 < L_{\text{recheio}} < 205,90$ ), tendo sido observadas correlações positivas ( $P < 0,05$ ) da luminância com a concentração de hidrocolóide nos recheios com chocolate branco e com chocolate negro.

O terceiro ensaio, relativo à conservação durante 12 meses, permitiu concluir que a única temperatura capaz de manter as características originais do produto é a de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante a conservação, todos os ensaios apresentaram uma diminuição significativa ( $P < 0,05$ ) da humidade e do  $a_w$  durante o tempo de conservação, originando alterações nas características reológicas. Os valores mais reduzidos da humidade foram observados nos recheios de chocolate negro após 12 meses de conservação, onde também foram observados os valores mais elevados na consistência (entre 258,28 e 499 Pa.s<sup>n</sup>). A correlação entre humidade e os parâmetros reológicos foi observada em todos os ensaios ( $P < 0,05$ ), pelo que se pode atribuir uma relação causa-efeito nas alterações das características de escoamento observadas durante a conservação.

Verificou-se que existe uma alteração na coloração dos recheios durante a conservação, detectada pela análise digital da imagem. Em todos os ensaios foram identificadas alterações significativas na coloração do chocolate de cobertura durante a conservação, no entanto, apenas nos bombons com recheio de chocolate branco foi identificada uma correlação positiva ( $P < 0,05$ ) generalizada.

O quarto ensaio, relativo à otimização da concentração de alginato, permitiu concluir que existe uma redução significativa do valor calórico do recheio na nova formulação com incorporação de hidrocolóide, em relação à formulação convencional, consequência da redução do teor de chocolate. Em termos reológicos, a percentagem 1,15 % de alginato apresentou maior semelhança com o comportamento dos recheios convencionais em todos os chocolates, consistente com o observado com o parâmetro *cremosidade* da análise sensorial. De facto, os resultados indicaram uma preferência do painel pela cremosidade do recheio com 1,15 % e 1,25 % de alginato, em todos os chocolates, enquanto a concentração de 1,50 % se mostrou excessiva, obtendo pontuação mais reduzida na apreciação global.

### **Perspectivas de trabalhos futuros**

Com o desenvolvimento deste trabalho revelaram-se algumas necessidades de eventuais linhas de investigação para trabalhos futuros, nomeadamente.

- Identificação de materiais de embalagens capazes de minimizar a perda de humidade durante a conservação;
- Estudo da utilização de chocolate de cobertura sem açúcar, por forma a eliminar o efeito *sugar bloom* e reduzir mais o valor calórico do bombom.

## CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aeschlimann, J.; Beckett, S. (2000). International inter-laboratory trials to determine the factors affecting the measurement of chocolate viscosity. *Journal of Texture Studies* **31** : 541 - 576
- Afoakwa, E.; Paterson, A.; Fowler, M. (2007). Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review. *Trends in Food Science and Technology* **18** : 290 - 298
- Afoakwa, E. (2010). *Chocolate science and technology*. Wiley-Blackwell, Oxford
- Afonso, C. (2007). *Desenvolvimento de bombons de baixo valor calórico*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Alimentos. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Akhtar, M.; Stenzel, J.; Murray, B.; Dickinson, E. (2005). Factors affecting the perception of creaminess of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* **19** : 521 - 526
- Alais, C. (1985). *Ciencia de la leche - principios de técnica lechera*, Editorial Reverté, S.A., Barcelona
- Ali, A.; Selemat, J.; Che Man, Y.; Suria, A. (2001). Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate. *Food Chemistry* **72** : 491 - 497
- Almeida, M. (1999). *Cacau. Tecnologia pós-colheita. A fracção volátil no flavour*. Tese de doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Almeida, M. (2003). Efeito da tecnologia pós-colheita na fracção volátil do flavour a cacau. Estudo de uma fermentação em S. Tomé e Príncipe. *Anais do Instituto Superior de Agronomia* **49** : 9 - 24
- Almeida, M. (2010). Secagem do cacau: mais do que uma desidratação. *1º Encontro Português de Secagem dos Alimentos*. Viseu, 22 de Outubro
- Almeida, M.; Nunes, C.; Machado, A.; Ferreira-Dias, S. (2005). Ensaios de intensificação do atributo “álcool” em recheios para bombons de chocolate. *Actas do 7º Encontro de Química dos Alimentos*. Viseu, 13 - 16 de Abril
- Alvarenga, N. (2008). *Introdução da tecnologia de congelação na produção de queijo de ovelha*. Tese de doutoramento em Engenharia Agro-Industrial. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- AN/TT (1700). *Processo de Manuel Lopes de Oliveira*. PT/TT/TSO-IL/028/06609. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa

- AN/TT (1726). *Processo de Gabriel Garcia*. PT/TT/TSO-IL/028/09633. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AN/TT (1737). *Silva de várias, e bellas noticias. Tomo 1*. Manuscritos da Livraria n.º 929 (8). PT/TT/MSLIV/0929. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AN/TT (1744). *Conta das encomendas enviadas ao Visconde de Vila Nova de Cerveira*, [D. Tomás da Silva Teles]. PT/TT/VNC/C/05029. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AN/TT (1761). *Termos de licença para o estabelecimento de fábricas*. PT/TT/JC/A-C/2. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AN/TT (1764). *Carta de confirmação de mercê de terras no Maranhão, concedidas a José Meireles Maciel Parente*. PT/TT/RGM/D/0018/17001. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AN/TT (1775). *Diário H, n.º 1 - 1775 e 1776*. PT/TT/CGGPM/A/1/173. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AN/TT (1792). *Acção cível de libelo em que é autor Pedro Nolasco Gaspar e réu Manuel da Silva Campelina*. PT/TT/JIM/D/0010/00009. Arquivo Nacional da Torre do Tombo, Lisboa
- AOAC (1990). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 15ª Ed, Washington
- Arias, G. (1752). *Tratado physico-medico, de las virtudes, Qualidades, Provechos, Uso, Y Abuso, Del Café, Del Thé, Del Chocolate, Y Del Tabaco*. Imprensa de los Herederos de Francifco Hierro, Madrid. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://www.bne.es>
- Ascherio, A.; Hennekens, C.; Willett, W.; Sacks, M.; Rosner, B.; Manson, J.; Witteman, J.; Stampfer, M. (1996). Prospective study of nutritional factors, blood pressure and hypertension among US women. *Hypertension* **27** : 1065 - 1072
- Bachrun, T. (2005). *Produção de massas de chocolate com baixo teor de manteiga de cacau. Utilização de emulsionantes*. Relatório de trabalho de fim de curso da licenciatura em Engenharia Alimentar. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- Bachrun, T.; Machado, A.; Valdemar, A.; Almeida, M. (2005). Production of chocolate and confectionery masses with low fat content. Effect of different emulsifiers. *Actas do 7º Encontro de Química dos Alimentos*. Viseu, 13 – 16 de Abril

- Batista, A.; Raymundo, A.; Sousa, I.; Empis, J. (2006). Rheological characterization of coloured oil-in-water food emulsions with lutein and phycoerythrin added to the oil and aqueous phases. *Food Hydrocolloids* **20** : 44 – 52
- Bayarri, S.; González-Tomás, L.; Costell, E. (2009). Viscoelastic properties of aqueous and milk systems with carboxymethyl cellulose. *Food Hydrocolloids* **23** : 441 – 450
- Beckett, S. (2008). *The science of chocolate*. 2ª Ed. RSC Publishing, Cambridge
- Beckett, S. (2009). Chapter 10. Chocolate flow properties. *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. 4ª Ed. Wiley-Blackwell, Oxford
- Blakemore, W.; Harpell, A. (2010). 5. Carrageenan. *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*. Ed. Alan Imeson. Wiley-Blackwell, Oxford
- Bravo, J. (1754). *El Ayuno Reformado, Segun Practica de la Primitiva Iglesia, Por los Cinco Breves de Nuestro Santissimo Padre Benedicto XIV*. Oficina de Pasqual Ibañez, Pamplona. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://www.bne.es>
- Brejnholt, S. (2010) 13. Pectin. *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*. Ed. Alan Imeson. Wiley-Blackwell, Oxford
- Briones, V.; Aguilera, J. (2005). Image analysis of change in surface color of chocolate. *Food Research International* **38** : 87 - 94
- Briones, V.; Aguilera, J.; Brown, C. (2006). Effect of surface topography on color and gloss of chocolate samples. *Journal of Food Engineering* **77** : 776 – 783
- Bylund, G. (1995). *Dairy processing handbook*. Ed. Tetra Pak, Lund
- Caldera de Heredia, G. (1658). *Tribunal, medicum, magicum et politicum*. 2 Vol. Ed. Lugduni Batavorum, apud Johannem Elsevirium. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://reader.digitale-sammlungen.de/resolve/display/bsb10330492.html>
- Canada, J. (2001). *Caracterización sensorial y físico-química del Queijo Serpa*. Tese de doutoramento em Tecnologia de Alimentos. Universidad de Extremadura, Cáceres
- Colmenero de Ledesma, A. (1631). *Curioso tratado de la naturaleza y calidad del chocolate, dividido en quatro puntos. En el primeiro se trata, que sea chocolate; que calidad tenga el cacao, y los demás ingredientes. En el segundo, se trata la calidad que resulta de. todos ellos. En el tercero se trata el modo de hazerlo, y de quantas maneras se toma en las Indias, y qual dellas es mas saludable. El ultimo punto trata de la cantidad, y como se ha de tomar, y en que tiempo y que personas*. Por Francisco Martínéz, Madrid. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://www.bne.es>

- Dalgleish, D. (2004). Cap.1 – Food emulsions: their structures and properties. *Food Emulsions*. 4<sup>a</sup> Ed. Ed. Stig E. Friberg, Kare Larsson, Johan Sjoblom. Marcel Dekker Inc., New York
- Darling, D.; Birkett, R. (2008). Cap. 1 - Food colloids in practice. 3<sup>a</sup> Ed. *Food Emulsions and Foams*. Ed. Eric Dickinson. Woodhead Publishing Limited, Cambridge
- De Clercq, N.; Moens, K.; Depypere, F.; Ayala, J.; Calliauw, G.; De Greyt, W.; Dewettinck, K. (2012). Influence of cocoa butter refining on the quality of milk chocolate. *Journal of Food Engineering* **111** : 412 - 419
- De Graef, V.; Depypere, F.; Minnaert, M.; Dewettinck, K. (2011). Chocolate yield stress as measured by oscillatory rheology. *Food Research International* **44** : 2660 – 2665
- Dias, M. (1961). As frotas do cacau da Amazônia (1756-1777). Subsídios para o estudo do fomento ultramarino português do século XVIII. *Actas do Congresso Internacional de História dos Descobrimientos (V)* : 53 - 71, Lisboa
- Dillinger, T.; Barriga, P.; Escárcega, S.; Jimenez, M.; Lowe, D.; Grivetti, L. (2000). Food of the Gods: Cure for Humanity? A Cultural History of the Medicinal and Ritual Use of Chocolate. *Journal of Nutrition* **130** : 2057S - 2072S
- Do, T.; Hargreaves, J.; Wolf, B.; Hort, J.; Mitchell, J. (2007). Impact of Particle Size Distribution on Rheological and Textural Properties of Chocolate Models with Reduced Fat Content. *Journal of Food Science* **72** (9) : E541 - E552
- Dogan, M.; Toker, O.; Goksel, M. (2011). Rheological behavior of instant hot chocolate beverage: Part 1. Optimization of the effect of different starches and gums. *Food Biophysics* **6** : 512 – 518
- Draget, K. (2009). Chapter 29-Alginates. *Handbook of hydrocolloids*. 2<sup>a</sup> Ed. Ed. G.O. Phillips and P.A. Williams. Woodhead Publishing Limited, Cambridge
- EFSA (2012). Scientific Opinion on the substantiation of a health claim related to cocoa flavanols and maintenance of normal endothelium-dependent vasodilation pursuant to Article 13(5) of Regulation (EC) No 1924/2006. *EFSA Journal* 10(7): 2809
- Engelen, L.; de Wijk, R.; Prinz, J.; Janssen, A.; Van Der Bilt, A.; Weenen, H.; Bosman, F. (2003). A comparison of the effect of added saliva, alpha-amylase and water on texture and flavor perception in semisolid foods. *Physiology and Behaviour* **78** : 805 – 811
- Engmann, J.; Mackley, M. (2006). Semi-solid processing of chocolate and cocoa butter. The experimental correlation of process rheology with microstructure. *Food and Bioproducts Processing* **84** (C2) : 95 – 101

- Espada, A. (2009). *Desenvolvimento de uma pasta de chocolate com azeite virgem DOP*. Relatório do projecto de fim de curso em Engenharia Alimentar. Instituto Politécnico de Beja, Beja
- Fernandes, V.; Müller, A.; Sandoval, A. (2013). Thermal, structural and rheological characteristics of dark chocolate with different compositions. *Journal of Food Engineering* **116** : 97 – 108
- Ford, L.; Borwankar, R.; Pechak, D.; Schwimmer, B. (2004). Cap. 13 - Dressings and Sauces. *Food Emulsions*. 4<sup>a</sup> Ed. Ed. Stig E. Friberg, Kare Larsson, Johan Sjoblom. Marcel Dekker Inc. New York
- Franco, J.; Raymundo, A.; Sousa, I.; Gallegos, C. (1998). Influence of processing variables on the rheological and textural properties of lupin protein-stabilized emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **46** (8) : 3109 - 3115
- Gámbaro, A.; Giménez, A.; Varela, P.; Garitta, L.; Hough, G. (2004). Sensory shelf-life estimation of “alfajor” by survival analysis. *Journal of Sensory Studies* **19** : 500 – 509
- Ghosh, V.; Ziegler, G.; Anantheswaran, R. (2013). Fat, moisture, and ethanol migration through chocolates and confectionary coatings. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **42** (6): 583 - 626
- Glicerina, V.; Balestra, F.; Rosa, M.; Romani, S. (2013). Rheological, textural and calorimetric modifications of dark chocolate during process. *Journal of Food Engineering* **119** : 173 – 179
- González-Tomás, L.; Bayarri, S.; Taylor, A.; Costell, E. (2008). Rheology, flavour release and perception of low-fat dairy desserts. *International Dairy Journal* **18** : 858 - 866
- Hagerman, A.; Butler, L. (1981). The specificity of the proantocyanins–protein interaction. *Journal of Biological Chemistry* **256** : 4494 – 4497
- Heim, K.; Tagliaferro, A.; Bobilya, D. (2002). Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *Journal of Nutritional Biochemistry* **13** : 572 – 584
- Helgerud, T.; Gaserod, O.; Fjaereide, T.; Andersen, P.; Larsen, C. (2010). 4.Alginates. *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*. Ed. Alan Imeson. Wiley-Blackwell, Oxford
- Hertog, M.; Feskens, E.; Hollman, P.; Katan, M.; Kromhout, D. (1993). Dietary antioxidant flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet*. **342** : 1007 - 1011
- Hertog, M.; Kromhout, D.; Aravanis, C.; Blackburn, H.; Buzina, R.; Fidanza, F.; Gioampaoli, S.; Jansen, A.; Menotti, A.; Nedeljkovic, S.; Pekkarinen, M.; Simic, B.; Toshima, H.;

- Feskens, E.; Hollman, P.; Katan, M. (1995). Flavonoid Intake and longterm risk of coronary heart disease and cancer in the Seven Countries Study. *Arch Intern Med.* **155** : 381 - 386
- Hondo, H. (2013). *Modeling of moisture migration through chocolate*. Master of Science thesis in the Master degree programme Materials Chemistry and Nanotechnology. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden
- ICCO (2012). *The World Cocoa Economy: Past and Present*. 146<sup>th</sup> Meeting. Londres, 18-21 Setembro. Acedido a 5 de Outubro de 2013 em [http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat\\_view/30-related-documents/45-statistics-other-statistics.html](http://www.icco.org/about-us/international-cocoa-agreements/cat_view/30-related-documents/45-statistics-other-statistics.html)
- ISO 8589 (2007). *Sensory analysis – General guidance for the design of test rooms*. Ed. International Organization of Standardization, Gêneve, Suíça
- Khaw, K.; Barrett-Connor, E. (1987). Dietary potassium and stroke-associated mortality. *N Engl J Med.* **316** : 235 - 240
- Knekt, P.; Jarvinen, F.; Reunanen, A.; Maatela, J. (1996). Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study. *BMJ* **312** : 478 - 481
- Kondo, K.; Hirano, R.; Matsumoto, A.; Igaraschi, O.; Itakura, H. (1996). Inhibition of LDL oxidation by cocoa. *Lancet* **348** : 1514
- Lacasse, D. (1995). *Introdução à microbiologia alimentar*. Instituto Piaget, Lisboa
- Ladeira, E. (2007). *Estudo das características reológicas e sensoriais em bombons de chocolate*. Relatório do projecto de fim de curso em Engenharia Alimentar. Instituto Politécnico de Beja, Beja
- Lambert, J. (2009). Chapter 27. Nutrition and health aspects of chocolate. *Industrial chocolate manufacture and use*. 4<sup>a</sup> Ed. Blackwell Publishing
- Larsson, K. (1966). *Acta Chemica Scandinavica* **20**: 2255–2260 (in Beckett, 2009)
- Lersch, M. (2010). *Texture – a hydrocolloid recipe collection*. (V.2.3, 2010). Ed. Martin Lersch. Acedido a 8 de Maio de 2013 em <http://blog.khymos.org/recipe-collection/>
- Lima, L.; Almeida, M.; Rob Nout, M.; Zwietering, M. (2011). Theobroma cacao L., “The Food of the gods”: Quality determinants of commercial cocoa beans, with particular reference to the impact of fermentation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **51** : 731 – 761
- Loira, I.; Vejarano, R.; Morata, A.; Ricardo-da-Silva, J.; Laureanao, O.; González, M.; Suárez-Lepe, J. (2013). Effect of *Saccharomyces* strains on the quality of red wines aged on lees. *Food Chemistry* (**139**) : 1044 - 1051

- Lopez y Lopez, M. (1869). *Sucinta reseña y observaciones acerca del origen del chocolate y su fabricación*. 2ª Ed. Imprensa de José M. Ducazcal, Madrid. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://www.bne.es>
- Karim, A.; Bhat, R. (2008). Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects. *Trends in Food Science and Technology* **19**: 644 - 656
- Macht, M.; Mueller, J. (2007). Research report - Immediate effects of chocolate on experimentally induced mood states. *Appetite* **49** : 667 – 674
- Martín de la Cruz (1552). *Libellus de medicinalibus indorum herbis*. Segundo tradução latina de Juan Badiano. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://www.bne.es>
- Miquelim, J.; Alcantara, M.; Lannes, S. (2011). Stability of fruit bases and chocolate fillings. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **31** (1) : 270-276
- Misnawi; Jinap, S.; Jamilah, B.; Nazamid, S. (2004). Sensory properties of cocoa liquor as affected by polyphenol concentration and duration of roasting. *Food Quality and Preference* **15** : 403 – 409
- Montgomery, D. (1984). *Design and Analysis of Experiments*, 2ª edição, John Wiley & Sons, Singapore
- Muguet, P. (1685). *Tractatus Novi de Potu Caphe, de Chinensium The, et De Chocolata*. Paris. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://www.bne.es>
- Mursu, J.; Voutilainen, S.; Nurmi, T.; Rissanen, T.; Virtanen, J.; Kaikkonen, J.; Nyysönen, K.; Salonen, J. (2004). Dark chocolate consumption increases HDL cholesterol concentration and chocolate fatty acids may inhibit lipid peroxidation in healthy humans. *Free Radical Biology & Medicine* **37** (9) : 1351 – 1359
- Nieuwenhuyzen, W.; Szuhaj, B. (1998). Effects of lecithins and proteins on the stability of emulsions. *Fett/Lipid* **100** (7): 282 – 291
- Nopens, I.; Foubert, I.; De Graef, V.; Van Laere, D.; Dewettinck, K.; Vanrolleghem, P. (2008). Automated image analysis tool for migration fat bloom evaluation of chocolate coated food products. *LWT* **41** : 1884 – 1891
- NP 3277-1 (1987). *Microbiologia alimentar. Contagem de bolores e leveduras. Parte 1: Incubação a 25°C*. 1ª Edição. Instituto Português da Qualidade, Caparica.
- NP 4405 (2002). *Microbiologia alimentar. Regras gerais para a contagem de microrganismos. Contagem de colónias a 30°C*. 1ª Edição. Instituto Português da Qualidade, Caparica.

- Nunes, C.; Ferreira-Dias, S.; Sousa, I.; Machado, A.; Soares, J.; Almeida, M. (2003a). Optimização de uma formulação de recheio aromatizado com vinho do Porto para bombons de chocolate. *Actas do 6º Encontro de Química dos Alimentos (I)*: 277 – 281. Lisboa, 22 - 25 de Junho
- Nunes, M.; Batista, P.; Raymundo, A.; Alves, M.; Sousa, I. (2003b). Vegetable proteins and milk puddings. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **31** : 21 - 29
- Osman, H.; Nazaruddin, R.; Lee, S. (2004). Extracts of cocoa (*Theobroma cacao* L.) leaves and their antioxidation potential. *Food Chemistry* **86** : 41 – 45
- Pajin, B.; Karlovic, D.; Omorjan, R.; Sovilj, V.; Antic, D. (2007). Influence of filling fat type on praline products with nougat filling. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **109** : 1203 – 1207
- Parker, G.; Parker, I., Brotchie, H. (2006). Review - Mood state effects of chocolate. *Journal of Affective Disorders* **92**: 149 – 159
- Pereira, A. (2004). *Influência da manteiga de cacau e da temperagem nas propriedades do chocolate*. Relatório do projecto de fim de curso em Engenharia Alimentar. Instituto Politécnico de Beja, Beja
- Pimentel, F.; Nitzke, J.; Klipel, C.; Jong, E. (2010). Chocolate and red wine – A comparison between flavonoids content. *Food Chemistry* **120** : 109 – 112
- Pinelo, A. (1629). *Epitome de la biblioteca oriental i occidental, nautica i geografica*. Reprodução de Juan Roldan. Fac-simile (1919). Bibliófilos Argentinos, Buenos Aires
- Pinelo, A. (1636). *Question moral si el chocolate quebranta el ayuno eclesiastico*. Ed. Viuda de Iuan Gonzalez, Madrid. Fac-simile da 1ª Ed (1994). Centro de Estudios de Historia de México, Condumex, Cidade do México
- Pires, R. (2007). *Estudo de shelf-life de bombons de chocolate com recheio confeccionados artesanalmente*. Relatório de trabalho de fim de curso em Engenharia Alimentar. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa
- PR XP V09-500 (2006). *Directives générales pour la réalisation d'épreuves hédoniques effectuées avec des consommateurs dans un espace contrôlé*. Avant-project de norme. Ed. AFNOR, Paris, França
- Rao, M. (2007). Cap. 1 - Introduction: Food Rheology and Structure. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods. Principles and Applications*. 2ª Ed. Springer
- Rassaf, T.; Kelm, M. (2008). Cocoa flavanols and the nitric oxide-pathway: targeting endothelial dysfunction by dietary intervention. *Drug Discovery Today: Disease Mechanisms* **5**: e273-e278

- Raymundo, A.; Empis, J.; Sousa, I. (1998). Optimisation of lupin protein emulsion composition. *Polish Journal of Food and Nutrition Science* **7/48** (3) : 127(S) – 134(S)
- Rebello, R.; Silva, M.; Almeida, M. (2003). Efeito da temperatura na cinética de cristalização da manteiga de cacau. *Actas do 6º Encontro de Química dos Alimentos (I)* : 272 – 276. Lisboa, 22-25 de Junho
- Renaud, S.; de Lorgeril, M. (1992). Wine, alcohol, platelets and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet*. **339** : 1523 - 1526
- Rimm, E.; Katan, M.; Ascherio, A.; Stampfer, M.; Willett, W. (1996). Relation between intake of flavonoids and risk for coronary heart disease in male health professionals. *Ann Intern Med*. **125** : 384 - 389
- Robertson, G. (2010). Cap.1 Food packaging and shelf life. *Food Packaging and Shelf Life*. Ed. Gordon Roberston. CRC Press, Boca Raton
- Rodrigues, D. (1683). *Arte de cozinha dividida em duas partes, a primeyra trata do modo de cozinhar varios pratos de toda a casta de carne, & de fazer conservas, pasteis, tortas, & empadas. A segunda trata de peyxes, marisco, fruttas, hervas, ovos, lacticinios, conservas, & doces: com a forma dos banquetes para qualquer tempo do anno. / Composta, & de novo accrescentada por Domingos Rodriguez*. Impresso em Lisboa : na officina de João Galraõ: a custa de Manoel Lopes Ferreira. Acedido a 8 de Agosto de 2013 em <http://purl.pt/16742>
- Romanczyk, L.; Hammerstone, J.; Buck, M.; Post, L.; Cipolla, G.; Micceland, C.; Mundt, J.; Schmitz, H. (1997). *Cocoa Extract Compounds and Methods for Making and Using the Same*. Patent Cooperation Treaty (PCT) WO 97/36497, USA: Mars Incorporated
- Rusconi, M.; Conti, A. (2010). *Theobroma cacao* L., the Food of the Gods: A scientific approach beyond myths and claims. *Pharmacological Research* **61** (1) : 5 - 13
- Sahin, S.; Sumnu, S. (2006). 6-Surface properties of foods. *Physical properties of foods*. Ed. Springer
- Santos, M.; Correia, C.; Cunha, M.; Saraiva, M.; Novais, M. (2005). Valores guia para avaliação da qualidade microbiológica de alimentos prontos a comer preparados em estabelecimentos de restauração. *Revista da Ordem dos Farmacêuticos* (64) : 66 - 68
- Schantz, B.; Rohm, H. (2005). Influence of lecithin-PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT* **38** : 41 – 45

- Semedo, J. (1704). *Polyanthea Medicinal. Noticias Galenicas, e chymicas, Repartidas em Tres Tratados*. Na Officina de Antonio Pedroso Galram, Lisboa. Biblioteca Nacional, Lisboa
- Slettengren, K. (2010). *Crack formation in chocolate pralines*. Master of Science thesis in the Master degree programme Biotechnology. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden
- Sokmen, A.; Gunes, G. (2006). Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate. *LWT* **39** : 1053 – 1058
- Sousa, I. (2001). A reologia dos produtos alimentares. *Reologia e Suas Aplicações Industriais* Ed. A. G. Castro, J. A. Covas, A. C. Diogo : 131-158. Ciência e Técnica, Instituto Piaget, Lisboa
- Steinberg, F.; Bearden, M.; Keen, C. (2003). Cocoa and chocolate flavonoids: Implications for cardiovascular health. *Journal of The American Dietetic Association* **103** : 215 - 223
- Stoops, K. (2011). *Evaluation of storage temperature on quality parameters of dark chocolate: Effect of fat and xanthan gum* (in Dutch). Katholieke Hogeschool Kempen, Geel, Bélgica
- Svanberg, L.; Ahrné, L.; Lorén, N.; Windhab, E. (2012a). A method to assess changes in mechanical properties of chocolate confectionery systems subjected to moisture and fat migration during storage. *Journal of Texture Studies* **43** : 106 – 114
- Svanberg, L.; Lorén, N.; Ahrné, L. (2012b). Chocolate swelling during storage caused by fat or moisture migration. *Journal of Food Science* **77** (11) : E328 – E334
- Sworn, G. (2010). 17. Xantham gum. *Food stabilisers, thickeners and gelling agents*. Ed. Alan Imeson. Wiley-Blackwell, Oxford
- Talbot, G. (2009). 11. Product design and shelf-life issues: moisture and ethanol migration. *Technology of coated and filled chocolate, confectionery and bakery products*. Ed. Geoff Talbot. Woodhead Publishing Limited, Oxford
- Wan, Y.; Vinson, J.; Etherton, T.; Proch, J.; Lazarus, S.; Kris-Etherton, P. (2001). Effects of cocoa powder and dark chocolate on LDL oxidative susceptibility and prostaglandin concentrations in humans. *American Journal of Clinical Nutrition* **74** : 596 – 602
- Wille, R. e Lutton, E. (1966). *Journal of the American Oil Chemical Society* **43**: 942 (in Beckett, 2009)

- Wollgast, J.; Anklam, E. (2000). Review on polyphenols in *Theobroma cacao*: changes in composition during the manufacture of chocolate and methodology for identification and quantification. *Food Research International* **33** : 423 – 447
- Wybauw, J. (2004). *Bombones finos. Una gran experiencia*. Ed. Lannoo Publishing nv, Tielt, Bélgica
- Wybauw, J. (2007). *Fine chocolates 2. Great ganache experience*. Lannoo Publishing nv, Tielt, Bélgica
- Wybauw, J. (2010). *Fine chocolates – great experience 3. Extending shelf life*. Ed. Lannoo Publishing nv, Tielt, Bélgica
- Yanes, M.; Durán, L.; Costell, E. (2002a). Effect of hydrocolloid type and concentration on flow behaviour and sensory properties of milk beverages model systems. *Food Hydrocolloids* **16** : 605 - 611
- Yanes, M.; Durán, L.; Costell, E. (2002b). Rheological and optical properties of commercial chocolate milk beverages. *Journal of Food Engineering* **51** : 229 - 234
- Yates, P. (2009). Cap. 3. Formulation of chocolate for industrial applications. *Technology of coated and filled chocolate, confectionery and bakery products*. Ed. Geoff Talbot. Woodhead Publishing, Cambridge
- Yochum, L; Kushi, L.; Meyer, K.; Folsom, A. (1999). Dietary flavonoid intake and risk of cardiovascular disease in postmenopausal women. *American Journal of Epidemiol.* **149** : 943 - 949.
- Van Malssen, K.; Van Langevelde, A.; Peschar, R.; Schenk, H. (1999). *Journal of the American Oil Chemical Society* **76**: 669 – 676 (in Beckett, 2009)

# ANEXOS

Anexo I  
Ensaio 2

Tabela AI.1 - Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em bombons com recheio de chocolate branco

	%	$a_w$ (N=5)	pH (N=5)	Humidade (%) (N=5)	B+L (ufc/g) (N=2)	Mesófilos (ufc/g) (N=2)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (Pa.s) (N=5)	n (N=5)	K (Pa.s <sup>2</sup> ) (N=5)	Lr (N=5)	Lc (N=5)
Testemunho	0%	0,92 <sup>abc</sup> (0,02)	6,00 <sup>de</sup> (0,03)	41,50 <sup>c</sup> (0,46)	0 <sup>e</sup> (0)	100 <sup>ab</sup> (28)	0,81 <sup>g</sup> (0,19)	0,88 <sup>a</sup> (0,04)	1,34 <sup>e</sup> (8,95)	176,56 <sup>a</sup> (8,95)	73,33 <sup>abc</sup> (2,58)
	0,5%	0,89 <sup>c</sup> (0,02)	5,89 <sup>ef</sup> (0,02)	42,78 <sup>bc</sup> (0,67)	0 <sup>e</sup> (0)	30 <sup>c</sup> (0)	7,03 <sup>bc</sup> (0,93)	0,46 <sup>d</sup> (0,02)	58,38 <sup>cb</sup> (12,60)	182,20 <sup>a</sup> (9,42)	70,76 <sup>bcd</sup> (3,18)
CMC	1,0%	0,91 <sup>abc</sup> (0,01)	5,92 <sup>def</sup> (0,02)	42,64 <sup>bc</sup> (0,50)	10 <sup>d</sup> (0)	33 <sup>c</sup> (11)	8,55 <sup>b</sup> (1,20)	0,43 <sup>de</sup> (0,03)	81,70 <sup>b</sup> (18,44)	193,83 <sup>a</sup> (6,56)	80,98 <sup>a</sup> (1,41)
	0,5%	0,92 <sup>abc</sup> (0,01)	5,88 <sup>ef</sup> (0,02)	42,82 <sup>bc</sup> (0,45)	20 <sup>b</sup> (0)	20 <sup>c</sup> (7)	0,98 <sup>g</sup> (0,04)	0,84 <sup>a</sup> (0,01)	1,86 <sup>e</sup> (0,16)	183,31 <sup>a</sup> (13,87)	65,98 <sup>cd</sup> (3,23)
Pectina HM	1,0%	0,94 <sup>a</sup> (0,02)	5,91 <sup>def</sup> (0,01)	43,21 <sup>bc</sup> (0,34)	15 <sup>c</sup> (0)	33 <sup>c</sup> (11)	3,38 <sup>ef</sup> (0,06)	0,60 <sup>c</sup> (0,01)	16,48 <sup>e</sup> (0,65)	201,51 <sup>a</sup> (15,94)	66,08 <sup>cd</sup> (0,98)
	0,5%	0,93 <sup>abc</sup> (0,02)	6,10 <sup>bc</sup> (0,02)	42,51 <sup>bc</sup> (0,54)	10 <sup>d</sup> (0)	35 <sup>c</sup> (7)	4,79 <sup>de</sup> (0,24)	0,53 <sup>c</sup> (0,02)	29,80 <sup>de</sup> (3,27)	182,71 <sup>a</sup> (3,84)	62,69 <sup>d</sup> (2,54)
Alginato	1,0%	0,91 <sup>abc</sup> (0,01)	6,11 <sup>bc</sup> (0,02)	43,05 <sup>bc</sup> (0,57)	30 <sup>a</sup> (0)	155 <sup>a</sup> (7)	10,48 <sup>a</sup> (1,14)	0,38 <sup>e</sup> (0,02)	117,31 <sup>a</sup> (21,97)	187,41 <sup>a</sup> (4,12)	72,99 <sup>abc</sup> (6,19)
	0,5%	0,93 <sup>abc</sup> (0,02)	6,04 <sup>cd</sup> (0,01)	43,60 <sup>ab</sup> (0,45)	20 <sup>b</sup> (0)	52 <sup>bc</sup> (7)	4,36 <sup>e</sup> (0,77)	0,55 <sup>c</sup> (0,04)	26,01 <sup>de</sup> (7,42)	181,57 <sup>a</sup> (3,66)	75,66 <sup>ab</sup> (2,68)
Iota-carragenato	1,0%	0,89 <sup>bc</sup> (0,03)	6,04 <sup>cd</sup> (0,01)	43,09 <sup>bc</sup> (0,58)	0 <sup>e</sup> (0)	124 <sup>a</sup> (2)	11,19 <sup>a</sup> (0,20)	0,37 <sup>e</sup> (0,01)	132,88 <sup>a</sup> (3,48)	178,42 <sup>a</sup> (3,53)	76,17 <sup>ab</sup> (1,94)
	0,5%	0,93 <sup>abc</sup> (0,01)	6,24 <sup>b</sup> (0,15)	42,68 <sup>bc</sup> (0,37)	30 <sup>a</sup> (0)	0 <sup>c</sup> (0)	2,33 <sup>fg</sup> (0,22)	0,69 <sup>b</sup> (0,02)	8,00 <sup>e</sup> (1,35)	188,69 <sup>a</sup> (7,27)	74,04 <sup>abc</sup> (1,27)
Pectina LM	1,0%	0,94 <sup>ab</sup> (0,01)	6,40 <sup>a</sup> (0,06)	42,34 <sup>bc</sup> (1,15)	20 <sup>b</sup> (0)	14 <sup>c</sup> (6)	6,30 <sup>cd</sup> (0,70)	0,46 <sup>d</sup> (0,01)	52,71 <sup>cd</sup> (7,94)	205,90 <sup>a</sup> (3,88)	72,70 <sup>abc</sup> (3,27)
	0,5%	0,93 <sup>abc</sup> (0,01)	5,83 <sup>f</sup> (0,01)	45,34 <sup>a</sup> (0,50)	0 <sup>e</sup> (0)	40 <sup>bc</sup> (14)	2,14 <sup>fg</sup> (0,15)	0,68 <sup>b</sup> (0,03)	7,57 <sup>e</sup> (0,90)	179,62 <sup>a</sup> (16,89)	72,65 <sup>abc</sup> (1,27)
Goma xantana	1,0%	0,95 <sup>a</sup> (0,01)	5,85 <sup>f</sup> (0,02)	45,22 <sup>a</sup> (0,36)	0 <sup>e</sup> (0)	25 <sup>c</sup> (7)	3,88 <sup>ef</sup> (0,35)	0,54 <sup>c</sup> (0,02)	23,15 <sup>e</sup> (2,43)	177,40 <sup>a</sup> (13,44)	73,75 <sup>abc</sup> (3,16)

Tabela AI.2 - Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em bombons com recheio de chocolate de leite

	% hidrocolóide	a <sub>w</sub> (N=5)	pH (N=5)	Humidade (%) (N=5)	B+L (ufc/g) (N=2)	Mesófilos (ufc/g) (N=2)	η 50s <sup>-1</sup> (Pa.s) (N=5)	n (N=5)	K (Pa.s <sup>2</sup> ) (N=5)	Lr (N=5)	Lc (N=5)
Testemunho	0%	0,95 <sup>a</sup> (0,02)	5,91 <sup>c</sup> (0,01)	42,33 <sup>ab</sup> (0,37)	70 <sup>c</sup> (0)	25 <sup>cde</sup> (7,07)	0,56 <sup>i</sup> (0,38)	0,97 <sup>a</sup> (0,17)	0,88 <sup>g</sup> (0,80)	61,63 <sup>bc</sup> (3,23)	75,02 <sup>ab</sup> (0,78)
CMC	0,5%	0,93 <sup>a</sup> (0,01)	5,79 <sup>d</sup> (0,02)	43,14 <sup>ab</sup> (0,45)	50 <sup>c</sup> (0)	15 <sup>de</sup> (7,07)	5,70 <sup>bcd</sup> (0,28)	0,50 <sup>d</sup> (0,03)	41,00 <sup>d</sup> (2,55)	48,92 <sup>c</sup> (2,59)	74,50 <sup>ab</sup> (1,25)
	1,0%	0,94 <sup>a</sup> (0,03)	5,91 <sup>c</sup> (0,03)	42,57 <sup>ab</sup> (0,17)	70 <sup>c</sup> (0)	0 <sup>e</sup> (0)	7,07 <sup>b</sup> (0,70)	0,45 <sup>de</sup> (0,03)	61,77 <sup>bc</sup> (3,15)	53,85 <sup>c</sup> (2,57)	75,91 <sup>ab</sup> (1,46)
Pectina HM	0,5%	0,85 <sup>cd</sup> (0,01)	5,73 <sup>d</sup> (0,02)	41,88 <sup>b</sup> (0,13)	15,00 <sup>c</sup> (7,07)	180 <sup>ab</sup> (28,28)	1,03 <sup>hi</sup> (0,31)	0,84 <sup>ab</sup> (0,03)	1,95 <sup>g</sup> (0,69)	63,82 <sup>bc</sup> (8,77)	76,40 <sup>ab</sup> (2,78)
	1,0%	0,84 <sup>d</sup> (0,01)	5,60 <sup>e</sup> (0,01)	41,90 <sup>b</sup> (0,20)	50,00 <sup>c</sup> (28,28)	140 <sup>bc</sup> (14,14)	2,47 <sup>gh</sup> (0,27)	0,67 <sup>c</sup> (0,04)	9,13 <sup>fg</sup> (2,77)	57,61 <sup>c</sup> (2,77)	76,93 <sup>a</sup> (1,08)
Alginato	0,5%	0,84 <sup>d</sup> (0,02)	6,33 <sup>a</sup> (0,07)	43,81 <sup>ab</sup> (0,80)	40 <sup>c</sup> (0)	135 <sup>bcd</sup> (21,21)	4,35 <sup>cde</sup> (0,59)	0,55 <sup>cd</sup> (0,03)	25,49 <sup>e</sup> (2,26)	63,88 <sup>bc</sup> (5,43)	75,60 <sup>ab</sup> (2,82)
	1,0%	0,85 <sup>bcd</sup> (0,05)	6,28 <sup>a</sup> (0,01)	42,82 <sup>ab</sup> (0,68)	45,00 <sup>c</sup> (7,07)	205 <sup>ab</sup> (7,07)	15,47 <sup>a</sup> (0,95)	0,32 <sup>e</sup> (0,02)	225,14 <sup>a</sup> (12,90)	82,50 <sup>a</sup> (5,80)	72,39 <sup>ab</sup> (4,25)
Iota-carragenato	0,5%	0,92 <sup>ab</sup> (0,03)	6,05 <sup>b</sup> (0,02)	43,08 <sup>ab</sup> (0,25)	30 <sup>c</sup> (0)	111,50 <sup>bcd</sup> (13,44)	3,63 <sup>efg</sup> (0,43)	0,57 <sup>cd</sup> (0,04)	19,42 <sup>ef</sup> (1,93)	51,96 <sup>c</sup> (2,33)	80,98 <sup>a</sup> (1,41)
	1,0%	0,92 <sup>a</sup> (0,01)	6,04 <sup>b</sup> (0,01)	43,26 <sup>ab</sup> (0,28)	30 <sup>c</sup> (0)	110 <sup>bcd</sup> (14,14)	7,22 <sup>b</sup> (0,60)	0,44 <sup>de</sup> (0,03)	63,35 <sup>b</sup> (4,77)	48,64 <sup>c</sup> (2,28)	65,95 <sup>b</sup> (6,46)
Pectina LM	0,5%	0,92 <sup>abc</sup> (0,01)	5,89 <sup>c</sup> (0,02)	42,27 <sup>b</sup> (0,97)	40,00 <sup>c</sup> (56,57)	14 <sup>de</sup> (4,24)	2,72 <sup>efgh</sup> (0,65)	0,69 <sup>bc</sup> (0,05)	9,46 <sup>fg</sup> (3,19)	49,92 <sup>c</sup> (2,77)	75,64 <sup>ab</sup> (1,97)
	1,0%	0,92 <sup>a</sup> (0,02)	5,91 <sup>c</sup> (0,01)	42,54 <sup>ab</sup> (0,57)	0 <sup>c</sup> (0)	20 <sup>cde</sup> (0)	6,00 <sup>bc</sup> (1,12)	0,46 <sup>de</sup> (0,04)	49,04 <sup>cd</sup> (6,63)	51,23 <sup>c</sup> (5,08)	78,20 <sup>a</sup> (1,11)
Goma xantana	0,5%	0,93 <sup>a</sup> (0,01)	5,93 <sup>c</sup> (0,01)	42,47 <sup>ab</sup> (0,38)	200 <sup>b</sup> (0)	285 <sup>ab</sup> (63,64)	2,13 <sup>ghi</sup> (0,21)	0,67 <sup>bc</sup> (0,02)	7,62 <sup>fg</sup> (0,45)	61,40 <sup>bc</sup> (10,33)	72,47 <sup>ab</sup> (7,67)
	1,0%	0,92 <sup>ab</sup> (0,02)	5,93 <sup>c</sup> (0,02)	42,50 <sup>ab</sup> (0,24)	370 <sup>a</sup> (0)	215 <sup>ab</sup> (21,21)	4,12 <sup>def</sup> (0,25)	0,55 <sup>cd</sup> (0,02)	23,86 <sup>e</sup> (1,88)	76,87 <sup>ab</sup> (5,06)	75,19 <sup>ab</sup> (3,35)

Tabela AI.3 - Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em bombons com recheio de chocolate negro

	% hidrocolóide	$a_w$ (N=5)	pH (N=5)	Humidade (%) (N=5)	B+L (ufc/g) (N=2)	Mesófilos (ufc/g) (N=2)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (Pa.s) (N=5)	n (N=5)	K (Pa.s <sup>n</sup> ) (N=5)	Lr (N=5)	Lc (N=5)
Testemunho	0%	0,83 <sup>a</sup> (0,02)	5,91 <sup>cd</sup> (0,01)	40,32 <sup>c</sup> (0,39)	0 <sup>b</sup> (0)	90 <sup>a</sup> (98,99)	0,60 <sup>e</sup> (0,09)	0,87 <sup>a</sup> (0,03)	1,01 <sup>e</sup> (0,24)	31,99 <sup>d</sup> (2,37)	75,10 <sup>a</sup> (1,18)
CMC	0,5%	0,85 <sup>a</sup> (0,04)	6,12 <sup>ab</sup> (0,10)	41,15 <sup>bc</sup> (0,07)	0 <sup>b</sup> (0)	35 <sup>a</sup> (35,36)	5,91 <sup>bcd</sup> (1,08)	0,56 <sup>bc</sup> (0,04)	32,83 <sup>de</sup> (5,49)	39,44 <sup>abcd</sup> (7,58)	78,00 <sup>a</sup> (1,52)
	1,0%	0,83 <sup>a</sup> (0,02)	6,00 <sup>bcd</sup> (0,03)	40,44 <sup>c</sup> (0,26)	30 <sup>a</sup> (14,14)	150 <sup>a</sup> (42,43)	7,31 <sup>bc</sup> (1,05)	0,45 <sup>cde</sup> (0,03)	62,61 <sup>bcd</sup> (3,38)	46,01 <sup>ab</sup> (2,20)	75,29 <sup>a</sup> (1,57)
Pectina HM	0,5%	0,84 <sup>a</sup> (0,02)	5,61 <sup>e</sup> (0,01)	40,05 <sup>c</sup> (0,70)	0 <sup>b</sup> (0)	10 <sup>a</sup> (0)	3,70 <sup>de</sup> (0,59)	0,60 <sup>b</sup> (0,04)	17,86 <sup>de</sup> (4,91)	38,56 <sup>abcd</sup> (3,26)	76,47 <sup>a</sup> (2,37)
	1,0%	0,85 <sup>a</sup> (0,01)	5,55 <sup>e</sup> (0,03)	40,87 <sup>bc</sup> (0,47)	0 <sup>b</sup> (0)	50 <sup>a</sup> (14,14)	4,86 <sup>cd</sup> (0,24)	0,52 <sup>bcd</sup> (0,04)	32,37 <sup>de</sup> (5,38)	38,25 <sup>abcd</sup> (5,32)	72,84 <sup>a</sup> (9,06)
Alginato	0,5%	0,86 <sup>a</sup> (0,01)	6,15 <sup>ab</sup> (0,03)	43,42 <sup>a</sup> (0,35)	0 <sup>b</sup> (0)	25 <sup>a</sup> (7,07)	5,70 <sup>bcd</sup> (0,87)	0,53 <sup>bcd</sup> (0,03)	36,17 <sup>cde</sup> (9,88)	32,93 <sup>cd</sup> (3,39)	74,43 <sup>a</sup> (8,69)
	1,0%	0,85 <sup>a</sup> (0,02)	5,92 <sup>cd</sup> (0,02)	40,06 <sup>c</sup> (0,41)	15 <sup>ab</sup> (7,07)	90 <sup>a</sup> (14,14)	14,59 <sup>a</sup> (2,01)	0,37 <sup>ef</sup> (0,06)	177,48 <sup>a</sup> (47,29)	39,41 <sup>abcd</sup> (2,37)	69,74 <sup>a</sup> (7,47)
Iota-carragenato	0,5%	0,85 <sup>a</sup> (0,01)	5,91 <sup>cd</sup> (0,10)	40,44 <sup>c</sup> (0,81)	0 <sup>b</sup> (0)	195 <sup>a</sup> (49,50)	9,00 <sup>b</sup> (1,80)	0,37 <sup>ef</sup> (0,05)	107,71 <sup>b</sup> (21,71)	47,74 <sup>abcd</sup> (3,09)	77,08 <sup>a</sup> (2,41)
	1,0%	0,83 <sup>a</sup> (0,01)	5,87 <sup>d</sup> (0,08)	43,20 <sup>a</sup> (0,74)	15 <sup>ab</sup> (7,07)	100 <sup>a</sup> (28,28)	14,83 <sup>a</sup> (0,92)	0,29 <sup>f</sup> (0,03)	235,86 <sup>a</sup> (27,24)	45,07 <sup>abc</sup> (7,20)	74,01 <sup>a</sup> (7,41)
Pectina LM	0,5%	0,85 <sup>a</sup> (0,01)	6,11 <sup>ab</sup> (0,06)	40,90 <sup>bc</sup> (0,15)	0 <sup>b</sup> (0)	30 <sup>a</sup> (0)	5,44 <sup>cd</sup> (1,41)	0,49 <sup>bcd</sup> (0,05)	42,36 <sup>cde</sup> (17,75)	33,37 <sup>bcd</sup> (4,38)	76,85 <sup>a</sup> (6,69)
	1,0%	0,85 <sup>a</sup> (0,01)	6,04 <sup>bcd</sup> (0,04)	42,02 <sup>ab</sup> (0,18)	0 <sup>b</sup> (0)	75 <sup>a</sup> (7,07)	6,80 <sup>bcd</sup> (1,09)	0,43 <sup>cde</sup> (0,05)	64,19 <sup>bcd</sup> (19,34)	46,33 <sup>a</sup> (2,92)	72,19 <sup>a</sup> (7,94)
Goma xantana	0,5%	0,86 <sup>a</sup> (0,02)	6,17 <sup>ab</sup> (0,04)	40,65 <sup>bc</sup> (0,36)	0 <sup>b</sup> (0)	10 <sup>a</sup> (0)	4,70 <sup>cd</sup> (0,92)	0,47 <sup>bcd</sup> (0,07)	36,82 <sup>cde</sup> (7,00)	41,58 <sup>abcd</sup> (3,49)	67,19 <sup>a</sup> (7,58)
	1,0%	0,85 <sup>a</sup> (0,02)	6,26 <sup>a</sup> (0,05)	41,46 <sup>bc</sup> (0,89)	0 <sup>b</sup> (0)	45 <sup>a</sup> (7,07)	9,07 <sup>b</sup> (1,26)	0,41 <sup>def</sup> (0,03)	92,27 <sup>bc</sup> (21,55)	35,49 <sup>abcd</sup> (2,27)	76,68 <sup>a</sup> (3,25)

# Anexo II

## Ensaio 3

Tabela AII.1 - Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em bombons com recheio de chocolate branco, após 12 meses de conservação a -20°C

Hidrocolóide	Percentagem (%)	Tempo	a <sub>w</sub> (N=5)	pH (N=5)	Humidade (%) (N=5)	B+L (ufc/g) (N=2)	Mesófilos (ufc/g) (N=2)	η 50s <sup>-1</sup> (Pa.s) (N=5)	n (N=5)	K (Pa.s <sup>n</sup> ) (N=5)	Lr (N=5)	Lc (N=5)
Alginato	0,5	0	0,93 <sup>b</sup> (0,02)	6,10 <sup>ig</sup> (0,02)	42,51 <sup>a</sup> (0,54)	10 <sup>c</sup> (0)	35 <sup>bd</sup> (7,07)	4,79 <sup>f</sup> (0,24)	0,53 <sup>b</sup> (0,02)	29,80 <sup>f</sup> (3,27)	182,71 <sup>cd</sup> (3,84)	62,69 <sup>a</sup> (2,54)
		6	0,89 <sup>ab</sup> (0,02)	6,31 <sup>de</sup> (0,02)	38,85 <sup>c</sup> (0,71)	170 <sup>a</sup> (0)	75 <sup>c</sup> (7,07)	7,08 <sup>ef</sup> (1,36)	0,43 <sup>c</sup> (0,02)	65,82 <sup>ef</sup> (13,27)	184,93 <sup>cd</sup> (3,65)	78,90 <sup>bc</sup> (1,07)
		12	0,84 <sup>cd</sup> (0,01)	6,45 <sup>b</sup> (0,01)	39,21 <sup>c</sup> (0,13)	0 <sup>e</sup> (0)	40 <sup>cd</sup> (14,14)	10,72 <sup>cd</sup> (0,07)	0,38 <sup>cd</sup> (0,01)	119,80 <sup>de</sup> (13,14)	232,01 <sup>b</sup> (1,44)	80,98 <sup>b</sup> (1,41)
	1,0	0	0,91 <sup>b</sup> (0,01)	6,11 <sup>f</sup> (0,02)	43,05 <sup>a</sup> (0,57)	30 <sup>b</sup> (0)	155 <sup>a</sup> (7,07)	10,48 <sup>cde</sup> (1,14)	0,38 <sup>cd</sup> (0,02)	117,31 <sup>de</sup> (21,97)	187,41 <sup>cd</sup> (4,12)	72,99 <sup>c</sup> (6,19)
		6	0,86 <sup>ac</sup> (0,04)	6,29 <sup>e</sup> (0,05)	39,73 <sup>bc</sup> (0,90)	20 <sup>d</sup> (0)	50 <sup>cd</sup> (0,01)	17,95 <sup>b</sup> (2,14)	0,37 <sup>de</sup> (0,03)	215,25 <sup>b</sup> (34,38)	189,77 <sup>cd</sup> (2,45)	74,54 <sup>bc</sup> (1,23)
		12	0,82 <sup>cd</sup> (0,02)	6,55 <sup>a</sup> (0,01)	39,24 <sup>bc</sup> (0,24)	0 <sup>e</sup> (0)	70 <sup>cd</sup> (0,01)	25,03 <sup>a</sup> (0,69)	0,21 <sup>a</sup> (0,01)	543,80 <sup>a</sup> (36,90)	231,61 <sup>b</sup> (1,60)	73,59 <sup>c</sup> (1,07)
Iota-carragenato	0,5	0	0,93 <sup>b</sup> (0,02)	6,04 <sup>g</sup> (0,01)	43,60 <sup>a</sup> (0,45)	20 <sup>d</sup> (0)	52 <sup>cd</sup> (7,07)	4,36 <sup>f</sup> (0,77)	0,55 <sup>b</sup> (0,04)	26,01 <sup>f</sup> (7,42)	181,57 <sup>d</sup> (3,66)	75,66 <sup>bc</sup> (2,68)
		6	0,83 <sup>cd</sup> (0,01)	6,20 <sup>c</sup> (0,05)	39,09 <sup>c</sup> (0,30)	0 <sup>e</sup> (0)	65 <sup>cd</sup> (7,07)	9,68 <sup>de</sup> (2,10)	0,32 <sup>e</sup> (0,02)	139,32 <sup>cd</sup> (27,18)	240,92 <sup>a</sup> (2,36)	77,50 <sup>bc</sup> (1,74)
		12	0,80 <sup>d</sup> (0,01)	6,37 <sup>d</sup> (0,02)	40,59 <sup>b</sup> (0,15)	0 <sup>e</sup> (0)	0 <sup>b</sup> (0,01)	13,25 <sup>c</sup> (1,56)	0,33 <sup>e</sup> (0,02)	185,20 <sup>bc</sup> (32,06)	234,18 <sup>ab</sup> (2,48)	78,68 <sup>bc</sup> (1,29)

Tabela AII.2 - Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em bombons com recheio de chocolate de leite, após 12 meses de conservação a -20°C

Hidrocolóide	Percentagem (%)	Tempo	$a_w$ (N=5)	pH (N=5)	Humidade (%) (N=5)	B+L (ufc/g) (N=2)	Mesófilos (ufc/g) (N=2)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (Pa.s) (N=5)	n (N=5)	K (Pa.s <sup>n</sup> ) (N=5)	Lr (N=5)	Lc (N=5)
CMC	0,5	0	0,93 <sup>ab</sup> (0,01)	5,79 <sup>d</sup> (0,02)	43,14 <sup>a</sup> (0,45)	50 <sup>cd</sup> (0)	15 <sup>e</sup> (7)	5,70 <sup>hij</sup> (0,28)	0,50 <sup>cde</sup> (0,03)	41,00 <sup>hij</sup> (2,55)	48,92 <sup>i</sup> (2,59)	74,50 <sup>abc</sup> (1,25)
		6	0,88 <sup>a-c</sup> (0,01)	5,92 <sup>c</sup> (0,03)	38,69 <sup>cd</sup> (0,51)	20 <sup>de</sup> (0)	100 <sup>de</sup> (57)	15,19 <sup>bcde</sup> (2,08)	0,28 <sup>hi</sup> (0,03)	255,55 <sup>cde</sup> (54,92)	113,75 <sup>bcde</sup> (5,69)	70,30 <sup>bc</sup> (0,85)
		12	0,80 <sup>fg</sup> (0,01)	6,18 <sup>a</sup> (0,02)	37,93 <sup>de</sup> (0,67)	0 <sup>e</sup> (0)	0 <sup>e</sup> (0)	21,29 <sup>ab</sup> (1,04)	0,26 <sup>hi</sup> (0,02)	387,06 <sup>b</sup> (37,15)	116,55 <sup>bc</sup> (6,11)	69,49 <sup>bc</sup> (2,33)
	1,0	0	0,94 <sup>a</sup> (0,03)	5,91 <sup>c</sup> (0,03)	42,57 <sup>ab</sup> (0,17)	70 <sup>e</sup> (0)	0 <sup>e</sup> (0)	7,07 <sup>ghij</sup> (0,70)	0,45 <sup>def</sup> (0,03)	61,77 <sup>ghij</sup> (3,15)	53,85 <sup>i</sup> (2,57)	75,91 <sup>abc</sup> (1,46)
		6	0,84 <sup>efgh</sup> (0,01)	6,15 <sup>a</sup> (0,01)	38,46 <sup>cde</sup> (0,02)	0 <sup>e</sup> (0)	0 <sup>e</sup> (0)	13,65 <sup>cdef</sup> (0,94)	0,30 <sup>ghi</sup> (0,05)	212,75 <sup>cdef</sup> (48,17)	133,97 <sup>ab</sup> (1,43)	70,61 <sup>abc</sup> (0,65)
		12	0,78 <sup>gh</sup> (0,01)	6,21 <sup>a</sup> (0,01)	38,86 <sup>cd</sup> (0,19)	0 <sup>e</sup> (0)	0 <sup>e</sup> (0)	25,83 <sup>a</sup> (2,27)	0,18 <sup>i</sup> (0,04)	628,46 <sup>a</sup> (40,07)	112,96 <sup>cde</sup> (3,70)	70,93 <sup>abc</sup> (1,77)
Pectina HM	1,0	0	0,84 <sup>efgh</sup> (0,01)	5,60 <sup>e</sup> (0,01)	41,90 <sup>ab</sup> (0,20)	50 <sup>cd</sup> (28)	140 <sup>cde</sup> (14)	2,47 <sup>i</sup> (0,27)	0,67 <sup>ab</sup> (0,04)	9,13 <sup>i</sup> (0,73)	57,61 <sup>hi</sup> (2,77)	76,93 <sup>ab</sup> (1,08)
		6	0,81 <sup>fg</sup> (0,02)	5,60 <sup>e</sup> (0,02)	37,33 <sup>de</sup> (1,08)	15 <sup>de</sup> (7)	130 <sup>cde</sup> (14)	12,83 <sup>defg</sup> (2,96)	0,40 <sup>fg</sup> (0,05)	130,22 <sup>gh</sup> (13,88)	87,67 <sup>fg</sup> (9,66)	75,49 <sup>abc</sup> (1,01)
		12	0,73 <sup>h</sup> (0,02)	5,66 <sup>e</sup> (0,02)	36,50 <sup>e</sup> (0,51)	0 <sup>e</sup> (0)	10 <sup>e</sup> (0)	13,14 <sup>defg</sup> (1,43)	0,33 <sup>gh</sup> (0,05)	184,10 <sup>def</sup> (31,53)	96,55 <sup>c-g</sup> (5,24)	50,74 <sup>d</sup> (2,88)
Iota-carragenato	0,5	0	0,92 <sup>abc</sup> (0,03)	6,05 <sup>b</sup> (0,02)	43,08 <sup>a</sup> (0,25)	30 <sup>cde</sup> (0)	111 <sup>de</sup> (14)	3,63 <sup>ij</sup> (0,43)	0,57 <sup>abc</sup> (0,04)	19,42 <sup>ij</sup> (1,93)	51,96 <sup>i</sup> (2,33)	80,98 <sup>a</sup> (1,41)
		6	0,87 <sup>b-f</sup> (0,01)	5,92 <sup>c</sup> (0,02)	37,81 <sup>de</sup> (0,47)	0 <sup>e</sup> (0)	425 <sup>ab</sup> (49)	11,30 <sup>efgh</sup> (0,47)	0,34 <sup>gh</sup> (0,01)	151,20 <sup>efgh</sup> (1,48)	140,32 <sup>a</sup> (6,25)	70,90 <sup>abc</sup> (1,37)
		12	0,82 <sup>efg</sup> (0,03)	5,81 <sup>d</sup> (0,02)	37,18 <sup>de</sup> (0,89)	0 <sup>e</sup> (0)	500 <sup>a</sup> (57)	13,20 <sup>defg</sup> (2,08)	0,31 <sup>gh</sup> (0,04)	201,53 <sup>cdef</sup> (60,00)	113,47 <sup>bcde</sup> (6,54)	73,56 <sup>abc</sup> (1,59)
	1,0	0	0,92 <sup>ab</sup> (0,01)	6,04 <sup>b</sup> (0,01)	43,26 <sup>a</sup> (0,28)	30 <sup>cde</sup> (0)	110 <sup>de</sup> (14)	7,22 <sup>ij</sup> (0,60)	0,44 <sup>def</sup> (0,03)	63,35 <sup>ghij</sup> (4,77)	48,64 <sup>i</sup> (2,28)	65,95 <sup>c</sup> (6,46)
		6	0,84 <sup>efgh</sup> (0,01)	5,92 <sup>c</sup> (0,03)	38,96 <sup>cd</sup> (0,66)	0 <sup>e</sup> (0)	106 <sup>de</sup> (20)	13,12 <sup>defg</sup> (1,87)	0,36 <sup>gh</sup> (0,02)	162,62 <sup>efg</sup> (18,75)	105,69 <sup>cdef</sup> (4,22)	73,20 <sup>abc</sup> (3,43)
		12	0,80 <sup>fg</sup> (0,01)	5,88 <sup>c</sup> (0,02)	37,80 <sup>de</sup> (0,94)	0 <sup>e</sup> (0)	30 <sup>e</sup> (0)	18,59 <sup>bcd</sup> (3,57)	0,29 <sup>ghi</sup> (0,00)	295,85 <sup>bcd</sup> (59,95)	116,34 <sup>bc</sup> (8,00)	73,24 <sup>abc</sup> (1,89)
Goma xantana	0,5	0	0,93 <sup>ab</sup> (0,01)	5,93 <sup>c</sup> (0,01)	42,47 <sup>ab</sup> (0,38)	200 <sup>b</sup> (0)	285 <sup>bc</sup> (64)	2,13 <sup>j</sup> (0,21)	0,67 <sup>a</sup> (0,02)	7,62 <sup>i</sup> (0,45)	61,40 <sup>hi</sup> (10,33)	72,47 <sup>abc</sup> (7,67)
		6	0,89 <sup>abcd</sup> (0,01)	5,90 <sup>c</sup> (0,01)	39,14 <sup>cd</sup> (1,11)	0 <sup>e</sup> (0)	0 <sup>e</sup> (0)	10,64 <sup>efgh</sup> (1,44)	0,36 <sup>gh</sup> (0,01)	130,09 <sup>efgh</sup> (13,93)	95,47 <sup>defg</sup> (3,94)	69,43 <sup>bc</sup> (0,84)
		12	0,78 <sup>gh</sup> (0,03)	6,06 <sup>b</sup> (0,01)	37,95 <sup>de</sup> (0,33)	0 <sup>e</sup> (0)	25 <sup>e</sup> (7)	13,26 <sup>defg</sup> (2,35)	0,29 <sup>ghi</sup> (0,04)	209,40 <sup>cdef</sup> (4,83)	110,30 <sup>cde</sup> (4,45)	66,94 <sup>bc</sup> (2,80)
	1,0	0	0,92 <sup>abc</sup> (0,02)	5,93 <sup>c</sup> (0,02)	42,50 <sup>ab</sup> (0,24)	370 <sup>a</sup> (0)	215 <sup>cd</sup> (21)	4,12 <sup>ij</sup> (0,25)	0,55 <sup>bcd</sup> (0,02)	23,86 <sup>ij</sup> (1,88)	76,87 <sup>gh</sup> (5,06)	75,19 <sup>abc</sup> (3,35)
		6	0,85 <sup>cdef</sup> (0,03)	5,92 <sup>c</sup> (0,01)	40,46 <sup>bc</sup> (0,74)	0 <sup>e</sup> (0)	10 <sup>e</sup> (14)	9,94 <sup>efi</sup> (1,62)	0,35 <sup>gh</sup> (0,01)	125,81 <sup>efgh</sup> (16,88)	94,64 <sup>efg</sup> (3,01)	71,96 <sup>abc</sup> (0,80)
		12	0,79 <sup>gh</sup> (0,01)	6,06 <sup>b</sup> (0,01)	38,82 <sup>cd</sup> (0,52)	0 <sup>e</sup> (0)	15 <sup>e</sup> (7)	20,07 <sup>abc</sup> (3,18)	0,31 <sup>gh</sup> (0,04)	299,05 <sup>bc</sup> (45,22)	115,90 <sup>bcd</sup> (8,95)	70,61 <sup>abc</sup> (1,87)

Tabela AII.3 - Média, desvio padrão e resultados do teste de Scheffé em bombons com recheio de chocolate negro, após 12 meses de conservação a -20°C

Hidrocolóide	Percentagem (%)	Tempo	$a_w$ (N=5)	pH (N=5)	Humidade (%) (N=5)	B+L (ufc/g) (N=2)	Mesófilos (ufc/g) (N=2)	$\eta$ 50s <sup>-1</sup> (Pa.s) (N=5)	n (N=5)	K (Pa.s <sup>h</sup> ) (N=5)	Lr (N=5)	Lc (N=5)
Testemunho	0	0	0,83 <sup>abcd</sup> (0,02)	5,91 <sup>bcd</sup> (0,01)	40,32 <sup>cd</sup> (0,39)	0 <sup>b</sup> (0)	90 <sup>ab</sup> (99)	0,60 <sup>f</sup> (0,09)	0,87 <sup>a</sup> (0,03)	1,01 <sup>h</sup> (0,24)	31,99 <sup>g</sup> (2,37)	75,10 <sup>ab</sup> (1,18)
		6	0,80 <sup>bcd</sup> (0,01)	5,40 <sup>ij</sup> (0,10)	35,48 <sup>ijk</sup> (0,26)	0 <sup>b</sup> (0)	115 <sup>ab</sup> (21)	10,24 <sup>efgh</sup> (0,98)	0,40 <sup>de</sup> (0,01)	108,70 <sup>efgh</sup> (14,66)	55,80 <sup>b-f</sup> (7,38)	64,41 <sup>abcd</sup> (3,54)
		12	0,76 <sup>ef</sup> (0,01)	5,88 <sup>cd</sup> (0,06)	34,57 <sup>jk</sup> (0,27)	0 <sup>b</sup> (0)	125 <sup>a</sup> (35)	20,58 <sup>abcd</sup> (2,82)	0,24 <sup>g</sup> (0,04)	409,83 <sup>abc</sup> (98,41)	56,61 <sup>b-f</sup> (5,86)	55,08 <sup>d</sup> (4,64)
CMC	0,5	0	0,85 <sup>ab</sup> (0,04)	6,12 <sup>a</sup> (0,10)	41,15 <sup>bc</sup> (0,07)	0 <sup>b</sup> (0)	35 <sup>ab</sup> (35)	5,91 <sup>ghi</sup> (1,08)	0,56 <sup>bc</sup> (0,04)	32,83 <sup>gh</sup> (5,49)	39,44 <sup>efg</sup> (7,58)	78,00 <sup>a</sup> (1,52)
		6	0,77 <sup>ef</sup> (0,02)	5,52 <sup>hij</sup> (0,03)	37,20 <sup>gh</sup> (0,68)	5 <sup>ab</sup> (7)	33 <sup>ab</sup> (18)	12,11 <sup>d-h</sup> (1,50)	0,37 <sup>def</sup> (0,03)	143,70 <sup>d-h</sup> (32,33)	62,04 <sup>abcd</sup> (5,11)	67,31 <sup>abcd</sup> (2,33)
		12	0,75 <sup>ef</sup> (0,01)	5,57 <sup>ghi</sup> (0,01)	36,45 <sup>hi</sup> (0,22)	10 <sup>a</sup> (28)	100 <sup>ab</sup> (28)	15,76 <sup>bcd</sup> (5,60)	0,30 <sup>efg</sup> (0,05)	258,28 <sup>cdef</sup> (140,19)	61,32 <sup>abcd</sup> (8,67)	66,79 <sup>abcd</sup> (5,33)
Pectina HM	0,5	0	0,84 <sup>ab</sup> (0,02)	5,61 <sup>gh</sup> (0,01)	40,05 <sup>cde</sup> (0,70)	0 <sup>b</sup> (0)	10 <sup>ab</sup> (0)	3,70 <sup>hi</sup> (0,59)	0,60 <sup>b</sup> (0,04)	17,86 <sup>gh</sup> (4,91)	38,56 <sup>g</sup> (3,26)	76,47 <sup>ab</sup> (2,37)
		6	0,78 <sup>def</sup> (0,02)	5,76 <sup>def</sup> (0,01)	38,18 <sup>g</sup> (0,43)	0 <sup>b</sup> (0)	10 <sup>ab</sup> (0)	18,38 <sup>bcd</sup> (3,63)	0,28 <sup>efg</sup> (0,04)	321,29 <sup>bcd</sup> (117,00)	61,63 <sup>abcd</sup> (7,42)	65,76 <sup>abcd</sup> (1,61)
		12	0,78 <sup>def</sup> (0,01)	5,61 <sup>gh</sup> (0,01)	34,30 <sup>k</sup> (0,23)	0 <sup>b</sup> (0)	50 <sup>ab</sup> (14)	21,17 <sup>abc</sup> (0,48)	0,24 <sup>fg</sup> (0,00)	409,20 <sup>abc</sup> (9,60)	60,16 <sup>e</sup> (3,50)	62,69 <sup>bcd</sup> (0,81)
Alginato	0,5	0	0,86 <sup>a</sup> (0,01)	6,15 <sup>a</sup> (0,03)	43,42 <sup>a</sup> (0,35)	0 <sup>b</sup> (0)	25 <sup>ab</sup> (7)	5,70 <sup>ghi</sup> (0,87)	0,53 <sup>bc</sup> (0,03)	36,17 <sup>gh</sup> (9,88)	32,93 <sup>g</sup> (3,39)	74,43 <sup>ab</sup> (8,69)
		6	0,79 <sup>cde</sup> (0,01)	5,68 <sup>gh</sup> (0,06)	38,75 <sup>ef</sup> (0,52)	0 <sup>b</sup> (0)	85 <sup>ab</sup> (21)	15,32 <sup>b-f</sup> (1,26)	0,26 <sup>fg</sup> (0,03)	282,79 <sup>bcd</sup> (34,12)	78,98 <sup>a</sup> (4,53)	64,75 <sup>abcd</sup> (0,53)
		12	0,79 <sup>cde</sup> (0,01)	6,08 <sup>ab</sup> (0,06)	38,56 <sup>f</sup> (0,16)	0 <sup>b</sup> (0)	0 <sup>b</sup> (0)	22,87 <sup>ab</sup> (3,58)	0,21 <sup>g</sup> (0,02)	499,00 <sup>ab</sup> (114,81)	74,67 <sup>ab</sup> (10,67)	63,75 <sup>abcd</sup> (0,73)
Pectina LM	0,5	0	0,85 <sup>ab</sup> (0,01)	6,11 <sup>a</sup> (0,06)	40,90 <sup>bc</sup> (0,15)	0 <sup>b</sup> (0)	30 <sup>ab</sup> (0)	5,44 <sup>hi</sup> (1,41)	0,49 <sup>bcd</sup> (0,05)	42,36 <sup>fgh</sup> (17,75)	33,37 <sup>g</sup> (4,38)	76,85 <sup>ab</sup> (6,69)
		6	0,83 <sup>abc</sup> (0,01)	5,78 <sup>def</sup> (0,06)	38,09 <sup>fg</sup> (0,29)	0 <sup>b</sup> (0)	0 <sup>b</sup> (0)	14,03 <sup>e-g</sup> (2,25)	0,29 <sup>efg</sup> (0,04)	221,40 <sup>e-g</sup> (23,50)	65,77 <sup>abc</sup> (4,98)	63,61 <sup>abcd</sup> (1,30)
		12	0,79 <sup>cde</sup> (0,01)	5,70 <sup>efg</sup> (0,01)	35,61 <sup>ijk</sup> (0,33)	0 <sup>b</sup> (0)	0 <sup>b</sup> (0)	18,69 <sup>bcd</sup> (0,85)	0,27 <sup>efg</sup> (0,01)	323,00 <sup>bcd</sup> (25,09)	61,72 <sup>abcd</sup> (1,66)	63,61 <sup>abcd</sup> (1,30)
Goma xantana	0,5	0	0,85 <sup>ab</sup> (0,01)	6,04 <sup>abc</sup> (0,04)	42,02 <sup>b</sup> (0,18)	0 <sup>b</sup> (0)	75 <sup>ab</sup> (7)	6,80 <sup>fghi</sup> (1,09)	0,43 <sup>cd</sup> (0,05)	64,19 <sup>fgh</sup> (19,34)	46,33 <sup>e-g</sup> (2,92)	72,19 <sup>abc</sup> (7,94)
		6	0,75 <sup>ef</sup> (0,01)	5,89 <sup>cd</sup> (0,04)	39,09 <sup>def</sup> (0,16)	0 <sup>b</sup> (0)	0 <sup>b</sup> (0)	18,30 <sup>bcd</sup> (3,91)	0,23 <sup>g</sup> (0,03)	376,08 <sup>abc</sup> (74,22)	65,05 <sup>abc</sup> (4,13)	66,05 <sup>abcd</sup> (0,66)
		12	0,75 <sup>ef</sup> (0,01)	5,87 <sup>cde</sup> (0,01)	35,73 <sup>ij</sup> (0,40)	0 <sup>b</sup> (0)	0 <sup>b</sup> (0)	28,36 <sup>a</sup> (2,75)	0,24 <sup>fg</sup> (0,00)	549,60 <sup>a</sup> (48,79)	62,91 <sup>abcd</sup> (0,78)	65,85 <sup>abcd</sup> (1,61)