

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**  
**GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**ANA PAULA MACHADO**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS**  
**PRESENTES EM RECHEIOS COMPOSTOS SABOR CHOCOLATE OBTIDOS POR**  
**MEIO DE MOAGEM MECÂNICA**

**CAXIAS DO SUL**

**2020**

**ANA PAULA MACHADO**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS  
PRESENTES EM RECHEIOS COMPOSTOS SABOR CHOCOLATE OBTIDOS POR  
MEIO DE MOAGEM MECÂNICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Matheus Poletto e coordenação da Prof. Dr. Janete Eunice Zorzi.

**CAXIAS DO SUL**

**2020**

**ANA PAULA MACHADO**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS  
PRESENTES EM RECHEIOS COMPOSTOS SABOR CHOCOLATE OBTIDOS POR  
MEIO DE MOAGEM MECÂNICA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II – Engenharia Química, e aprovado em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Graduação em Engenharia Química. Área de conhecimento de ciências exatas e engenharias.

**Aprovado em 26 de novembro de 2020.**

**Banca examinadora**

---

Prof. Me. Tomás Augusto Polidoro  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

---

Profa. Dra. Luciani Tatsch Piemolini-Barreto  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

## RESUMO

O consumo de chocolates e produtos de cacau está crescendo anualmente. Ao mesmo tempo, diversos estudos demonstram possíveis contaminações de metais pesados nestes produtos, oriundo das matérias-primas ou etapas do processo, preocupando indústrias e consumidores. Este trabalho analisou a influência das etapas de mistura e moagem durante a fabricação de Recheios Sabor Chocolate em relação à presença de arsênio, cádmio, cobre, chumbo, cromo, ferro, manganês e níquel, e comparou os teores quantificados com os limites exigidos em legislação. Os produtos Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo, Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite e Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco foram quantificados durante a mistura inicial das matérias-primas, após a primeira etapa de moagem, e após a segunda etapa de moagem, a qual caracteriza o produto como pronto. As análises foram realizadas através da digestão ácida aquecida por micro-ondas das amostras e determinação via Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). As amostras retiradas do equipamento concha, caracterizado pela mistura inicial dos ingredientes, evidencia uma contaminação por Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn e Ni provinda das matérias-primas. Os resultados encontrados para As não obtiveram teores acima do limite de quantificação em nenhuma amostragem. Quando analisado o processo de forma geral, das 24 amostras analisadas, 20 resultados demonstram um decréscimo na quantificação de metais, ilustrando que ao longo do processo, não há contaminação das massas de chocolate por influência dos equipamentos. Alguns metais obtiveram teores elevados em etapas intermediárias, devido a não homogeneidade das amostras no momento de coleta, desvios durante a digestão das amostras ou durante a análise de ICP-OES.

**Palavras-chave:** Recheio composto. Metais pesados. Mistura. Moagem.

## ABSTRACT

The consumption of chocolates and cocoa products is growing annually. At the same time, several studies have demonstrated possible contamination of heavy metals in these products, from raw materials or stages of the process, concerning industries and consumers. This work analyzed the influence of the mixing and grinding steps during the manufacture of Chocolate Flavor Fillings in relation to the presence of arsenic, cadmium, copper, lead, chromium, iron, manganese and nickel, and compared the quantified levels with the limits required by legislation. . The products Dark Chocolate Filling and Covering, Milk Chocolate Flavoring and Covering and White Chocolate Flavoring and Covering were quantified during the initial mixing of the raw materials, after the first grinding stage, and after the second grinding stage, which characterizes the product as ready. The analyzes were carried out through the acidic digestion heated by microwaves of the samples and determined via Optical Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES). The samples taken from the shell equipment, characterized by the initial mixing of the ingredients, show contamination by Cd, Pb, Cu, Cr, Fe, Mn and Ni from the raw materials. The results found for As did not obtain levels above the limit of quantification in any sample. When the process is analyzed in general, of the 24 samples analyzed, 20 results demonstrate a decrease in the quantification of metals, illustrating that throughout the process, there is no contamination of the chocolate masses by the influence of the equipment. Some metals obtained high levels in intermediate stages, due to the inhomogeneity of the samples at the time of collection, deviations during the digestion of the samples or during the analysis of ICP-OES.

**Palavras-chave:** Compound filling. Heavy metals. Mixture. Milling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Importação de Chocolate em países selecionados e a participação do Brasil .....	14
Figura 2 - Vinte maiores consumidores per capita de chocolate (kg/ habitante/ano).....	15
Figura 3 - Processamento de cacau.....	16
Figura 4 - Triglicerídeos formados do ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico .....	16
Figura 5 - Principais ácidos graxos que compõem as gorduras .....	17
Figura 6 - Processo de produção do recheio composto .....	21
Figura 7 - Imã presente no equipamento de moagem.....	23
Figura 8 – Representação da obtenção das amostras.....	36
Figura 9 - Concentração de cádmio presente em amostras de Recheios Sabor Chocolate .....	48
Figura 10 – Concentrações de chumbo presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate	49
Figura 11 - Concentrações de cobre presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate ....	49
Figura 12 - Concentrações de cromo presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate ...	50
Figura 13 - Concentrações de ferro presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate .....	51
Figura 14 - Concentrações de manganês presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate .....	51
Figura 15 - Concentrações de níquel presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate ...	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites recomendáveis de ingestão de ferro .....	28
Tabela 2 - Limites máximos de arsênio em alimentos e bebidas .....	30
Tabela 3 - Limites máximos de contaminantes inorgânicos para Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau .....	30
Tabela 4 - Limites máximos de contaminantes inorgânicos óleos e gorduras vegetais .....	31
Tabela 5 - Ingestão diária recomendada de minerais para adultos .....	31
Tabela 6 - Concentração de níquel, cádmio e chumbo em diferentes amostras .....	32
Tabela 7 - Composição dos recheios compostos .....	34
Tabela 8 - Concentração de metais nas matérias-primas.....	35
Tabela 9 - Identificação das amostras de recheios .....	38
Tabela 10 - Quantificação de metais nas amostras de Recheios Sabor Chocolate Meio Amargo .....	40
Tabela 11 - Quantificação de metais nas amostras de Recheios Sabor Chocolate ao Leite .....	44
Tabela 12 - Quantificação de metais nas amostras de Recheios Sabor Chocolate Branco .....	47

## LISTA DE SIGLAS

ABIA	Associação Brasileira da Indústria de Alimentos
ABICAB	Associação Brasileira da Indústria de Chocolate, Amendoim e Balas
ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
ATSDR	Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas
CBE	<i>Cocoa butter equivalentes</i>
CBR	<i>Cocoa butter replacers</i>
CBS	<i>Cocoa butter substitutes</i>
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>
EU	<i>European Union</i>
EUA	Estados Unidos da América
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GFAAS	<i>Atomic absorption spectroscopy in graphite furnace</i>
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer
ICP – AES	<i>Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry</i>
JECFA	<i>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives</i>
LAPAM	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais
OMS	Organização Mundial da Saúde
PGPR	Polirricinoleato de poliglicerol
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto interno bruto
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
RE	Regulamento Europeu
UCS	Universidade de Caxias do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS

%	Por cento
µm	Micrometros
n°	Número
As	Arsênio
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
Cu	Cobre
d <sub>90</sub>	Diâmetro
E	Energia
Fe	Ferro
h	Hora
Hg	Mercúrio
kg	Quilograma
mg	Miligrama
mm	Milímetro
Mn	Manganês
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
rpm	Rotações por minuto
Se	Selênio
Te	Telúrio
Tl	Tálio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>13</b>
2.1	IMPORTÂNCIA DOS ALIMENTOS E CHOCOLATES .....	13
2.2	RECHEIO COMPOSTO .....	15
<b>2.2.1</b>	<b>Demais matérias-primas utilizadas na fabricação do recheio composto .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Processo produtivo do recheio composto.....</b>	<b>20</b>
2.2.2.1	Processo de moagem do recheio composto .....	22
2.3	O EFEITO DA INGESTÃO DE METAIS PARA OS SERES HUMANOS.....	23
<b>2.3.1</b>	<b>Cromo .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Níquel.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Cádmio.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Arsênio .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.5</b>	<b>Manganês.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.6</b>	<b>Ferro.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.7</b>	<b>Chumbo .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.8</b>	<b>Cobre.....</b>	<b>27</b>
2.4	LEGISLAÇÃO SOBRE CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS .....	27
<b>2.4.1</b>	<b>Legislação Internacional .....</b>	<b>27</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Legislação Nacional .....</b>	<b>30</b>
2.5	ESTUDOS SOBRE METAIS EM ALIMENTOS .....	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
3.1	MATERIAIS.....	34
3.2	MÉTODOS .....	35
<b>3.2.1</b>	<b>Produção .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Identificação das amostras.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Determinação do teor de metais .....</b>	<b>39</b>

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
4.1	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM RECHEIO E COBERTURA SABOR CHOCOLATE MEIO AMARGO .....	40
4.2	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM RECHEIO E COBERTURA SABOR CHOCOLATE AO LEITE .....	44
4.3	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM RECHEIO E COBERTURA SABOR CHOCOLATE BRANCO .....	46
4.4	AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM RELAÇÃO À LEGISLAÇÃO .....	48
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com grande importância nutricional, devido à quantidade de minerais presentes na formulação, o chocolate é conhecido mundialmente e presente em diversas receitas. Consumido por todas as idades, está presente em bolos, sorvetes, bebidas e biscoitos, devido a sua grande aceitabilidade e atratividade (TRENTO, 2018).

Apreciado mundialmente, o chocolate também possui diversas vantagens. A sensação de prazer e bem-estar está ligada a serotonina produzida durante a ingestão do produto. Cafeína e a teobromina, substâncias também presentes no chocolate, são responsáveis por estimular a circulação, a atividade mental, coração, diminuindo o cansaço e o risco de doenças cardíacas. Além disso, é uma rápida fonte de energia (MARTINS, 2007).

Uma substituição mais econômica ao chocolate convencional, porém podendo ser encontrado nas mesmas versões dos chocolates nobres – branco, ao leite e meio amargo – são os recheios compostos, ou, hidrogenados. A partir da substituição da manteiga de cacau por outra gordura vegetal é obtido o recheio composto, contendo massa de sólidos de cacau abaixo de 25% (MARTINS, 2007; TRENTO, 2018).

Para a fabricação de chocolate e recheios compostos é necessário que haja a moagem dos ingredientes e uma das alternativas atualmente utilizadas são os moinhos de esferas ou, também chamado de moinho de bolas. Neste tipo de equipamento, parâmetros como quantidade, diâmetro e material das esferas, rotação de trabalho e temperatura, são de grande importância (TOKER, 2017). Os moinhos de bolas para fabricação e refino de chocolate já existem desde o século XX, tendo inúmeras alterações dos equipamentos e processos ao longo dos anos. Mesmo sendo comumente utilizado nas indústrias de alimentos, existem poucos estudos existentes em relação à fabricação de chocolates (ALAMPRESE; DATEI; SEMERARO, 2007)

Com o aumento do consumo de produtos de chocolate por crianças, as pesquisas relacionadas a contaminações químicas nestes produtos também vêm aumentando. Elementos como cromo, níquel, cádmio, arsênio e chumbo, podem estar presentes em concentrações capazes de atingir a saúde do consumidor (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018). Porém, também podem ser oriundos dos processos de fabricação, principalmente da etapa de moagem.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência do processo de mistura e moagem mecânica no aumento da concentração de metais presentes em recheios sabor chocolate.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência do processo de mistura e da quantidade de ciclos de moagem mecânica na contaminação do recheio composto.

Determinar o teor de ferro, cobre, cromo, níquel, cádmio, arsênio, manganês e chumbo contido em Recheios Sabor Chocolate por meio de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado.

Verificar se a concentração de metais é superior àquela permitida pela legislação nacional.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

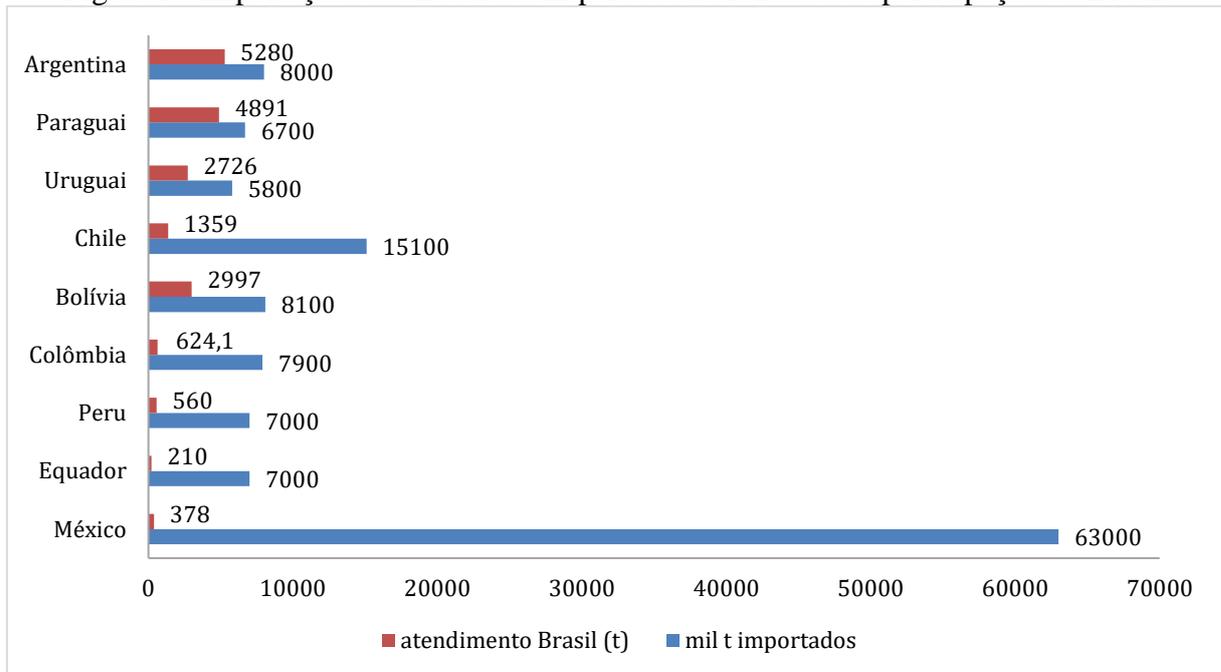
### 2.1 IMPORTÂNCIA DOS ALIMENTOS E CHOCOLATES

A alimentação deve estar ao alcance de todos, sanando as necessidades básicas dos indivíduos de forma equilibrada, saborosa além de ser primordial para manutenção da vida (CHANG, 2008). Ao longo dos anos, a indústria de alimentos vem se desenvolvendo frente as adversidades e mudanças de mercado, se mantendo sempre alerta quanto as tendências e expectativas dos consumidores. Praticidade e valor agregado são características fundamentais dos produtos atualmente, onde a indústria de alimentos vem tendo um melhor desempenho quando comparada às demais (IT - INGREDIENTES E TECNOLOGIAS, 2017).

De acordo com a ABIA (Associação Brasileira da Indústria de Alimentos), a indústria de alimentos vem processando até 58 % do que é produzido no campo, representando 9,6 % do PIB do Brasil em 2019. De acordo com a ABIA, o Brasil é o segundo maior exportador de alimentos industrializados do mundo. O setor exportou para mais de 180 países, o que representou 19,2 % do total de vendas, de R\$ 699,9 bilhões ano passado (ABIA, 2020). Os principais mercados foram a Ásia, União Europeia e Oriente Médio. Além disso, em seu relatório anual, a Associação informou que o Brasil também ocupa o segundo lugar mundial em produção de bombons e doces.

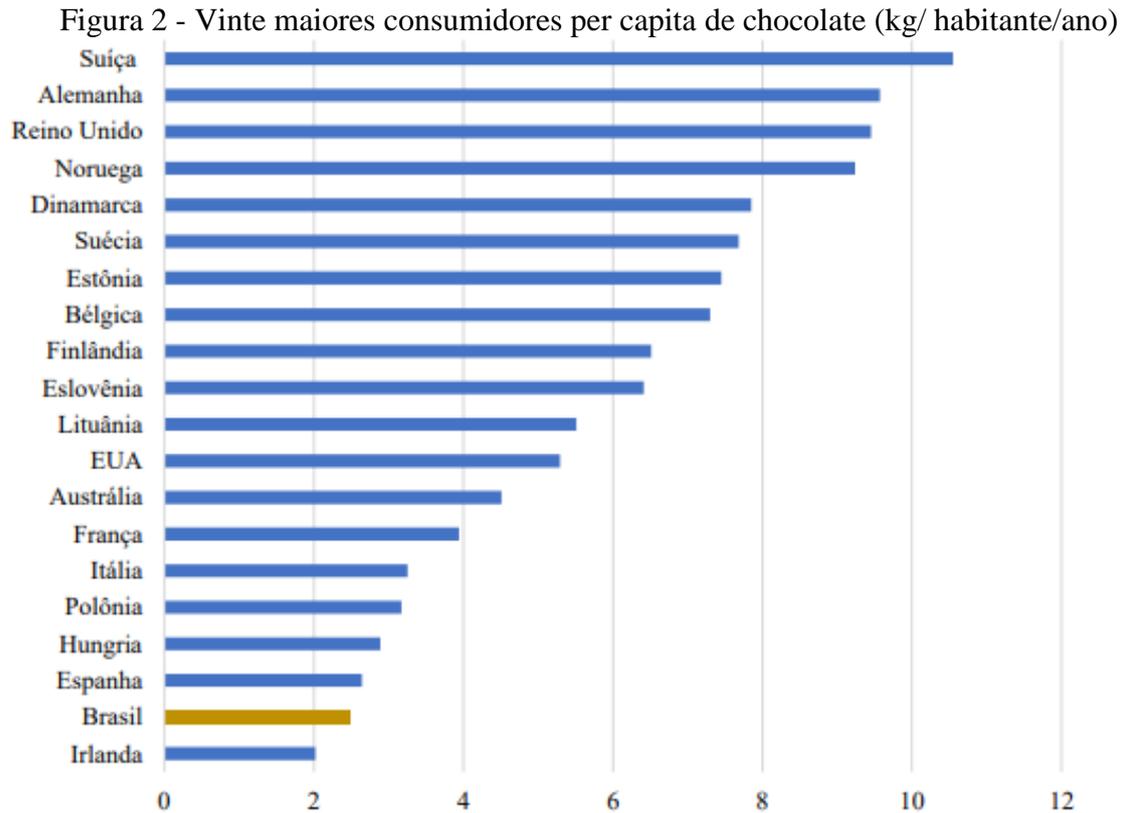
No segmento Chocolate, o Brasil em 2019 foi o 5º país em maior número de vendas no varejo, se mantendo atrás dos Estados Unidos, Rússia, Alemanha e Reino Unido. O país atingiu um volume de produção de 756 mil toneladas, faturando em torno de R\$ 14 bilhões. Neste contexto, 28 mil toneladas foram exportadas para mais de 100 países, relata a Associação Brasileira da Indústria de Chocolate, Amendoim e Balas (ABICAB). De todo chocolate exportado pelo Brasil, 30 % é comercializado nos países sul-americanos. Esses dados podem ser avaliados na Figura 1, que relatam a quantidade importada por alguns países no ano de 2017 e a participação brasileira (LEITE, 2018).

Figura 1 - Importação de Chocolate em países selecionados e a participação do Brasil



Fonte: Leite (2018).

O consumo de chocolate movimentava milhões no mercado mundial. Os países europeus lideram o consumo mundial de chocolate, com percentual de 35 %, sendo mais de 2,5 toneladas por ano, seguido dos norte-americanos com 20 % de consumo (LEITE,2018). O consumo *per capita* de chocolate em países desenvolvidos apresenta maior volume, porém de acordo com Sanches (2019), o consumo por países emergentes vem aumentando. No período de 2002 a 2011, o aumento do consumo em milhares de toneladas em alguns países foi de: 400 % na China, 257 % na África e 181 % no Brasil, e de acordo com a proporção desses valores, a expectativa é que o mercado continue a crescer. De acordo com a ABICAB (2020), o consumo de chocolate no Brasil é de 2,6 kg por habitante a cada ano. Na Figura 2 são mostrados os 20 maiores consumidores *per capita* de chocolate em 2014.



Fonte: Sanches (2019).

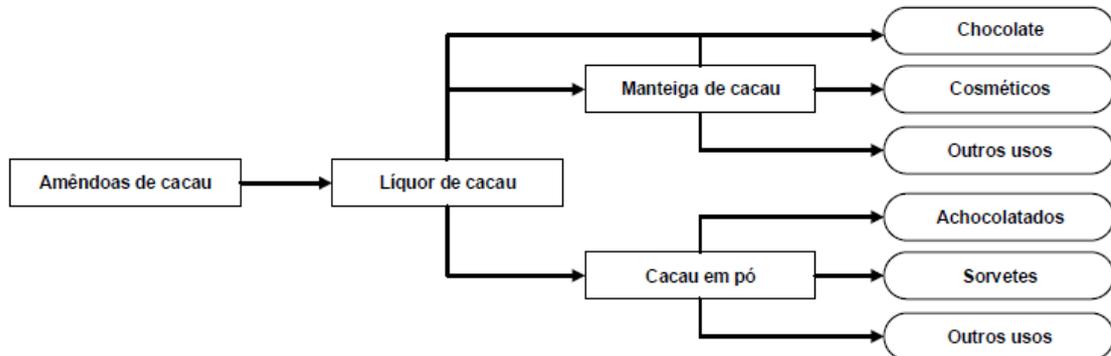
Contaminação de metais em produtos alimentícios são pesquisas que vem se intensificando nos últimos anos. Chocolates e produtos de chocolate adquirem grande importância, devido a gama de consumidores, inclusive a população do público infantil (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018). As análises em alimentos vêm se tornando cada vez mais importantes, porém quando relacionadas ao chocolate, ainda podem ser consideradas complexas (IEGGLI *et al.*, 2011).

## 2.2 RECHEIO COMPOSTO

De acordo com a legislação brasileira, chocolate é o produto obtido a partir dos derivados de cacau: massa, pasta ou *liquor* de cacau, cacau em pó e manteiga de cacau, devendo no mínimo, conter 25 % em massa de sólidos totais de cacau. Porém, a partir da RDC 264 de 2005, outros ingredientes são permitidos adicionar aos chocolates, além dos derivados de cacau (BRASIL, 2005). Na Figura 3, pode ser visto o processamento das amêndoas de cacau e a

obtenção dos seus derivados, como cacau em pó e manteiga de cacau, ingredientes importantes na fabricação de chocolate (CORZZINI, 2017).

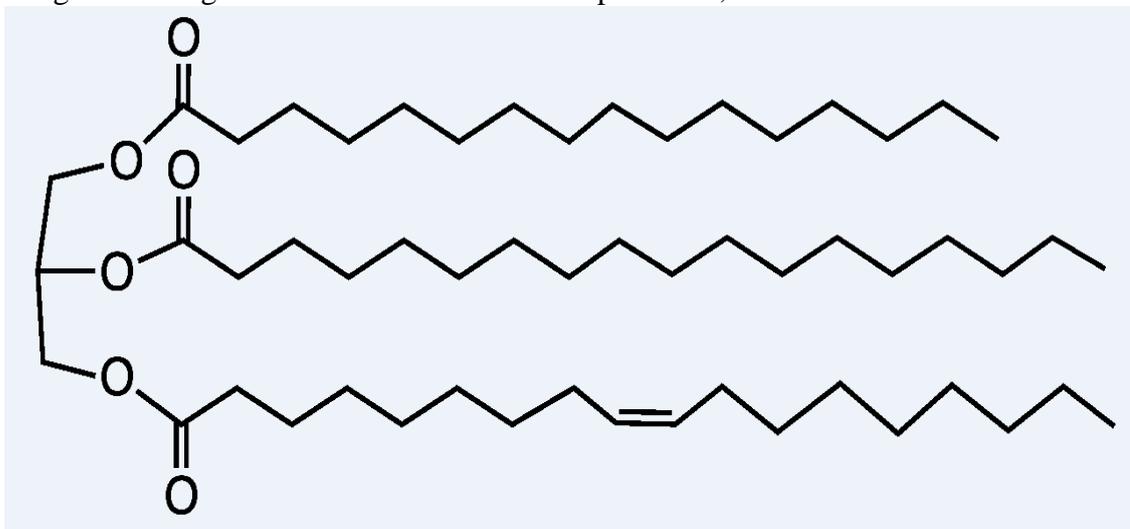
Figura 3 - Processamento de cacau



Fonte: Leite (2018).

O chocolate convencional ou até mesmo nobre, contém manteiga de cacau na formulação, extraída dos grãos de cacau (OLIVEIRA, 2011). A manteiga de cacau é composta quase totalmente por triglicerídeos, onde 75 % destes são formados pelos ácidos graxos palmítico (C16), esteárico (C18) e oleico (C18). A geometria encontrada nesta molécula, conforme visualizado na Figura 4, é responsável pelas características de cristalização e fusão encontradas (DIAZ, 2005).

Figura 4 - Triglicerídeos formados do ácido palmítico, ácido esteárico e ácido oleico



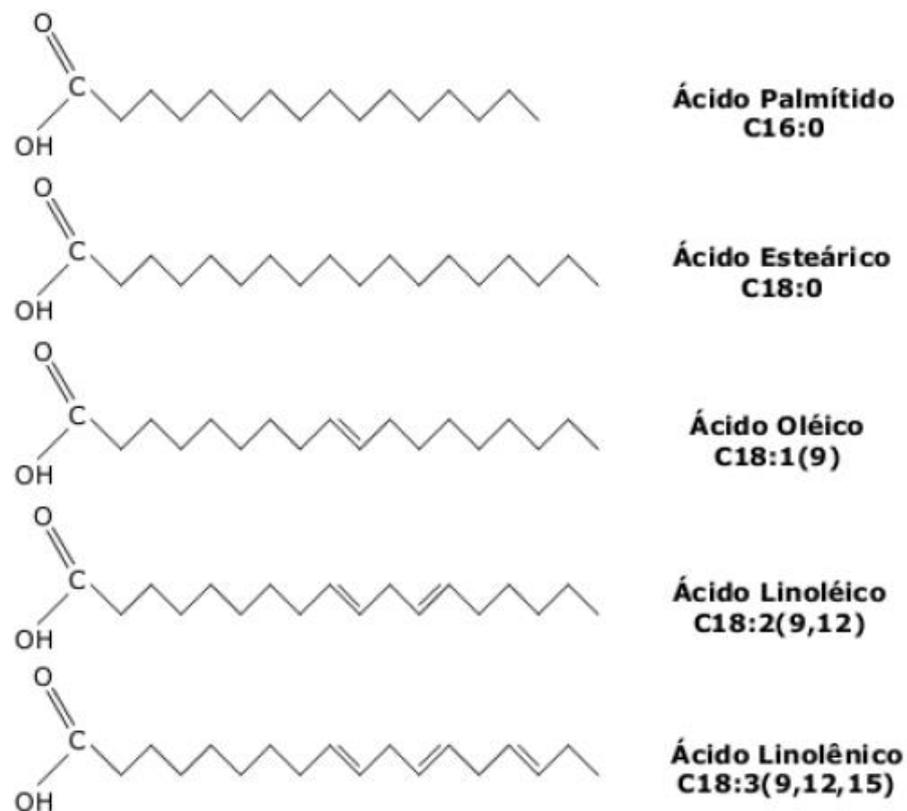
Fonte: Chocolate Alchemy (2020).

Segundo Lonchamp e Hartel (2004) recheio composto é o produto que não possui “32 % de matéria seca total de cacau, incluindo no mínimo 18 % de manteiga de cacau e no mínimo

14 % de sólidos de cacau desnatados e secos”, ou seja, outras gorduras que não sejam a manteiga de cacau são utilizadas de modo a diminuir os custos de produção, criando novos sabores e modificando propriedades físico-químicas do produto.

Na Figura 5, é possível verificar a estrutura química dos principais ácidos graxos que compõem as gorduras:

Figura 5 - Principais ácidos graxos que compõem as gorduras



Fonte: Almeida (2014).

Importante para produção de chocolate, a manteiga de cacau possui alto custo de comercialização, e devido à incerteza de produção ao longo dos anos foram surgindo novas tecnologias, estudos e diversos produtos desenvolvidos a partir da substituição da manteiga de cacau, por outras gorduras vegetais. Estas gorduras substitutas são alcançadas pela modificação física e/ou química de frutas e sementes e precisam possuir características similares a manteiga de cacau, para então substituí-las parcialmente ou totalmente (TRENTO, 2018).

As gorduras substitutas são classificadas de acordo com a compatibilidade da manteiga de cacau em:

- CBE – substitutos equivalentes – (“*cocoa butter equivalents*”) – gorduras totalmente equivalentes a manteiga de cacau. Obtidas a partir de matérias primas exóticas como Illipee ou Karité ou de óleo sintetizado. A gordura de illipe é similar a manteiga de cacau, pois também possui os três triglicerídeos principais em sua estrutura, (Ácido palmítico, Ácido oleico e Ácido linoleico) porém em diferentes proporções.
- CBR – substitutos não láuricos – (“*cocoa butter replacers*”) – gorduras parcialmente compatíveis a manteiga de cacau, conhecida como gordura não láurica. Sua compatibilidade comparada a CBE é menor, porém maior do que comparada a CBS. Segundo Luccas (2001), a gordura CBR é obtida através da hidrogenação de óleos vegetais como soja, ou semente de algodão, ou ainda da hidrogenação e/ou fracionamento do óleo de palma, ricos em ácidos graxos palmítico (C16) e/ou oléico (C18:1) e/ou linoléico (C18:2). Possui cadeias parecidas com a manteiga de cacau, em peso molecular e comprimento. Esta matéria prima elimina a etapa de temperagem no processo produtivo.
- CBS – Substitutos láuricos – (“*cocoa butter substitutes*”) – gordura incompatível com a manteiga de cacau. Chamada de manteiga láurica é obtida geralmente de óleo de coco ou palmeira. Possui quase 50 % de ácido láurico, exibindo cadeias curtas e regulares. Os aromatizantes utilizados na fabricação de chocolates, podem ser líquidos ou em pó, e os mais comumente utilizados são a vanilina, canela e nata (LIMA, 2000).

Os Recheios Compound ou compostos, como uma alternativa ao chocolate, utiliza gordura vegetal substituta como gordura primária no lugar da manteiga de cacau. Desta forma, este produto não pode ser chamado diretamente de chocolate, por não possuir o padrão de identidade referenciado na legislação (ROSALES; SUWONSICHON; KLINKESORN, 2017). As gorduras são fator importante para as características finais do produto, como consistência, viscosidade, sabor, aroma e até a forma como derrete na boca. O processo com gorduras vegetais se torna mais econômico e mais fácil, com tempo de processo reduzido comparado ao chocolate convencional (NETZSCH, 2020). Além disso, as gorduras substitutas quando comparadas a manteiga de cacau, possuem melhor resistência térmica. Algumas regiões brasileiras registram temperaturas altas durante todo o ano, demandando soluções e alternativas para produtos termo resistentes (IT - INGREDIENTES E TECNOLOGIAS, 2017).

Os processos produtivos tanto do chocolate convencional quanto do recheio composto são parecidos. Em ambos os casos o moinho de esferas pode ser utilizado, porém, alguns

estudos mostram que para os chocolates, este equipamento de moagem apresenta algumas desvantagens, pois não retira a umidade e os voláteis indesejados em comparação à concha seca. Entretanto, os chocolates compostos têm a qualidade diretamente influenciada pelos parâmetros do moinho de bolas (TOKER, 2017).

Os recheios compostos apesar de possuir sabor e aspecto semelhante ao chocolate possuem maior facilidade de utilização. Estes produtos podem apresentar textura e viscosidade adaptado a cada região e necessidade. Devido à sua praticidade, facilidade e customização, é utilizado por chefes de pastelarias, padarias e chocolaterias (PURATOS, 2020). A partir de recheios e compostos é possível fabricar uma diversidade de produtos de chocolate (BUHLER, 2020).

### **2.2.1 Demais matérias-primas utilizadas na fabricação do recheio composto**

Os chocolates e recheios compostos possuem as características diretamente relacionadas pelos ingredientes presentes em sua formulação. *Liquor* de cacau, açúcar, leite em pó, lecitina de soja e algumas outras matérias primas são essenciais para produção de massa ou pasta de chocolate. A textura e brilho são provindas do açúcar, enquanto que o leite em pó é responsável pela diminuição da umidade, atuando na viscosidade e textura, também aumentando seu valor nutritivo (MARTINS, 2007; TRENTO, 2018).

Em grande percentual na formulação, o açúcar pode estar em forma de sacarose e lactose no produto final. Além disso, influencia no sabor e levemente na doçura, também possui ligação com as propriedades de fluxo do produto (GUTIÉRREZ, 2017). Os tamanhos das partículas dos cristais de açúcar atuam significativamente na fabricação de chocolate, pois “no estado amorfo provoca o aprisionamento da gordura, culminando no aumento da viscosidade do produto final, devido ao formato irregular da estrutura” (TRENTO, 2018).

O leite em pó a ser adicionado na fabricação de chocolate, interfere diretamente nas características finais do produto, como textura e viscosidade, logo, este deve apresentar condições específicas como acidez e umidade pré-estipuladas de acordo com as particularidades físicas e sensoriais que se deseja obter (TRENTO, 2018).

O *liquor* de cacau, massa fluida de cor marrom, é obtido a partir da moagem das amêndoas já fermentadas e secas. Estas etapas influenciam nas características do chocolate, pois reduzem o teor de água presente, eliminando os ácidos voláteis. Além destas, ainda existe

a etapa de alcalinização, responsável por aumentar a solubilidade e dispersabilidade do pó de cacau, que será produzido na sequência, junto da manteiga de cacau.

O cacau em pó é obtido através da torta de cacau moída, podendo conter de 10 % a 22 % de gordura. Também pode ser utilizado junto de outras gorduras, como vegetal, na fabricação de recheios e revestimentos, para dar sabor de chocolate. Além disso, emulsificantes como lecitina de soja, podem ser incorporados a massa, diminuindo a tensão interfacial entre a gordura e as demais partículas, auxiliando também no cobrimento da superfície das partículas sólidas (GUTIÉRREZ, 2017). Emulsificante mais utilizado na indústria de produção de chocolates, a lecitina de soja diminui o custo de produção, pois influencia na viscosidade do produto da mesma forma que a manteiga de cacau (SCHANTZ; ROHM, 2005). Responsáveis pelas suas propriedades tensoativas, os fosfolipídios estão presentes na lecitina de soja. Subproduto do óleo vegetal, a lecitina ainda engloba carboidratos, glicolipídios e triglicerídeos e outros componentes menores. Combinada com partículas em suspensão de óleo, propriedades como tensão de escoamento e viscosidade aparente são diminuídas, devido a adsorção dos componentes ativos na superfície das partículas em suspensão, gerando limitação do atrito entre as partículas (ARNOLD *et al.*, 2013).

O polirricinoleato de poliglicerol (PGPR), “preparado por esterificação parcial de ácidos graxos do óleo de mamona condensado com poliglicerol”, tem papel importante na produção de chocolate. Este emulsificante reológico ativo, auxilia na extração das bolhas de ar das massas de chocolate e no manuseio destas com baixas taxas de cisalhamento. Além disso, aumenta as possibilidades de revestimento em diferentes espessuras. A lecitina de soja e o polirricinoleato de poliglicerol juntos, sob condições de processamento ideais, podem trazer ao recheio vantagens como, personalizar as propriedades de fluxo de acordo com as necessidades de produção, resultando em maior qualidade e menor custo (SCHANTZ; ROHM, 2005).

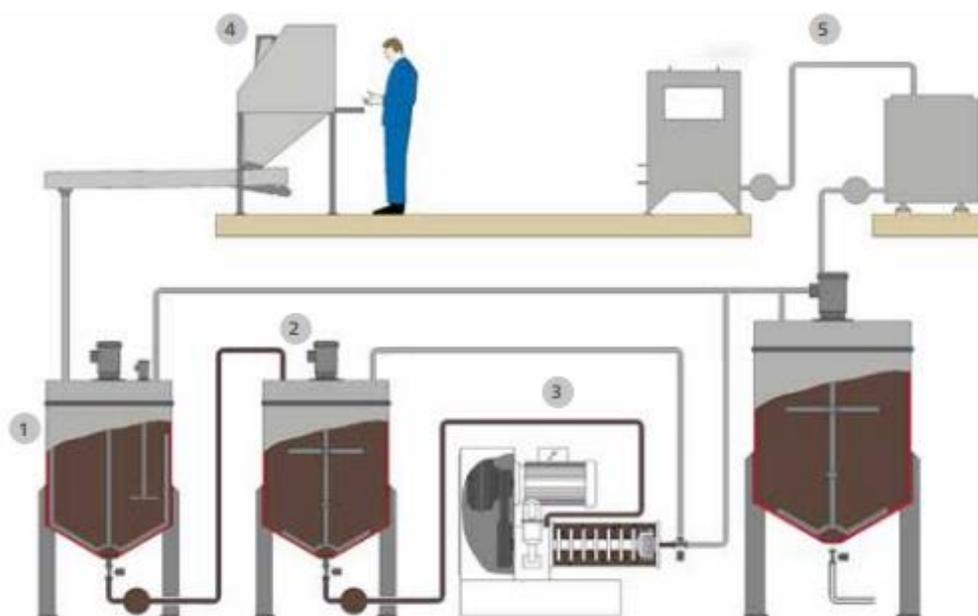
### **2.2.2 Processo produtivo do recheio composto**

Segundo Tadini (2018, p. 9), um processo descontínuo, também chamado de processo em batelada, possui condições de pressão, temperatura e composição que variam com o tempo. Além disso, estes processos possuem tempos de duração definidos, e utilizado normalmente quando se tem uma variação de produtos e condições de processo.

Para a produção de compostos, inicialmente ocorre a homogeneização dos ingredientes em um tanque misturador, também chamado de concha (1). Para que ocorra a dispersão do

produto, este equipamento conta com eixo dispersor de alta rotação (NETZSCH, 2020). Na sequência, a massa é transferida para um tanque pulmão (2), que se mantém aquecido e após, ao moinho de esferas (3). Para adquirir o tamanho de partículas desejado, o processo ocorre em ciclos múltiplos, entre o tanque pulmão (2) e o moinho de esferas (3). Quando o padrão é atingido, o produto pronto é encaminhado a outro tanque pulmão para após ser envasado (NETZSCH, 2020). A Figura 6, demonstra um exemplo de processo de recheios compostos, com as opções adicionais de sistemas de alimentação e derretimento da gordura (4) e (5).

Figura 6 - Processo de produção do recheio composto



Fonte: Netzsch (2020).

Nota: Os números indicativos referem-se à: (1) Equipamento concha, (2) Tanque pulmão, (3) Moinho de esferas, (4) Sistema de alimentação e (5) Sistema de derretimento de gordura.

Um estudo realizado por Toker (2017), conclui que a temperatura do processo também influencia na viscosidade e consistência do composto, associada à eficiência do revestimento. Temperaturas na faixa de 40 °C a 70 °C foram estudadas, e através dos resultados se percebeu que a viscosidade do produto era maior quando em temperaturas mais baixas, isso porque, em temperaturas mais elevadas, o distanciamento molecular aumenta, reduzindo as forças intermoleculares entre as partículas.

Após a mistura, a massa de recheio composto é encaminhada por bombeamento para a câmara de moagem, composta por um cilindro horizontal, um eixo de rotação e demais elementos soltos, chamados de esferas, que podem ocupar até 90 % do espaço da câmara de moagem. As partículas em contato com a câmara de moagem, o agitador e o meio móvel são

trituras por compressão e cisalhamento. A temperatura de processo é controlada por meio de camisas de água de resfriamento, com calor o suficiente para fundir as gorduras sólidas e não elevada ao ponto de causar uma descaracterização no sabor do produto, por algum ingrediente caramelizado ou queimado (ALAMPRESE; DATEI; SEMERARO, 2007). A massa de recheio composto não atende o tamanho padrão na primeira passagem pelo moinho de esferas, logo, a massa passa diversas vezes pelo moinho até atingir o tamanho de partícula desejado (TOKER, 2017).

A etapa de moagem é fundamental na fabricação de chocolates e recheios compostos, além de definir o tamanho das partículas, influencia na textura e características sensoriais do produto. O tamanho das partículas pode variar de acordo com o tipo de chocolate e dos ingredientes que serão utilizados. A moagem fina, englobando partículas de 18 a 25  $\mu\text{m}$ , é responsável por estas propriedades (GUTIÉRREZ, 2017).

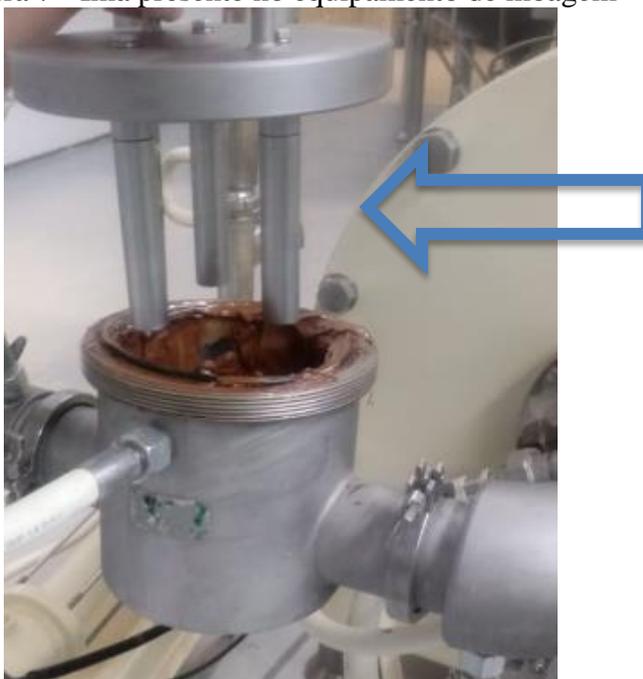
#### 2.2.2.1 Processo de moagem do recheio composto

O moinho de bolas, equipamento utilizado com a finalidade de diminuir o tamanho da mistura durante o processo, possui um grande número de esferas de aço inoxidável presentes no interior de um cilindro. Este cilindro por sua vez, ligado a um eixo central giratório, faz com que as esferas se atritem e as partículas presentes sejam esmagadas entre elas (GUTIÉRREZ, 2017).

O diâmetro das esferas influencia na capacidade de diminuir o tamanho das partículas e na rotação do equipamento. Logo, quanto menor o tamanho das esferas, mais estas conseguem se encaixar e de menor espessura se consegue deixar as partículas presentes na massa (GUTIÉRREZ, 2017). Segundo Toker (2017), quanto mais tempo o produto permanecer no interior do equipamento de moagem e quanto maior a velocidade de rotação, menor será o tamanho das partículas.

Uma peneira e um ímã são instalados na saída dos moinhos de bolas, de modo a barrar possíveis contaminações, como a saída das esferas do equipamento e fragmentos de metal (GUTIÉRREZ, 2017). A Figura 7 demonstra o ímã e o local onde fica instalado no equipamento, atraindo as partículas magnetizáveis.

Figura 7 - Imã presente no equipamento de moagem



Fonte: o Autor (2020).

Alimentos fabricados em contato com materiais metálicos, podem representar uma fonte de contaminação de metais, entre eles cromo. Os fatores que podem influenciar neste tipo de contaminação são: pH do alimento, duração do tempo de contato com o equipamento, agitação, temperatura de trabalho e características da liga metálica (EFSA CONTAM PANEL, 2014).

De acordo com um estudo realizado por Nilssen (2020), com a produção de pó de silício em um moinho de bolas, todas as amostras produzidas continham concentrações de ferro em sua composição. O aumento no tempo de moagem influenciou diretamente na concentração de metal nas amostras, relatando que a maior concentração encontrada foi de 46 % em peso de ferro após 4h de moagem.

As esferas utilizadas nos moinhos de bolas indicadas para indústrias de alimentos são esferas de aço cromo, com diâmetros que variam de 2 mm a 6,35 mm. Os elementos metálicos incorporados nesta liga são: manganês, silício, cromo e ferro (NETZSCH, 2020).

### 2.3 O EFEITO DA INGESTÃO DE METAIS PARA OS SERES HUMANOS

Os metais se encontram de forma natural no ecossistema, porém devido a atividade humana, há um aumento na concentração destes elementos, tornando biodisponíveis. Como consequência deste aumento de concentração, pode ocorrer a bioacumulação e a biomagnificação. A bioacumulação é a exposição direta do organismo com o contaminado,

podendo acontecer através dos alimentos e água (VOIGT; SILVA; CAMPOS, 2016). Já a biomagnificação ocorre quando a concentração de elementos químicos no organismo é superior a concentração presente nos alimentos, que a sua principal forma de exposição (DROULLARD, 2018).

A bioacumulação e biomagnificação são distúrbios ocasionados pelos metais, através da reação entre macromoléculas e ligantes presentes em membranas. Este distúrbio transforma concentrações normais em concentrações tóxicas para o organismo dos seres vivos. Os elementos mais estudados e com maior aplicação industrial são: mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb), arsênio (As), manganês (Mn), tálio (Tl), cromo (Cr), níquel (Ni), selênio (Se) e telúrio (Te), além disso, considerados tóxicos para os seres humanos, de acordo com Tavares (2010).

Schmitz (2017) ressalta que, a toxicidade dos metais se dá pela afinidade destes com o grupo sulfidríla (SH). Isso ocorre devido ao aumento da concentração dos metais na cadeia alimentar através da sua tendência a se bioacumular. Segundo Muniz (2018), amplamente encontrados, alguns metais podem ser indispensáveis para a vida, em quanto outros, em excesso, podem trazer diversos prejuízos, inclusive a morte. Em altas concentrações, metais como chumbo e cádmio são cancerígenos segundo a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer. Esses elementos podem causar diversas doenças relacionadas aos ossos, sistema cardiovascular, renais e no sistema nervoso. Além da toxicidade destes metais, ainda há outros como arsênio e cromo, que desencadeiam outros efeitos nocivos à saúde do ser humano.

Naturalmente encontrados na natureza, os metais pesados são incorporados à vida cotidiana humana de diversas formas, entre elas, através dos alimentos. Alguns elementos “são essenciais em quantidades vestigiais para o normal funcionamento de determinadas vias metabólicas”, porém demais substâncias não trazem nenhum benefício, acumulando se no organismo e tornando-se nocivas em altas concentrações (LOPES, 2009).

### **2.3.1 Cromo**

Os alimentos são a maior fonte de exposição de cromo aos seres humanos, podendo atingir mais de 90 % em relação a água, que só será fonte de ingestão se o teor for demasiadamente alto. Este elemento é muito utilizado em diversos ramos da indústria, inclusive em ligas de aço inoxidável e em superfícies de outros metais, dando resistência a corrosão e aparência brilhante, processo chamado de galvanoplastia. Quanto a efeitos adversos a saúde

humana, não há informações suficientes quanto a sua ingestão (EFSA CONTAM PANEL, 2014).

### 2.3.2 Níquel

O níquel é um elemento químico de ocorrência natural, que mesmo em pequenas quantidades pode causar alergias. Estudos mostram que em concentrações mais elevadas, o elemento pode tender a se acumular nos órgãos e comprometê-los em longo prazo. O elemento níquel já foi encontrado em concentrações elevadas em produtos como gordura de cacau e gordura de palma (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018).

### 2.3.3 Cádmi

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o câncer (IARC), o elemento cádmio é cancerígeno para o ser humano. De acordo com um estudo realizado de exposição de cádmio pela população europeia, pela Autoridade Europeia em Segurança dos Alimentos (EFSA), os alimentos que mais contribuem para a exposição do metal na população em geral, eram os produtos de chocolate (KRUSZEWSKI *et al.* 2018).

De acordo com o Regulamento Europeu 488/2014:

Os grupos de alimentos que contribuem para a maior parte da exposição ao cádmio por via alimentar, principalmente devido ao consumo elevado, são os cereais e os produtos à base de cereais, os produtos hortícolas, os frutos de casca rija e as leguminosas, as raízes amiláceas ou as batatas e a carne e os produtos à base de carne. As concentrações mais elevadas de cádmio foram detectadas nos seguintes produtos alimentares: algas, peixe e marisco, chocolate e alimentos para fins dietéticos especiais, cogumelos, sementes oleaginosas e miudezas comestíveis.

Metais pesados como chumbo e cádmio, também são encontrados em corantes que constituem a formulação de embalagens plásticas para alimentos. Estes elementos têm grande poder de acúmulo no organismo, podendo trazer sérios riscos para a Saúde Pública. A contaminação nos alimentos se dá a partir da migração que pode ocorrer entre as embalagens plásticas e os alimentos. Os riscos associados as crianças são maiores do que em relação aos adultos, necessitando assim, maior cuidado em relação a exposição deste grupo com os metais pesados (GERMANO, 2015, p. 750).

#### **2.3.4 Arsênio**

O arsênio pode ser encontrado tanto na forma inorgânica quanto na forma orgânica, tendo como a primeira relatada como toxicológica. Os alimentos em sua maioria quando analisados, porém, são relatados em sua forma total, não enquadrando em nenhum dos dois modelos. Estudos demonstram que a ingestão a longo prazo deste metal traz vários perigos a saúde humana, como lesões na pele, câncer, diabete, doenças cardiovasculares, entre outros (EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN, 2009).

#### **2.3.5 Manganês**

O elemento manganês pode ser encontrado em alimentos como grãos, bebidas (chá) e vegetais. O limite tolerável de ingestão deste elemento ultrapassado, possivelmente não cause nenhum risco a saúde humana. Entretanto, é bastante comum o risco ocupacional relacionado a inalação do metal, ocasionando problemas ao sistema nervoso central, com sintomas similares ao da doença de Parkinson (INSTITUTO DE MEDICINA (EUA), 2001).

#### **2.3.6 Ferro**

O metal ferro é um importante constituído do corpo humano. Desempenha papéis fundamentais como o transporte e armazenamento a curto prazo de oxigênio. A deficiência de ferro no organismo pode trazer prejuízos a saúde dos seres humanos, como anemia, fraqueza muscular e alterações de humor. Contudo, o excesso do metal em ingestão aguda (20 mg/kg corporal), “causam necrose hemorrágica corrosiva da mucosa intestinal, levando a fezes soltas e perda de sangue, choque hipovolêmico, falha prejudicial dos órgãos sistêmicos e morte”, porém essa ingestão não é causada por alimentos (EFSA NDA PANEL, 2015).

#### **2.3.7 Chumbo**

Considerado um metal tóxico e cumulativo, o chumbo pode ser introduzido ao organismo, através de fontes poluidoras industriais ou outras fontes contaminadas, como água, solo e alimentos. A interação do organismo com o metal, ocorre através de enzimas,

prejudicando a saúde dos seres humanos, podendo afetar significativamente mais as crianças, relata Okada *et al* (2004).

Segundo Fonseca (2019), o elemento chumbo é altamente tóxico e os sintomas associados a este tipo de intoxicação pode ser: infertilidade, danos renais, mal desenvolvimento neural, entre outros. As intoxicações em crianças ainda podem ser mais severas, podendo ocasionar anemias, convulsões, dificuldade de aprendizagem e até mesmo a morte em altas concentrações. Desta forma, o Comitê Misto de Especialistas em Aditivos Alimentícios (JECFA), alterou a recomendação do limite semanal provisória de  $25 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  por peso corpóreo, a valores menores possíveis, estabelecendo que as medidas de produção, armazenagem, manipulação devam ter o maior controle do processo, de forma a garantir a não contaminação dos alimentos (WHO, 2010).

### **2.3.8 Cobre**

Para Sager (2012), o elemento cobre é considerado um importante oligoelemento e diversas vezes é adicionado a produtos comercializados para animais domésticos. Grembecka (2012) afirma que, produtos que contenham teores mais elevados de cacau em pó podem ser considerados fontes de cobre.

## **2.4 LEGISLAÇÃO SOBRE CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS**

### **2.4.1 Legislação Internacional**

As concentrações de chumbo em cacau e chocolates não são limitadas pelo Codex Alimentarius ou pela União Europeia atualmente. Porém estes níveis são monitorados tanto nas matérias primas, quanto no processo, ressalta Kruszewski *et al.* (2018).

O Regulamento (UE) n° 488/2014 instituiu os teores máximos de cádmio presentes nos alimentos. Para chocolates com menos de 50 % de matéria seca total de cacau; chocolate de leite com  $\geq 30$  % de matéria seca total de cacau, o limite estabelecido foi de  $0,30 \text{ mg/kg}$  de peso fresco.

Em 1988, provisoriamente, o Comitê de Especialistas em Aditivos Alimentares da FAO / OMS (JECFA) avaliou os riscos causados pela ingestão de cádmio para saúde humana e estabeleceu um limite semanal de  $7 \mu\text{g/kg}$  de peso corporal (b.w.) (WHO, 2010). Mais tarde, o

Painel de Contaminantes da Cadeia Alimentar da EFSA (Painel CONTAM), novamente avaliou os riscos de cádmio presente nos gêneros alimentícios e estabeleceu um novo limite, de 2,5 µg/kg por semana, ou, 0,36 µg/kg por dia.

Em 2010, o JECFA avaliou novamente o limite estabelecido de 7 µg/kg, e utilizando o mesmo método de avaliação do Painel CONTAM, estabeleceu um limite mensal de 25 µg/kg, concluindo que a ingestão alimentar tolerável deveria ser mensal devida a meia-vida do Cádmio. O valor correspondendo a uma semana seria de 5,8 µg/kg (WHO, 2010).

Para o elemento ferro, as recomendações diárias referenciadas pelo Painel de Produtos Dietéticos, Nutrição e Alergias e o Instituto de Medicina (EUA) (2001) podem ser vistas na Tabela 1. Para as crianças de 7 a 11 meses, o limite foi estabelecido levando em consideração o valor absorvido, as perdas diárias, o aumento da massa de hemoglobina, ferro tecidual e ferro de armazenamento. Para as meninas, a recomendação é maior em comparação aos meninos, devido à incerteza relacionada ao desenvolvimento fisiológico do sexo feminino (EFSA NDA PANEL, 2015). Para o Instituto de Medicina (EUA) (2001), o limite de ferro superior tolerável é de 45 mg/dia, acima disso causando efeitos adversos a saúde.

Tabela 1 - Limites recomendáveis de ingestão de ferro

Indivíduo	Limite (mg/dia)
<b>Painel de Produtos Dietéticos, Nutrição e Alergias</b>	
População em geral	11
Crianças: 7 a 11 meses	11
Meninos: 12 a 17 anos	11
Meninas: 12 a 17 anos	13
<b>Instituto de Medicina</b>	
Homens	16 a 18
Mulheres	12

Fonte: Elaborado pelo autor com base EFSA NDA Panel, (2015) e Instituto de Medicina (EUA), (2001).

De acordo com o Instituto de Medicina (EUA) (2001), a ingestão adequada de cromo para homens é de 35 µg/dia e 25 µg/dia para mulheres. De acordo com a pesquisa, não há evidências suficientes para um limite superior tolerável, tendo em vista que poucos efeitos adversos a saúde foi relatada pelo excesso de consumo de cromo em alimentos. De acordo com uma pesquisa realizada em 2010, através da adição de cromo (III) a suplementos alimentares, se ingerido a doses abaixo de 250 µg/dia, limite também estabelecido pela Organização Mundial

da Saúde, não havia preocupações relacionadas a saúde dos seres humanos. Mais tarde, outro estudo realizado pela Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas (ATSDR), concluiu que não havia informações suficientes para estabelecer nível mínimo de ingestão aceitável para o cromo (III), devido aos estudos não terem demonstrado nenhum efeito adverso em relação a exposição oral aguda e intermediária do elemento (EFSA CONTAM PANEL, 2014).

A concentração de ingestão adequada diária para o elemento manganês foi estipulado em 2,3 mg/dia e 1,8 mg/dia para homens e mulheres, respectivamente. O limite superior tolerável estipulado foi de 11 mg/dia (INSTITUTO DE MEDICINA, 2001).

Segundo Kruszewski *et al.* (2018), para a EFSA, o limite de ingestão semanal tolerável de níquel é de 19,6 µg/kg de peso corporal, enquanto para o Comitê de Especialistas em Aditivos Alimentares da OMS (JECFA) este limite é maior, de 35 µg/kg de peso corporal (WHO, 2010). De acordo com o Instituto de Medicina (EUA) (2001), limite para o elemento níquel foi avaliado em 1 mg/dia.

A União Europeia, através do Conselho da Europa publicou um guia prático, sobre as ligas metálicas e materiais em contato com alimentos, estabelecendo um limite de liberação específico de até 0,25 mg/kg (EFSA CONTAM PANEL, 2014).

O chumbo tem sua concentração limitada pelo Codex Alimentarius no que diz respeito a gorduras e óleo comestíveis em 0,1 mg/kg. Este mesmo padrão é regulamentado pela União Europeia pelo Regulamento 1881/2006. Em corantes e edulcorantes alimentares também é possível de haver a presença deste elemento, o qual é considerado a impureza destes aditivos, e seu limite estabelecido é de 0,5 a 20 mg/kg, conforme as Diretivas da União Europeia (EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN, 2010). A recomendação do FDA para indústrias, é de que doces tenham um limite de tolerância de 0,1 mg/kg para o elemento chumbo, visto que, as crianças são grandes consumidoras destes produtos (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018).

A Organização Mundial da Saúde (OMS), estabelece limite de arsênio na água potável, considerado muitas vezes baixo, pelo fato de alguns estudos demonstrarem que a ingestão deste metal pode trazer diversos riscos à saúde humana. Entretanto, ainda existem incertezas quanto ao real prejuízo causado em baixas concentrações. A União Europeia, através de seu regulamento 1881/2006, que estabelece tolerâncias máximas para contaminantes em alimentos, não fornece limite para o metal arsênio. Porém, as Diretivas fornecem limites de impurezas para os aditivos alimentares, os quais podem ser vistos na Tabela 2, incluindo-se o limite

estabelecido pelo Codex Alimentarius em gorduras e óleos comestíveis (EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN, 2009).

Tabela 2 - Limites máximos de arsênio em alimentos e bebidas

<b>Referência</b>	<b>Local</b>	<b>Limite máximo</b>
OMS	Água potável	10 µg/L
RE 1881/2006	Aditivos alimentares	3 mg/kg
Codex Alimentarius	Gorduras e óleos comestíveis	0,1 mg/kg

Fonte: Adaptado de EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (2009).

#### 2.4.2 Legislação Nacional

A Resolução da Diretoria Colegiada de 29 de agosto de 2013 nº 42, que “Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos” fornece limites estritos em níveis que não comprometem a saúde pública, entretanto, alimentos para lactentes e crianças pequenas não estão inclusas neste regulamento. Esses limites, aplicando-se normas de boas práticas dentro da indústria são possivelmente alcançados. Como o regulamento não se aplica diretamente a produtos compostos, como no caso dos recheios, os limites apresentados na Tabela 3 são os representados pela adição de cacau a formulação, seguindo a categoria “Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau”.

Tabela 3 - Limites máximos de contaminantes inorgânicos para Chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau

<b>Contaminante</b>	<b>Limite máximo (mg/kg)</b>
Arsênio	0,20
Chumbo	0,20
Cádmio	0,20

Fonte: ANVISA (2013).

Porém, se os limites forem relacionados a categoria “Óleos e Gorduras comestíveis de origem vegetal e ou animal (incluindo margarina)”, pelo fato de a gordura vegetal estar em maior quantidade na formulação, os limites ficam mais restritos, conforme apresentado na Tabela 4. Nesta categoria, não há restrições para o elemento cádmio.

Tabela 4 - Limites máximos de contaminantes inorgânicos óleos e gorduras vegetais

<b>Contaminante</b>	<b>Limite máximo (mg/kg)</b>
Arsênio	0,10
Chumbo	0,10

Fonte: ANVISA (2013).

Com a publicação da RDC 42/2013, a Portaria nº 685 de 1998, que dispõem sobre os "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos" foi revogada para os elementos arsênio, cádmio, chumbo estanho e mercúrio. Porém, para o elemento cobre a mesma continua vigente. Com base na categoria "Óleos e gorduras virgens", o cobre possui limite máximo aceitável de 0,40 mg/kg.

A Resolução de Diretoria Colegiada nº 269 de 2005, recomenda quais os valores de ingestão diária de proteína, vitaminas e minerais que deve ser consumida por um indivíduo sadio, para atender as necessidades nutricionais. A Tabela 5 demonstra qual a ingestão indicada para adultos.

Tabela 5 - Ingestão diária recomendada de minerais para adultos

<b>Nutriente</b>	<b>Ingestão diária</b>
Ferro	14 mg
Cobre	900 µg
Cromo	35 µg
Manganês	2,3 mg

Fonte: ANVISA (2005).

## 2.5 ESTUDOS SOBRE METAIS EM ALIMENTOS

Alamprese *et al.* (2007), realizaram um experimento com diferentes tempos de refino (rt) e velocidades de rotação (rpm) para a fabricação de chocolate. Os valores utilizados foram selecionados a partir das orientações do fornecedor do moinho de bolas, das limitações do equipamento e com base em experiências anteriores. A contaminação pelo elemento ferro foi determinada neste experimento, pois sabe-se que é o metal de maior possibilidade de contaminação através do moinho de esferas. Apesar de não existir limite por legislação para ingestão de ferro, o Codex Alimentarius sugere a máxima ingestão de 20 mg/kg. Os resultados apresentaram valores superiores ao indicado, entretanto, nas matérias-primas há concentrações

significativas de ferro, tanto na massa de cacau quanto no açúcar, indicando que os valores encontrados não são resultantes somente do processo produtivo. O percentual destes ingredientes no produto é significativo, podendo afirmar que 20 mg/kg sejam referentes a eles. (ALAMPRESE; DATEI; SEMERARO, 2007).

Em um estudo realizado por Ieggli *et al.* (2011), através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), analisou-se amostras de chocolate emulsionado para quantificar o elemento ferro. A quantidade encontrada nas amostras variou de 1,2 a 140 µg/g, apresentando-se em maior quantidade nas amostras que possuíam maior teor de cacau.

Kruszewski *et al.* (2018) avaliou a presença de níquel, cádmio e chumbo em massa de chocolate processada e outros ingredientes. A análise de níquel foi realizada pela técnica de espectroscopia de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP – AES), enquanto que a quantificação de cádmio e chumbo foi realizado por espectrometria de absorção atômica sem chama com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS). Os resultados encontrados em diferentes amostras dos elementos citados se encontram na Tabela 7.

Tabela 6 - Concentração de níquel, cádmio e chumbo em diferentes amostras

<b>Amostra</b>	<b>Cádmio (mg/kg)</b>	<b>Chumbo (mg/kg)</b>	<b>Níquel (mg/kg)</b>
Gordura de cacau X	< 0,002	<0,0013	0,086
Gordura de cacau Y	< 0,002	<0,0013	0,07
Cacau em pó X	0,153	0,575	12,10
Cacau em pó Y	0,174	0,155	11,70
Massa de cacau X	0,058	0,585	5,72
Massa de cacau Y	0,098	<0,0013	5,87
Açúcar	0,002	<0,0013	0,070
CBE	<0,002	<0,0013	0,089
PGPR	<0,002	<0,0013	0,055
Lecitina de soja	<0,002	<0,0013	0,217

Fonte: Adaptado de Kruszewski *et al.* (2018).

X,Y – código da empresa; CBE – gordura equivalente a mnateiga de cacau; PGPR - polirricinoleato de poliglicerol

O teor de níquel aumenta conforme aumenta a concentração de cacau na mistura, logo, chocolate amargo possui mais probabilidade de ter a concentração superior deste elemento em comparação às demais variedades de chocolate. Esse fato é explicado pela presença natural de

níquel no ambiente de cultivo dos grãos de cacau. A presença de níquel na CBE e PGPR é possivelmente resultado da linha de produção. Para o metal chumbo, não foi encontrada correlação da concentração com a quantidade de cacau nas amostras. Nos demais ingredientes a concentração foi abaixo do limite detectável. Para o elemento cádmio, os produtos sem cacau obtiveram concentração abaixo de 0,002 mg/kg, porém, quando incorporados ao processo produtivo de chocolate, a tendência é diminuir ainda mais esta concentração (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Para este trabalho foram analisados três recheios de sabores diferentes de uma empresa fabricante de Recheios compostos do estado do Rio Grande do Sul. Os recheios analisados foram: Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo, Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite e Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco. Na Tabela 8 é possível verificar os ingredientes utilizados nas composições destes recheios.

Tabela 7 - Composição dos recheios compostos

<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo</b>	<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite</b>	<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco</b>
Açúcar	Açúcar	Açúcar
Gordura profil	Gordura profil	Gordura profil
Cacau em pó	Cacau em pó	Lecitina de soja
Liquor de cacau	Liquor de cacau	Soro de leite em pó
Lecitina de soja	Lecitina de soja	Vanilina
Polirricinoleato de poliglicerol (PGPR)	Polirricinoleato de poliglicerol (PGPR)	Polirricinoleato de poliglicerol (PGPR)
	Soro de leite em pó	Citrato de sódio
	Leite em pó	
	Vanilina	

Fonte: O Autor (2020).

Em relação à composição dos recheios apresentados, pode-se observar que a base é similar nos três produtos. As principais diferenças encontram-se na quantidade de cacau em pó utilizada, onde o Recheio e Cobertura Sabor Meio Amargo possui 11 % desta matéria prima em sua composição, o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite possui aproximadamente 8 % e o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco não possui cacau em pó, nem liquor de cacau, também subproduto de grãos de cacau. O Recheio Sabor Leite ainda leva soro de leite em pó e leite em pó, além de vanilina também presente no Sabor Chocolate Branco.

Os teores de metais presentes nos ingredientes acima, os quais fornecidos pelos fornecedores através das fichas técnicas, também foram observados e encontram-se na Tabela 8. Para os resultados e discussões, estas informações foram levadas em consideração.

Tabela 8 - Concentração de metais nas matérias-primas

Matérias primas	Metais (mg/ kg)							
	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni
Cacau em pó	0,4	0,3	0,4	50,9	-	347	71,6	-
Liquor de cacau	-	-	-	-	-	30	-	-
Açúcar	<0,006	-	<0,011	<0,045	-	0,776	-	-
Gordura vegetal	<0,006	<0,006	0,055	<0,045	<0,045	<0,224	-	<0,045
PGPR	<0,02	<0,02	<0,04	-	-	-	-	-
Lecitina de soja	*	*	*	*	*	*	*	*
Soro de leite em pó	<0,006	<0,006	<0,011	0,106	<0,045	-	-	<0,045
Leite em pó	0,051	0,008	<0,011	-	-	-	-	-
Vanilina	<0,05	-	-	-	-	-	-	-
Citrato de sódio	<0,5	<0,1	<0,5	<0,5	<1	-	1,5	<0,5

Fonte: O Autor (2020).

<: Menor que o limite de quantificação

-: Análise não realizada pelo fornecedor

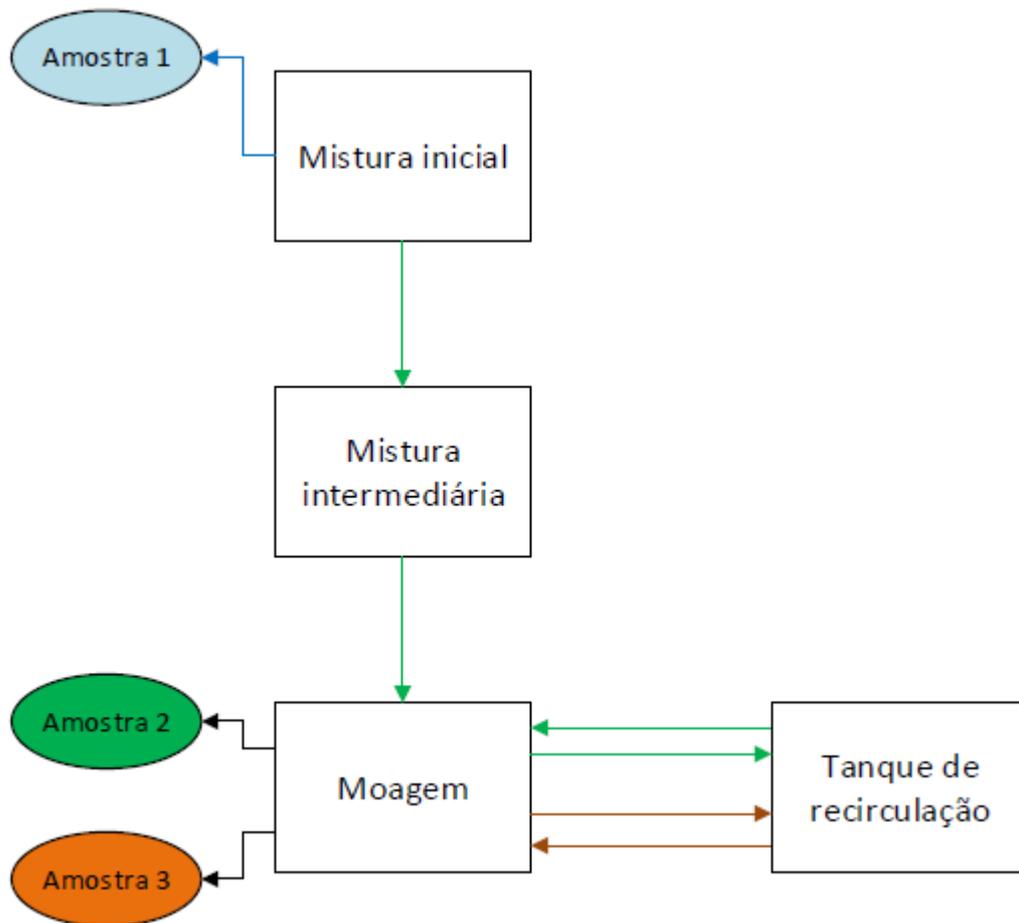
\*: Os resultados são confidenciais por parte do fornecedor.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Produção

As amostras iniciais foram coletadas do equipamento homogeneizador, chamado de concha, que realiza a mistura inicial dos ingredientes. As amostras intermediárias e finais foram coletadas durante e após o processo de moagem. A representação da coleta de amostras pode ser vista na Figura 8.

Figura 8 – Representação da obtenção das amostras



Fonte: O Autor (2020).

Os ingredientes utilizados para fabricação dos recheios compostos são adicionados em um equipamento homogeneizador, tipo concha. Através de um eixo dispersor de alta rotação, com velocidade de 200 rpm, este equipamento promove a mistura dos componentes individuais.

Todo processo de fabricação é realizado através de equipamentos e tubulações encamisadas, com circulação de água aquecida em torno de 42 °C. O produto aquecido se caracteriza por uma menor viscosidade, obtendo uma melhor homogeneização, dispersão, refino e bombeamento através do processo. A massa é então encaminhada a outro tanque de mistura, onde permanece em agitação e aquecimento até ser transferida ao equipamento de moagem.

O produto em seguida é transferido para o equipamento de moagem. O Recheio e Cobertura de Chocolate Branco é enviado para o Moinho Netzsch Masterrefiner 100, que possui um volume da câmara de moagem de aproximadamente 100 litros, com capacidade de produção

de 850 kg. Este equipamento compreende em média 330 kg de esferas, com diâmetros de 4 mm e 6 mm, a uma rotação de 750 rpm. Já os Recheios e Coberturas Sabor Chocolate Meio Amargo e Chocolate ao Leite são enviados ao moinho Netzsch Agitador Discus 200, que possui um volume da câmara de moagem de aproximadamente 200 litros, com capacidade de produção de 850 kg para o Sabor Leite e 678 kg para o Sabor Meio Amargo. Este equipamento compreende em torno de 600 kg de esferas, com diâmetros de 4 mm e 6 mm, com rotação de 340 rpm.

Toda linha de produção de chocolate branco e chocolate escuro é separada. As esferas ocupam um volume entre 75 % a 90 % da câmara de moagem, pois enchimentos inferiores ou superiores a esses percentuais causam desgastes elevados. Para que as esferas não sejam arrastadas da câmara de moagem junto com o produto moído, o equipamento possui uma peneira tubular de 2,5 mm pela qual escoam o produto e ainda um ímã de capacidade de aproximadamente 6000 gauss.

No momento em que a mistura entra no moinho de bolas, automaticamente água fria em torno de 8 °C passa a circular na camisa do equipamento para que não haja superaquecimento do produto, visto que o atrito entre as esferas e o produto gera calor. A diferença de temperatura da água que entra no equipamento e da água que sai, não deve ser superior a 4 °C. O produto permanece em circulação entre o moinho de esferas e um tanque de recirculação, até que o tamanho da partícula seja atingido, a qual é medida através de um micrômetro digital. Após atingido o padrão, de 18 µm a 24 µm, a mistura é enviada ao tanque pulmão para ser envasada.

Tanto o equipamento de mistura, quanto o moinho de bolas, foram fabricados a partir do material aço carbono, não previsto para uso em contato com alimentos de acordo com a RDC nº 20 de 2007, que estipula os materiais metálicos em contato com alimentos. A legislação prevê que materiais fabricados a partir de aço carbono e cobre, devem ter sua superfície protegida integralmente a partir de revestimento polimérico, louças vitrificadas ou esmaltadas, ou por capa de ouro, prata, níquel ou estanho puro, para materiais de cobre, no caso das esferas do moinho (BRASIL, 2007). Porém, em indústrias fabricantes de chocolate e similares, é comum encontrar equipamentos com este tipo de material. De acordo com Konar *et al.* (2019), os moinhos de bolas podem ser de aço, porcelana, aço inoxidável ou outros materiais. Beckett (1994) relata que a fabricação de manteiga de cacau e a massa de cacau são realizadas através de equipamentos de aço carbono. Entretanto, contaminações em cacau e derivados também podem ser provindas dos metais presentes nos equipamentos de mistura, trituração e armazenamento (KRUSZEWSKI *et al.* 2018).

### 3.2.2 Identificação das amostras

Para identificação das amostras, as mesmas serão codificadas por meio de duas letras e um número. As siglas significam o nome do produto, onde R significa “recheio” e a segunda letra o sabor (RL = Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite). O número significa a etapa na qual a amostra será retirada. A terceira coluna representa o tempo de processo de cada etapa nos produtos em questão. A identificação pode ser vista na Tabela 9.

Tabela 9 - Identificação das amostras de recheios

<b>Identificação das amostras</b>		
<b>Local de retirada da amostra</b>	<b>Código</b>	<b>Tempo de processo para cada etapa (minutos)</b>
<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo</b>		
Equipamento concha	RA 01	30
1º etapa de moagem	RA 02	25
2º etapa de moagem	RA 03	15
<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite</b>		
Equipamento concha	RL 01	30
1º etapa de moagem	RL 02	30
2º etapa de moagem	RL 03	15
<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco</b>		
Equipamento concha	RB 01	30
1º etapa de moagem	RB 02	45
2º etapa de moagem	RB 03	20

Fonte: O Autor (2020).

As amostras iniciais serão coletadas após completa homogeneização dos ingredientes no equipamento concha. Posteriormente, a 2º amostra será retirada após a primeira circulação do produto pelo moinho de bolas. A amostra 3, é retirada após a segunda circulação do produto pelo moinho de bolas, o que caracteriza o término do processo de moagem.

### **3.2.3 Determinação do teor de metais**

Para realizar a quantificação de metais cerca de 5 g de cada amostra passou por uma digestão ácida aquecida por micro-ondas, baseada na EPA Método 3050-B rev.02 e na SMEWW Método 3120B. A determinação dos metais presentes ocorreu via Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) (modelo ICAP 7000, da marca Thermo Scientific). O Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS realizou tanto o procedimento de preparação quanto de determinação dos metais. A avaliação foi realizada em triplicata.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM RECHEIO E COBERTURA SABOR CHOCOLATE MEIO AMARGO

Os resultados obtidos na quantificação de metais nos Recheios Sabor Chocolate estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantificação de metais nas amostras de Recheios Sabor Chocolate Meio Amargo

<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo</b>			
<b>Elemento</b>	<b>RA01 (mg/kg)</b>	<b>RA02 (mg/kg)</b>	<b>RA03 (mg/kg)</b>
Arsênio	< 0,026	< 0,026	< 0,026
Cádmio	0,019 ± 0,000	0,015 ± 0,004	0,024 ± 0,000
Chumbo	0,199 ± 0,004	< 0,038	< 0,038
Cobre	2,863 ± 0,090	4,962 ± 0,055	4,440 ± 0,115
Cromo	0,233 ± 0,003	0,234 ± 0,003	0,212 ± 0,002
Ferro	24,827 ± 0,245	10,661 ± 0,034	4,600 ± 0,039
Manganês	7,550 ± 0,049	6,019 ± 0,029	5,307 ± 0,011
Níquel	1,464 ± 0,022	0,974 ± 0,017	1,002 ± 0,019

Fonte: O Autor (2020).

De acordo com os resultados encontrados na Tabela 10, para todas etapas analisadas, as concentrações de arsênio estavam abaixo do limite de quantificação de 0,026 mg/kg. A amostra retirada no equipamento de concha indica que as matérias primas possuem teores extremamente baixos ou nulos de arsênio e que o equipamento não contamina a mistura. Esta observação pode ser defendida através dos teores de arsênio informado pelos fornecedores das matérias primas, onde o maior nível relatado é no cacau em pó, de 0,4 mg/kg, não sendo detectado em nenhuma amostragem. Em comparação a esta matéria prima, resultados menos elevados em amostras de cacau em pó foram encontrados por Lo Dico *et al.* (2018), de 0,094 mg/kg, e Sager (2012) obteve os resultados abaixo do limite de detecção, onde o alcance era de 0,01 – 0,032 mg/kg. As amostras referentes à etapa de moagem indicam que este processo não influencia na contaminação de arsênio nos recheios. Em comparação a amostra final, caracterizada pelo produto final, Sager (2012) também não conseguiu quantificar o metal arsênio em amostras de

chocolate ao leite, chocolate 50 % cacau e chocolate 70 % cacau, porém relata que em diferentes períodos na Alemanha e Polônia os resultados para chocolates foram quantificados em 0,022 mg/kg e  $0,0029 \pm 0,0017$  mg/kg respectivamente, abaixo do limite de detecção deste trabalho.

O teor de cádmio encontrado foi de 0,019 mg/kg para a primeira amostra, após a mistura inicial dos ingredientes. O teor pode ser oriundo do equipamento, porém pode estar presente nas matérias-primas, visto que, há quantificação de cádmio em cacau em pó. Em estudos realizados em amostras de cacau em pó, foram relatados resultados como 0,19 mg/kg (REHMAN *et al.*, 2012), <0,03 mg/kg (GREMBECKA, 2012) e média de 0,0043 mg/kg (SAGER, 2012) para cádmio. O teor de cádmio na 1<sup>o</sup> etapa de moagem, diminuiu para 0,015 mg/kg, enquanto que durante a 2<sup>o</sup> etapa, o teor foi de 0,024 mg/kg. A hipótese encontrada para a variação dentro da mesma etapa, é que a amostra analisada não estava completamente homogeneizada, não representando o teor real do elemento. Outra hipótese, é possíveis desvios durante a análise de ICP-OES.

De acordo com os resultados encontrados, concentrações de chumbo foram relatadas somente na primeira etapa do processo, de 0,199 mg/kg, podendo ser oriundo do equipamento de mistura, visto que o mesmo é antigo. Outra hipótese é através das matérias-primas, que apresentaram teores de quantificação para este elemento, como o cacau em pó e a gordura vegetal. Estes resultados corroboram com os encontrados por Yanus *et al.* (2014), onde o chocolate Meio Amargo possui um teor maior de contaminação do que comparado ao Chocolate ao Leite, devido ao maior teor de sólidos de cacau. Matérias-primas analisadas quanto ao teor de chumbo relatam valores de 1,4 mg/kg (REHMAN *et al.*, 2012), 1,228 mg/kg (LO DICO *et al.*, 2018) e 0,5 mg/kg (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018) para cacau em pó, enquanto que, os resultados encontrados para PGPR, gordura vegetal, açúcar e lecitina de soja, estavam abaixo do limite de quantificação, de 0,0013 kg (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018).

Quanto ao elemento cobre, os teores encontrados foram de 2,863, 4,962 e 4,440 mg/kg. O teor encontrado na amostra inicial pode ter origem através do equipamento de mistura o qual não se sabe exatamente sua composição, visto que o mesmo é antigo. Outra hipótese é através das matérias-primas, principalmente ao cacau em pó, que apresentou teores acima de 50 mg/kg. Em produtos de chocolate, a concentração média de cobre encontrada por Sager (2012) foi de 9,87 mg/kg, onde a maior contribuição foi pelos produtos com chocolate amargo, possuindo maior teor de cacau presente. As concentrações encontradas por Grembecka (2012) em chocolate escuro e chocolate ao leite foram de 16,8 mg/kg e 4 mg/kg, resultados bem superiores aos encontrados neste estudo. Grembecka (2012) ainda afirma que chocolates que possuem

maiores de teores de sólidos de cacau são também considerados fontes de cobre. Para a etapa de moagem, inicialmente tem-se um aumento e posteriormente uma diminuição nos teores encontrados, não havendo uma justificativa lógica para estes resultados. Para haver contaminação na massa através do equipamento, os teores encontrados deveriam ser lineares. Os desvios encontrados podem ser devidos a heterogeneidade da amostra no momento da coleta, ou desvios durante a análise da amostra.

Os resultados encontrados para cromo foram próximos durante todas as etapas de processo. O teor inicial identificado pode ser provindo do equipamento de mistura, ou das matérias-primas utilizadas, porém as mesmas não foram todas analisadas quanto ao teor deste elemento. De acordo com pesquisas nas mesmas matérias-primas citadas neste trabalho, alguns estudos relacionados a contaminações em grãos e folhas de cacau, encontraram concentrações de até 1 mg/kg (ARÉVALO-GARDINI *et al.*, 2017), enquanto que Sager (2012) sugerem que as formas de contaminação podem ser diversas, provindas do material de contato durante o processo ou apenas da fisiologia do grão de cacau. Para Yanus *et al.* (2014), as maiores concentrações de cromo são encontradas no cacau em pó do que em grãos de cacau, demonstrando um aumento da concentração através do processamento do grão de cacau. Amostras de cacau em pó analisadas foram relatadas por Lo Dico *et al.* (2018), onde a quantificação foi de 5,864 mg/kg e por Grembecka (2012), em que o resultado encontrado estava abaixo do limite de quantificação de 0,2 mg/kg. As demais amostras analisadas, referentes a segunda e terceira etapa de moagem, retiradas durante a primeira e segunda passagem da massa de chocolate pelo moinho de bolas, é pouco alterada, demonstrando que apesar das esferas possuir em sua composição o elemento cromo, o mesmo não contamina a massa de recheio.

Os teores de ferro vistos na Tabela 10, demonstram a diminuição do elemento ao longo do processo de fabricação. O nível inicial encontrado, de 24,827 mg/kg indica possível desgaste do equipamento que contém em sua composição ferro, ou possível transmissão através das matérias-primas utilizadas, visto que, a ficha técnica do cacau em pó e do *liquor* de cacau, subprodutos do grão de cacau, apresentada na Tabela 8 é de 347 mg/kg e 30 mg/kg, respectivamente. Em um estudo realizado no Peru, em amostras de grãos de cacau, utilizado para fabricação do cacau em pó obteve resultados de 34 a 63 mg/kg, relata Arévalo-Gardini *et al.* (2017). Na etapa de moagem, onde as amostras foram retiradas após a primeira e segunda passagem pelo moinho, os resultados obtidos para o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo foram de 10,661 e 4,6 mg/kg, assim, o equipamento de moagem não apresenta risco

de contaminação de ferro ao recheio. Em um estudo realizado por Ieggli *et al.* (2011) em diversas marcas de chocolate, os resultados obtidos para o metal ferro para chocolate meio amargo foram de  $43,3 \pm 0,2$  a  $140,8 \pm 7,7$ , demonstrando que produtos que contém cacau presentes na amostra, podem apresentar teores de ferro presentes. Níveis altos de ferro também foram encontrados por Grembecka (2012) em chocolates na Polônia, de 88,5 mg/kg de ferro em chocolate escuro e 28,6 mg/kg de ferro em chocolate ao leite

A mistura inicial dos ingredientes apresentou teor de 7,550 mg/kg para o elemento manganês, podendo ser oriunda das matérias-primas. De acordo com as fichas técnicas, somente cacau em pó foi quantificado em 71,6 mg/kg. O cacau em pó, principal matéria-prima nos produtos de cacau, é produzido a partir de grãos de cacau, responsáveis por reter altos níveis de manganês (ARÉVALO-GARDINI *et al.*, 2017). Durante o processo de moagem a concentração de manganês diminuiu, de 6,019 a 5,307 mg/kg, totalizando 30 % ao longo de todo o processo, indicando que os equipamentos não influenciam negativamente na segurança no produto. Os resultados encontrados neste trabalho são menores do que os encontrados por Yanus *et al.* (2014), em diversas marcas de chocolate, onde as maiores concentrações de metais foram de manganês, de até 700 mg/kg. Grembecka (2012) determinou concentrações mais elevadas em amostra de chocolate meio amargo, de 13,3 mg/kg, enquanto que para o chocolate ao leite a concentração foi de 3,7 mg/kg.

Para o elemento níquel, os resultados encontrados podem ser visualizados na Tabela 100. Como matéria-prima principal na fabricação de chocolates, existem diversos estudos nos quais relatam níveis de níquel encontrados em cacau em pó, como de 3 a 20,1 mg/kg (PEETERS *et al.*, 2017), 11,90 mg/kg (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018). Em contrapartida, Grembecka (2012) analisou amostras de cacau em pó, as quais se encontravam abaixo do limite de detecção. As demais matérias-primas analisadas por Kruszewski *et al.* (2018), como açúcar, gordura vegetal, PGPR e lecitina de soja, obtiveram níveis bem baixos de 0,070, 0,089, 0,055 e 0,217 mg/kg respectivamente. As matérias-primas utilizadas para fabricação dos recheios deste estudo, que foram analisadas pelos fornecedores, apresentaram nas fichas técnicas teores abaixo do limite de quantificação. A etapa de moagem apresentou redução na concentração durante o primeiro ciclo, e aumento durante o segundo ciclo. Contudo, quando avaliado a amostra inicial em relação à amostra final, o conteúdo de níquel foi reduzido em 31,5 %, ilustrando que ao longo do processo, a concentração do metal níquel é diminuída. Estes resultados podem representar desvios durante a análise de ICP-OES, visto que as concentrações são baixas. No estudo realizado por Kruszewski *et al.* (2018), ao longo do processo as concentrações de níquel

diminuíram, e a etapa de concheamento foi uma das responsáveis cruciais, etapa esta que pode ser comparada ao moinho de bolas deste estudo.

#### 4.2 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM RECHEIO E COBERTURA SABOR CHOCOLATE AO LEITE

Os teores encontrados no Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite podem ser visualizados na Tabela 11.

Tabela 11 - Quantificação de metais nas amostras de Recheios Sabor Chocolate ao Leite

<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite</b>			
<b>Elemento</b>	<b>RL01 (mg/kg)</b>	<b>RL02 (mg/kg)</b>	<b>RL03 (mg/kg)</b>
Arsênio	<0,026	<0,026	<0,026
Cádmio	0,031 ± 0,000	0,025 ± 0,000	0,013 ± 0,001
Chumbo	0,065 ± 0,002	0,110 ± 0,005	<0,038
Cobre	4,795 ± 0,051	3,574 ± 0,063	3,158 ± 0,059
Cromo	0,252 ± 0,002	0,199 ± 0,063	0,177 ± 0,003
Ferro	33,020 ± 0,117	9,268 ± 0,201	7,677 ± 0,045
Manganês	7,805 ± 0,046	6,760 ± 0,042	5,723 ± 0,046
Níquel	1,297 ± 0,023	0,876 ± 0,001	0,958 ± 0,009

Fonte: O Autor (2020).

O elemento arsênio não foi quantificado em nenhuma das etapas de produção (mistura e moagem), demonstrando que as matérias-primas e equipamentos não alteram as características do produto em relação a este elemento.

A amostra inicial analisada para cádmio obteve resultado de 0,031 mg/kg, possivelmente oriunda do equipamento de mistura ou das matérias-primas utilizadas. Das matérias-primas analisadas, somente cacau em pó e leite em pó foram quantificadas, sendo a última com teor extremamente baixo. Em um estudo realizado por Kruszewski *et al.* (2018) em matérias primas usadas na fabricação de chocolates, como PGPR, gordura vegetal, açúcar e lecitina de soja, as mesmas não obtiveram concentrações de cádmio quantificáveis (<0,002 mg/kg), exceto pelo açúcar que obteve exatamente 0,002 mg/kg nas amostras analisadas. Para a etapa de moagem, os resultados apresentados foram de 0,025 mg/kg e 0,013 mg/kg,

demonstrando que para o processo geral, o teor de cádmio presente na mistura final reduziu sua concentração em 58 % em relação à amostra inicial, confirmando o encontrado por Kruszewski *et al.*, (2018), em que as linhas de produção analisadas para fabricação de chocolate tiveram as concentrações de cádmio diminuídas.

Somente as duas primeiras etapas foram quantificadas para o elemento chumbo. A primeira obteve resultado de 0,065 mg/kg, sendo possível teores transmitidos através do equipamento de mistura ou ainda, das matérias-primas utilizadas, como cacau em pó e gordura vegetal, que detiveram quantificação para este elemento. O primeiro ciclo de moagem apresentou teor de 0,110 mg/kg, um aumento de 69 % em relação a primeira amostra. Porém, a segunda etapa de moagem, apresentou resultados abaixo do limite de quantificação, sugerindo-se assim, possíveis desvios durante a análise das amostras na técnica de ICP-OES, ou coleta de amostras não homogeneizadas completamente. Estudo em linhas de processamento para fabricação de chocolate, o nível de chumbo no produto final diminui ao longo do processo abaixo ou próximo ao limite de quantificação, exceto por uma das fábricas analisadas, em que a concentração de chumbo permaneceu quase que inalterada da amostra inicial a final, explicado possivelmente pela contaminação através dos equipamentos mais antigos (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018). Nas fábricas onde a concentração diminuiu, a etapa de maior redução foi a de concheamento (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018), relativa a etapa de moagem deste estudo.

As quantificações observadas para o elemento cobre, decrescem ao longo das etapas. A primeira amostra é representada pela mistura inicial dos ingredientes e pode estar relacionada a teores de cobre presentes no equipamento, ou nas matérias-primas que apresentaram teores para o elemento. As etapas de moagem demonstram que o processo diminui o teor de cobre presente, não sendo assim, fonte de contaminação ao Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite.

Na Tabela 11 podem ser observados os teores de cromo presentes nas amostras analisadas para o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite. O teor relatado na etapa de mistura é de 0,252 mg/kg, podendo ser oriundo tanto do equipamento quanto das matérias-primas utilizadas. Porém, quando comparado as fichas técnicas, as mesmas são analisadas somente no leite em pó, gordura vegetal e citrato de sódio, não apresentando limites acima do que o quantificável. As demais amostras analisadas, referentes a segunda e terceira etapa de moagem, retiradas durante a primeira e segunda passagem da massa de chocolate pelo moinho

de bolas, apresentaram os resultados de 0,199 e 0,177 mg/kg, diminuem em cada etapa. Assim, acredita-se que os equipamentos não são fontes de cromo ao recheio em questão.

Para o elemento ferro, o teor encontrado durante a mistura dos ingredientes, de 33,020 mg/kg, indica possível desgaste do equipamento e transmissão de ferro a massa de chocolate, ou teores oriundos das matérias-primas analisadas que detém teores de ferro presentes. Na etapa de moagem, onde as amostras foram retiradas após a primeira e segunda passagem pelo moinho, os resultados obtiveram concentrações decrescentes, demonstrado diminuição do teor de ferro ao longo do processo. Estudos em diversas marcas de chocolate convencional ao leite, apresentaram resultados superiores aos deste estudo para a última amostra, de  $16,5 \pm 0,5$  a  $19,4 \pm 0,2$ , onde o teor analisado foi justificado pela presença de cacau em pó no produto (IEGGLI *et al.*, 2011).

O teor inicial de manganês no Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite pode ser oriundo do equipamento de mistura, podendo também ser justificado pela presença de manganês na matéria-prima cacau em pó, que apresentou teor do metal presente. A concentração encontrada para o metal na última etapa de moagem, indicou uma diminuição de 27 % em relação a amostra inicial, representando a diminuição do metal ao longo do processo produtivo.

A amostra inicial retirada no equipamento misturador foi quantificada em 1,297 mg/kg para o elemento níquel, podendo indicar uma possível contaminação através da linha ou das matérias-primas. Porém quando avaliadas as fichas técnicas fornecidas pelos fornecedores, somente gordura vegetal, soro de leite em pó e citrato de sódio foram analisadas quanto a presença de níquel, e as mesmas obtiveram resultados abaixo do limite de quantificação. As demais matérias-primas não foram analisadas ou informadas. A etapa seguinte, de moagem, sofreu uma redução, obtendo 0,876 mg/kg e posteriormente um aumento, para 0,958 mg/kg. Estes resultados podem indicar possível heterogeneidade da amostra durante a sua coleta, ou até mesmo desvios durante a análise de ICP-OES.

#### 4.3 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS EM RECHEIO E COBERTURA SABOR CHOCOLATE BRANCO

A tabela 12 representa as quantificações encontradas para o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco.

Tabela 12 - Quantificação de metais nas amostras de Recheios Sabor Chocolate Branco

<b>Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco</b>			
<b>Elemento</b>	<b>RB01 (mg/kg)</b>	<b>RB02 (mg/kg)</b>	<b>RB03 (mg/kg)</b>
Arsênio	<0,026	<0,026	<0,026
Cádmio	<0,009	<0,009	< 0,009
Chumbo	0,040 ± 0,003	0,044 ± 0,003	< 0,038
Cobre	0,165 ± 0,003	0,366 ± 0,001	0,243 ± 0,001
Cromo	<0,022	<0,022	0,022 ± 0,002
Ferro	1,942 ± 0,026	1,633 ± 0,038	1,697 ± 0,019
Manganês	0,220 ± 0,001	0,261 ± 0,002	0,198 ± 0,001
Níquel	< 0,038	< 0,038	< 0,038

Fonte: O Autor (2020).

Os elementos arsênio, cádmio e níquel não foram quantificados em nenhuma etapa de processo para o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco, enquanto que para o elemento cromo, somente a última etapa foi quantificada no limite de detecção. Assim, para os elementos citados, é possível que os equipamentos e matérias-primas utilizadas não sejam capazes de transmitir elevados teores deste metal para a massa de recheio, podendo causar algum tipo de contaminação.

Os resultados encontrados para o elemento chumbo, de 0,040 e 0,044 mg/kg para a amostra de mistura e ciclo inicial de moagem, quase não sofreram alteração. Porém, para a última etapa de moagem, não houve detecção do elemento, demonstrando que ao longo do processo, o teor de chumbo diminui.

Para os teores de cobre encontrados, o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco apresenta resultados bem diferentes e reduzidos do que quando comparados aos recheios escuros. A amostra inicial foi quantificada em 0,165 mg/kg, podendo ser oriundo das matérias-primas ou desgaste do equipamento de mistura. A etapa de moagem, durante o 1º e 2º ciclo, é caracterizada pelo aumento em 0,366 mg/kg e redução em 0,243 mg/kg. Assim, a hipótese sugerida é de que, a amostra retirada para análise não estivesse homogeneizada suficientemente, visto que, o mesmo equipamento não deveria aumentar e logo mais diminuir a concentração do elemento. Outra hipótese é em relação a desvios que possam ter ocorrido durante a técnica de análise das amostras.

Os resultados obtidos para os elementos ferro e manganês, também não demonstram uma possível fonte de contaminação real, visto que, os teores observados não seguem uma ordem linear, de redução ou aumento de concentração. Acredita-se que desvios durante a análise possam ter ocorrido, ou até mesmo amostras heterogêneas tenham sido coletadas.

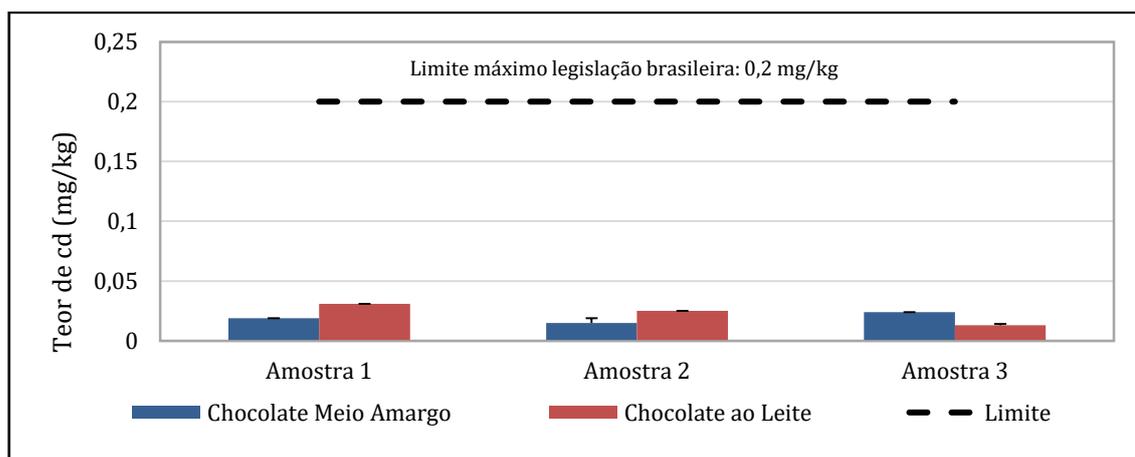
#### 4.4 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO EM RELAÇÃO À LEGISLAÇÃO

Os limites exigidos por legislação ou sugeridos quanto à ingestão, foram comparados com os resultados obtidos para a última amostra analisada de cada Recheio, visto que, somente esta será comercializada e poderá representar risco à saúde do consumidor.

O teor de Arsênio presente em todas as amostras analisadas foi menor do que o limite de quantificação do equipamento  $<0,026$  mg/kg, bem como dos limites estipulados pela legislação brasileira de 0,2 mg/kg para chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau. Por similaridade, algumas referências internacionais foram correlacionadas, como de 0,1 mg/kg pelo Codex Alimentarius para gorduras vegetais e de 3 mg/kg para aditivos alimentares pelo Regulamento 1881/2006 da União Europeia (EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN, 2009).

Figura 9 pode-se observar os resultados encontrados para o elemento cádmio em relação a legislação nacional. Todos os resultados encontrados apresentaram valores abaixo do limite estipulado pela legislação brasileira de 0,2 mg/kg (ANVISA, 2013) e pela União Europeia de 0,3 mg/kg, para chocolates com menos de 50 % de matéria seca total de cacau; chocolate de leite com  $\geq 30$  % de matéria seca total de cacau (Regulamento (UE) n° 488/2014).

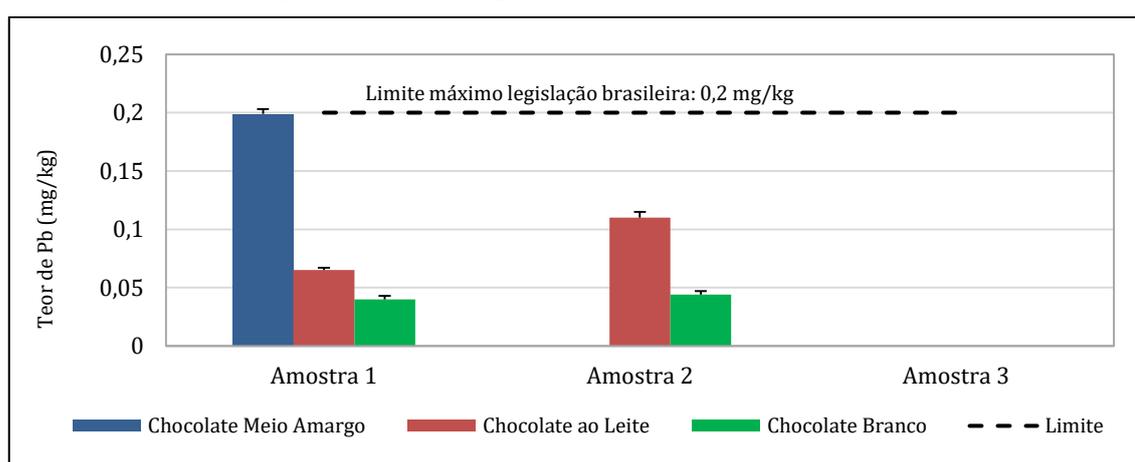
Figura 9 - Concentração de cádmio presente em amostras de Recheios Sabor Chocolate



Fonte: O Autor (2020).

Os resultados para as amostras após o final do processo (Amostra 3) encontrados para o chumbo apresentaram valores inferiores aos quantificados (0,038 mg/kg), como mostrado na Figura 10. As análises demonstram que os Recheios comercializados não apresentam riscos à saúde do consumidor, visto que os limites estipulados de 0,1 mg/kg para doces pelas recomendações do FDA são atendidos (KRUSZEWSKI *et al.*, 2018). A legislação brasileira permite valores de até 0,2 mg/kg para chocolates e produtos de cacau com menos de 40 % de cacau (ANVISA, 2013).

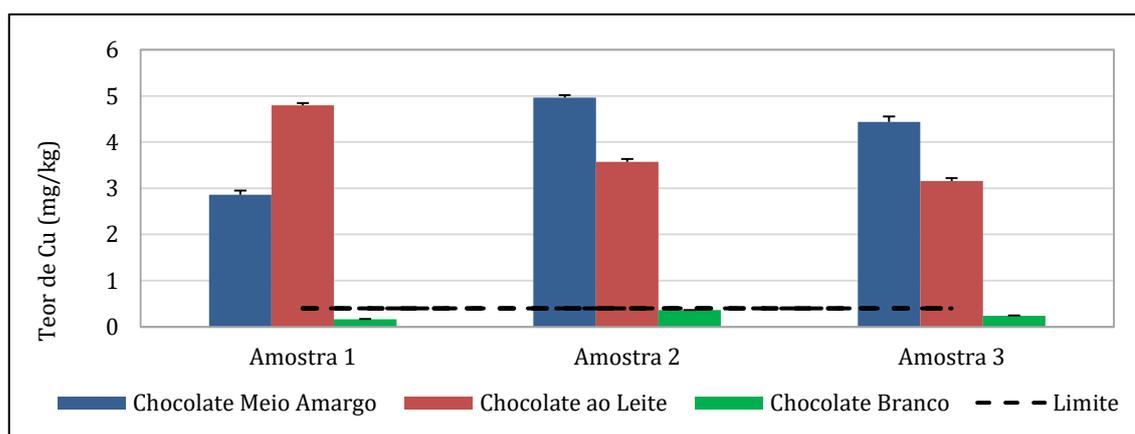
Figura 10 – Concentrações de chumbo presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate



Fonte: O Autor (2020).

Os Recheios e Coberturas Sabor Chocolate Meio Amargo e ao Leite, obtiveram resultados de 4,44 mg/kg e 3,158 mg/kg respectivamente para o elemento cobre, enquanto que o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco apresentou resultado de 0,243 mg/kg. A Figura 11 abaixo mostra as concentrações obtidas.

Figura 11 - Concentrações de cobre presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate

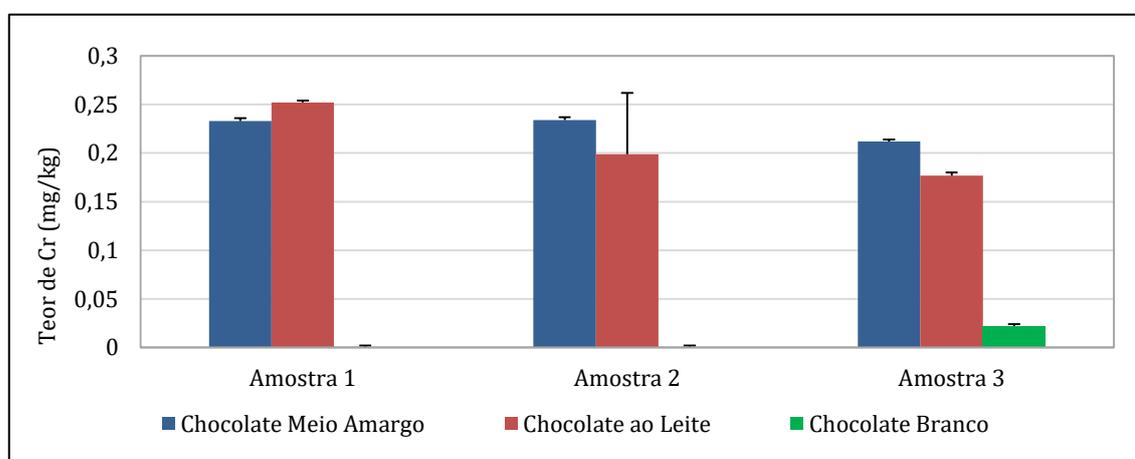


Fonte: O Autor (2020).

Para as concentrações de cobre encontradas, diariamente uma pessoa adulta deveria consumir mais de 200 g de Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo e 280 g de Recheio e Cobertura Sabor Chocolate ao Leite para ingerir a recomendação de 900 µg dada pela Agência Nacional da Vigilância Sanitária através da RDC 269 de 2005. Para crianças de 6 a 10 anos, os valores de consumo seriam reduzidos para 100 g e 140 g.

Não há legislação para quantificação de cromo presente em chocolates e recheios, porém alguns limites de ingestão diários são recomendados. De acordo com o Instituto de Medicina (EUA) (2001), 25 µg/dia seria o limite de ingestão, indicando que até 117 g de Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Meio Amargo poderia ser consumido no período de um dia. Limites de 35 µg/dia são recomendados pela RDC 269/2005, e segundo a Organização Mundial da Saúde, ingestões diárias de até 250 µg não causam risco nenhum ao consumidor. A Figura 12 demonstra as concentrações obtidas para o metal cromo nas amostras analisadas.

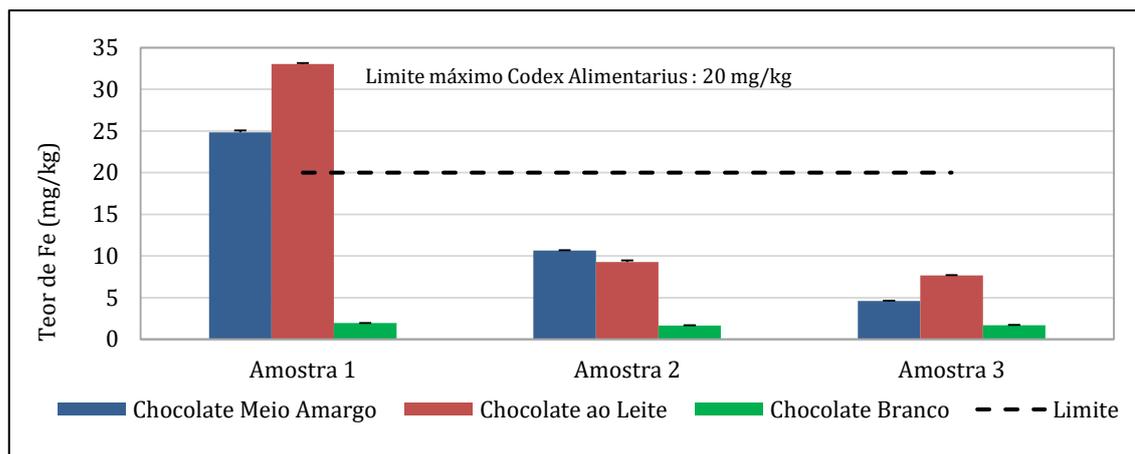
Figura 12 - Concentrações de cromo presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate



Fonte: O Autor (2020).

O Codex Alimentarius orienta concentração de 20 mg/kg de ferro presente em alimentos. De acordo com esta sugestão, todos os resultados finais encontrados para os Recheios relatados neste estudo, se encontram dentro deste limite. A Figura 13 apresenta a concentração de ferro em todas as amostras analisadas em comparação com a ingestão sugerida pelo Codex Alimentarius.

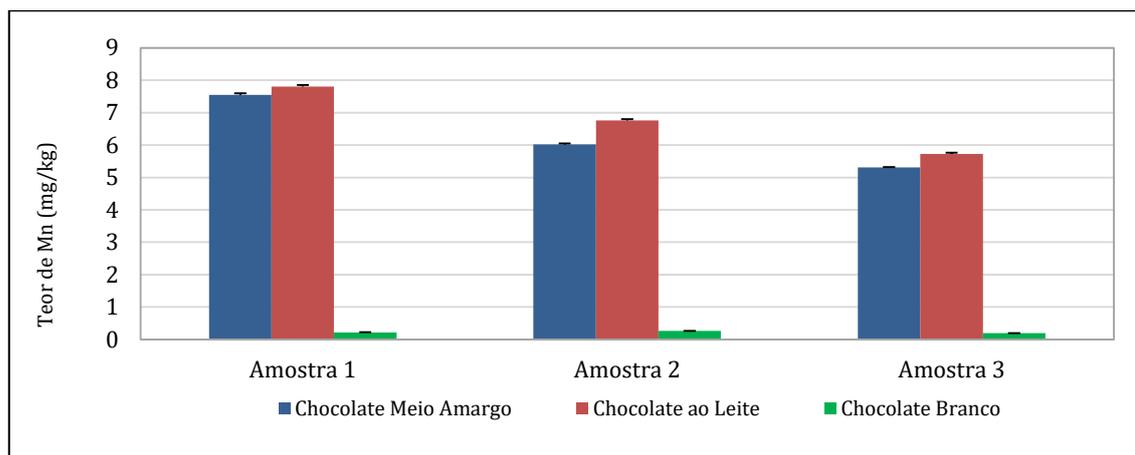
Figura 13 - Concentrações de ferro presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate



Fonte: O Autor (2020).

Não há legislação que indique concentrações limites de manganês presentes em chocolates e recheios, visto que o elemento é considerado um elemento essencial, não tóxico (YANUS *et al.*, 2014). Limites de ingestão diária são apresentados pelo Instituto de Medicina (EUA) (2001), de até 11 mg e pela RDC 269 de 2005, de 2,3 mg. A Figura 14 ilustra as concentrações de manganês encontradas.

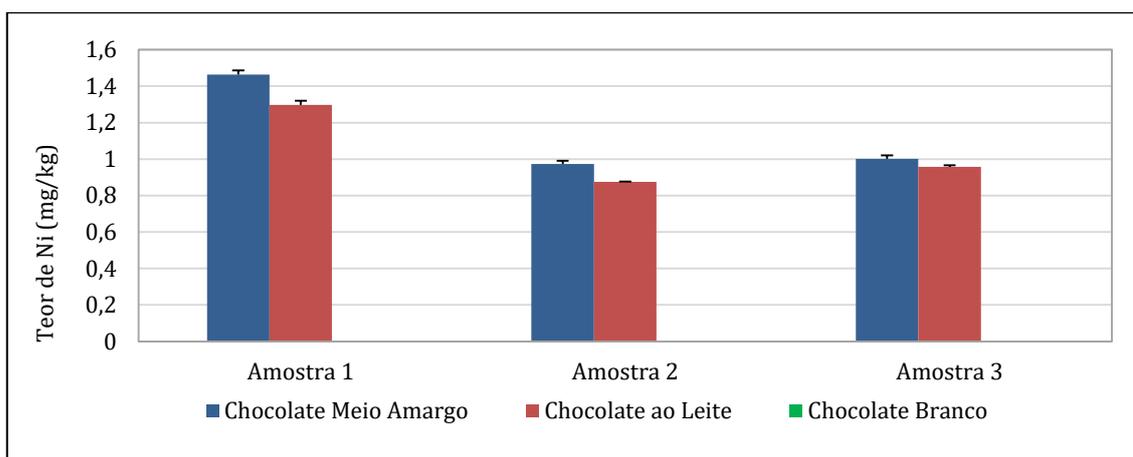
Figura 14 - Concentrações de manganês presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate



Fonte: O Autor (2020).

As concentrações encontradas para o elemento níquel, Figura 15, são próximas de 1 mg/kg, exceto para o Recheio e Cobertura Sabor Chocolate Branco que não apresentou quantificações para este metal. Caso um consumo de 100g por dia seja avaliado, os resultados apresentados estão bem abaixo do limite de ingestão tolerável, indicado pelo Instituto de Medicina (EUA) (2001).

Figura 15 - Concentrações de níquel presentes em amostras de Recheios Sabor Chocolate



Fonte: O Autor (2020).

Os resultados encontrados para as etapas analisadas, ilustram que não há contaminação de arsênio através das matérias-primas e processo produtivo. Porém, elementos como ferro e manganês possuem as concentrações mais elevadas durante a primeira amostragem, diminuindo ao longo do processo para os recheios contendo cacau. Os resultados observados para os demais elementos não seguem a mesma tendência para os diferentes recheios, indicando que o número de amostras analisadas não é capaz de explicar as contaminações quantificadas. Os teores quando comparados aos limites da legislação, podem ser considerados satisfatórios, visto que, limites existentes para produtos de chocolate e cacau não foram ultrapassados.

## 5 CONCLUSÕES

Três recheios sabor chocolate foram analisados em relação a quantificação de metais presentes em diferentes etapas de processo, como mistura inicial dos ingredientes, primeiro e segundo ciclo de moagem da massa. Posteriormente, os resultados foram comparados com limites exigidos por legislação.

Através dos resultados encontrados, conclui-se que é mais provável que os teores dos metais encontrados sejam oriundos das matérias-primas do que dos equipamentos de processo, visto que, principalmente derivados de cacau possuíam esses elementos presentes em sua composição.

Para o processo no geral, comparando os resultados encontrados na segunda etapa de moagem com a mistura inicial dos ingredientes, de 24 amostras analisadas, 20 amostras tiveram seus resultados reduzidos ao longo do processo, demonstrando que, os equipamentos não são fontes de contaminação dos metais analisados.

Quanto as legislações ou recomendações aplicadas aos elementos citados neste estudo, os resultados encontrados durante a última etapa, representada pela segunda etapa de moagem, podem ser considerados dentro dos limites. Assim, os Recheios e Coberturas Sabor Chocolate estudados, atendem as recomendações de segurança dos alimentos, através das legislações nacionais e internacionais, em relação aos metais analisados, não causando risco nenhum ao consumidor.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Após a realização deste trabalho, demais deveriam ser realizados em relação a quantificação dos metais nos recheios analisados. Todas as matérias-primas deveriam ser investigadas, ilustrando exatamente o teor de metais presente na massa inicial, antes da mistura. Além disso, é recomendável que haja uma frequência para limpeza do imã presente na saída do equipamento de mistura, e o campo magnético do mesmo seja medido, de maneira a garantir que este funcione corretamente. Análises do produto retido no imã também se fazem necessários, para demonstrar que realmente os metais são atraídos por ele. Quanto aos resultados encontrados para o elemento cobre, estudos mais aprofundados deveriam ser realizados, de modo a buscar a diminuição do nível deste elemento, mesmo não havendo legislação específica para este metal.

## REFERÊNCIAS

ALAMPRESE, C.; DATEI, L.; SEMERARO, Q. Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 83, n. 4, p. 629-636, Dec. 2007.

ALMEIDA, E. G. F. **Propriedades vibracionais do ácido esteárico e palmítico**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia) – Universidade Federal do Pará. Santarém, 2014.

ARÉVALO-GARDINI, E. *et al.* Heavy metal accumulation in leaves and beans of cacao (*Theobroma cacao* L.) in major cacao growing regions in Peru. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 605-606, p. 792-800, Dec. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS. Relatório anual 2019. Disponível em: <https://www.abia.org.br/vsn/temp/z202055RelatorioAnual2019.pdf>. Acesso em: 06 maio 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATE, AMENDOIM E BALAS – ABICAB. Disponível em: <http://www.abicab.org.br/>. Acesso em: 06 maio 2020.

BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 2. ed. Dordrecht: Chapman & Hall, 1994.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para chocolate e produtos de cacau. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 29 ago. 2005. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC\\_264\\_2005\\_.pdf/081370e3-e45d-454f-840a-a728ef62e3e5](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_264_2005_.pdf/081370e3-e45d-454f-840a-a728ef62e3e5). Acesso em: 02 maio 2020.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico sobre a ingestão diária recomendada (IDR) de proteína, vitaminas e minerais. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 29 ago. 2005. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC\\_269\\_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3](http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/394219/RDC_269_2005.pdf/2e95553c-a482-45c3-bdd1-f96162d607b3). Acesso em: 02 maio 2020.

BRASIL. Portaria nº 685. 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 28 ago. 1998.

BRASIL. RDC Nº 42. 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 30 ago. 2013. Seção 1, p. 33-35.

BUHLER. Disponível em:

[https://www.buhlergroup.com/content/buhlergroup/Language\\_masters/pt\\_br/industries/Cocoa-Chocolate/compounds.html](https://www.buhlergroup.com/content/buhlergroup/Language_masters/pt_br/industries/Cocoa-Chocolate/compounds.html). Acesso em: 07 maio 2020.

CHANG, K. **Surtos de doenças transmitidas por alimentos. Recife, 2005.** 2008. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Residência Multiprofissional em Saúde Coletiva) - Instituto Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz. Recife, 2008.

CHOCOLATE ALCHEMY. Disponível em:

<https://chocolatealchemy.com/blog/2015/08/27/ask-the-chemist-129>. Acesso em: 09 maio 2020.

COMMISSION REGULATION (EC) N° 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, [S.l.], v. 364, p. 5–24, 2006.

COMMISSION REGULATION (EC) N° 488/2014 of 12 May 2014 amending Regulation (EC) N° 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs **Official Journal of the European Union**, [S.l.], v. 138, p. 75–79, 2014.

CORZZINI, S. C. S. **Cristalização da manteiga de cacau e seus substitutos no chocolate.** 2017. 51 f. Trabalho de conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2017.

DIAZ, S. S. **Utilização da gordura equivalente à manteiga de cacau (*Cocoa Butter Equivalente* – CBE) na fabricação do chocolate.** 2005. 49f. Dissertação (Mestrado em produção vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2005.

DROUILLARD, K.G. Biomagnification. **Encyclopedia of Ecology**, [S.l.], p.353-358, 2008.

EFSA PANEL ON DIETETIC PRODUCTS, NUTRITION AND ALLERGIES (NDA). Scientific opinion on dietary reference values for iron. **EFSA Journal**, Parma, v. 13, n. 10, p. 4254 (115 p.), Oct. 2015. Doi:10.2903/j.efsa.2015.4254.

EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN (CONTAM). Scientific opinion on arsenic in food. **EFSA Journal**, Parma, v. 7, n. 10, p. 1351 (199 p.), Oct. 2009. Doi:10.2903/j.efsa.2009.1351.

EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN (CONTAM). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. **EFSA Journal**, Parma, v. 12, n. 3, p. 3595 (261 p.), Mar. 2014. Doi:10.2903/j.efsa.2014.3595.

EFSA PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN (CONTAM). Scientific opinion on lead in food. **EFSA Journal**, Parma, v. 8, n. 4, p. 1570 (151 p.), Abr. 2010. Doi:10.2903/j.efsa.2010.1570.

FONSECA, M. A. *et al.* Avaliação da concentração de chumbo em diferentes categorias de alimentos. *In: ENCONTRO NACIONAL E VII CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ANALISTAS DE ALIMENTOS*, 21. 2019, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis: [S.l.], 2019. [S.l.].

GERMANO, P. M. L. **Higiene e vigilância sanitária de alimentos: qualidade das matérias-primas, doenças transmitidas por alimentos, treinamento de recursos humanos**. 5. ed. rev. e atual. Barueri, SP: Manole, 2015.

GREMBECKA, M.; SZEFER, P. Differentiation of confectionery products based on mineral composition. **Food Analyticals Methods**, [S.l.], v. 5, p. 250–259, Apr. 2012.

IEGGLI, C.V.S. *et al.* Determination of sodium, potassium, calcium, magnesium, zinc and iron in emulsified chocolate samples by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 124, n. 3, p. 1189-1193, Feb. 2011.

INSTITUTE OF MEDICINE (US) PANEL ON MICRONUTRIENTS. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Washington (DC): National Academies Press (US); 2001. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK222310/> doi: 10.17226/10026. Acesso em: 01 maio 2020.

KRUSZEWSKI, B.; OBIEDZIŃSKI, M. W.; KOWALSKA, J. Nickel, cadmium and lead levels in raw cocoa and processed chocolate mass materials from three different manufacturers. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S.l.], v. 66, p. 127-135, Mar. 2018.

LANNES, S. C. S. **Estudo das propriedades físico-químicas e de textura de Chocolates**. 1997. 175f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 1997.

LEITE, L. R. C. **Estudo de competitividade do cacau e chocolate no Brasil: desafios na produção e comércio global**. Brasília: Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, 2018.

LIMA, D. M. A. de G. **Comportamento termo-mecânico do “compound” (chocolate composto)**. 2000. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

LO DICO G.M. *et al.* Toxic metal levels in cocoa powder and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 245, p. 1163-1168, apr. 2018.

LONCHAMPT, P.; HARTEL, R. W. Fat bloom in chocolate and compound coatings. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [S.l.], v. 106, n. 4, p. 241-274, apr. 2004.

LOPES, A. M. R. M. **Avaliação da contaminação em metais pesados no pescado: análise da situação do pescado comercializado em Portugal e dos alertas emitidos pelo sistema**

**RASFF (Rapid Alert System for Food and Feed)**. 2009. 135f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar) – Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2009.

MUNIZ, L. P. Evaluation of metals in tomato sauces stored in different types of packaging. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 38, n. 3, p. 383-389, Jul. /Sept. 2018.

NETZSCH. Disponível em: <https://www.netzsch-grinding.com/pt/alimentos-confeitaria/recheios-revestimentos-compounds-de-chocolate/>. Acesso em: 02 maio 2020.

NILSSEN, B. E.; KLEIV, R. A. Silicon powder properties produced in a planetary ball mill as a function of grinding time, grinding bead size and rotational speed. **Silicon**, [S.l.], p. 1-11, Jan. 2020.

OLIVEIRA, G. M. **Influência da adição de hardfats sobre as propriedades tecnológicas do óleo de palma visando a aplicação em chocolates**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

OKADA, I. A. *et al.* Chumbo em alimentos produzidos no entorno de uma empresa recicladora de baterias no município de Bauru, estado de São Paulo, Brasil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 63, n. 1, p. 87-90, jan. /jun. 2004.

PEETERS, *et al.* Nickel speciation in cocoa infusions using monolithic chromatography – Post-column ID-ICP-MS and Q-TOF-MS. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 230, p. 327-335, Sept. 2017.

PURATOS. Disponível em: <https://www.puratos.pt/pt/chocolate/categories/compound-chocolate>. Acesso em: 07 maio 2020.

REHMAN, S. *et al.* Assessment of trace metal contents in chocolate samples by atomic absorption spectrometry. **Journal of Trace Element Analysis**, v. 1, n. 1, p. 1-11, Jan. 2012.

REVISTA IT - INGREDIENTES E TECNOLOGIAS. São Paulo: Setembro, 2008- . ISSN 1984-4212.

ROSALES, C. K.; SUWONSICHON, S.; KLINKESORN, U. Ability of crystal promoters to delay fat bloom development in heat-resistant compound chocolate with or without the presence of crystal inhibitor. **International Journal of Food Science & Technology**, [S.l.], v. 52, n. 11, p. 2343-2351, July 2017.

SAGER, M. Chocolate and cocoa products as a source of essential elements in nutrition. **Journal of Nutrition & Food Sciences**, [S.l.], v. 02, n. 01, p. 1-10, Jan. 2012.

SANCHES, G. C. S. **Análise de viabilidade econômica dos principais modais de produção de cacau no Sul da Bahia: Cabruca e SAF-Cacau Seringueira**. 2019. 94f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2019.

SCHANTZ, B.; ROHM, H. Influence of lecithin–PGPR blends on the rheological properties of chocolate. **Lebensmittel Wissenschaftund Technologie**, [S.l.], v. 38, n.1, p.41-45, Feb. 2005.

SCHMITZ, M. **Análise de metais biodisponíveis em sedimentos na bacia hidrográfica do Rio Tega – RS**. Orientador: Dra. Vania Elisabete Schneider. 2017. 107f. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia e Ciências Ambientais) – Universidade de Caxias do Sul, 2017.

TADINI, C. C. *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2018.

TAVARES, A. D. **Determinação de cádmio e chumbo em alimentos e bebidas industrializados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica**. Orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza. 2010. 98f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2010.

TOKER, O. S. *et al.* Investigating the effect of production process of ball mill refiner on some physical quality parameters of compound chocolate: response surface methodology approach: response surface methodology approach. **International Journal of Food Science & Technology**, [S.l.], v. 52, n. 3, p. 788-799, Dec. 2016.

TRENTO, A. dos S. **Aplicação de perfil flash e perfil de textura para diferenciar chocolates**. 2018. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2018.

VOIGT, C. L.; SILVA, C. P. da; CAMPOS, S. X. de. Avaliação da bioacumulação de metais em cyprinus carpio por interação com sedimento e água em um reservatório. **Química Nova**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 180-188, fev. 2016.

YANUS, R. L. *et al.* Trace elements in cocoa solids and chocolate: an icpms study. **Talanta**, [S.l.], v. 119, p. 1-4, Feb. 2014.

USEPA. **Method 3050 B**. 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>. Acesso em: 01 jun. 2020.

WHO (2010) 73rd Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva, 8–17 Jun 2010. <http://www.who.int/foodsafety/publications/chem/summary73.pdf>. Acesso em: 07 maio 2020.