



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
UNICAMP**

**Faculdade de Engenharia de Alimentos  
Departamento de Engenharia de Alimentos**

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE  
CHOCOLATES AO LEITE SEM FIBRAS E  
ENRIQUECIDO COM FIBRAS SOLÚVEIS**

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por **Ângela Maria Gozzo** aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de março de 2003.

Campinas, 31 de março de 2003.

  
Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto  
Presidente da Banca

**Angela Maria Gozzo**

Engenheira de Alimentos

**Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto**

Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas

São Paulo – Brasil

2003

i

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

200319253

UNIDADE	80
Nº CHAMADA	UNICAMP G749c
V	EX
TOMBO BC/	54130
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	09/06/03
Nº CPD	

CMOD1B4069-B

BIB ID 293118

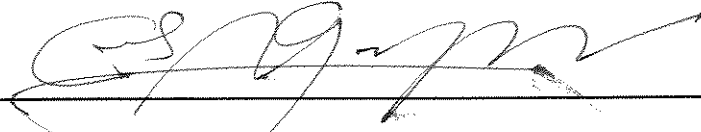
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

G749c Gozzo, Angela Maria  
Comportamento reológico de chocolates ao leite sem fibras e enriquecido com fibras solúveis / Angela Maria Gozzo. – Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Carlos Alberto Gasparetto  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

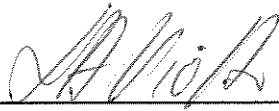
1.Reologia. 2.Chocolate. 3.Temperatura. 4.Manteiga de cacau. I.Gasparetto, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

**BANCA EXAMINADORA**



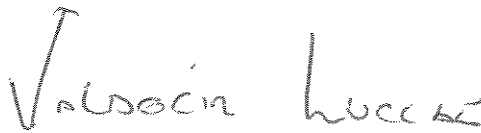
---

PROF. DR. CARLOS ALBERTO GASPARETTO  
(ORIENTADOR)



---

PROF. DR. LUIZ ANTÔNIO VIOTTO  
(MEMBRO)



---

PROF. DR. VALDECIR LUCCAS  
(MEMBRO)

---

PROF.<sup>a</sup>. DR.<sup>a</sup>. KÁTIA TANNOUS  
(SUPLENTE)

## DEDICO

*A Deus, por todas as bênçãos que iluminam  
meu caminho,*

*Aos meus queridos pais, Maria Aparecida e  
Agenor, pelo amor e por tudo que fizeram  
para que eu completasse mais essa etapa na  
minha vida,*

*Aos meus irmãos, Vânia e Paulo César, pelo  
apoio incondicional,*

*Ao Roberto, meu querido, pelo amor, pela  
alegria e por me dar a certeza de que há um  
melhor amanhã.*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto pela orientação, apoio, ensinamentos, amizade e incentivo.

À UNICAMP – FEA, principalmente ao Departamento de Engenharia de Alimentos, por ter possibilitado a realização desta tese.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos para a realização deste curso.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Kátia Tannous, Dr. Luiz Antônio Viotto, Dr. Valdecir Luccas, pela atenção, correções e indispensáveis contribuições para este trabalho.

Aos professores Dra. Rosiane Lopes da Cunha e Dr. Nelson Pezoa Garcia, pelas correções e sugestões dadas no exame de qualificação.

À CARGILL S.A. pela doação das matérias primas.

Ao Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, por fornecer a planta piloto da CEREAL CHOCOTEC para a produção das amostras.

À Priscilla Efraim, aluna de mestrado (DTA) e estagiária do ITAL, pela imensa ajuda e ensinamentos durante a produção das amostras.

Ao Pompeo, do Laboratório de Engenharia de Petróleo, pela prestabilidade, ensinamentos técnicos e “de vida” e por permitir a utilização do reômetro.

À Daniela Comandini, da Kraft Foods, pelo incentivo.

Aos amigos do laboratório de Medidas Físicas Suzi, Eder, Ânoar, Denise, Graziella, Fernando, Gilvanete e Patrícia.

Aos amigos, que tanto adoro, Aninha, Fábio (Sorriso), Kelly, Nádia, Lucena Júnior, Maria, Luzinha, Maristela (como foram boas as nossas conversas), Sueli, Robson, Cristy, Davi, Delia, Sevê, Olga, Patrícia, Lissa e Scheillinha.

Aos meus pais por todo carinho, apoio e por estarem sempre me esperando de braços abertos.

Ao meu irmão, uma das pessoas que mais confio, que tanto me apoiou durante a graduação, até mesmo nas cansativas viagens para prestar o vestibular. Sem sua colaboração, chegar até aqui seria muito mais difícil.

À minha cunhada, Marilene, por nos presentear com a alegria da Bruninha.

À minha irmã, Vânia, pela companhia e apoio e à minha sobrinha Verônica pela carinha de alegria quando me vê chegar de viagem.

A minha segunda família, “Seu” Moizés, Dona Vera, Renato, Victor, Lisandra, Marcelo e Rafael pelo amor e confiança a mim depositados.

Ao meu amor, Roberto, por estar ao meu lado em todos os momentos e por me dar força para continuar em frente.

À todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!!!**

# ÍNDICE GERAL

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. OBJETIVO.....	4
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1. CACAU.....	5
2.2. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO CHOCOLATE .....	7
2.2.1. <i>Ingredientes</i> .....	7
2.2.1.1. Líquor de cacau.....	8
2.2.1.2. Manteiga de cacau .....	8
2.2.1.3. Sacarose.....	10
2.2.1.4. Leite em pó.....	11
2.2.1.5. Emulsificantes .....	11
2.2.1.6. Aromatizantes .....	11
2.2.1.7. Cacau em pó .....	12
2.2.2. <i>Etapas do Processamento do Chocolate</i> .....	12
2.2.2.1. Mistura .....	14
2.2.2.2. Refino .....	14
2.2.2.3. Conchagem.....	15
2.2.2.4. Têmpera.....	17
2.2.2.5. Moldagem, Resfriamento e Desmoldagem .....	19
2.3. FIBRAS ALIMENTARES.....	20
2.4. ESTUDOS REOLÓGICOS .....	27
2.5. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS.....	28
2.5.1. <i>Fluidos newtonianos</i> .....	28
2.5.2. <i>Fluidos não newtonianos</i> .....	29
2.5.2.1. Fluidos Pseudoplásticos (“shear-thinning”).....	30
2.5.2.2. Fluidos dilatantes (“shear-thickening”).....	31
2.5.3. <i>Medidas Reológicas</i> .....	33
2.5.3.1. Reômetro Rotacional de Cone Placa.....	33
2.5.3.2. Reômetro Rotacional de Placas Paralelas .....	34
2.5.3.3. Reômetro Rotacional de Cilindro Concêntrico .....	37
2.6. COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO CHOCOLATE.....	40
2.6.1. <i>Modelo de Bingham</i> .....	40
2.6.2. <i>Modelo de Casson</i> .....	41
2.6.3. <i>Modelo de Casson-Steinmer</i> .....	42
2.6.4. <i>Forma Generalizada do Modelo de Casson</i> .....	43
2.6.5. <i>Outros Modelos</i> .....	43
2.6.6. <i>Modelo de Windhab</i> .....	44
2.7. FATORES QUE AFETAM A VISCOSIDADE DO CHOCOLATE .....	44
2.7.1. <i>Conteúdo de Gordura</i> .....	44
2.7.2. <i>Conteúdo de Lecitina e Outros Emulsificantes</i> .....	45
2.7.3. <i>Conteúdo de Umidade</i> .....	50

2.7.4.	<i>Tempo de Conchagem</i> .....	
2.7.5.	<i>Tamanho de Partícula</i> .....	
2.7.6.	<i>Efeito da Temperatura</i> .....	
2.7.7.	<i>Efeito da Vibração</i> .....	
2.8.	FLUIDO TIXOTRÓPICO.....	
2.9.	EFEITO DA TEMPERATURA UTILIZANDO MODELO DE ARRHENIUS.....	
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	
3.1.	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	
3.2.	PREPARO DAS AMOSTRAS.....	
3.2.1.	<i>Propriedades Físico-Químicas das Amostras</i> .....	
3.3.	PROPRIEDADES REOLÓGICAS .....	
3.3.1.1.	Determinação da Viscosidade .....	
3.3.2.	<i>Análises Estatísticas dos Modelos</i> .....	
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	
4.1.	PROPRIEDADES DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	
4.2.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	
4.3.	COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	
4.4.	VISCOSIDADE APARENTE.....	
4.5.	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE OS PARÂMETROS REOLÓGICOS .....	
4.6.	EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A VISCOSIDADE APARENTE .....	
4.7.	EFEITO DO TEMPO SOBRE O COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	
	<b>APENDICE I</b> .....	
	<b>APENDICE II</b> .....	
	<b>APENDICE III</b> .....	
	<b>APÊNDICE IV</b> .....	



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma geral de processamento de chocolate.....	13
Figura 2.2: Temperagem do chocolate ao leite.....	18
Figura 2.3: Goma extraída da árvore Acácia.....	23
Figura 2.4: Influência da concentração de goma acácia na viscosidade da água à 25 °C e 60 rpm.....	26
Figura 2.5: Esquema do perfil de velocidade para um fluido newtoniano contido entre duas placas planas e paralelas.....	27
Figura 2.6: Curvas de escoamento para fluidos Newtonianos.....	28
Figura 2.7: Curvas de escoamento.....	29
Figura 2.8: Curvas de escoamento para fluidos reopéticos e tixotrópicos.....	32
Figura 2.9: Diagrama esquemático do reômetro de cone e placa.....	35
Figura 2.10: Diagrama esquemático do reômetro de placas paralelas.....	35
Figura 2.11: Diagrama esquemático do reômetro de cilindros concêntricos.....	37
Figura 2.12: Representação da curva de escoamento do modelo de Casson-Steiner.....	43
Figura 2.13: Representação da curva de escoamento do modelo de Windhab.....	47
Figura 2.14: Geometrias vane, estruturas constituídas de quatro lâminas.....	53
Figura 4.1: Relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais da amostra CSF.....	64
Figura 4.2: Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para a amostra CSF descrita pelo modelo de Casson.....	65
Figura 4.3: Relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais da amostra CEF.....	65
Figura 4.4: Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para a amostra CEF descrita pelo modelo de Casson. ....	67

Figura 4.5: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 38 °C.....	75
Figura 4.6: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 38 °C, descrita pelo modelo de Casson.....	77
Figura 4.7: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 40 °C.....	77
Figura 4.8: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 40 °C, descrita pelo modelo de Casson.....	79
Figura 4.9: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 42 °C.....	79
Figura 4.10: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 42 °C, descrita pelo modelo de Casson.....	81
Figura 4.11: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 45 °C.....	81
Figura 4.12: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 45 °C, descrita pelo modelo de Casson.....	83
Figura 4.13: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 50 °C.....	83
Figura 4.14: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 50 °C, descrita pelo modelo de Casson.....	85
Figura 4.15: Viscosidade aparente da amostra CSF.....	87
Figura 4.16: Viscosidade aparente de Casson da amostra CSF.....	89
Figura 4.17: Viscosidade aparente da amostra CEF.....	89
Figura 4.18: Viscosidade aparente de Casson da amostra CEF.....	91
Figura 4.19: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 38 °C.....	93
Figura 4.20: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 38 °C.....	93
Figura 4.21: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 40 °C.....	95
Figura 4.22: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 40 °C.....	95
Figura 4.23: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 42 °C.....	97

Figura 4.24: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 42 °C.....	97
Figura 4.25: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 45 °C.....	99
Figura 4.26: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 45 °C.....	99
Figura 4.27: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 50 °C.....	101
Figura 4.28: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 50 °C.....	101
Figura 4.29: Efeito da temperatura sobre o parâmetro $K_c$ do modelo de Casson.....	104
Figura 4.30: Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente calculada na taxa de deformação de $100 \text{ s}^{-1}$ , segundo a equação de Arrhenius.....	106
Figura A2a: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 38 °C.....	125
Figura A2b: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 40 °C.....	125
Figura A2c: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 42 °C.....	127
Figura A2d: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 45 °C.....	127
Figura A2e: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 50 °C.....	129
Figura A2f: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 38 °C.....	129
Figura A2g: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 40 °C.....	131
Figura A2h: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 42 °C.....	131
Figura A2i: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 45 °C.....	133
Figura A2j: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 50 °C.....	133
Figura A3a: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 38 °C.....	135
Figura A3b: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 40 °C.....	135
Figura A3c: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 42 °C.....	137
Figura A3d: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 45 °C.....	137

Figura A3e: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 50 °C.....	139
Figura A3f: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 38 °C.....	139
Figura A3g: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 40 °C.....	141
Figura A3h: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 42 °C.....	141
Figura A3i: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 45 °C.....	143
Figura A3j: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 50 °C.....	143

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais países produtores e processadores de cacau.....	07
Tabela 2.2: Teor máximo de fibras dietéticas solúveis que podem ser adicionadas em um produto.....	25
Tabela 3.1: Métodos oficiais utilizados para determinar as propriedades físico-químicas das matérias-primas.....	54
Tabela 3.2: Formulação das amostras CSF e CEF.....	55
Tabela 3.3: Teor de gordura dos ingredientes utilizados na formulação das amostras	57
Tabela 3.4: Delineamento experimental para a construção dos reogramas.....	58
Tabela 3.5: Características do sistema ZA15 do reômetro HAAKE rotovisco RV 20	59
Tabela 3.6: Condições de tempo e taxas de deformação para cada etapa.....	60
Tabela 4.1: Características físico-químicas das matérias primas.....	62
Tabela 4.2: Características físico-químicas das amostras CSF e CEF.....	63
Tabela 4.3: Parâmetros de Casson ajustados para a amostra CSF.....	69
Tabela 4.4: Parâmetros de Casson ajustados para a amostra CEF.....	69
Tabela 4.5: Parâmetros de Bingham ajustados para a amostra CSF.....	70
Tabela 4.6: Parâmetros de Bingham ajustados para a amostra CEF.....	71
Tabela 4.7: Parâmetros de Windhab ajustados para a amostra CSF.....	71
Tabela 4.8: Parâmetros de Windhab ajustados para a amostra CEF.....	72
Tabela 4.9: Intervalo de confiança para a viscosidade aparente das amostras CSF e CEF em relação a diferença da viscosidade aparente obtida pelos modelos de Bingham e Windhab.....	73
Tabela 4.10: Parâmetros das amostras CSF e CEF, ajustados pelo modelo de Arrhenius, em diferentes taxas de deformação.....	105
Tabela 4.11: Valores da viscosidade aparente e da razão de variação Q, na taxa de deformação de 100s <sup>-1</sup> .....	107

Tabela A1a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 38 °C.....	119
Tabela A2a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 40 °C.....	119
Tabela A3a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 42 °C.....	120
Tabela A4a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 45 °C.....	120
Tabela A5a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 50 °C.....	121
Tabela A6a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 38 °C.....	121
Tabela A7a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 40 °C.....	122
Tabela A8a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 42 °C.....	122
Tabela A9a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 45 °C.....	123
Tabela A10a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 50 °C.....	123
Tabela A4a: Resultados dos trabalhos fornecidos pela bomba (W) para a amostra CSF, utilizando os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham, Casson e Windhab.....	148
Tabela A4b: Resultados dos trabalhos fornecidos pela bomba (W) para a amostra CEF, utilizando os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham, Casson e Windhab.....	149

## NOMENCLATURA

A	coeficiente linear
$A_c$	constante da tensão residual da forma generalizada de Casson (P.a) <sup>m</sup>
B	inclinação da reta (coeficiente angular)
$B_c$	constante da viscosidade da forma generalizada de Casson (Pa.s) <sup>m</sup>
$B_{ch}$	constante de Charm
E	energia de ativação (kmol/gmol)
F	força (N)
$k_{oc}$	constante da tensão residual de Casson (P.a) <sup>0.5</sup>
$k_c$	constante da viscosidade de Casson (Pa.s) <sup>0.5</sup>
$K_1$	raiz quadrada da tensão residual (Pa) <sup>0.5</sup>
$K_0$	índice de consistência (Pa.s) <sup>0.5</sup>
m	índice de escoamento
N	número de pontos
Q	razão de variação
$R^2$	coeficiente de correlação
$R_e$	raio do cilindro externo (m)
$R_i$	raio do cilindro interno (m)
R	constantes dos gases (0.001987 kcal/gmol.K)
SQR	soma quadrática devido a regressão
SQT	soma quadrática total
SSR	soma dos quadrados dos resíduos
S	área entre as placas (m <sup>2</sup> )
s	constante da equação de Charm
t	tempo (s)
T	temperatura absoluta (K)
V	velocidade (m/s)
$\bar{x}$	média dos dados
$X^2$	qui-quadrado
$y_{obs}$	valor experimental

$y_{pred}$	valor previsto pelo modelo
$\bar{y}$	média amostral
$z$	nível de confiança (0.95)

### Letras Gregas

$\alpha$	forma polimórfica da manteiga de cacau, ponto de fusão entre 21 e 24 °C
$\beta$	forma polimórfica mais estável da manteiga de cacau, ponto de fusão entre 34 e 35 °C
$\beta'$	forma polimórfica da manteiga de cacau, ponto de fusão entre 27 e 29 °C
$\gamma$	forma polimórfica mais instável da manteiga de cacau, com ponto de fusão igual a 17 °C
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação ( $s^{-1}$ )
$\dot{\gamma}^*$	taxa de deformação onde 63% da deformação está construída ( $s^{-1}$ )
$\eta_a$	viscosidade aparente (Pa.s)
$\eta_0$	constante da equação de Arrhenius (Pa.s)
$\eta_0$	viscosidade a baixas taxas de deformação (Pa.s)
$\eta_\infty$	viscosidade a altas taxas de deformação (Pa.s)
$\sigma_0$	tensão residual (Pa)
$\sigma$	tensão de cisalhamento (Pa)
$\sigma_1$	tensão de cisalhamento onde a estrutura está construída (Pa)
$\sigma^*$	tensão de cisalhamento onde 63% da estrutura está construída (Pa)
$\mu$	intervalo de confiança
$\tau$	desvio padrão dos dados



**Dissertação de Mestrado: “COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE CHOCOLATES  
AO LEITE SEM FIBRAS E ENRIQUECIDO COM  
FIBRAS SOLÚVEIS”**

**Autor: Angela Maria Gozzo**

**Orientador: Carlos Alberto Gasparetto**

**Depto. de Engenharia de Alimentos – FEA – UNICAMP**

**RESUMO**

Neste trabalho foi determinado o comportamento reológico de chocolate sem fibras e chocolate enriquecido com fibras solúveis. As amostras foram produzidas em planta piloto, aplicando-se a mesma formulação e processo para ambas as amostras, variando somente a quantidade de açúcar e fibras. As análises reológicas foram realizadas em um reômetro de cilindros concêntricos marca HAAKE Rotovisco RV-20, em temperaturas de 38, 40, 42, 45 e 50 °C, na faixa de deformação de 0 a 250 s<sup>-1</sup>. Os pontos experimentais dos reogramas foram ajustados aos modelos reológicos de Casson, Bingham e Windhab e todos descreveram adequadamente o comportamento reológico dos chocolates. Os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham e de Windhab foram muito próximos, indicando que os termos adicionados ao modelo de Windhab não influenciaram no comportamento reológico das amostras. O melhor ajuste reológico foi obtido pelo modelo de Casson, apresentando coeficientes de correlação próximos a um (1.0) e uma diferença entre os valores experimentais e preditos pelo modelo próxima a zero. Para analisar o comportamento da tensão de cisalhamento em relação ao tempo, os experimentos foram realizados à taxas de deformação constantes (50, 100, 150, 200 e 250 s<sup>-1</sup>) para cada temperatura. Os resultados obtidos mostraram que a viscosidade plástica e a tensão residual são maiores para as amostras de chocolate enriquecido com fibras, as quais não apresentaram comportamento tixotrópico. O efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos foi descrito pelo modelo de Arrhenius, observou-se que a energia de ativação é maior para as amostras de chocolate enriquecidas com fibras.

---

**Palavras chaves: Reologia, Chocolate, Fibras Solúveis, Temperatura, Manteiga de  
Cacau**

M. Sc. Thesis: **“RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF MILK CHOCOLATES WITHOUT FIBERS AND ENRICHED WITH SOLUBLE FIBERS”**

**Author: Angela Maria Gozzo**

**Thesis Director: Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto**

**Department of Food Engineering – FEA – UNICAMP**

**SUMMARY**

The concern of this work was to determine the rheological behaviour of chocolate without fibers and chocolate enriched with soluble fibers. Those samples were produced at pilot plant, using the same recipe and process, varying sugar and fibers amount. The rheological analyses were realized in a HAAKE Rotovisco RV-20 system using concentric cylinders, at 38, 40, 42, 45 and 50 °C for shear rate at 0 - 250 s<sup>-1</sup>. Rheograms were fitted according to the following models: Bingham, Casson e Windhab. The parameters adjusted by the Bingham and Windhab models were satisfactory, indicating that the terms added to the Windhab model, didn't have influence in the rheological behaviour of the samples. The best rheological adjustment was obtained by Casson model where the plastic viscosity decreased with temperature and the yield stress had a unsteady behaviour for both samples. The results showed that the plastic viscosity and the yield stress the largest for the chocolate enriched with fibers, which didn't present thixotropy behaviour. The Arrhenius model describe the temperature effect on rheology behaviour of samples. The results also showed that activation energy for enriched chocolate with soluble fibers is bigger than activation energy for chocolates without fibers.

---

**Keywords: Rheology, Chocolate, Soluble Fiber, Temperature, Cocoa Butter**

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor de “candies” do mundo, fechou 2001 com uma produção em torno de 480 mil toneladas de balas e confeitos e em 2000 a produção foi de 460 mil toneladas. As exportações estão em ascensão, cresceram cerca de 50% durante este período, somando 114 mil toneladas, correspondentes a quase 25% da produção total (ABICAB, 2002).

Somos o quinto maior produtor mundial de chocolate, chegando a 329.000 toneladas. O ranking é liderado pelos Estados Unidos, seguido da Alemanha, Reino Unido e França. A produção mundial tende a crescer 2% anualmente sendo previsto, para o Brasil, uma taxa de crescimento anual de 3% nos próximos anos (ABICAB, 2002).

No segmento de chocolates para a Páscoa, o Brasil já é o 2º maior produtor mundial, com volume de 17 mil toneladas em 2001. Estima-se que em 2002 houve um aumento de 5 a 8% na produção, ficando atrás apenas da Inglaterra, que produz anualmente 24 mil toneladas (ABICAB, 2002).

O consumo per capita brasileiro de chocolates evoluiu de 0,711 kg/ano em 1988 para 1,9 kg/ano em 1998, atualmente está em torno de 2,04 kg/ano em média, considerado baixo se comparado a países como Suíça (10 kg/ano), Inglaterra (9,0 kg/ano), França (6,0 kg/ano), EUA (4,6 kg/ano) e Argentina (3,8 kg/ano). O mercado tem apresentado médias crescentes nos últimos anos, no Paraná e Santa Catarina chega a 3,8 kg/ano e o consumo em São Paulo é de 3,3 kg/ano (SILVA, 2001).

O chocolate é um alimento energético, de excelente paladar e alto valor nutritivo, no entanto, é carente de fibras. Uma forma de agregar valor ao produto é o acréscimo de fibras solúveis na sua formulação, sem que estas prejudiquem as características organolépticas finais.

Desde o início dos anos setenta, os consumidores dos países ocidentais têm se preocupado com o seu baixo consumo de fibras. Alimentos enriquecidos com fibras têm sido desenvolvidos mesmo antes de se criar o termo "alimentos funcionais". Mais do que um conceito de marketing, o desenvolvimento destes novos alimentos vai de encontro ao desejo do consumidor moderno (SHEEMAN, 1994).

Os alimentos adicionados de fibras devem ter as mesmas características organolépticas dos produtos convencionais, no entanto, o que ocorre na prática é que a adição de quantidades significativas de fibras normalmente é limitada pelos efeitos indesejáveis, tais como: textura arenosa, aumento de viscosidade, gosto e odor desagradáveis (KRAVTCHENKO, 1997).

As propriedades reológicas dos alimentos são estudadas por várias razões: controle de qualidade, avaliação sensorial, estudo da estrutura e aplicações à engenharia de processos (RAO, 1999). O aumento da concorrência e a pressão dos custos forçam as indústrias a buscarem métodos rápidos para controlar a qualidade e identificar as propriedades de novos produtos durante o seu desenvolvimento. As informações sobre o comportamento reológico dos fluidos permitem o cálculo prático para situações importantes como: bombeamento, troca de calor, estocagem, filtração e separação de sólidos (VIDAL, 1997).

O comportamento reológico do chocolate fundido é complexo e de grande importância desde o processamento até a aceitabilidade sensorial (WILSON et al., 1993). É formado por uma suspensão de partículas sólidas em uma fase contínua da manteiga de cacau, a qual possui um comportamento newtoniano.

A viscosidade, ou mais propriamente a viscosidade aparente, descreve a força que deve ser aplicada ao material para mantê-lo em movimento. Porém, alguns produtos, principalmente os que apresentam muitos sólidos suspensos, como o chocolate, podem apresentar uma tensão residual (STEFFE, 1996).

O modelo de Bingham foi o primeiro a ser utilizado para descrever o comportamento reológico do chocolate. Uma importante característica dos materiais plásticos de Bingham é a presença da tensão residual ( $\sigma_0$ ) representando uma tensão finita necessária para iniciar o escoamento. Abaixo de  $\sigma_0$ , o material se comporta como um sólido (STEFFE, 1996).

Em 1973, o modelo de Casson foi adotado como método oficial para a determinação das propriedades reológicas do chocolate pelo (IOCCC) International Office for Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery (WILSON et al., 1993). Mas, muitas vezes, as propriedades reológicas de suspensões de manteiga de cacau-açúcar, massas de cacau, chocolates ao leite e massas sem lecitina não são satisfatoriamente descritas pelo modelo de Casson (TSCHEUSCHNER, 1979).

Segundo informações obtidas junto o IOCCC, a determinação do comportamento reológico do chocolate, utilizando o modelo de Casson, está sob revisão, isto ocorre devida as diferenças de resultados interlaboratoriais. Conforme pesquisas realizadas pelos especialistas do IOCCC, a adoção do modelo de Windhab tem sido a melhor alternativa (LIMA, 2000).

O modelo de Casson possui uma boa repetibilidade, sem grandes variações quando as medidas são realizadas em um mesmo laboratório, porém a reprodutibilidade, ou seja, a semelhança entre os resultados interlaboratoriais, é baixa. Isto se deve a grande influência que os parâmetros de Casson sofrem com as variáveis de medida (calibração, tipo de equipamento, limpeza das geometrias, variações na temperatura). No entanto, este modelo ainda é muito útil, para indústrias e pesquisas, quando as medidas são realizadas dentro de um único laboratório (BECKETT, 2001).

Segundo CHEVALLEY (1974), a viscosidade do chocolate e suas propriedades reológicas, em geral, são influenciadas por algumas variáveis, tais como: conteúdo de matéria graxa, conteúdo de umidade, presença de lecitina e outros emulsificantes, tamanho das partículas, tempo de conchagem, temperatura, grau de temperagem, entre outros,

podendo estar relacionados com a composição do chocolate ou as diferenças no processo de fabricação.

A tese foi elaborada em 7 capítulos, o primeiro descreve sucintamente a produção e o consumo de chocolates, alguns aspectos básicos da reologia, objetivo do trabalho e o que motivou realizá-lo. O capítulo 2 apresenta o processo básico para produção do chocolate, os estudos reológicos que podem ser realizados e os fatores que afetam, diretamente, a viscosidade do produto. O capítulo 3 apresenta os procedimentos experimentais para se estudar o comportamento reológico do chocolate e seus resultados são apresentados no capítulo 4 com as respectivas discussões. No capítulo 5 são ressaltadas as conclusões fundamentais, dando base para sugestões de futuros trabalhos (capítulo 6). As bibliografias de artigos, livros e teses utilizados como referência na realização deste estudo estão apresentadas no capítulo 7.

### **1.1. Objetivo**

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento reológico de chocolates, produzidos a partir de manteiga de cacau, sem fibras e enriquecido com fibras solúveis, na faixa de 38 a 50 °C, utilizando um reômetro rotacional com geometrias de cilindros concêntricos marca Haake Rotovisco e modelo RV-20. Os dados experimentais foram ajustados através dos modelos de Bingham, Casson e Windhab.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Cacau

O fruto do cacau e os produtos dele obtidos, especialmente o chocolate, estiveram, nos últimos dois mil anos da história ocidental, intimamente ligados ao poderio econômico. Para os maias e astecas foi objeto de culto, riqueza e poder. Esses povos aprenderam a domesticar e a cultivar a planta com o objetivo de extrair-lhe a amêndoa e transformá-la em pasta.

O cacau é fruto de origem e destinos nobres, conhecido como “manjar dos deuses”. As primeiras sementes para cultivo em alta escala foram introduzidas no Brasil, mais precisamente no sul da Bahia, ainda no século XVIII. Logo se descobriu que o clima e o solo da região eram excepcionais para a disseminação de grandes plantações (MASCARÓS, 1993).

Nesse período, o Brasil tornou-se o maior produtor e exportador de cacau do mundo, produzindo riquezas e dominando praticamente sozinho todo mercado internacional. Por muito tempo, no sul da Bahia, o cacau permaneceu sendo uma atividade muito rentável. A saga do cacau transformou a paisagem da região, nasceram belíssimos cacauais, bem formados, limpos e sombreados com árvores repletas pelos frutos amarelos e vermelhos, estimulando o desenvolvimento de cidades e portos (LAJUS, 1982).

Porém, nos últimos anos ocorreu a decadência da produção cacauera no sul da Bahia. Entre os principais motivos do declínio nessa região, destacam-se: a baixa do preço do cacau no mercado internacional, a concorrência com os países africanos, a impossibilidade de expansão das terras cultiváveis na região, falta de investimento e incentivo do governo, e para culminar, a praga da “vassoura de bruxa” que infestou as plantações (LAJUS, 1982).

O cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.) é uma planta tipicamente tropical, pertencente à família *Sterculiaceae*, originária do continente americano. De uma forma geral, cultivam-se as espécies criollo, forasteiro e trinitário.

- Criollo: caracteriza-se pela forma alongada, suas sementes são ovais e encontram-se relativamente soltas na polpa. Os seus cotilédones não contêm células pigmentadas, portanto, caracterizam-se pela cor branca, possui aroma e sabor agradáveis.
- Forasteiro: frutos de forma mais arredondada, com casca dura de superfície quase lisa. As sementes são achatadas, de forma quase triangular. Possuem cotilédones de cor violeta, sendo mais ácido e adstringente que as outras variedades. É a espécie mais resistente a pragas e doenças.
- Trinitário: frutos híbridos de árvores de cacau tipo criollo e forasteiro, bioquimicamente mais próximos ao cacau criollo. No Brasil, cultivava-se comercialmente o cacau forasteiro e ultimamente têm-se introduzido diferentes híbridos, mais resistentes e produtivos (STAUFFER, 1994).

As etapas que mais influenciam a qualidade do cacau são as do pré-processamento, começando com a colheita, tempo de espera até o corte dos frutos, fermentação e secagem. A presença de materiais estranhos e o possível ataque por fungos durante o transporte e armazenamento são fatores de qualidade muito importantes (STAUFFER, 1994).

O Brasil continua na lista dos principais exportadores do mundo e, nos últimos anos, o cacau passou a ser cultivado em outras regiões do país como: Amazônia, Pará, Rondônia e no sudeste do país (SEAGRI, 2000).



Atualmente, segundo dados da CEPLAC, os principais produtores e processadores de cacau, são (Tabela 2.1) :

Tabela 2.1: Principais países produtores e processadores de cacau.

	<b>Toneladas de cacau</b>	<b>%</b>
<b>Países produtores</b>		
Costa do Marfim	1.150.000	50.7
Indonésia	410.000	18.1
Gana	405.000	17.8
Nigéria	170.000	7.5
Brasil	130.000	5.7
<b>Países processadores</b>		
Holanda	445.000	28.2
EUA	440.000	27.8
Costa do Marfim	265.000	16.8
Alemanha	230.000	14.6
Brasil	198.000	12.5

Segundo referências do IBGE, a estimativa para 2002 é de 135 mil toneladas, indicando um aumento na produção de 4%.

## **2.2. Processo de Fabricação do Chocolate**

### **2.2.1. Ingredientes**

O chocolate é um produto preparado com cacau obtido por processo tecnológico adequado. Os principais ingredientes utilizados em seu processamento são liquor de cacau, manteiga de cacau, açúcar, leite em pó, emulsificantes e aromatizantes.

Conforme a proporção utilizada destes ingredientes, o produto pode ser classificado como chocolate em pó, chocolate em pó solúvel, chocolate amargo, chocolate ao leite,

chocolate branco, chocolate cobertura e chocolate tipo suíço. Produto preparado com mistura, em proporções variáveis, de chocolate e de outros ingredientes são denominados chocolate fantasia ou composto (ANVISA, 1978).

#### **2.2.1.1. Liqueur de cacau**

O liqueur de cacau, também conhecido como massa de cacau, é o componente básico do sabor do chocolate. É obtido através da moagem das amêndoas de cacau torradas e fragmentadas, denominadas de “nibs” (WAINWRIGHT, 1996).

Há vários métodos de se obter o liqueur a partir das amêndoas de cacau, sendo que a escolha irá depender das circunstâncias particulares de cada fabricante e o tipo de produto a que se destina.

#### **2.2.1.2. Manteiga de cacau**

Segundo MINIFIE (1970), a manteiga de cacau é uma gordura vegetal natural extraída de amêndoas inteiras de cacau ou liqueur de cacau, por prensagem ou pela utilização de solventes. A Food and Drugs Administration (FDA) define a manteiga de cacau como “uma gordura comestível obtida das amêndoas de cacau antes ou após a torração”.

Pode ser obtida pelos processos de prensagem hidráulica, prensa expeller e pelo uso de solventes. Atualmente, evita-se o uso de solventes devido aos resíduos que permanecem no produto.

- Prensa hidráulica: produz uma manteiga de cacau de boa qualidade, removendo até 93% de gordura.
- Prensa expeller: a massa é comprimida por uma rosca sem fim extraíndo 92% de gordura. A pressão é regulada tendo total controle da quantidade de manteiga de cacau extraída.

- Solventes: consegue-se remover até 99% da gordura, porém pode ficar traços de solventes no produto e durante sua retirada podem ser carregados compostos voláteis importantes.

As propriedades específicas da manteiga de cacau variam em função da localização geográfica, condições climáticas, variações sazonais e parâmetros de torração e extração, entre outros fatores. De acordo com BECKETT (1994), existem diferenças significativas entre manteigas de cacau conforme as regiões de origem, devida as diferenças em suas composições no que diz respeito aos triglicerídeos. A maciez da manteiga de cacau está diretamente relacionada à sua composição triglicerídica que por sua vez é quem determina a sua temperatura de fusão.

A manteiga de cacau é composta por aproximadamente 98% de triglicerídeos, 1% de ácidos graxos livres, 0.3 a 0.5% de diglicerídeos, 0.1% de monoglicerídeos, 0.2% de esteróis, 150 a 250 ppm de tocoferóis e 0.5 a 0.13% de fosfolipídios. Os três ácidos graxos predominantes são o palmítico, esteárico e oléico (WAINWRIGHT, 1996).

Mais de 80% de seus triacilgliceróis contém ácido oléico (insaturado) na posição intermediária ou posição  $\beta$ , e o ácido palmítico e o ácido esteárico (saturados) nas posições  $\alpha$  ou posições 1 e 3. Assim, os principais triacilgliceróis são POSt (Palmítico–Oleico–Esteárico), POP (Palmítico–Oleico–Palmítico) e StOSt (Esteárico–Oleico–Esteárico), representando respectivamente 36-42%, 13-19% e 23-29% da composição triglicerídica (WAINWRIGHT, 1996).

As características de fusão da manteiga de cacau influenciam amplamente a sua qualidade. A sua composição triglicerídica é diretamente responsável por seu perfil de fusão que é a chave da sua performance e adequação na fabricação de confeitos. Apresenta-se dura e quebradiça em temperaturas de aproximadamente 27 °C e sua fusão ocorre em temperaturas acima da faixa de 27- 33 °C, sendo essencial que ela se complete em 35 °C (WAINWRIGHT, 1996).

A existência de duas ou mais formas cristalinas distintas em uma mesma substância, ou poliformismo, é reconhecida desde o ano de 1820. O poliformismo da manteiga de cacau é muito discutido na literatura técnica devido à sua grande influência nas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. Existe uma grande discrepância nos dados apresentados com relação ao número de formas cristalinas presentes e seus respectivos pontos ou faixas de fusão. As diferentes nomenclaturas sistemáticas atribuídas às formas cristalinas ( $\gamma$ , sub  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , etc) também confundem o leitor (LUCCAS, 2001).

Segundo MINIFIE (1970), a manteiga de cacau apresenta quatro formas polimórficas que são responsáveis pelos seus múltiplos pontos de fusão. A forma polimórfica  $\gamma$  que possui ponto de fusão em aproximadamente 17 °C é a forma mais instável e é rapidamente transformada na forma  $\alpha$  que possui ponto de fusão entre 21 e 24 °C; esta por sua vez se transforma na forma  $\beta'$  cujo ponto de fusão se encontra entre 27-29 °C, a forma  $\beta$  que é derivada da forma  $\beta'$ , possui ponto de fusão entre 34 e 35 °C e é a mais estável da manteiga de cacau.

As formas polimórficas influenciam na têmpera do chocolate, ou seja, na correta cristalização (DIMICK, 1991).

### **2.2.1.3. Sacarose**

O açúcar tem grande influência no sabor do chocolate, principalmente do chocolate ao leite, compensando o amargor dos sólidos de cacau, é a matéria-prima presente em maior quantidade nas formulações do chocolate (BECKETT, 1988).

No Brasil, a sacarose é obtida da cana de açúcar e sua aplicação depende, em primeiro lugar, de sua qualidade. O tamanho da partícula do açúcar pode interferir diretamente na quantidade de manteiga de cacau a ser utilizada na formulação, ou seja, quanto menores as partículas, mais manteiga será necessária na fabricação do chocolate.

O açúcar utilizado deve ser livre de açúcar invertido e possuir uma baixa umidade para não prejudicar o refino e a conchagem (BECKETT, 1988).

#### **2.2.1.4. Leite em pó**

O leite confere ao chocolate um sabor especial sendo fundamental constituir um equilíbrio entre a gordura do leite e a gordura de cacau.

A qualidade do leite tem uma influência predominante nas propriedades do chocolate, há determinadas exigências com relação à composição e estrutura do leite em pó (BECKETT, 1988). O produto empregado deve apresentar acidez entre 12-16 Dornic, não neutralizado, com teor de umidade menor que 3%, baixa contagem microbiológica e livre de atividade de lipase (LIMA, 2000).

#### **2.2.1.5. Emulsificantes**

O principal emulsificante utilizado no chocolate é a lecitina de soja, pequenas concentrações (0.1-0.3%) reduzem consideravelmente a viscosidade. Para obter a mesma redução, seria necessário o uso de dez vezes o peso da manteiga de cacau, que é um ingrediente extremamente caro (CHEVALLEY, 1974).

A lecitina possui uma concentração ótima de uso, acima desse limite, a viscosidade começa a aumentar. Na indústria a lecitina é usada numa dosagem de 0.2 a 0.5% (MARTIN JR, 1987).

#### **2.2.1.6. Aromatizantes**

A vanilina é o aromatizante mais utilizado no processamento, podem ser líquidas, porém o produto em pó é mais apropriado (MINIFIE, 1970).

### **2.2.1.7. Cacau em pó**

O pó de cacau geralmente é utilizado em produtos fabricados com gorduras substitutivas. Quando utilizado em coberturas deve apresentar baixo teor de gordura (10 – 12%) e pH entre 5.0 e 6.0.

Geralmente, o liquor de cacau é submetido a uma etapa prévia chamada alcalinização, a qual geralmente é feita nos “nibs” (pequenos pedaços de amêndoas de cacau fermentadas e secas). Este processo consiste em tratar o cacau com uma solução alcalina, cuja finalidade é obter pós com colorações diferenciadas que vão do marrom claro ao escuro, além do melhoramento do sabor e aumento da solubilidade e dispersibilidade do pó.

Após o processo de extração da manteiga de cacau, tem-se o pó de cacau parcialmente desengordurado, o qual é utilizado na indústria de achocolatados. No Brasil, o conteúdo de gordura presente no pó de cacau comercializado pode variar de 9 a 24%, dependendo do fim a que se destina (BECKETT, 1988).

### **2.2.2. Etapas do Processamento do Chocolate**

O chocolate é obtido a partir da mistura de liquor de cacau, manteiga de cacau, sacarose e produtos lácteos, sendo este um ingrediente opcional, conforme o tipo de chocolate desejado. O processamento do chocolate dedica-se ao desenvolvimento do sabor do produto, de tal forma que se consiga uma fluidez adequada livre de material áspero.

Existem muitos métodos diferentes de fabricar o chocolate, porém os mais tradicionais estão baseados nas operações básicas (Figura 2.1): mistura, refino, conchagem, temperagem, moldagem, resfriamento, desmoldagem, embalagem e armazenamento (BECKETT, 1988).

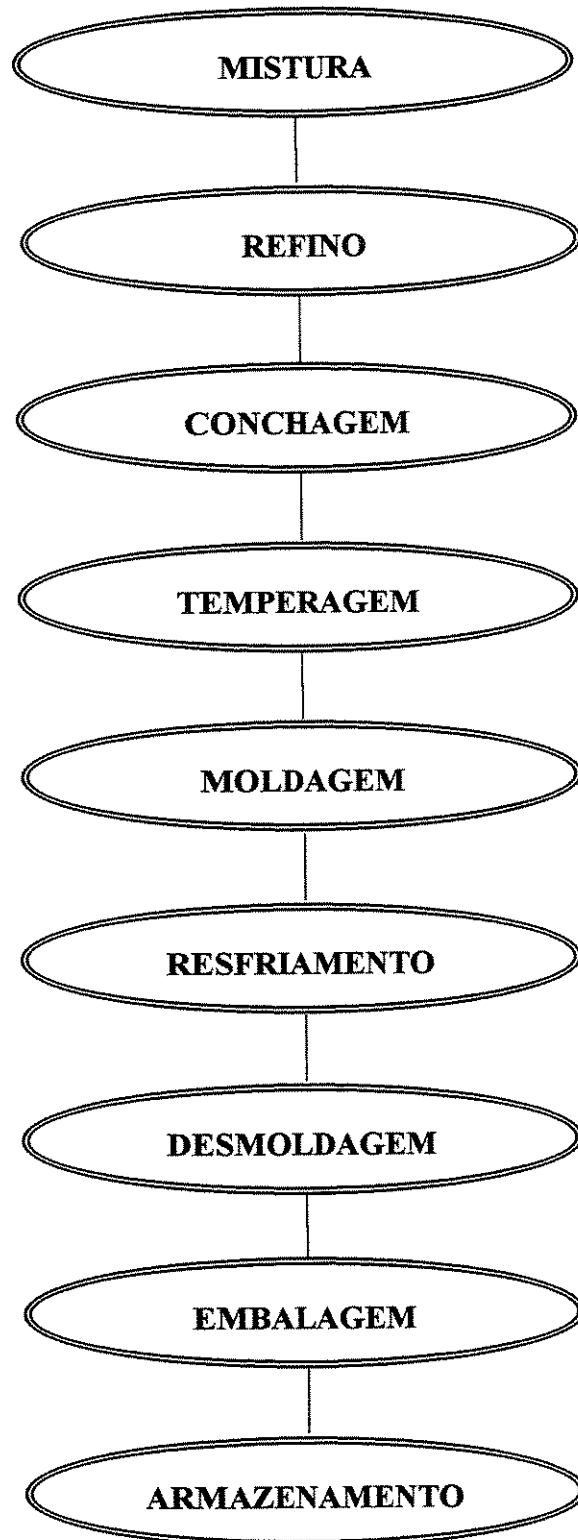


Figura 2.1: Fluxograma geral de processamento de chocolate

Cada fabricante de chocolate utiliza suas próprias técnicas de produção, as indústrias maiores podem dispor de diferentes procedimentos. Porém a maioria utiliza equipamentos convencionais com variações na ordem e/ou tempo de processo (BECKETT, 1988).

#### **2.2.2.1. Mistura**

Consiste em misturar os ingredientes do chocolate nas proporções corretas da formulação, até obter uma massa homogênea. Em geral, este processo é realizado em misturadores encamisados, aquecidos com água que mantém a temperatura entre 40 e 50°C, conferindo a plasticidade adequada da massa para ser trabalhada nas próximas etapas. O tempo de homogeneização e o teor de gordura são parâmetros importantes e devem ser observados durante esta etapa (MINIFIE, 1970).

#### **2.2.2.2. Refino**

É a etapa do processo onde se realiza a redução de granulometria da mistura, de modo que 90% das partículas atinjam tamanhos próximos a 20 µm, proporcionando uma textura agradável e sem grânulos (BECKETT, 1994).

MINIFIE (1970) cita que um refino eficiente produz um chocolate com no máximo 25 µm e quando o tamanho das partículas é inferior a 15 µm ocorre uma perda na eficiência do processamento (aumento súbito da viscosidade) e na qualidade do produto final.

Há dois processos básicos de refino utilizados pelas indústrias de chocolate: o refino simples, onde se utiliza o açúcar refinado e o processo duplo que utiliza o açúcar cristal, o qual é refinado juntamente com os outros ingredientes da mistura.

O refino da massa, no processo tradicional, é realizado em refinadores verticais contendo cinco cilindros de aço encamisados, com circulação interna de água fria. Dois modelos são disponíveis, o primeiro com ajuste manual e o outro com ajuste hidráulico,



porém, ambos são basicamente o mesmo equipamento. Para um refino eficiente, é importante considerar a curvatura e material do cilindro, relação de engrenagem, pressão entre os cilindros e resfriamento adequado (MINIFIE, 1970).

O refinador de cinco cilindros pode ser substituído por dois refinadores de dois cilindros. Nesse caso, pode-se utilizar açúcar granulado e o tempo de mistura na etapa anterior é menor. O refino em duas etapas apresenta outras vantagens, dispensa a moagem preliminar do açúcar granulado, minimizando problemas de absorção de água e empedramento durante o armazenamento do açúcar refinado, bem como ausência de sabor metálico no chocolate. Com açúcar cristal pode-se utilizar menos gordura na etapa de mistura, o que vai favorecer a eliminação de umidade na conchagem seca, diminuindo o tempo total de processo (LUCCAS, 2001).

A medida do tamanho das partículas é feita normalmente por meio de micrômetro, este sistema mede apenas um ponto não sendo possível prever a distribuição ou quantidade de partículas finas. Recentemente, tem sido utilizado nas indústrias um equipamento a laser que analisa a distribuição das partículas (LIMA, 2000).

### **2.2.2.3. Conchagem**

A conchagem é de primordial importância na produção do chocolate. Durante esta operação ocorrem processos físico-químicos que desenvolvem o sabor desejado do chocolate e a conversão de um produto refinado arenoso em uma suspensão fluente de açúcar, cacau e partículas de leite em pó em uma fase líquida de manteiga de cacau (ou outra gordura se for conveniente).

O processo é realizado em equipamentos denominados conchas, é responsável pelo desenvolvimento da cor, produz reações entre as proteínas e açúcares formando compostos que melhoram o aroma e dependendo do tipo de concha utilizado pode promover a diminuição do tamanho das partículas. A conchagem provoca um aumento na superfície da massa permitindo a volatilização dos compostos indesejáveis (principalmente ácido acético,

aldeídos e cetonas), juntamente com a umidade, sem que se eliminem os óleos essenciais que formam parte do aroma do chocolate. Além disso, estabiliza a viscosidade do produto, fazendo com que a manteiga de cacau recubra as novas superfícies formadas durante o refino (BECKETT, 1988).

A conchagem pode ser realizada de modo tradicional ou a seco. O método tradicional consiste em colocar no equipamento o pó proveniente do refino e adicionar o restante da manteiga de cacau dando fluidez à massa. Mantém-se agitação constante e uma temperatura fixa (massa de chocolate amargo chega até 80 °C e de chocolate ao leite deve ser trabalhada em temperaturas inferiores a 70 °C, geralmente utiliza-se 60 °C), iniciando as reações físico-químicas citadas anteriormente. Minutos antes do término desta etapa, adiciona-se à massa a lecitina e a essência (MINIFIE, 1970).

No método de conchagem a seco, utiliza-se o pó refinado, permitindo que a umidade evapore livremente nas pequenas superfícies. Além da evaporação da umidade durante o processo a seco, a eliminação dos compostos indesejáveis também é favorecida e acelerada por não existir matéria gordurosa recobrando as partículas, como ocorre na conchagem tradicional. Nesta fase, ocorre a reação de Maillard proporcionando o melhoramento da cor e sabor típico do chocolate (MINIFIE, 1970).

Durante a conchagem seca, as massas de chocolate ao leite podem variar a sua temperatura entre 40 e 70 °C. Quanto maior a temperatura e o tempo de exposição, maior é a intensidade da reação de Maillard, no entanto, massas que contém leite não devem ficar expostas à temperaturas superiores a 70 °C, pois pode ocorrer desnaturação das proteínas do leite, causando desuniformidade na textura do produto e aroma de queimado. Para massas que não contenham leite, a temperatura pode variar de 40 a 80 °C.

Os equipamentos utilizados permitem um intenso trabalho com o pó a seco, permitindo que com o passar das horas, o mesmo continue neste estado, sem formar torrões plásticos. Neste processo a temperatura aumenta rapidamente por auto aquecimento devido a fricção e a umidade diminui progressivamente. Terminada a conchagem a seco,

incorpora-se parte da lecitina e manteiga de cacau, levando a massa a um estado plástico, onde se eliminam os aglomerados e se produz de maneira contínua o mesmo efeito das conchas tradicionais, exaltando as características organolépticas mais valiosas do produto. Após a etapa plástica, incorpora-se o restante de manteiga e lecitina, ocorrendo a diminuição instantânea da viscosidade. A etapa "a seco" leva em torno de seis horas, a etapa de plastificação consome de três a quatro horas e a de liquefação de uma a duas horas. É importante ressaltar que o método de conchagem a seco permite obter uma massa de chocolate com condições de viscosidade, aroma e suavidade exigidas para os bons chocolates em apenas 12 horas e a quantidade de manteiga é 3% menor que a requerida para a mesma receita elaborada pelo método tradicional, conseguindo reduzir consequentemente o custo de fabricação (BECKETT, 1988).

Durante o processo, o teor de umidade da massa de chocolate é reduzido de 1.6% para algo em torno de 0.6-0.8%. Quanto maior o tempo de conchagem mais evidentes as diferenças de aroma, suavidade e viscosidade do chocolate. É a etapa mais demorada do processo e de maior custo (BECKETT, 1988).

#### **2.2.2.4. Têmpera**

Essa operação é essencial à estabilidade dos cristais de manteiga de cacau, é responsável pelo brilho, dureza e contração do chocolate na etapa de desmoldagem. Geralmente, o produto é aquecido, em máquinas conhecidas como temperadeiras, até a fusão completa das gorduras (40-45 °C). A massa fundida é resfriada sob agitação constante para induzir a cristalização. Nesse ponto, tanto as formas estáveis como parte das instáveis se cristalizam. Em seguida, realiza-se um novo aquecimento para que somente as formas cristalinas instáveis se fundam, conferindo ao chocolate propriedades reológicas adequadas para moldagem ou recobrimento. As diferentes etapas envolvidas no processo de temperagem do chocolate estão descritas na Figura 2.2:

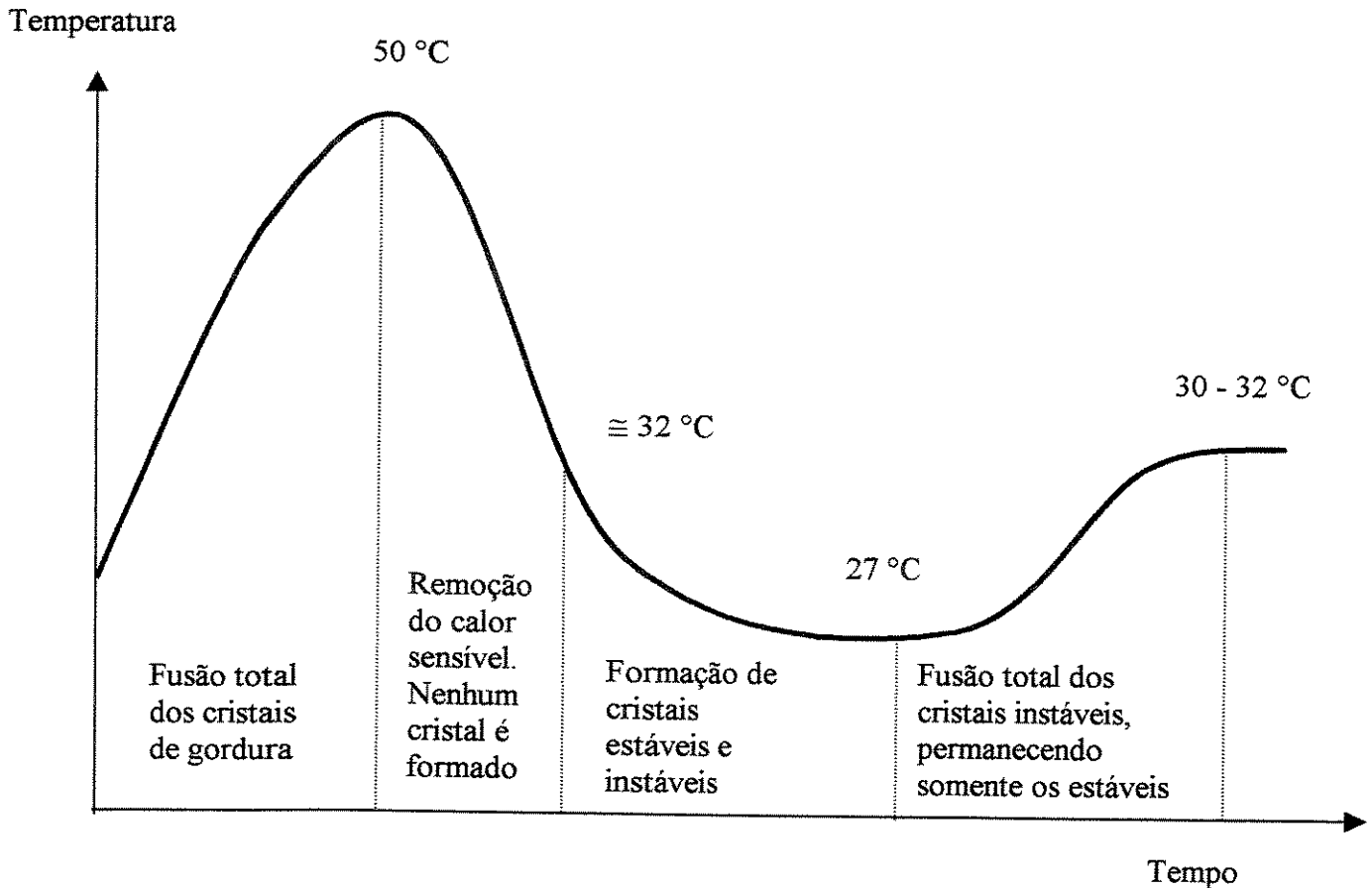


Figura 2.2: Temperagem do chocolate ao leite (TALBOT, 1994, citado por LUCCAS, 2001)

A temperagem pode ser realizada manualmente (em uma mesa de mármore) ou em temperadeiras pelo processo contínuo ou em batelada.

No processo contínuo a temperadeira é alimentada constantemente e o chocolate deve estar completamente sem cristais de manteiga de cacau. A temperatura ideal de alimentação é de 45 °C, no entanto, temperaturas até 41 °C são toleradas. Durante o percurso do produto no equipamento, a massa de chocolate é agitada para promover sua homogeneização e a criação de micro-cristais (DIMICK, 1991).

Os três principais requisitos para se obter uma boa temperagem são temperatura de cristalização, tempo de resfriamento e movimento da massa fundida. O tempo de resfriamento deve ser suficiente para que haja a formação e crescimento dos cristais

estáveis, enquanto o movimento é importante para a homogeneização dos cristais na massa. No processamento do chocolate, a cristalização exerce um grande impacto sobre as propriedades reológicas do produto, que por sua vez influenciam a viscosidade, contração, brilho e características de fusão (DIMICK, 1991).

Uma vez que o produto foi adequadamente temperado, ele deve ser mantido em temperatura por volta de 20°C, o que garante o brilho perfeito do produto, baixo derretimento ao toque dos dedos e resistência ao “fat bloom” (MARTIN JR, 1987).

O “fat bloom” é um defeito físico que pode aparecer durante a armazenagem do chocolate, formando grandes cristais de gordura na superfície e dando uma aparência esbranquiçada ao produto (DIMICK, 1991).

#### **2.2.2.5. Moldagem, Resfriamento e Desmoldagem**

Na moldagem o chocolate temperado é distribuído nos moldes pré-aquecidos (22°C) e mantido sob constante vibração para a retirada de bolhas de ar. O resfriamento pode ser realizado em túneis de refrigeração ou em ambientes refrigerados. A temperatura de resfriamento deve variar em torno de 10 a 12 °C para chocolates moldados e de 15 a 18 °C para produtos cobertos, sendo necessário evitar variações superiores a 10 °C entre o ambiente e o produto resfriado (MINIFIE, 1970).

Uma vez solidificado, o chocolate se contrai e sai dos moldes com facilidade, a temperatura de conservação ideal é de 18 a 20 °C. Temperaturas mais altas provocam o amolecimento do chocolate e a perda de seu brilho, temperaturas mais baixas são mais adequadas, no entanto, ao levar os produtos novamente à temperatura ambiente é importante evitar a condensação de água na superfície para que não ocorra o “sugar bloom”. Durante o armazenamento, o chocolate deve ser protegido contra a umidade, a qual não deve ultrapassar 70%.

No caso de alguns chocolates crocantes, ingredientes como açúcar caramelizado, castanha de caju, mel, flocos de arroz ou amendoim podem ser adicionados durante a moldagem. (BECKETT, 1994).

### **2.3. Fibras Alimentares**

Fibra alimentar é um termo genérico que engloba uma ampla variedade de substâncias que não são digeridas pela parte superior do trato digestivo humano. Uma dificuldade quando se trabalha com fibras é que o termo fibra alimentar se refere a uma grande quantidade de substâncias, incluindo produtos purificados, carboidratos semipurificados, gomas e materiais da parede celular (BENJAMINS, 1996).

Pela definição da Association of Official Analytical Chemists (AOAC), uma fibra alimentar consiste de restos de células vegetais resistentes a hidrólise pelas enzimas alimentares do homem. É composta de celulose, hemicelulose, oligossacarídeos, pectinas, gomas, ceras e lignina (TROWELL & BURKITT, 1986).

As fibras alimentares possuem diversas macromoléculas com uma grande variedade de propriedades físico-químicas que podem estar presentes naturalmente nos alimentos ou serem introduzidas artificialmente, melhorando suas propriedades nutricionais e físicas (SANCHEZ, et al. 2002).

As propriedades nutricionalmente relevantes são, principalmente, o tamanho e volume da partícula, área superficial, adsorção de minerais e moléculas orgânicas, características de hidratação e propriedades reológicas. É importante ressaltar que tratamentos tecnológicos podem modificar as propriedades físico-químicas das fibras. As pesquisas têm dado ênfase ao efeito fisiológico das fibras, demonstrando que cada tipo de fibra promove efeitos metabólicos e fisiológicos diferentes (SANCHEZ, et al. 2002).

A passagem das fibras alimentares pelo trato digestivo resulta em diversos efeitos fisiológicos importantes para a saúde do ser humano. No entanto, nem todas as fibras atuam

da mesma forma. Uma primeira divisão pode ser feita entre as fibras que são solúveis e as que são insolúveis em água (ISLAM et al., 1997).

As fibras insolúveis, representadas por farelo de cereais e resíduos de paredes celulares, atuam principalmente no tempo de trânsito digestivo e afetam a digestão de lipídeos pela absorção de sais biliares, utilizados para emulsionar os glóbulos de gordura. Pelo fato de serem insolúveis, elas quase não são fermentadas pela flora intestinal e portanto, quase não são metabolizadas. Devido a sua hidrofobicidade, as fibras insolúveis absorvem carcinogênicos hidrofóbicos, prevenindo o câncer do cólon (ISLAM et al., 1997).

A principal característica das fibras solúveis é o fato de serem degradadas pelas bactérias presentes no intestino grosso, resultando em diversas modificações metabólicas: pH do trato intestinal, estimulação da flora endogênica, produção de ácidos graxos de cadeia curta. A extensão de cada efeito depende da natureza química da fibra considerada (ISLAM et al., 1997).

A goma acácia é conhecida há muitos anos pela comunidade científica como uma fonte de fibras alimentares solúveis. É um polissacarídeo muito complexo e ramificado, constituído de polipeptídios, carboidratos (D-galactose, L-arabinose, L-rhamnose) e dois ácidos (D-glucurônico e 4-O-metil-D-glucurônico) .

Goma acácia é um polissacarídeo extraído de árvores Acácia (Figura 2.3), a qual é cultivada, principalmente, em regiões sub-desertas da África, em países como Senegal, Mauritânia, Mali e Camarões. Historicamente, a mais de 4000 anos, a fibra de goma acácia foi utilizada como adesivos, cosméticos e processos de mumificação. Atualmente, é muito empregada em indústrias de tintas, de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos (ISLAM et al., 1997).

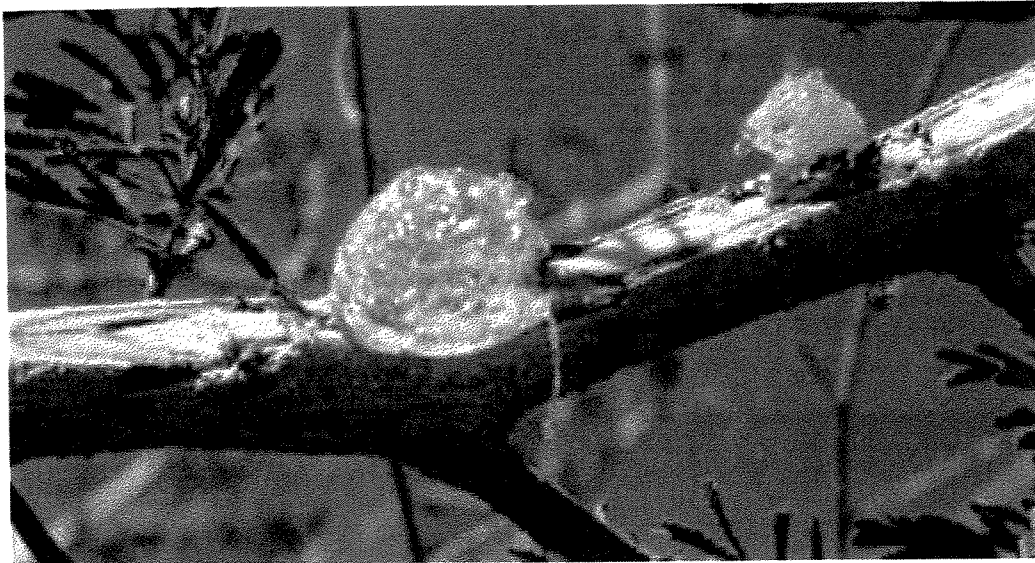


Figura 2.3: Goma extraída da árvore Acácia

A goma acácia é utilizada, principalmente, como emulsificante e estabilizante. Sua característica poliônica juntamente com a sua estrutura ramificada conferem uma alta solubilidade, mesmo em baixas temperaturas. Concomitantemente, sua viscosidade em solução é muito menor se comparada com outros polissacarídeos de mesma massa molecular (SANCHEZ, et al. 2002).

Muitos estudos realizados por KRAVTCHENKO (1997) em produtos lácteos, de panificação, cárneos e bebidas, têm demonstrado suas propriedades nutritivas e industrialmente esta fibra pode ser adicionada em quantidades elevadas sem alterar o sabor e a textura original dos alimentos.

A Tabela 2.2 compara a quantidade máxima de fibras que se pode acrescentar em 100 g de um produto, sem formar uma textura arenosa ou tornar o gosto desagradável.



Tabela 2.2: Teor máximo de fibras alimentares solúveis que podem ser adicionadas em produtos lácteos, de panificação, cárneos e bebidas (KRAVTCHENKO, 1997)

<b>Fibras alimentares solúveis</b>	<b>Teor de aplicação máximo (%)</b>
Agar	1
Carragena	1.5
Pectina	2
Goma xantana	1
Inulina	15
Goma Acácia	50

Quando comparada com diversos polissacarídeos, a goma acácia é extremamente resistente às diversas condições de tratamentos físico-químicos, especialmente em condições ácidas, não apresentando, por exemplo, nenhuma perda do seu teor de fibras durante a pasteurização de sucos de frutas (CNI, 2000).

Devido a sua estrutura altamente ramificada, a goma acácia ocupa um espaço muito pequeno e por isso desenvolve uma viscosidade muito baixa, a influência da concentração na viscosidade da goma acácia é demonstrada na Figura 2.4.

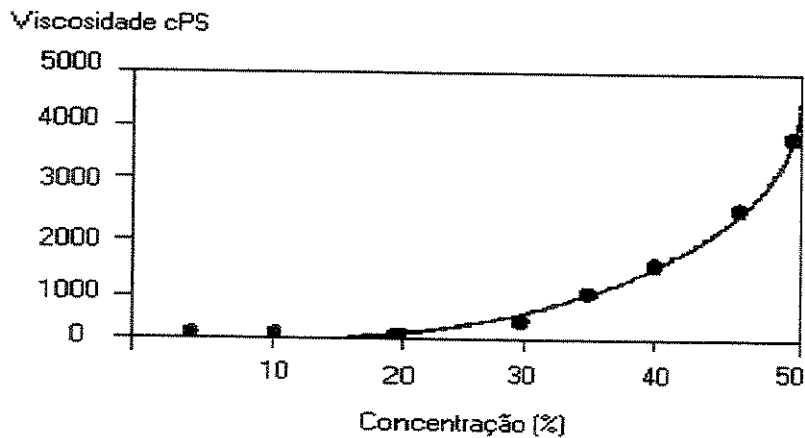


Figura 2.4: Influência da concentração de goma acácia na viscosidade da água a 25 °C e 60 rpm (CNI, 2000)

ISLAM (1997) verificou que altas concentrações da goma (> 40%) apresentam um comportamento pseudoplástico. Recentemente, foi observado que soluções contendo 4% destas fibras apresentam comportamento newtoniano em taxas de deformação de 50-100 s<sup>-1</sup> e comportamento pseudoplástico em escalas de 1-50 s<sup>-1</sup> (RAO, 1999).

Em baixas taxas de deformação, uma pequena quantidade desta fibra (< 10%) apresentou comportamento newtoniano e em altas taxas de deformação um comportamento semelhante pode ser observado em dispersões contendo de 20 a 40% (SANCHEZ et al., 2002).

## 2.4. Estudos Reológicos

A reologia é a ciência que estuda as propriedades mecânicas dos materiais, os quais determinam seu escoamento quando solicitados por forças externas. O campo da reologia estende-se desde a mecânica de fluidos até à elasticidade de Hooke (BIRD, 1960).

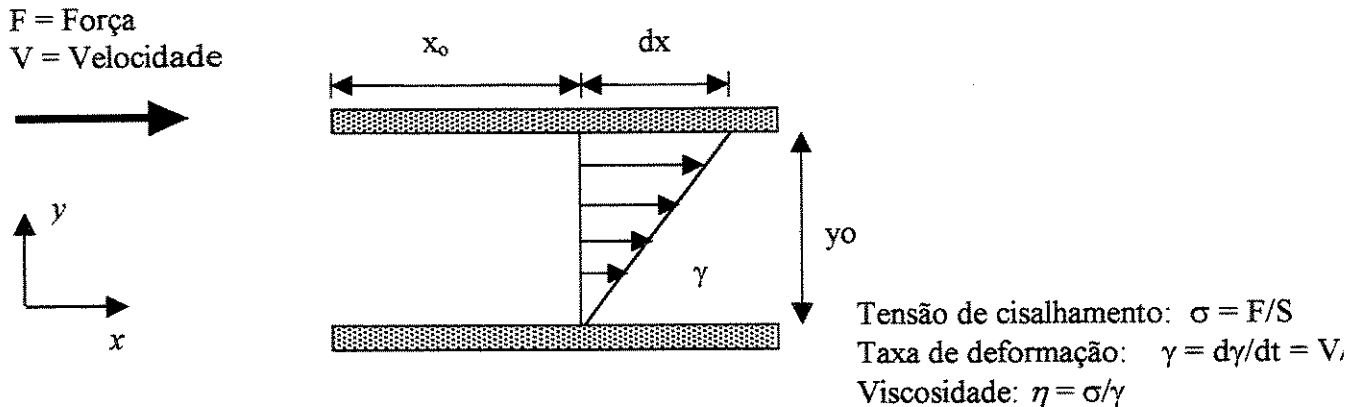


Figura 2.5: Esquema do perfil de velocidade para um fluido newtoniano escoando entre duas placas planas e paralelas.

Considerando uma fina camada de fluido entre duas placas paralelas de área S (Figura 2.5), aplicando cisalhamento simples as curvas de escoamento representam a resposta da taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) à uma tensão de cisalhamento ( $\sigma$ ) aplicada ou vice versa. A viscosidade é a medida da habilidade do fluido em resistir ao movimento, quando esta tensão de cisalhamento é aplicada (BARBOSA-CANOVAS, 1996).

Os dados reológicos na indústria de alimentos são importantes para:

- Realizar cálculos de engenharia de processos, englobando uma grande quantidade de equipamentos tais como agitadores, extrusoras, bombas, trocadores de calor, tubulações e homogeneizadores.
- Determinar a funcionalidade de ingredientes no desenvolvimento de produtos.
- Controlar a qualidade do produto final ou intermediário.
- Determinar a vida de prateleira.
- Avaliar a textura pela correlação com dados sensoriais (MASKAN, 2000).

## 2.5. Comportamento Reológico dos Fluidos

Os líquidos em geral são classificados em função do seu comportamento reológico. Este envolve a determinação e análise da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, para uma determinada condição de temperatura e pressão. De uma maneira bem abrangente, os fluidos podem ser classificados reologicamente como newtonianos e não newtonianos (STEFFE,1996).

### 2.5.1. Fluidos newtonianos

Os fluidos newtonianos são aqueles que apresentam uma proporcionalidade direta entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (Figura 2.6). Nestes fluidos, a viscosidade é independente da taxa de deformação e da tensão de cisalhamento, dependendo apenas da composição e da temperatura, e o escoamento se inicia assim que a tensão é aplicada. Em regime laminar, a tensão de cisalhamento é expressa pela equação 2.1:

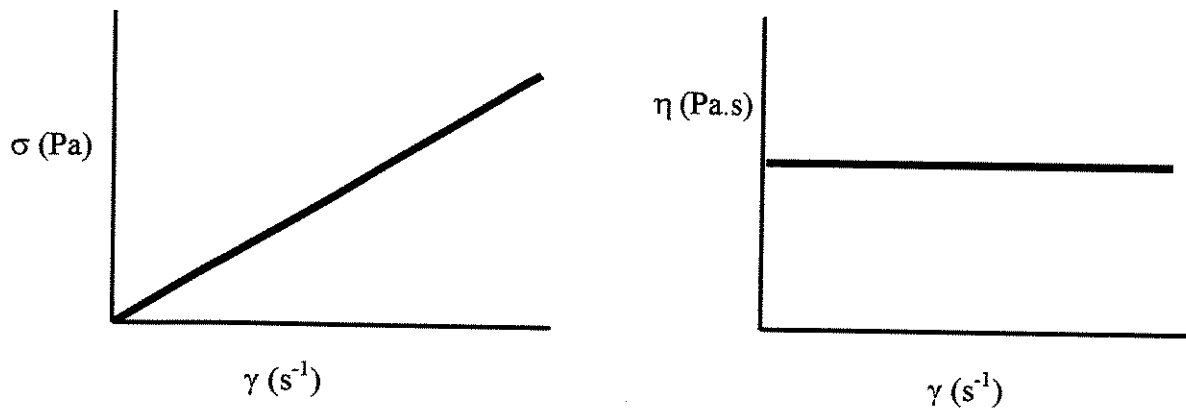


Figura 2.6: Curvas de escoamento para fluidos newtonianos

$$\sigma = \eta \cdot (\dot{\gamma}) \quad (2.1)$$

onde:  $\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$\eta$  = viscosidade absoluta (Pa.s)

### 2.5.2. Fluidos não newtonianos

Todo fluido cujo comportamento da tensão de cisalhamento *versus* a taxa de deformação, a uma dada temperatura e pressão, não é linear ou não passa pela origem, é denominado fluido não newtoniano (Figura 2.7). A fim de descrever o comportamento desses fluidos são propostos modelos empíricos que correlacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação (BARNES, 1989).

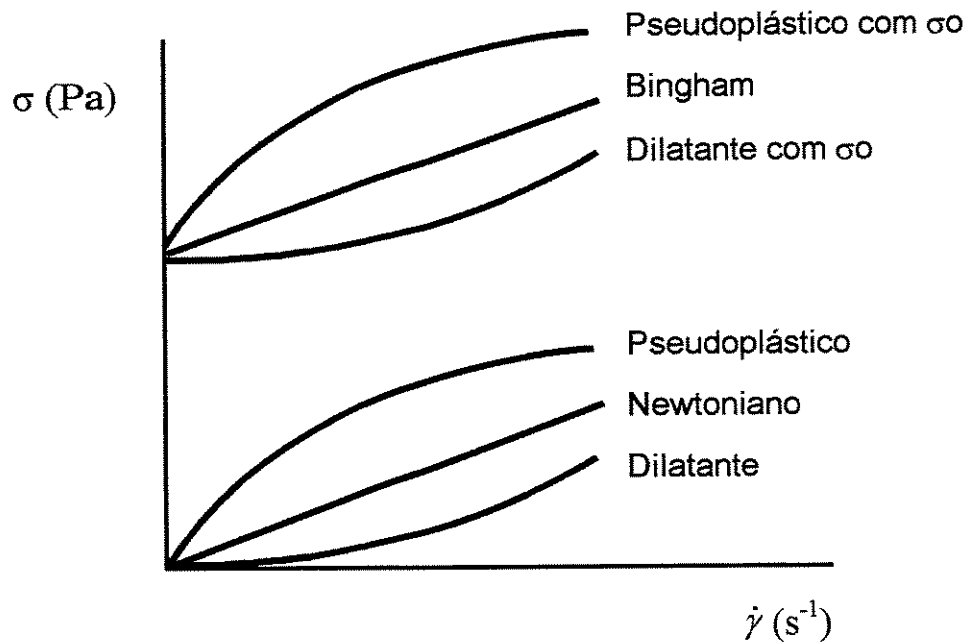


Figura 2.7: Curvas de escoamento

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo ou ainda fluidos viscoelásticos. Os fluidos independentes do

tempo, a uma temperatura e pressão constantes, possuem a viscosidade aparente ( $\eta_a$ ), a qual é função da taxa de deformação conforme descrito pela equação (2.2):

$$\eta_a = \sigma / (\dot{\gamma}) \quad (2.2)$$

onde:  $\eta_a$  = viscosidade aparente (Pa.s)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

A viscosidade aparente pode ser usada como um parâmetro reológico de comparação entre diferentes comportamentos. Essa classificação ainda pode ser dividida em duas categorias:

- Fluidos que necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial ( $\sigma_o$ ) para escoar.
- Fluidos que não necessitam de uma tensão de cisalhamento inicial ( $\sigma_o$ ) para escoar.

A tensão de cisalhamento inicial ( $\sigma_o$ ) ou tensão residual pode ser definida como a tensão de cisalhamento mínima necessária para um fluido escoar.

Os fluidos que não necessitam de  $\sigma_o$  são descritos pelos fluidos que obedecem à lei da potência, sendo pseudoplásticos ou dilatantes (STEFFE, 1996).

#### 2.5.2.1. Fluidos Pseudoplásticos (“shear-thinning”)

São fluidos independentes do tempo e sem tensão residual, sofrem uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Representam a grande maioria dos alimentos independentes do tempo e estão relacionados com a orientação das macromoléculas, partículas ou gotas dispersas em uma fase contínua, devido ao cisalhamento. Ex: polpas de frutas e melão de cana (STEFFE, 1996).

Segundo HOLDSWORTH (1971), esse comportamento é explicado pela modificação da estrutura de cadeias longas das moléculas conforme se aumenta o gradiente de velocidade. Estas cadeias tendem a se alinhar paralelamente às linhas de corrente diminuindo a resistência do escoamento. Estes fluidos tendem a um comportamento newtoniano quando sujeitos a elevados gradientes de velocidades, devido ao total alinhamento molecular.

#### **2.5.2.2. Fluidos dilatantes (“shear-thickening”)**

São fluidos independentes do tempo e sem tensão residual, começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais, a viscosidade aparente aumenta a medida que aumenta a taxa de deformação. Ex: soluções de amido e farinha de trigo (STEFFE,1996).

#### **Fluidos de Bingham**

Os fluidos escoam livremente após vencerem a  $\sigma_0$ , apresentando um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. São geralmente soluções ou suspensões concentradas de polímeros como o amido e proteínas (STEFFE,1996).

#### **Fluidos Pseudoplásticos com Tensão Residual**

Estes fluidos apresentam uma tensão residual como os de Bingham, mas após vencerem a  $\sigma_0$ , tem um comportamento semelhante aos dos fluidos pseudoplásticos. Ex: sucos concentrados, não clarificados e congelados (STEFFE,1996).

#### **Fluidos Dilatantes com Tensão Residual**

Estes fluidos apresentam um comportamento análogo ao dos dilatantes, após ultrapassarem a  $\sigma_0$  (DURAN & COSTELL,1982). Ex: soluções concentradas de amido de milho, gomas com açúcares.

No caso dos fluidos que são dependentes do tempo, a viscosidade aparente irá variar também de acordo com o tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. Estes são divididos em fluidos tixotrópicos e reopéticos (STEFFE, 1996).

### Fluidos Tixotrópicos

Fluidos desse grupo apresentam um comportamento reológico dependente do tempo (Figura 2.8). A taxa de cisalhamento decresce reversivelmente com o tempo, fixadas a temperatura e a taxa de deformação, ou seja, o processo de rompimento das estruturas desses fluidos depende do tempo, além de depender da taxa de deformação. Analisando curvas ascendentes e descendentes de uma mesma análise reológica, verifica-se a formação de uma curva de histerese. Ex: sucos integrais concentrados (STEFFE, 1996).

### Fluidos Reopéticos

Apresentam acréscimo reversível na tensão de cisalhamento com o tempo, para uma dada temperatura e taxa de deformação. Assim como os fluidos tixotrópicos, apresentam uma curva de histerese, porém a viscosidade aumenta com o tempo. Ex: creme chantilly, clara em neve (SKELLAND, 1967).

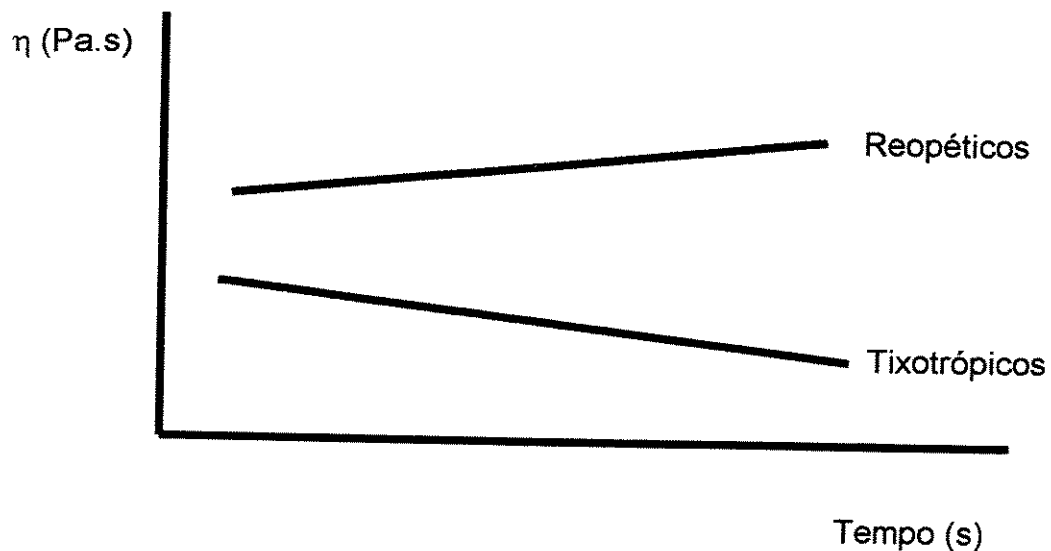


Figura 2.8: Curvas de escoamento para fluidos reopéticos e tixotrópicos



## **Fluidos Viscoelásticos**

São fluidos que apresentam propriedades viscosas e elásticas acopladas. No momento em que a tensão de cisalhamento cessa, ocorre uma certa recuperação da deformação. Ex: massa de farinha de trigo, gelatinas, queijos e clara de ovo (DURAN & COSTELL, 1982).

### **2.5.3. Medidas Reológicas**

Para fluidos newtonianos a viscosidade é obtida através de uma única medida de tensão de cisalhamento e taxa de deformação. Porém, para identificar se um fluido é newtoniano ou não newtoniano são necessários vários dados de tensão de cisalhamento nas correspondentes taxas de deformação, para então se avaliar o comportamento de um fluido e adotar um modelo de comportamento reológico (STEFFE, 1996).

Para se realizar as medidas reológicas são utilizados equipamentos denominados reômetros, sendo que os sistemas capilares e rotacionais são os mais comuns. Os reômetros rotacionais foram os mais testados pelos pesquisadores, sendo os mais utilizados para se medir a viscosidade do chocolate (ESCRIVÁ, 1997). Podem ser:

- reômetro rotacional de placas paralelas
- reômetro rotacional de cone e placa
- reômetro rotacional de cilindros concêntricos

#### **2.5.3.1. Reômetro Rotacional de Cone Placa**

Este equipamento consiste de uma placa horizontal e um cone invertido que tem o vértice muito próximo ao prato (Figura 2.9). O ângulo entre o prato e a superfície do cone é muito pequeno e a amostra do fluido localiza-se neste pequeno espaço. Esse sistema apresenta vantagem em relação ao de placas paralelas porque a taxa de deformação é

constante ao longo da superfície do cone, portanto cada ponto de medida corresponde a um valor de  $\dot{\gamma}$  e não a uma média (BARNES, 1989).

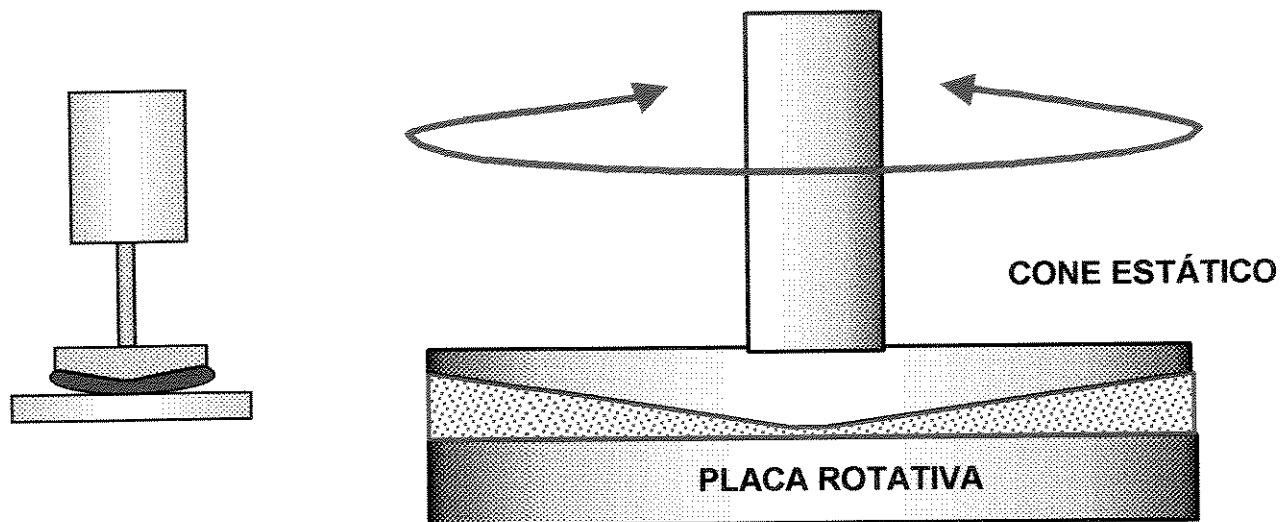


Figura 2.9: Diagrama esquemático do reômetro de cone e placa

### 2.5.3.2. Reômetro Rotacional de Placas Paralelas

Consiste de duas placas paralelas formando um disco, possuindo uma certa distância “gap” uma da outra (Figura 2.10). Pode-se variar a distância entre as placas, obtendo-se, assim, faixas diferentes de taxa de deformação. Como no reômetro de cone e placa, qualquer uma das partes pode girar para medir o torque necessário (BARNES, 1989).

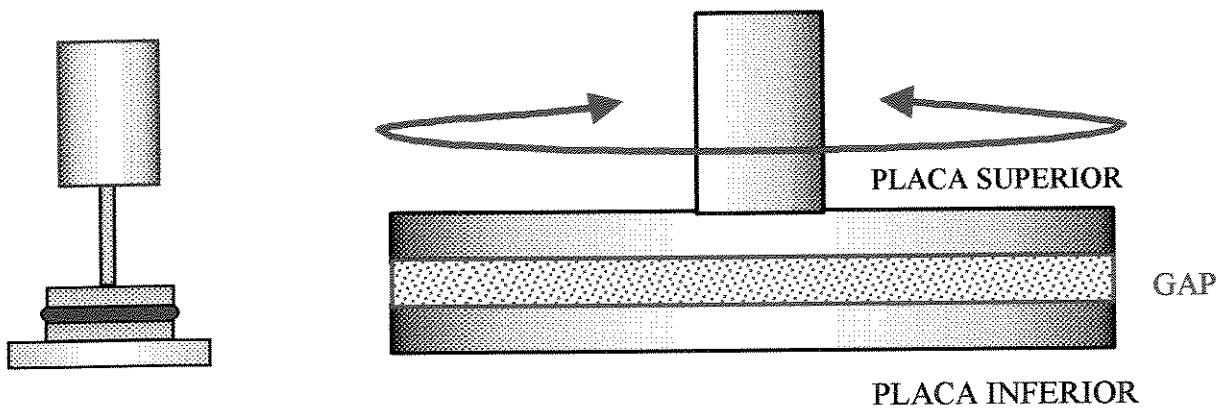


Figura 2.10: Diagrama esquemático do reômetro de placas paralelas

### 2.5.3.3. Reômetro Rotacional de Cilindro Concêntrico

É o reômetro mais utilizado para medir a viscosidade do chocolate, as marcas comerciais mais difundidas para a aplicação aos fundamentos ou indústrias de processos são Brookfield, Haake, Physica e Sangamo Weston. Nesses instrumentos há todas as combinações possíveis entre o corpo que gira e o corpo em que é medido o torque.

No sistema Searle o cilindro interno gira e também é utilizado para a medida do torque, é o mais comum. Outro sistema também muito utilizado é o Couette, onde o copo externo gira e o torque é medido no cilindro interno (STEFFE, 1996).

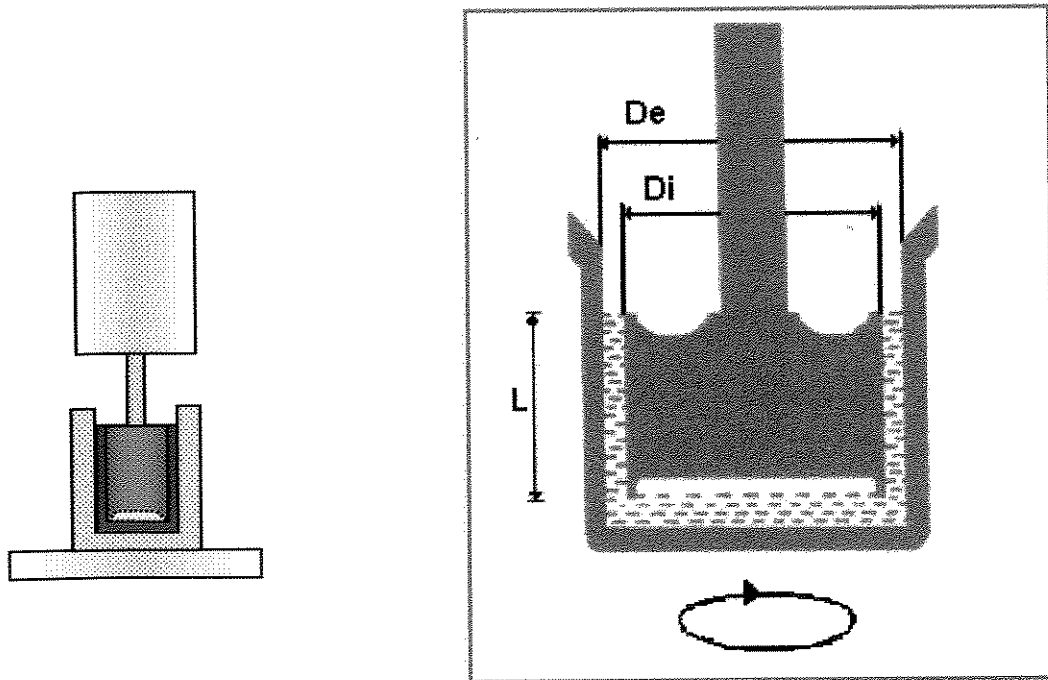


Figura 2.11: Diagrama esquemático do reômetro de cilindros concêntricos

Uma das vantagens dos reômetros rotacionais (Figura 2.11) é que esses equipamentos permitem o uso de pequenas quantidades de amostras de produtos e podem fornecer uma medida contínua da relação da taxa de deformação e tensão de cisalhamento,

em uma faixa ampla da taxa de deformação, permitindo também a análise mais adequada de comportamentos dependentes do tempo (ESCRIVÁ, 1997).

Em virtude da viscosidade do chocolate diminuir com o aumento da taxa de deformação, os reômetros Haake e Brookfield dão medidas precisas das propriedades reológicas porque o cisalhamento em dado rpm indica a resistência do produto ao escoamento, pelo fato de cisalhar toda a amostra entre o cilindro e a parede do porta amostra (STAUFFER, 1994).

Segundo o IOCCC a viscosidade do chocolate deve ser medida em cilindros rotacionais e devido ao valor mínimo e à geometria do viscosímetro, o escoamento laminar do chocolate entre o cilindro interno e externo é realizado somente quando a relação (2.3) é obedecida:

$$\sigma > (R_e^2 / R_i^2) \cdot \sigma_0 \quad (2.3)$$

onde:  $R_e$  = raio do cilindro externo  
 $R_i$  = raio do cilindro interno

BECKETT (2000) utilizou sistemas de medidas cone-placa para estudar o comportamento reológico do chocolate, esta pesquisa apresentou resultados satisfatórios durante a etapa de calibração dos equipamentos, porém, diferenças significantes ocorreram nas medidas das amostras. Este estudo confirma a recomendação do IOCCC (2000) e sugere que sistemas de cilindros concêntricos sejam utilizados para se realizar medidas de viscosidade do chocolate.

STEINNER (1958<sub>a</sub>) e o IOCCC instituíram a seguinte relação:

$$a = R_i / R_e \quad (2.4)$$

Para se obter resultados corretos, o valor de “a” deve ser maior que 0,65 (BECKETT, 1988).

## **2.6. Comportamento reológico do chocolate**

O chocolate tem duas características básicas que o distingue: seu sabor e sua textura. Mesmo existindo muitos sabores diferentes de chocolate, todos eles devem estar livres de sabores e odores desagradáveis. Uma particularidade básica é que deve ser sólido à temperatura ambiente (20 a 25 °C) e fundir rapidamente na boca a 37 °C, produzindo um líquido suave na língua.

Enquanto os ingredientes sólidos como o açúcar, cacau e leite são responsáveis pelo sabor, é a fase gordurosa da cobertura e seu processamento que determinam a textura, o comportamento de fusão, a liberação de sabor e a estabilidade da mesma no que diz respeito à temperatura e tempo na sua aplicação final. A textura da cobertura é determinada pela natureza da fase gordurosa, que precisa fundir e liberar os componentes do sabor durante o processo de mastigação (WEYLAND, 1998).

O ideal para se caracterizar o comportamento reológico de chocolates é analisá-los à baixas ( $<1.0 \text{ s}^{-1}$ ) e altas taxas de deformação ( $>1.0 \text{ s}^{-1}$ ). No entanto, na prática é difícil de obter esta gama de resultados, principalmente em indústrias, portanto equações matemáticas são utilizadas para ajustar a curva de escoamento (BECKETT, 2001).

### **2.6.1. Modelo de Bingham**

As equações que descrevem o comportamento reológico do chocolate têm sido objeto de extensas pesquisas, sendo o modelo de Bingham, o primeiro a ser utilizado.

Segundo CHEVALLEY (1974), o comportamento reológico do chocolate pode ser caracterizado pela viscosidade plástica e a tensão de cisalhamento residual.

$$\sigma = \sigma_o + \eta_a \cdot \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

onde:

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$\sigma_o$  = tensão residual de Bingham (Pa)

$\eta_a$  = viscosidade plástica de Bingham (Pa.s)

### 2.6.2. Modelo de Casson

Em 1958, STEINNER sugeriu o uso da equação de Casson para caracterizar o comportamento reológico do chocolate, a qual permite observar a relação linear entre  $\sigma^{0.5}$  e  $\dot{\gamma}^{0.5}$ .

Este modelo foi originalmente desenvolvido por Casson para ajustar propriedades de tintas de impressão, baseando-se na energia necessária para manter o escoamento, a uma deformação constante, de um fluido constituído de esferas agregadas. Foi desenvolvido para escoamento de suspensões de partículas interagindo em um meio newtoniano (WILSON, 1993).

Em 1973, o IOCCC (International Office for Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery) recomendou o seu uso como método padrão para estudar a viscosidade do chocolate. Existem várias variações do modelo de Casson, porém a equação básica é dada por (equação 2.6):

$$\sigma^{0.5} = k_{oc} + k_c \cdot \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2.6)$$

onde:

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$k_{oc}$  = constante da tensão residual de Casson (P.a)<sup>0.5</sup>

$k_c$  = constante da viscosidade de Casson (Pa.s)<sup>0.5</sup>

Quando as medidas são realizadas em estado estacionário, o valor da tensão residual ( $\sigma_o$ ) será igual a  $k_{oc}^2$  e a viscosidade plástica igual a  $k_c^2$  (BECKETT, 2001).

### 2.6.3. Modelo de Casson-Steinner

A viscosidade do chocolate é medida com um reômetro de cilindros concêntricos, com pequeno espaço entre eles, o princípio da medida é o cisalhamento da substância no espaço anular do sistema de medição (BECKETT, 1994).

Segundo CHEVALLEY (1974), para aplicação da equação de Casson em viscosímetros rotacionais, é necessário incluir a relação entre os raios do cilindro (equação 2.7):

$$(1+a) \cdot \dot{\gamma}^{0.5} = \frac{[(1+a) \cdot \sigma^{0.5} - 2 \cdot K_o]}{K_1} \quad (2.7)$$

onde,

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$a$  = raio interno / raio externo do cilindro

$K_1$  = raiz quadrada da tensão residual (Pa)<sup>0.5</sup>

$K_o$  = índice de consistência (Pa.s)<sup>0.5</sup>

Utilizando esta equação, é "plotado" um gráfico  $(1+a).\dot{\gamma}$  versus  $(1+a).\sigma^{0.5}$  com inclinação igual a  $1/K_1$  e intersecção na abscissa igual a  $2K_0$  (Figura 2.12).

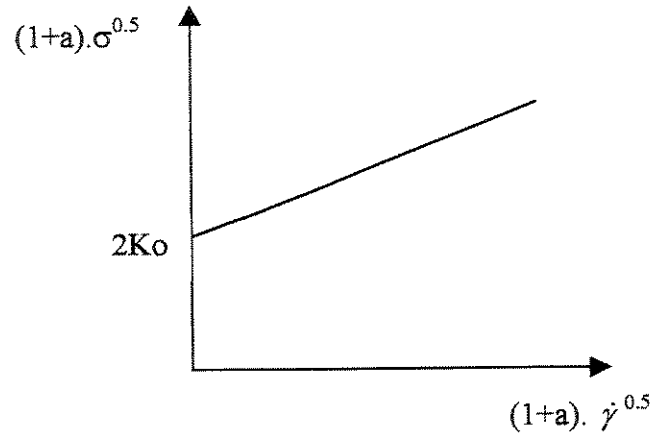


Figura 2.12: Representação da curva de escoamento do modelo de Casson-Steinner

A viscosidade aparente de Casson ( $\eta_a$ ) e a tensão residual de Casson ( $\sigma_0$ ) são obtidas através do quadrado das constantes  $K_1$  e  $K_0$ , respectivamente (CHEVALLEY 1974). Há uma restrição para se poder utilizar esta equação, a relação "a" deve ser inferior a 0,65. STEINNER (1958), HEIMANN e FINCKE (1962), CHEVALLEY (1991) e VISSOTO (1997, 1999) testaram este modelo obtendo uma boa linearidade.

#### 2.6.4. Forma Generalizada do Modelo de Casson

Os modelos de Bingham e Casson não são absolutamente lineares, especialmente em baixas taxas de deformação. Por esta razão, CHEVALLEY (1991) sugeriu que uma forma generalizada da equação de Casson - já utilizadas por HEINZ (1959), HEIMANN e FINCKE (1962), SAUNDERS (1968) e STEINNER (1972) - contendo uma potência intermediária ( $m$ ) seja utilizada.



$$\sigma^m = A_c + B_c \cdot \dot{\gamma}^m \quad (2.8)$$

onde:

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$m$  = índice de escoamento

$A_c$  = constante da tensão residual de Casson ( $Pa$ )<sup>m</sup>

$B_c$  = constante da viscosidade de Casson ( $Pa.s$ )<sup>m</sup>

Neste caso, a tensão residual e a viscosidade aparente são dados pelas relações  $A^{1/m}$  e  $B^{1/m}$ , respectivamente. A forma generalizada de Casson pode ser utilizada variando  $m$  de 0.5 a 1.0, tornando-se a equação de Bingham se  $m = 1.0$  e equação de Casson se  $m = 0.5$ .

De acordo com SAUNDERS (1968), o índice de escoamento ( $m$ ) pode variar com a composição e a temperatura do chocolate, sendo a terceira característica que descreve o comportamento.

#### 2.6.5. Outros Modelos

Em 1963, CHARM propôs uma relação (equação 2.9) para caracterizar o comportamento de purês de tomate, suco de laranja concentrado e chocolate fundido.

$$\sigma = B_{ch} \cdot \dot{\gamma}^s + \sigma_o \quad (2.9)$$

Onde  $B_{ch}$  e  $s$  são constantes. Esta equação não foi utilizada por outros pesquisadores para estudar o comportamento reológico do chocolate.

ELSON (1971) sugeriu uma equação envolvendo três constantes materiais  $\sigma_0$ ,  $\eta$  e B.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} + B \cdot \text{sen } h^{-1} \cdot \dot{\gamma} + \sigma_0 \quad (2.10)$$

Onde B é a medida de inclinação da curva de escoamento a baixas taxas de deformação e  $\text{sen } h$  é o seno hiperbólico. Segundo STEINNER (1972), os cálculos dos parâmetros da equação de Elson eram muito complexos e inviáveis de serem utilizados usualmente.

BARNES (2001) utilizou o modelo de Ellis composto (equação 2.11) para descrever o comportamento reológico de vários fluidos pseudoplásticos a baixas taxas de deformação, encontrando um bom ajuste e um baixo erro para o chocolate fundido.

$$\frac{\eta_a - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\sigma/\sigma_0)^m} \quad (2.11)$$

onde,

$\eta_a$  = viscosidade plástica (Pa.s)

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\sigma_0$  = tensão residual (Pa)

m = constante

$\eta_0$  = viscosidade a baixas taxas de deformação - platô newtoniano (Pa.s)

$\eta_\infty$  = baixa viscosidade a altas taxas de deformação (Pa.s)

### 2.6.6. Modelo de Windhab

Como dito anteriormente, o estudo do comportamento reológico do chocolate foi objeto de amplas pesquisas e vários autores estudaram diferentes modelos, sendo o modelo de Casson o mais utilizado desde 1973. Porém, recentes pesquisas indicam que este modelo apresenta alterações quando resultados de diferentes laboratórios são comparados. CHEVALLEY (1991) e FRANKE (1998) mostraram que o modelo foi insatisfatório para diversos tipos de chocolate e inapropriado para taxas de deformação inferior a  $10\text{s}^{-1}$ .

Em 1991, o IOCCC criou um grupo de trabalho com a finalidade de desenvolver um método que fornecesse um bom acordo entre os laboratórios, utilizando viscosímetros passíveis de serem operados nas indústrias. Entre 1991 e 1997, foram realizados 5 ciclos de testes, analisando fluidos de calibração, massa de cacau, chocolates e coberturas, envolvendo 32 laboratórios de 8 diferentes países.

O estudo conclui que para se obter bons acordos interlaboratoriais é preferível reportar os resultados em um gráfico contendo a tensão de cisalhamento em várias taxas de deformação do que utilizar o modelo de Casson (BECKETT et al., 2000). Este modelo pode ser empregado quando as medidas são realizadas dentro de um único centro de pesquisa, já que a repetibilidade das medidas são mais precisas do que a reprodutibilidade entre vários laboratórios (BECKETT, 2001).

O novo acordo do IOCCC (2000) substituiu o método antigo (1973) e revela que inúmeros modelos podem ser utilizados, desde que, tomando-se os devidos cuidados. Porém, dentre os diversos métodos disponíveis, o modelo de Windhab (equação 2.12) é o mais recomendado porque, ao contrário dos outros, os ajustes de seus parâmetros tem um significado físico (sedimentação, escoamento etc...) e suas medidas podem ser feitas dentro dos limites da taxa de deformação da maioria dos viscosímetros disponíveis no mercado (0 a  $600\text{ s}^{-1}$ ). Os software acoplados aos modelos mais recentes dos reômetros Haake já possuem este modelo e sugerem seu uso para o chocolate.

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_a \cdot \dot{\gamma} + (\sigma_1 - \sigma_0) \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}^*} \right] \right\} \quad (2.12)$$

onde:

$\sigma$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$  = taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

$\eta_a$  = viscosidade plástica (Pa.s)

$\sigma_0$  = tensão residual (Pa)

$\sigma_1$  = tensão de cisalhamento onde a estrutura está construída (Pa)

$\dot{\gamma}^*$  = taxa de deformação onde 63% da deformação está construída ( $s^{-1}$ )

Os parâmetros  $\sigma_1$ ,  $\dot{\gamma}^*$  e  $\sigma^*$  são dados pelas equações 2.13, 2.14 e 2.15, respectivamente. O parâmetro  $\sigma_1$  pode ser obtido por extrapolação da curva de viscosidade a altas taxas de deformação.

$$\sigma_1 = \sigma_{(N)} - (\sigma_{(N)} - \sigma_{(N-1)}) / (\dot{\gamma}_{(N)} - \dot{\gamma}_{(N-1)}) \dot{\gamma}_{(N)} \quad (2.13)$$

$$\dot{\gamma}^* = 2 \cdot \dot{\gamma} \cdot \sigma^* \quad (2.14)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 + (\sigma_1 - \sigma_0) \cdot (1 - (1/e)) \quad (2.15)$$

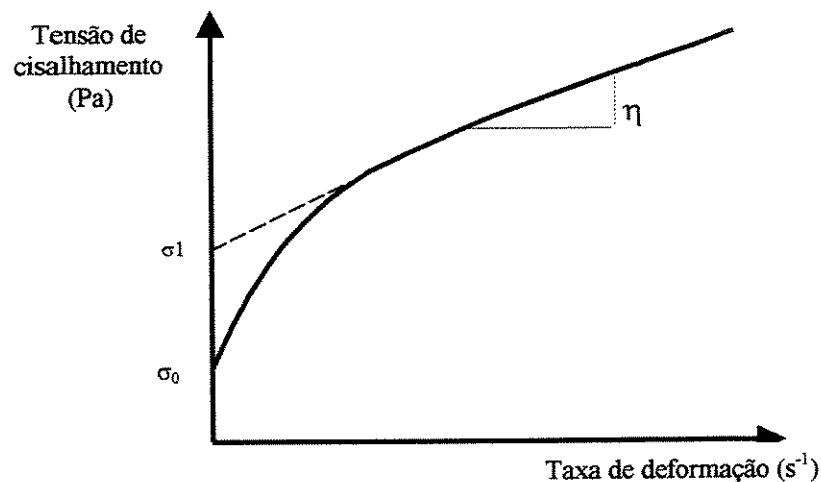


Figura 2.13: Representação da curva de escoamento do modelo de Windhab

Os parâmetros medidos, neste modelo, consideram reações intrínsecas que ocorrem no produto, sendo necessário um grande cuidado na realização das análises para se obter bons resultados, principalmente na preparação das amostras, calibração dos instrumentos, limpeza das geometrias, dimensões do “gap” e tempo de medida.

O modelo de Windhab foi desenvolvido pelo professor Erick Josef Windhab. Engenheiro químico e Ph.D. em engenharia mecânica, participou da criação do Instituto Alemão de Tecnologia de Alimentos (DIL) em 1985 e atualmente atua como pesquisador no Departamento de Agricultura e Ciências dos Alimentos no Instituto de Ciências dos Alimentos em Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) - Zurique.

As prioridades de suas pesquisas são os processos tecnológicos dos fluidos para microestrutura de sistemas multifásicos, principalmente na área de alimentos; abrangendo as áreas de reologia, dinâmica dos fluidos, micro-análises de estruturas e desenvolvimento de processos. Participou do grupo de pesquisa do IOCCC (2000), sendo o departamento de ETH-Zurique um dos 32 laboratórios a participar do estudo sobre viscosidade do chocolate, publicado por BECKETT (2000).

## **2.7. Fatores que Afetam a Viscosidade do Chocolate**

Diferentes fatores influenciam o comportamento reológico do chocolate, principalmente o conteúdo e tipo de gordura, teor de umidade, tempo de conchagem, conteúdo de emulsificantes, tamanho das partículas, temperatura, grau de temperagem e vibração. Cada fator pode ser analisado separadamente, entretanto, eles são interdependentes (CHEVALLEY, 1974).

### **2.7.1. Conteúdo de Gordura**

A fase gordurosa influencia intensamente a viscosidade. A relação quantitativa e qualitativa entre o conteúdo de manteiga de cacau e as propriedades reológicas foi estudada, analisando-se os parâmetros de Casson, em alguns tipos de chocolate com

conteúdo de gordura variando entre 32 a 48%. Os resultados mostraram uma diminuição uniforme, tanto para a viscosidade aparente quanto para a tensão residual (TSCHEUSCHNER & WUNSCH, 1979).

A influência qualitativa do conteúdo de gordura na viscosidade do chocolate é bem conhecida. HEIMANN & FINCKE (1962) mostraram o decréscimo dos parâmetros de Casson ( $\eta_a$  e  $\sigma_0$ ) em uma larga escala logarítmica de conteúdos de gordura; a tensão residual e a viscosidade aparente tiveram um decréscimo linear e exponencial, respectivamente. Segundo TANERI (1976), mantendo a temperatura constante, a diminuição da viscosidade em função do aumento do conteúdo de manteiga de cacau segue um comportamento exponencial.

### **2.7.2. Conteúdo de Lecitina e Outros Emulsificantes**

A lecitina usada no chocolate é proveniente de soja natural contendo 65-70% de fosfolípidios. Os fosfolípidios – substâncias tensoativas – possuem propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, formando filmes monomoleculares nas superfícies de partículas não gordurosas como o açúcar.

Pequenas quantidades de emulsificantes adicionados no chocolate líquido produzem uma diminuição imediata da viscosidade, sendo sua ação muito importante em baixas concentrações, o acréscimo de 0.1 a 0.3% de lecitina na formulação, diminui em 10 vezes o peso necessário de manteiga de cacau para se obter a mesma viscosidade (BECKETT, 2000).

Quando a quantidade de lecitina é aumentada, a viscosidade decresce, enquanto a tensão residual diminui até um valor crítico e aumenta novamente. Como regra, é recomendado que se use 0.3% de lecitina, porém, estudos relatam que a quantidade ideal depende de muitos fatores como conteúdo de gordura da massa, intensidade e tempo de conchagem e outros (BECKETT, 2000).

TSCHEUSCHNER & WUNSCHE (1979) estudaram a influência da lecitina nas propriedades reológicas, várias formulações foram testadas variando a composição de massa de cacau, açúcar e lecitina. Concluiu-se que a viscosidade de amostras, com baixo conteúdo de gordura, aumenta conforme se adiciona uma maior concentração de lecitina e o mínimo da tensão residual é alcançado com o uso de 4.5% de emulsificante. Amostras contendo alto teor de gordura atingiram o valor mínimo de viscosidade e tensão residual utilizando 0.3% e 1.5% de lecitina, respectivamente.

De acordo com MINIFIE (1970), a ação da lecitina é muito fraca em massas de cacau e muito forte em misturas de manteiga de cacau-açúcar, sendo esta relação a responsável pelo efeito da lecitina na redução da viscosidade do chocolate. A umidade presente na superfície das partículas de açúcar promove um maior atrito, elevando a resistência quando as partículas se movem e conseqüentemente aumentando a viscosidade do chocolate. Quando se adiciona lecitina ao produto, seus grupos hidrofílicos se prendem firmemente às moléculas de água presentes na superfície do açúcar, ocorrendo uma redução no atrito e possibilitando um aumento na mobilidade das partículas diminuindo, conseqüentemente, a viscosidade.

### **2.7.3. Conteúdo de Umidade**

A viscosidade aparente do chocolate aumenta com o conteúdo de umidade, quando se adiciona água ao chocolate, a viscosidade aumenta notavelmente. A adição de água em massas de cacau, suspensões de cacau, chocolates e coberturas, resulta em um aumento de viscosidade até um ponto crítico no qual um sistema emulsão – suspensão é formado, a partir deste ponto a tensão residual desaparece e a viscosidade volta a cair (KLEINERT, 1976).

### **2.7.4. Tempo de Conchagem**

A viscosidade do chocolate e o conteúdo de água decrescem com o tempo de conchagem, porém, este decréscimo não é forte quando a lecitina é adicionada no começo do processo de conchagem (CHEVALLEY, 1974).

### **2.7.5. Tamanho de Partícula**

É importante que todos os ingredientes presentes no produto possuam um tamanho de partícula uniforme (MINIFIE, 1970). Caso ocorram tamanhos distintos, cada ingrediente promoverá diferentes sensações no palato, prejudicando as propriedades sensoriais do produto final. A viscosidade do chocolate aumenta quando o tamanho das partículas diminui (TSCHEUSCHNER & WUNSCHE, 1979). Se duas amostras possuírem conteúdo de gordura similar e diferentes tamanhos de partículas, a viscosidade de Casson será de 1.2 a 2.0 vezes maior para a amostra contendo partículas menores, já a tensão residual aumenta de 2 a 14 vezes.

Partículas pequenas possuem uma superfície específica grande, portanto, necessita-se de uma maior quantidade de gordura. Em partículas maiores a superfície é menor e menos gordura é necessária. Segundo BECKETT (1988), o chocolate se torna mais espesso se a quantidade de partículas maiores de 20  $\mu\text{m}$  for superior a 20 %.

### **2.7.6. Efeito da Temperatura**

Um dos fatores que mais afeta o comportamento reológico de um material é a temperatura, devendo ser mantida constante durante todas as medições, especialmente de materiais gordurosos como o cacau (ESCRIVÁ, 1997). Segundo HEISS (1957), a viscosidade dos líquidos decresce conforme se aumenta a temperatura, já a tensão residual não possui grande dependência.

Chocolates ao leite podem ter sua viscosidade aumentada com o aumento da temperatura, STANLEY (1941) concluiu que este efeito começa a ocorrer a 40 °C para o chocolate ao leite sem lecitina e aos 60 °C para os produtos com lecitina. Observações similares foram encontrados por STEINNER (1972), sugerindo que este aumento também ocorre na tensão residual.



### **2.7.7. Efeito da Vibração**

As propriedades de escoamento do chocolate durante a moldagem e operações de cobertura são influenciadas pela vibração. A viscosidade aparente decresce com o aumento da amplitude de vibração e a tensão residual tende a desaparecer. Este efeito é muito utilizado ao se espalhar o chocolate nos moldes e neste caso o fator determinante é a amplitude e frequência de vibração (HEIMANN 1962). Resultado semelhante foi encontrado por BARTUSCH (1961), que verificou uma diminuição na viscosidade aparente com o aumento da vibração.

### **2.8. Fluido Tixotrópico**

A tixotropia é caracterizada pelo decréscimo da viscosidade ou tensão de cisalhamento com o tempo. Este fator tem sido muito estudado, mas raramente quantificado. Quando um chocolate é cisalhado por um longo tempo, a tensão de cisalhamento decresce e tende para um valor estável em 10 minutos (HEISS, 1957).

Quando o chocolate é agitado por um longo período e depois mantido em uma taxa de deformação muito baixa, o valor da tensão de cisalhamento aumenta e tende ao mesmo valor, se a mesma taxa de deformação é aplicada. A tixotropia é mais visualizada em chocolates que possuem uma baixa quantidade de gordura (CHEVALLEY, 1974).

Em alguns casos, o decréscimo da tensão de cisalhamento pode ocorrer devido ao escorregamento na parede do cilindro, não sendo característica de tixotropia. O uso de geometrias vane (Figura 2.14) ou de cilindros com superfícies rugosas, previnem o escorregamento e caso não haja tixotropia, a tensão de cisalhamento permanece constante (FINCKE & HEINZ, 1961).

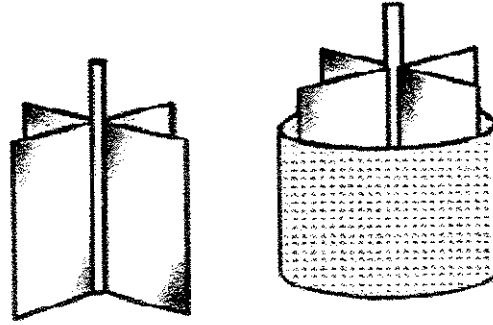


Figura 2.14: Geometrias vane, estrutura constituída de quatro lâminas.

## 2.9. Efeito da Temperatura Utilizando Modelo de Arrhenius

Em geral, o efeito da temperatura na viscosidade newtoniana  $\eta$  ou na viscosidade aparente  $\eta_a$ , a uma taxa de deformação específica, tem sido expresso por uma equação análoga a de Arrhenius (SILVA, 2000):

$$\eta_a = \eta_o \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.16)$$

onde:  $\eta_a$  = viscosidade aparente (Pa.s)

$\eta_o$  = constante (Pa.s)

E = energia de ativação (kmol/gmol)

R = constantes dos gases (0.001987 kcal/gmol.K)

T = temperatura absoluta (K)

A equação 2.16 indica a tendência de uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura. De um modo geral, quanto maior a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade (RAO, 1982).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Propriedades Físico-Químicas das Matérias-Primas

A manteiga e o liquor de cacau de origem brasileira (Cargill), as fibras solúveis (CNI - Colloides Naturels International), o açúcar impalpável (Glaçucar), o leite em pó desnatado (Fleischmann), a lecitina (Chocolec – Ceval) e o aroma (Ottens Flavor) utilizados na formulação foram retirados do mesmo lote, com as respectivas fichas técnicas fornecidas pelo fornecedor, garantindo a fidelidade de ambas as amostras que se diferenciaram apenas na quantidade de açúcar e na adição de fibras solúveis. A Tabela 3.1 apresenta os métodos oficiais utilizados para se determinar as propriedades físico-químicas das matérias-primas.

Tabela 3.1: Métodos oficiais utilizados para determinar as propriedades físico-químicas das matérias-primas.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Método Oficial</b>	<b>Método Oficial</b>
Liquor de Cacau	Teor de umidade	AOAC 977.10 e OICCC 8i
	Teor de gordura	AOAC 963.15
	pH	AOAC 10035
	Cinzas	AOAC 972.15B
Manteiga de Cacau	Teor de umidade	AOAC 984.20 (1990)
	Ponto de fusão	AOCS Cc 2-38 (1977)
Sacarose	Teor de umidade	M.O. 4.5.1 Instituto Adolfo Lutz
	Açúcar redutor	M.O. 4.13.2 Instituto Adolfo Lutz
Leite em Pó Desnatado	Teor de umidade	M.O. 4.5.1 Instituto Adolfo Lutz
	Teor de gordura	M.O. 15.2.4 Instituto Adolfo Lutz
	Acidez	M.O. 15.2.2 Instituto Adolfo Lutz
Emulsificante	Teor de umidade	M.O. Ja 4-46
	Teor de gordura	AOAC 963.15
	Acidez	M.O. Ja 6-55
Fibras alimentares	Teor de umidade	AOAC 4.10.40
	pH	AOAC 4.10.31
	Cinzas	AOAC 4.10.46
	Resíduos insolúveis	AOAC 4.10.41

### 3.2. Preparo das Amostras

As formulações dos chocolates sem fibras (CSF) e enriquecido com fibras (CEF) foram desenvolvidas baseando-se na formulação de chocolates industriais e estão apresentadas na Tabela 3.2. As amostras foram produzidas na planta piloto do Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate – CEREAL CHOCOTEC, do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL, em Campinas.

Tabela 3.2: Formulação das amostras de chocolate sem fibras (CSF) e chocolate enriquecido com fibras (CEF)

<b>Matéria-prima</b>	<b>Formulação (%)</b>	
	<b>CSF</b>	<b>CEF</b>
<b>Liquor de cacau</b>	14.0	14.0
<b>Manteiga de cacau</b>	22.0	22.0
<b>Açúcar</b>	50.6	45.6
<b>Leite em pó</b>	13.0	13.0
<b>Lecitina de soja</b>	0.40	0.40
<b>Fibras solúveis</b>	-----	5.00

\* Foi utilizado 0.1% de aroma sobre a massa total, para ambas as amostras.

As matérias-primas foram devidamente pesadas e em seguida processadas. O liquor de cacau, o leite em pó, o açúcar, as fibras solúveis e parte da manteiga de cacau (aquecida) foram misturados em um tanque encamisado durante 10 minutos, em temperatura de 60 °C. A massa obtida foi refinada utilizando um refinador, marca DRAISWERK GMBH, composto por 3 cilindros de aço inoxidável encamisados, resfriados internamente com água fria. A distância entre os cilindros foi ajustada até as partículas atingirem dimensões de 20 a 25 µm, o que foi verificado retirando dez amostragens dos lados direito, esquerdo e central do último cilindro do refinador.

A massa refinada, juntamente com o restante da manteiga de cacau, foi transferida para um tanque encamisado iniciando a conchagem, a qual foi realizada em doze horas à

65°C. O tempo de conchagem influencia diretamente na viscosidade do chocolate e produtos que utilizam apenas manteiga de cacau como fonte de gordura necessitam de pelo menos oito horas de conchagem (WINDHAB, 1998).

Nos 30 minutos finais desta etapa, adicionou-se o aroma e a lecitina de soja. Um fator muito importante é o momento do processo que se adiciona o emulsificante: quando o ingrediente é acrescentado no final do processo sua eficiência é muito maior, ocorrendo uma diminuição imediata na viscosidade. Caso o emulsificante seja adicionado no meio do processo, sua eficácia pode ser diminuída devido ao longo tempo de exposição à temperaturas relativamente altas. Além disso, a ação tensoativa da lecitina é prejudicada, pois parte do produto pode ser absorvido pelas partículas de cacau e açúcar (CHEVALLEY, 1991).

As amostras foram acondicionadas em recipientes fechados e mantidas em local seco à 25 °C, pois um pequeno aumento na umidade poderia provocar uma grande influência nas propriedades reológicas do produto. Segundo o IOCCC (2000), após o processamento, as amostras não devem permanecer no estado líquido por mais de 5 horas.

### **3.2.1. Propriedades Físico-Químicas das Amostras**

A caracterização físico-química dos produtos foi realizada conforme metodologias oficiais. Foram analisados o conteúdo de gordura, teor de umidade e tamanho das partículas sólidas. Estes valores influenciam diretamente no comportamento reológico das amostras.

O conteúdo de gordura foi determinado por dois métodos: por extração com Soxhlet, segundo o método oficial AOAC 963.15 (1997) e somando-se o teor de gordura das matérias-primas, descrito nos laudos (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Teor de gordura dos ingredientes utilizados na formulação das amostras

Ingredientes	CSF (%)	CEF (%)
Líquor de Cacau*	7.476	7.476
Manteiga de Cacau	22.00	22.00
Leite em pó**	0.039	0.039
Lecitina***	0.090	0.090

\* O líquido de cacau possui 53.4% de gordura ( $0.534 \times 14 = 7.476$ )

\*\* O leite em pó desnatado possui 0.3% de gordura ( $0.003 \times 13 = 0.039$ )

\*\*\* A lecitina possui 21.5% de gordura ( $0.0215 \times 0.4 \cong 0.09$ )

O teor de umidade foi realizado aplicando o método AOAC 977.10 (1997) – Karl Fischer.

Por não possuir metodologia oficial para análise do tamanho de partículas, foi utilizado um método desenvolvido pelo Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate – CEREAL CHOCOTEC, do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL (LUCCAS, 2001). Para cada amostra foram tomadas 5 porções de diferentes regiões (aproximadamente 0.15 g), sendo cada porção diluída em óleo mineral e medido em um micrômetro digital, marca Mitutoyo. As medidas, de cada porção, foram feitas em triplicata. Para o cálculo da média foram descartados o maior e o menor valor obtido, com o objetivo de diminuir possíveis erros operacionais.

### 3.3. Propriedades Reológicas

O estudo do comportamento reológico foi realizado nas temperaturas de 38, 40, 42, 45 e 50 °C. Estas temperaturas foram escolhidas devido ao seu grande uso na indústria durante o processamento (LIMA, 2000). As medições foram feitas variando a taxa de deformação de 0 à 250 s<sup>-1</sup> conforme Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Delineamento experimental para a construção dos reogramas

Temperatura (°C)	Concentração de fibras solúveis (%)	Taxas de deformação (s <sup>-1</sup> )
38.0	0.0	0 a 250
	5.0	
40.0	0.0	0 a 250
	5.0	
42.0	0.0	0 a 250
	5.0	
45.0	0.0	0 a 250
	5.0	
50.0	0.0	0 a 250
	5.0	

As propriedades reológicas foram determinadas utilizando-se o reômetro Haake Rotovisco, modelo RV 20 / CV 20, com sistema de cilindros concêntricos, seguindo o método de análise IOCCC (2000). Este equipamento se encontra no laboratório da Engenharia de Petróleo / FEM – UNICAMP.

O reômetro utilizado proporcionou um controle eficiente das temperaturas de ensaio, uma vez que a quantidade de amostra disponível foi pequena. Os experimentos foram feitos em triplicata, utilizando-se para cada repetição uma nova amostra igual a anterior, para evitar possíveis efeitos do tempo.

O reômetro foi conectado a um microcomputador, registrando os dados de temperatura, tensão de cisalhamento, taxa de deformação, viscosidade aparente e tempo. O sistema de medidas utilizado foi o ZA 15 (Tabela 3.5), que possui uma relação entre os raio interno e externo igual a 0.9273, obedecendo as normas do IOCCC.

Tabela 3.5: Características do sistema ZA15 do reômetro HAAKE rotovisco RV 20.

<b>Características do sistema ZA15</b>	<b>medidas</b>
Diâmetro interno (mm)	13.91
Diâmetro externo (mm)	15.00
Altura (mm)	10.80
Gap (mm)	0.54
Volume da amostra (cm <sup>3</sup> )	0.60

### 3.3.1.1. Determinação da Viscosidade

As amostras foram aquecidas em um vidro tampado mantido em banho termostático na temperatura selecionada a 40 °C até atingir a fluidez total. Em seguida, a amostra foi imediatamente colocada no cilindro do reômetro, aguardando-se a temperatura da amostra atingir o valor desejado (38, 40, 42, 45 ou 50 ± 0.1 °C).

As temperaturas das amostras, completamente fundidas, foram mantidas constantes circulando-se água na camisa do cilindro externo, conseguiu-se um adequado controle de temperatura utilizando um banho termostático (HAAKE) regulado com 1 °C acima ou abaixo da temperatura desejada.

Para cada temperatura, as amostras foram submetidas as seguintes etapas para se obter a curva de escoamento (tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação).

- Homogeneização: a amostra foi pré-cisalhada, à baixas taxas de deformação, até atingir um equilíbrio na temperatura e uma mistura homogênea da massa na região anular do viscosímetro, além de quebrar estruturas internas e eliminar bolhas de ar que podem ser incluídas durante a dosagem da amostra.
- Medida de tensão de 0 a 250 s<sup>-1</sup>: durante um tempo pré-determinado (ascendente).
- Medida de tensão de 250 a 0 s<sup>-1</sup>: durante um tempo pré-determinado (descendente).



A Tabela 3.6 indica as condições de cada medida.

Tabela 3.6: Condições de tempo e taxas de deformação para cada etapa.

<b>Etapas</b>	<b>Taxas de deformação (s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo (s)</b>
Homogeneização	0-50	60
Curva ascendente	0-250	120
Curva descendente	250-0	120

As duas últimas etapas foram usadas para a determinação dos parâmetros dos modelos de Bingham, Casson e Windhab e para verificação de uma possível tixotropia (apêndice II). Utilizando-se as representações gráficas, força realizada pelo cilindro interno em função da taxa de deformação, foram obtidos os parâmetros reológicos dos modelos (tensão residual e viscosidade aparente).

Para analisar o comportamento da tensão de cisalhamento em relação ao tempo, foram feitos experimentos mantendo as taxas de deformação constantes (50, 100, 150, 200 e 250 s<sup>-1</sup>) durante 10 minutos, nas temperaturas de 38 a 50 °C (apêndice III).

### 3.3.2. Análises Estatísticas dos Modelos

Os resultados experimentais foram analisados utilizando o software Origin, as medidas das curvas ascendentes e descendentes foram ajustadas aos modelos avaliando o efeito das concentrações de fibras solúveis na formulação do chocolate e a sua influência no comportamento reológico. Os parâmetros analisados foram:

- Coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>): mede a proporção da variação total da média, explicada pela regressão, definido como a soma quadrática total.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = \pm \frac{\sum (y_{pred} - \bar{y})^2}{\sum (y_{obs} - \bar{y})^2} \quad (3.1)$$

onde:  $\bar{y}$  = média amostral  
 SQR = soma quadrática devido a regressão  
 SQT = soma quadrática total  
 $y_{pred}$  = valor predito pelo modelo  
 $y_{obs}$  = valor experimental

- Qui-quadrado ( $X^2$ ): expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

$$X^2 = \sum (y_{obs} - y_{pred})^2 \quad (3.2)$$

Quanto maior o valor de  $X^2$  maior será a discrepância entre as frequências observadas e esperadas. Portanto, o modelo que melhor se ajusta possui altos valores de  $R^2$  e baixos valores de  $X^2$ .

- Soma dos quadrados dos resíduos (SSR): indica o erro no ajuste da curva.

Para verificar se houve diferença significativa entre os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham e Windhab, os quais tiveram valores muito próximos, comparou-se a diferença entre os parâmetros destes modelos com o intervalo de confiança (equação 3.3) dos dados ajustados.

$$\bar{x} - z \cdot \frac{\tau}{\sqrt{N}} \leq \mu \leq \bar{x} + z \cdot \frac{\tau}{\sqrt{N}} \quad (3.3)$$

onde,

$\bar{x}$  = média dos dados  
 $\mu$  = intervalo de confiança  
 $z$  = nível de confiança (0.95)  
 $\tau$  = desvio padrão dos dados  
 $N$  = número de pontos

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Propriedades das Matérias-primas

As matérias-primas foram analisadas conforme apresentado no capítulo anterior (Item 3.1) e os resultados estão demonstrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características físico-químicas das matérias-primas.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Análise</b>	<b>Resultado</b>
Liquor de Cacau	Teor de umidade (%)	1.18
	Teor de gordura (%)	53.40
	pH	5.80
	Cinzas (%)	0.60
Manteiga de Cacau	Teor de umidade (%)	0.18
	Ponto de fusão (°C)	34.0
Sacarose	Teor de umidade (%)	0.04
	Açúcar redutor (%)	0.04
Leite em Pó Desnatado	Teor de umidade (%)	2.40
	Teor de gordura (%)	0.30
	Acidez (%)	0.15
Emulsificante	Teor de umidade (%)	0.900
	Teor de gordura saturada (%)	21.50
	Acidez (%)	21.90
Fibras alimentares	Teor de umidade (%)	12.00
	pH (%)	4.20
	Cinzas (%)	4.00
	Resíduos insolúveis (%)	0.04

## 4.2. Caracterização Físico-Química das Amostras

Após o processamento, as propriedades físico-químicas das amostras foram analisadas quanto ao teor de gordura, conteúdo de umidade e tamanho de partículas, conforme os métodos apresentados no Item 3.2.1.

As características físico-químicas se encontram na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Características físico-químicas das amostras CSF e CEF

Propriedades físico-químicas	Chocolate CSF	Chocolate CEF
Teor de gordura medido(%)	28.59	28.60
Teor de gordura calculado (%)	29.61	29.61
Conteúdo de umidade (%)	0.870	0.990
Tamanho médio das partículas ( $\mu\text{m}$ )	$22.70 \pm 1.095$	$23.00 \pm 1.230$

Na Tabela 4.2 verifica-se que não houve diferença significativa no conteúdo de gordura e de umidade entre as amostras CSF e CEF, isto já era esperado em função do uso das mesmas matérias-primas e mesmo processamento, variando apenas a quantidade de açúcar e acrescentando fibras solúveis.

## 4.3. Comportamento Reológico

O chocolate fundido é um fluido reologicamente complexo, formado por uma suspensão de partículas não gordurosas (açúcar, sólidos de cacau e outros) em uma fase contínua de manteiga de cacau, a qual possui um comportamento newtoniano. No chocolate ao leite, objeto deste estudo, a fase gordurosa é constituída da mistura da manteiga de cacau, liquor de cacau e da gordura do leite (CHEVALLEY, 1974). Para se obter resultados do comportamento reológico que possam ser comparados, entre si e com a literatura, deve-se dar especial atenção à correta reprodutibilidade do pré-tratamento das amostras durante as análises.

Os ensaios reológicos realizados com os materiais deste estudo produziram os reogramas apresentados nas Figuras 4.1 a 4.4 e cobrem amostras sem fibras (CSF) e enriquecida com fibras (CEF), ambos os casos em temperaturas de 38 a 50 °C.

O resultado médio dos ensaios está no apêndice I, as análises foram realizadas em triplicata e os modelos de Bingham, Casson e Windhab foram ajustados utilizando o software Origin. Para os ajustes foram utilizadas curvas ascendentes e descendentes, sendo tomado o valor médio da tensão de cisalhamento para cada taxa de deformação.

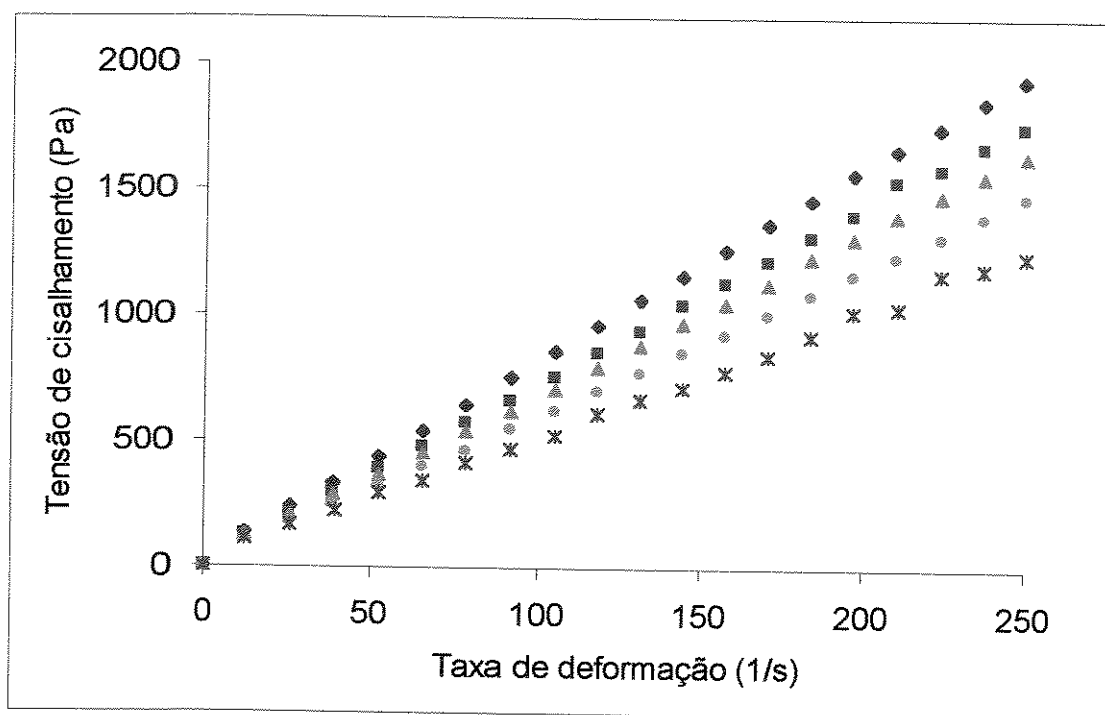


Figura 4.1: Relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais da amostra CSF ♦38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

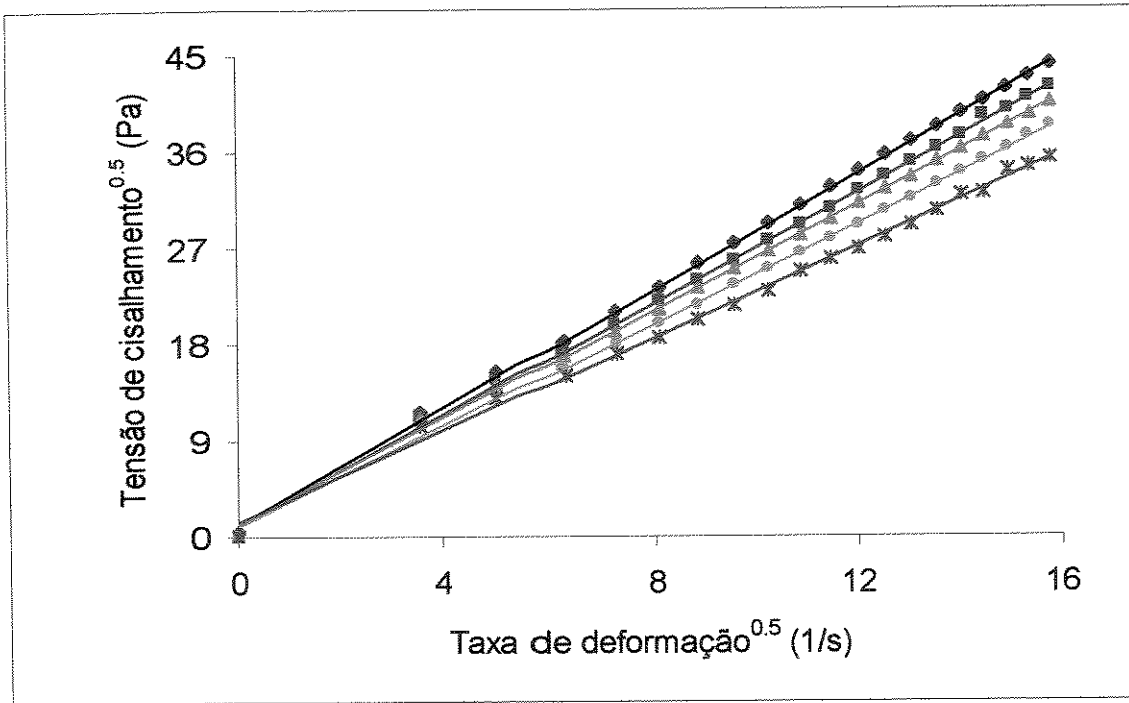


Figura 4.2- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para a amostra CSF descrita pelo modelo de Casson. ♦38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

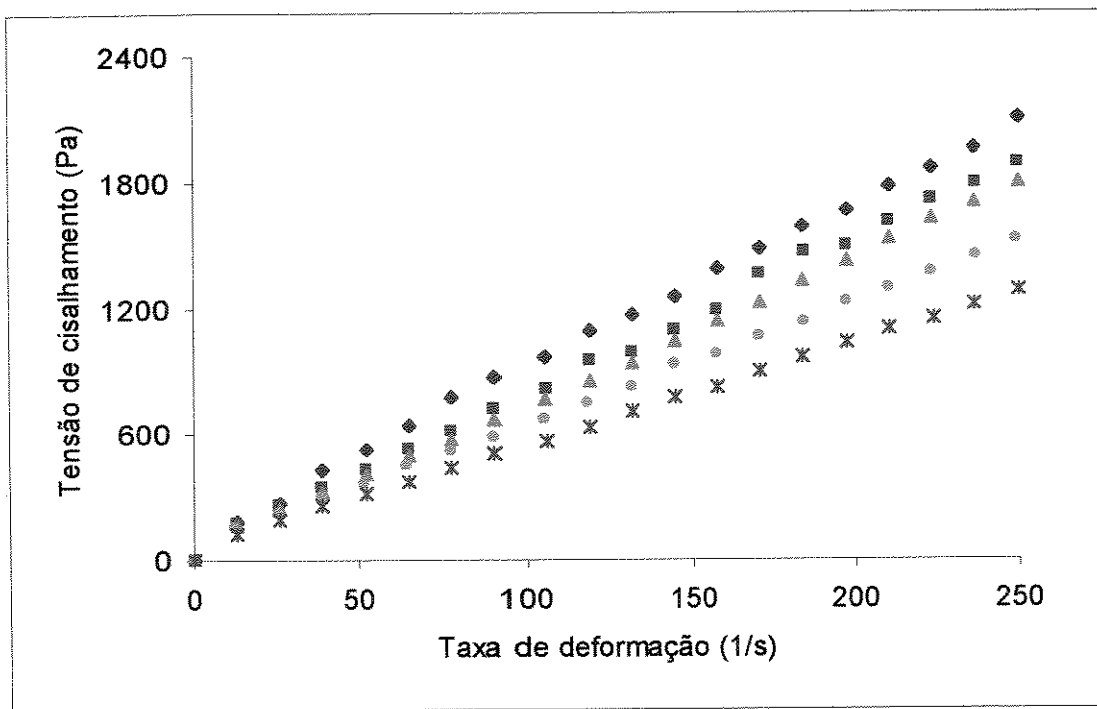


Figura 4.3: Relação entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais da amostra CEF ♦38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

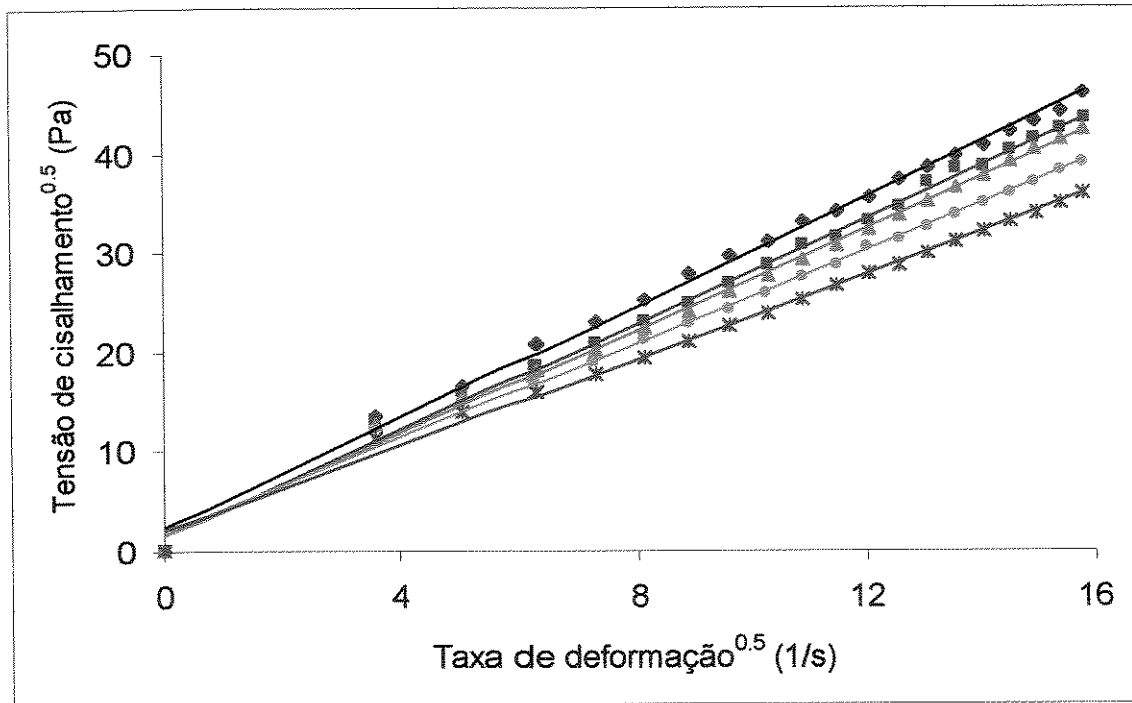


Figura 4.4- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para a amostra CEF descrita pelo modelo de Casson. ◆38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ⌘ 50 °C

Nas Figuras 4.1 a 4.4 observa-se que, para uma certa taxa de deformação, diferentes valores de tensão de cisalhamento são obtidos dependendo da temperatura utilizada. Os resultados foram coerentes com os trabalhos realizados por diversos pesquisadores, entre eles CHEVALLEY (1974,1991), VISSOTO (1997, 1999) e LIMA (2000).

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os parâmetros ajustados de Casson para as amostras de chocolates sem fibras (CSF) e enriquecido com fibras (CEF), respectivamente.

Tabela 4.3: Parâmetros de Casson ajustados para a amostra CSF.

	T=38 °C	T=40 °C	T=42 °C	T=45 °C	T=50 °C
$k_{oc} \text{ (Pa)}^{0.5}$	1.2169	0.9043	1.1131	0.8785	1.2544
$k_c \text{ (Pa.s)}^{0.5}$	2.7274	2.6017	2.4948	2.3583	2.1514
Erro $k_{oc}$	0.1765	0.2167	0.2349	0.2276	0.3399
Erro $k_c$	0.0158	0.0194	0.0210	0.0204	0.0304
$X^2$	0.0871	0.1314	0.1545	0.1449	0.3229
SSR	1.5693	2.3654	2.7806	2.6083	5.8128
CORR	0.9997	0.9995	0.9994	0.9993	0.9982
$R^2$	0.9994	0.9990	0.9987	0.9987	0.9964

Tabela 4.4: Parâmetros de Casson ajustados para a amostra CEF.

	T=38 °C	T=40 °C	T=42 °C	T=45 °C	T=50 °C
$k_{oc} \text{ (Pa)}^{0.5}$	2.4699	1.6756	1.5690	2.0611	2.0321
$k_c \text{ (Pa.s)}^{0.5}$	2.7606	2.6460	2.5726	2.3409	2.1431
Erro $k_{oc}$	0.4726	0.4397	0.3970	0.4259	0.3995
Erro $k_c$	0.0423	0.0393	0.0356	0.0381	0.0358
$X^2$	0.6242	0.5405	0.4403	0.5078	0.4460
SSR	11.2364	9.7288	7.9264	9.1408	8.0281
CORR	0.9979	0.9980	0.9983	0.9976	0.9975
$R^2$	0.9958	0.9960	0.9966	0.9952	0.9950

Os valores, obtidos pelos ajustes, das constantes  $k_{oc}$  e  $k_c$  do modelo de Casson e seus parâmetros estatísticos estão nas Tabelas 4.3 e 4.4. Para ambas as amostras, CSF e CEF, observa-se que o parâmetro  $k_c$  (lembrando que  $\eta = k_c^2$ ) decresce com o aumento da temperatura e  $k_{oc}$  ( $\sigma_o = k_{oc}^2$ ) apresentou comportamento variável. Conforme observado por HEISS e BARTUSCH (1957), STEINNER (1972) e LIMA (2000), a tensão residual não possui grande dependência da temperatura, mas a viscosidade aparente diminui significativamente.



Variando a temperatura da amostra CSF (Tabela 4.3) o valor mínimo do parâmetro  $k_{oc}$  foi de 0.8785 e o máximo de 1.2544, já o parâmetro  $k_c$  esteve na faixa de 2.1514 a 2.7274, decrescendo com o aumento da temperatura. O modelo de Casson pode ser escolhido para descrever o comportamento reológico das amostras, pois apresentam um coeficiente de correlação próximo a um (1.0) e valores de  $X^2$  próximos a zero (0), demonstrando excelente ajuste do modelo aos resultados experimentais.

Da Tabela 4.4 verifica-se que o parâmetro  $k_{oc}$  variou de 1.5690 a 2.4699. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi constante e próximos de um (1.0) e os valores de  $X^2$  próximos a zero (0), demonstrando um bom ajuste do modelo de Casson.

STEINNER (1972) analisou o comportamento reológico de vários chocolates ao leite comerciais produzidos com manteiga de cacau, utilizando o modelo de Casson. Os parâmetros  $k_{oc}$  dos chocolates variaram de 2.29 a 3.21 e  $k_c$  de 1.17 a 1.65. Verifica-se, portanto, que os chocolates ao leite comerciais apresentaram uma viscosidade aparente menor e um valor de tensão residual próximo ao dos produtos analisados neste trabalho.

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os parâmetros ajustados de Bingham e as Tabelas 4.7 e 4.8 descrevem os parâmetros ajustados por Windhab.

Tabela 4.5: Parâmetros de Bingham ajustados para a amostra CSF.

	<b>T=38 °C</b>	<b>T=40 °C</b>	<b>T=42 °C</b>	<b>T=45 °C</b>	<b>T=50 °C</b>
<b><math>\sigma_0</math> (Pa)</b>	35.4777	22.8103	27.9031	16.5146	23.5798
<b><math>\eta</math> (Pa.s)</b>	7.7185	6.9841	6.4723	5.7803	4.9025
<b>Erro <math>\sigma_0</math></b>	5.4908	5.5569	3.7861	3.6116	8.1666
<b>Erro <math>\eta</math></b>	0.0376	0.0381	0.0259	0.0247	0.0559
<b><math>X^2</math> (<math>10^{-4}</math>)</b>	0.0162	0.0167	0.0077	0.0070	0.0359
<b>SSR (<math>10^{-4}</math>)</b>	0.2931	0.3003	0.1393	0.1267	0.6477
<b>CORR</b>	0.9997	0.9997	0.9998	0.9998	0.9988
<b><math>R^2</math></b>	0.9995	0.9995	0.9997	0.9996	0.9976

Tabela 4.6: Parâmetros de Bingham ajustados para a amostra CEF.

	<b>T=38 °C</b>	<b>T=40 °C</b>	<b>T=42 °C</b>	<b>T=45 °C</b>	<b>T=50 °C</b>
<b><math>\sigma_0</math> (Pa)</b>	92.3451	42.0851	34.4094	51.9510	48.7718
<b><math>\eta</math> (Pa.s)</b>	8.0663	7.4264	7.0356	5.9023	4.9616
<b>Erro <math>\sigma_0</math></b>	14.6241	11.3183	7.1652	6.9113	5.9824
<b>Erro <math>\eta</math></b>	0.1001	0.0774	0.0490	0.0473	0.0409
<b><math>X^2 (10^{-4})</math></b>	0.1154	0.0691	0.0277	0.0258	0.0193
<b>SSR (<math>10^{-4}</math>)</b>	2.0777	1.2444	0.4986	0.4646	0.3476
<b>CORR</b>	0.9986	0.9990	0.9995	0.9994	0.9993
<b><math>R^2</math></b>	0.9972	0.9980	0.9991	0.9988	0.9987

Tabela 4.7: Parâmetros de Windhab ajustados para a amostra CSF.

	<b>T=38 °C</b>	<b>T=40 °C</b>	<b>T=42 °C</b>	<b>T=45 °C</b>	<b>T=50 °C</b>
<b><math>\sigma_0</math> (Pa)</b>	35.3230	22.4392	27.6710	15.8934	23.2716
<b><math>\eta</math> (Pa.s)</b>	7.7194	6.9847	6.4729	5.7808	4.9030
<b><math>\sigma_1</math> (Pa)</b>	43.5098	27.9919	34.2410	20.2677	28.9440
<b>Erro <math>\sigma_0</math></b>	5.6117	5.6906	12.2091	12.4004	8.3322
<b>Erro <math>\eta</math></b>	0.0379	0.0382	0.0747	0.1826	0.0559
<b>Erro <math>\sigma_1</math></b>	0.6495	0.9755	0.9875	0.2466	0.8549
<b><math>X^2 (10^{-4})</math></b>	0.0165	0.0168	0.0529	0.3841	0.0360
<b>SSR (<math>10^{-4}</math>)</b>	0.2986	0.3034	0.1430	0.1283	0.6495
<b>CORR</b>	0.9997	0.9997	0.9998	0.9997	0.9987
<b><math>R^2</math></b>	0.9996	0.9995	0.9997	0.9996	0.9976

Tabela 4.8: Parâmetros de Windhab ajustados para a amostra CEF.

	<b>T=38 °C</b>	<b>T=40 °C</b>	<b>T=42 °C</b>	<b>T=45 °C</b>	<b>T=50 °C</b>
<b><math>\sigma_0</math> (Pa)</b>	92.1270	41.8784	34.2060	51.7690	48.6077
<b><math>\eta</math> (Pa.s)</b>	8.0670	7.4271	7.0362	5.9028	4.9620
<b><math>\sigma_1</math> (Pa)</b>	113.3454	51.6565	42.2362	63.7467	59.8644
<b>Erro <math>\sigma_0</math></b>	14.7622	11.4822	7.2978	7.0199	6.0798
<b>Erro <math>\eta</math></b>	0.1004	0.0776	0.0492	0.0476	0.0412
<b>Erro <math>\sigma_1</math></b>	0.7655	0.9846	0.9784	0.9745	0.5678
<b><math>X^2</math> (<math>10^{-4}</math>)</b>	0.1161	0.0694	0.0279	0.0260	0.0195
<b>SSR (<math>10^{-4}</math>)</b>	2.0904	1.2497	0.5027	0.4695	0.3513
<b>CORR</b>	0.9986	0.9990	0.9995	0.9994	0.9994
<b><math>R^2</math></b>	0.9972	0.9980	0.9991	0.9988	0.9988

Comparando as amostras CSF (Tabelas 4.3, 4.5 e 4.7) e CEF (Tabelas 4.4, 4.6 e 4.8), nas diversas temperaturas, verifica-se que os parâmetros ajustados pelos modelos são maiores para os chocolates enriquecidos com fibras.

Observando os parâmetros, verifica-se que o modelo de Bingham (Tabela 4.5 e 4.6) e o modelo de Windhab (Tabela 4.7 e 4.8) apresentam valores de coeficientes de correlação muito próximos a um, no entanto os valores de  $X^2$  e SSR são extremamente altos quando comparados ao modelo de Casson.

Dentre os modelos de Bingham, Casson e Windhab, utilizados para descrever o comportamento reológico do chocolate, o de Casson proporcionou bons parâmetros de ajuste, apresentando os menores valores de  $X^2$  e SSR. No entanto, todos os modelos descrevem satisfatoriamente as amostras nestas condições de análises, podendo ser utilizados com segurança.

Observando os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham (Tabelas 4.5 e 4.6) e Windhab (Tabelas 4.7 e 4.8) verifica-se que seus valores são muito próximos. Isto se deve

à semelhança entre as equações que descrevem os modelos, sendo que os termos  $\sigma^1$  e  $\dot{\gamma}^*$  adicionados ao modelo de Windhab (equação 2.12) produz uma alteração muito pequena, considerando as amostras e os procedimentos de medidas adotados. A relação  $\exp(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*)$  da equação de Windhab foi praticamente um (1.0), conseqüentemente o termo  $(1-\exp\{\dot{\gamma}/\dot{\gamma}^*\})$  se aproximou de zero (0), proporcionando uma equação praticamente igual a de Bingham (equação 2.5).

Tabela 4.9: Intervalo de confiança para a viscosidade aparente das amostras CSF e CEF em relação a diferença da viscosidade aparente obtida pelos modelos de Bingham e Windhab.

	T = 38 °C	T = 40 °C	T = 42 °C	T = 45 °C	T = 50 °C
<b>Chocolate sem fibras</b>					
Intervalo de confiança	± 0.8594	± 0.7739	± 0.7494	± 0.6590	± 0.6338
$\eta_B - \eta_W$	0.0038	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005
<b>Chocolate com fibras</b>					
Intervalo de confiança	± 1.0913	± 1.0036	± 0.9356	± 0.8855	± 0.7538
$\eta_B - \eta_W$	0.0007	0.0007	0.0006	0.0005	0.0004

Analisando a Tabela 4.9 verifica-se que os intervalos de confiança dos dados experimentais são maiores que as diferenças entre os parâmetros (viscosidade aparente) ajustados pelos modelos. Conclui-se, portanto, que não há diferença significativa entre os modelos de Bingham e Windhab nas condições analisadas.

Considerando que o objetivo deste trabalho é a comparação entre as amostras CSF e CEF através do comportamento reológico, para aplicações industriais de processamento, deve-se priorizar a utilização de modelos confiáveis e simples. Portanto, entre os modelos de Bingham e Windhab, o primeiro é mais indicado para descrever o comportamento das amostras de maneira menos complexa e com igual confiança.

Em pesquisas científicas é importante que o modelo de Windhab permaneça sendo estudado, pois seus parâmetros podem ser significativamente necessários para descrever o

comportamento reológico de chocolates com composição, processamento e procedimentos de medidas diferentes das que foram utilizadas neste trabalho.

A principal vantagem dos modelos de Bingham e Casson é descrever a viscosidade do chocolate com apenas dois parâmetros, sendo muito útil em indústrias onde as medidas são realizadas em um único viscosímetro e em um número limitado de tipos de chocolates, e se ambos os parâmetros são corretos, provavelmente serão obtidos um adequado controle de peso e uma boa qualidade. Se um dos parâmetros estiver incorreto, o modelo indica a origem do problema. Por exemplo, se o rolo do refinador estiver incorretamente ajustado, produzindo partículas muito finas, a tensão residual ( $\sigma_0$ ) será muito alta, o que poderá ser corrigido adicionando uma pequena quantidade de emulsificante PGPR. Se ambos os valores ( $\sigma_0$  e  $\eta$ ) estiverem altos, uma quantidade extra de lecitina ou de manteiga de cacau pode ser adicionada, reduzindo ambos valores. A variação de 20% na viscosidade plástica de Casson pode ser a diferença entre obter um produto de boa ou má qualidade (BECKETT, 2001).

O modelo de Casson foi considerado o melhor modelo para descrever o comportamento reológico das amostras CSF e CEF, no entanto, é importante ressaltar que apesar deste modelo possuir uma boa repetibilidade, sem grandes variações quando as medidas são realizadas em um mesmo laboratório, sua reprodutibilidade, semelhança entre os resultados interlaboratoriais, é baixa.

Em estudos recentes realizados por diversos pesquisadores (ESCRIVÁ, 1997; VISSOTTO, 1997 e 1999; LIMA, 2000 e BECKETT, 2001), o modelo de Casson demonstrou um bom ajuste dos dados experimentais, tendo os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) próximos a 1 (um) e valores de  $X^2$  próximos de 0 (zero).

Quando as medidas são realizadas dentro de um mesmo laboratório, o modelo de Casson pode ser satisfatoriamente utilizado, porém, cuidados devem ser tomados na interpretação de seus parâmetros quando houver mudanças na composição e no

processamento. Uma aplicação prática dos parâmetros de Bingham, Casson e Windhab se encontra no apêndice IV.

As relações entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, nas diversas temperaturas utilizadas, são indicadas nas Figuras 4.5 a 4.14. As curvas de escoamento foram determinadas através dos dados experimentais (Figuras 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 e 4.13) e descritas pelo modelo de Casson (Figuras 4.6, 4.8, 4.10, 4.12 e 4.14).

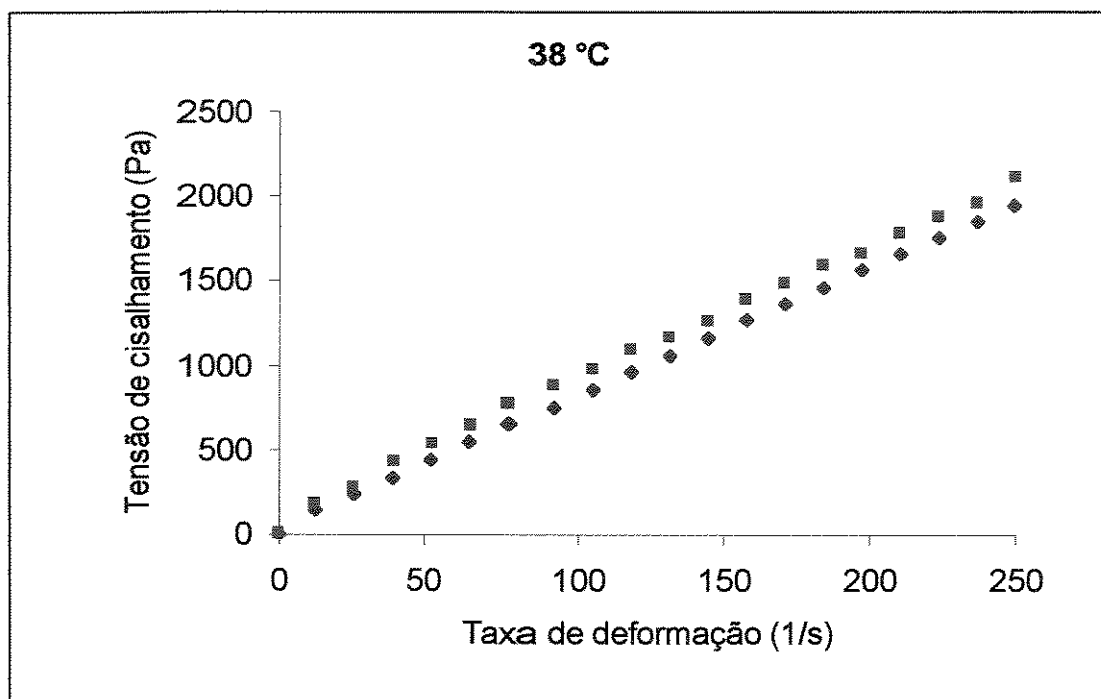


Figura 4.5: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 38 °C. ◆ CSF ■ CEF

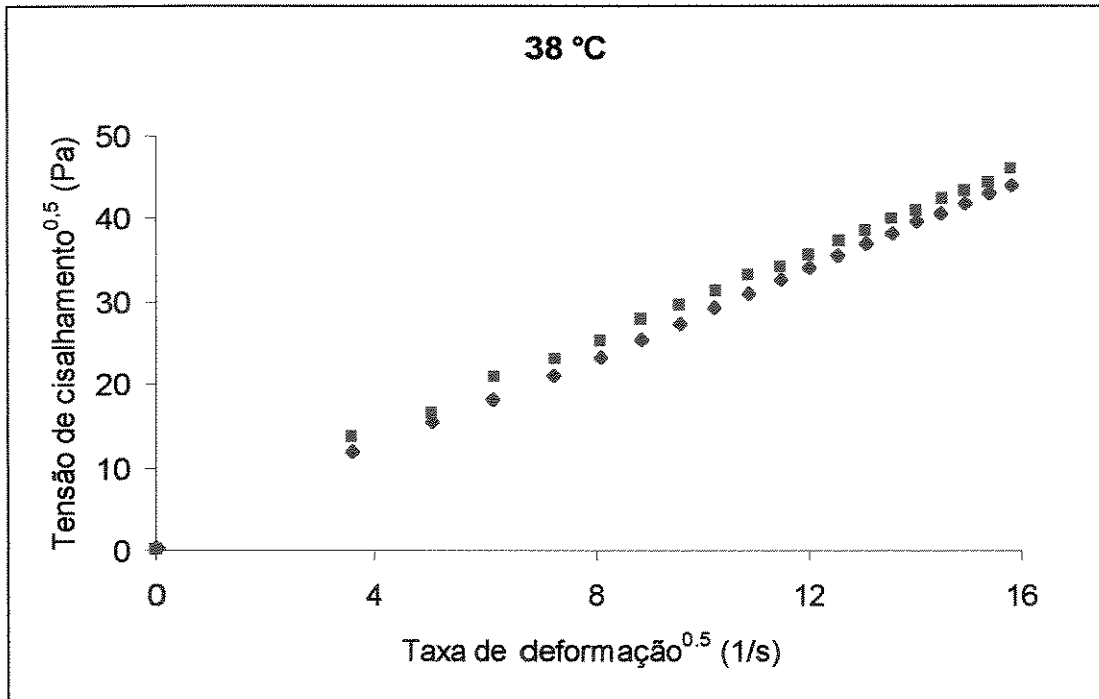


Figura 4.6: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 38 °C, descrita pelo modelo de Casson  $\blacklozenge$  CSF  $\blacksquare$  CEF

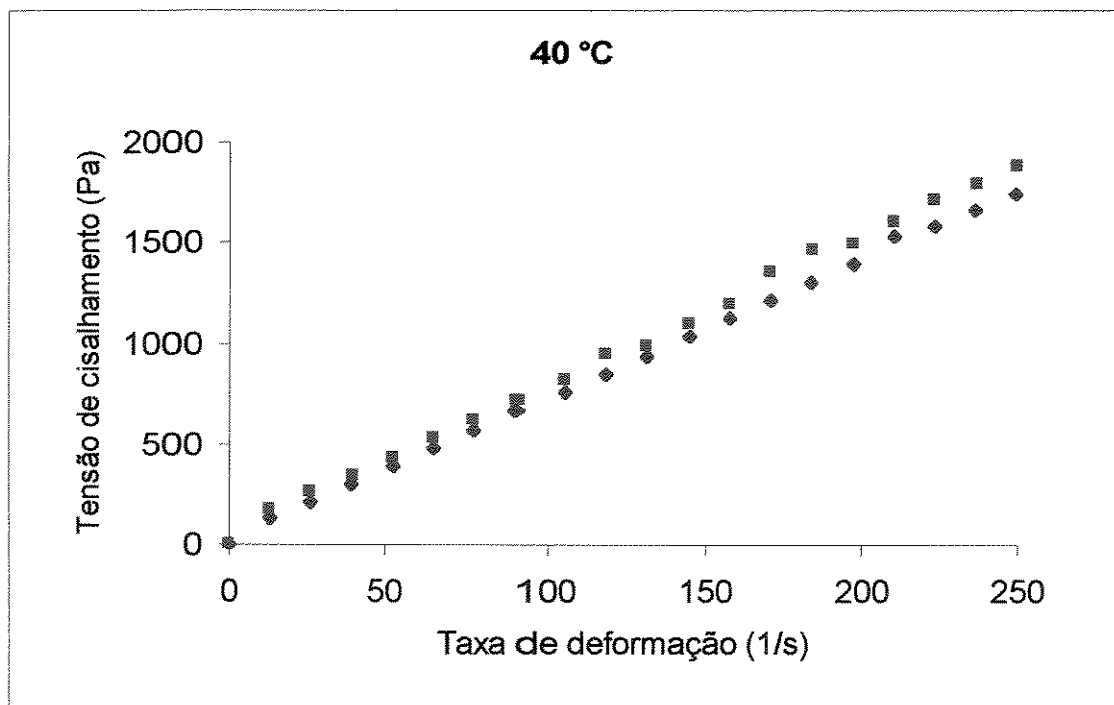


Figura 4.7: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 40 °C  $\blacklozenge$  CSF  $\blacksquare$  CEF

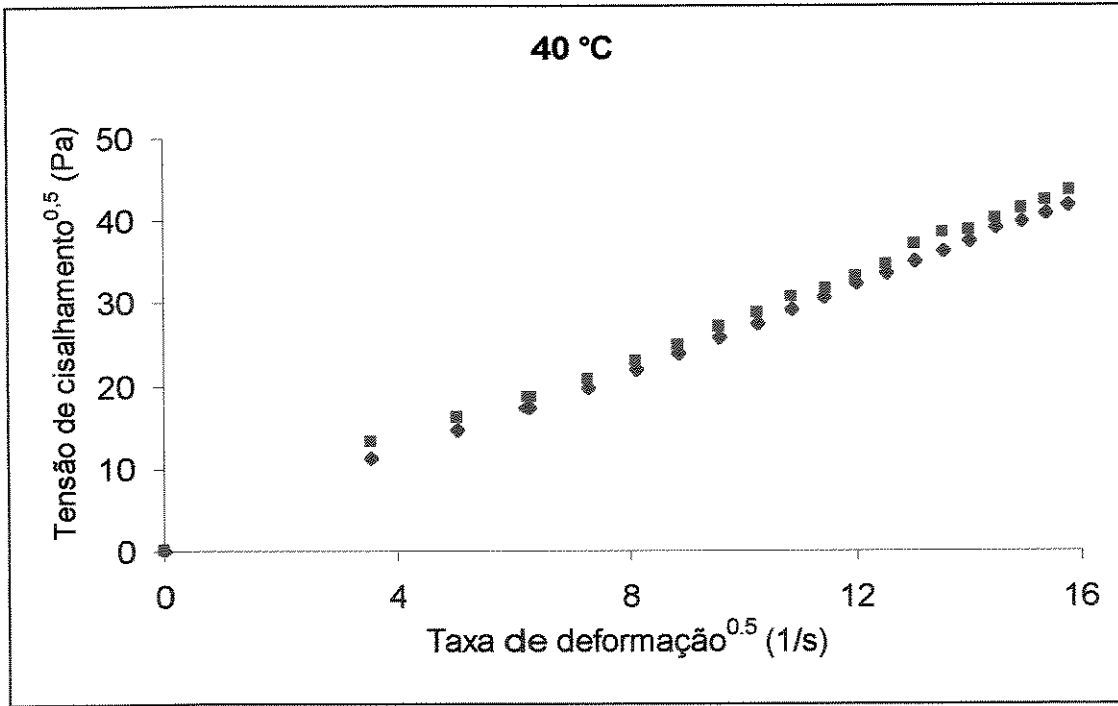


Figura 4.8: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 40 °C, descrita pelo modelo de Casson ♦ CSF ■ CEF

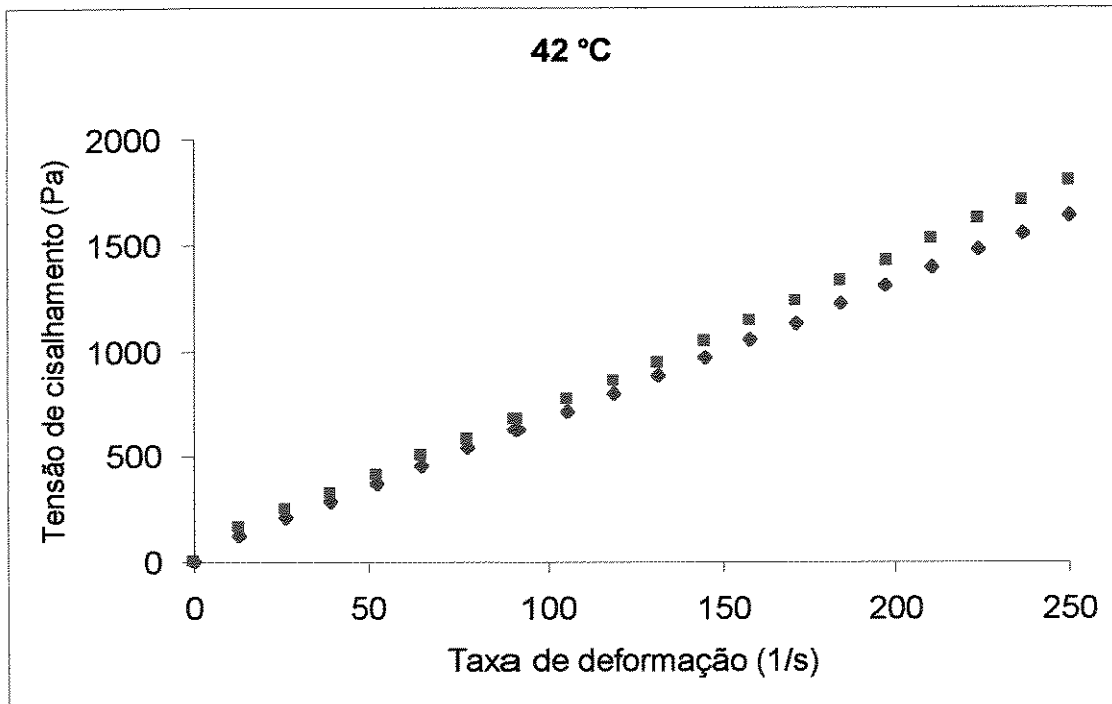


Figura 4.9: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 42 °C ♦ CSF ■ CEF



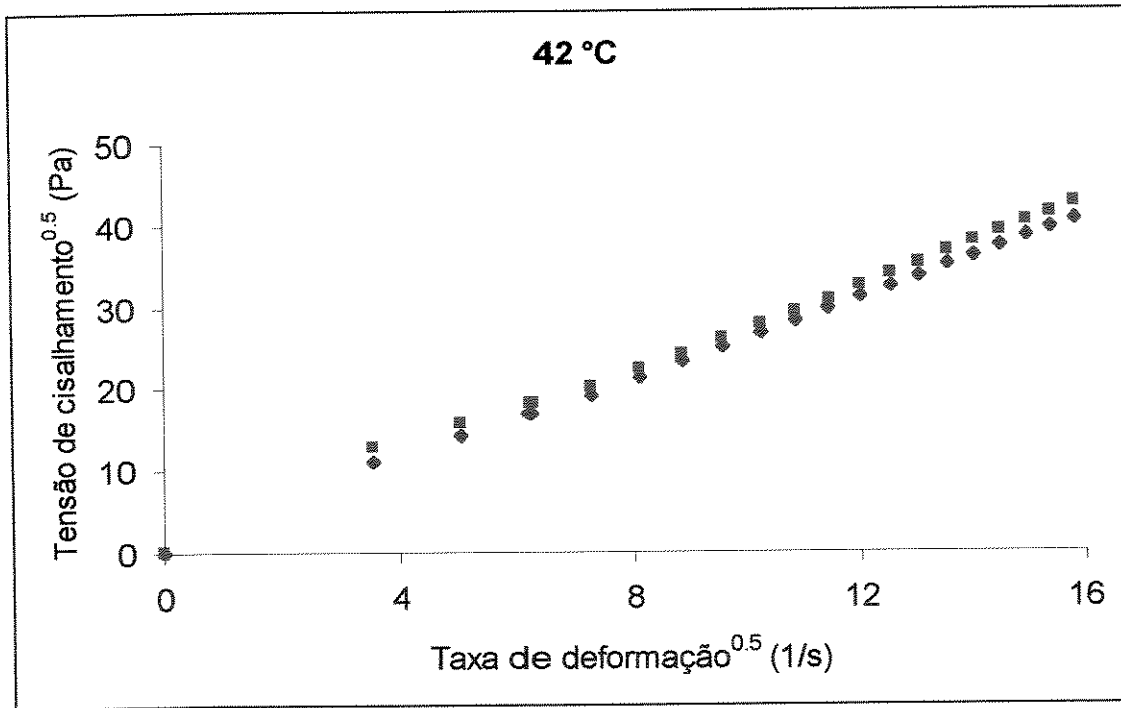


Figura 4.10: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 42 °C, descrita pelo modelo de Casson    ♦ CSF    ■ CEF

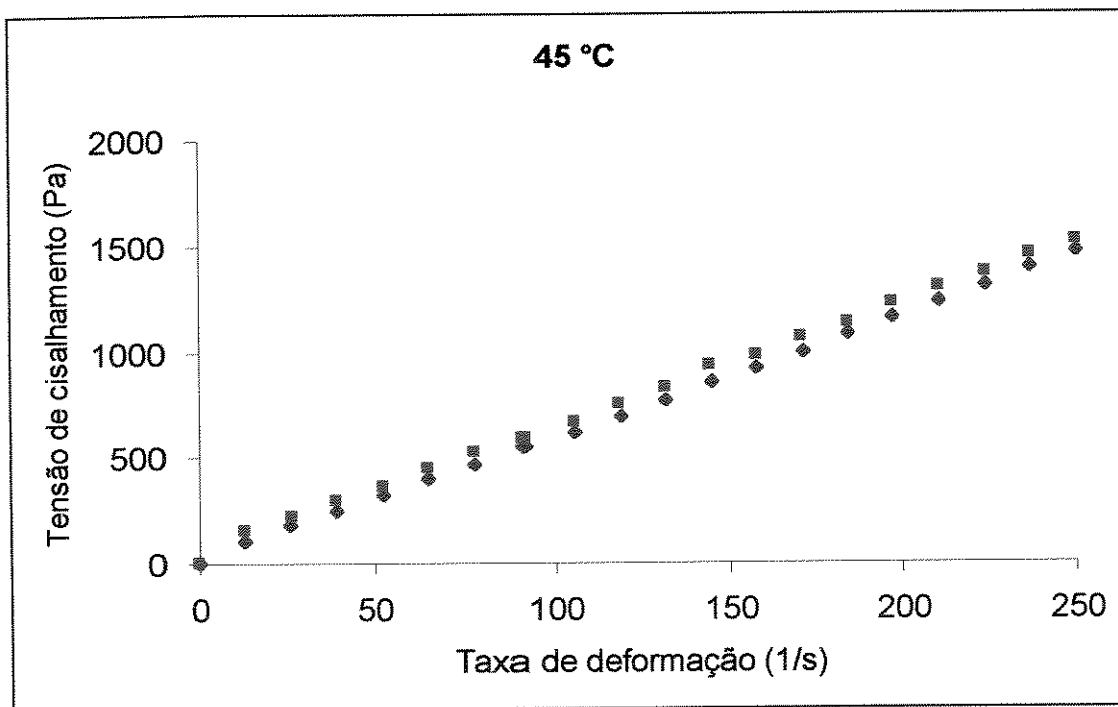


Figura 4.11: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 45 °C.    ♦ CSF    ■ CEF

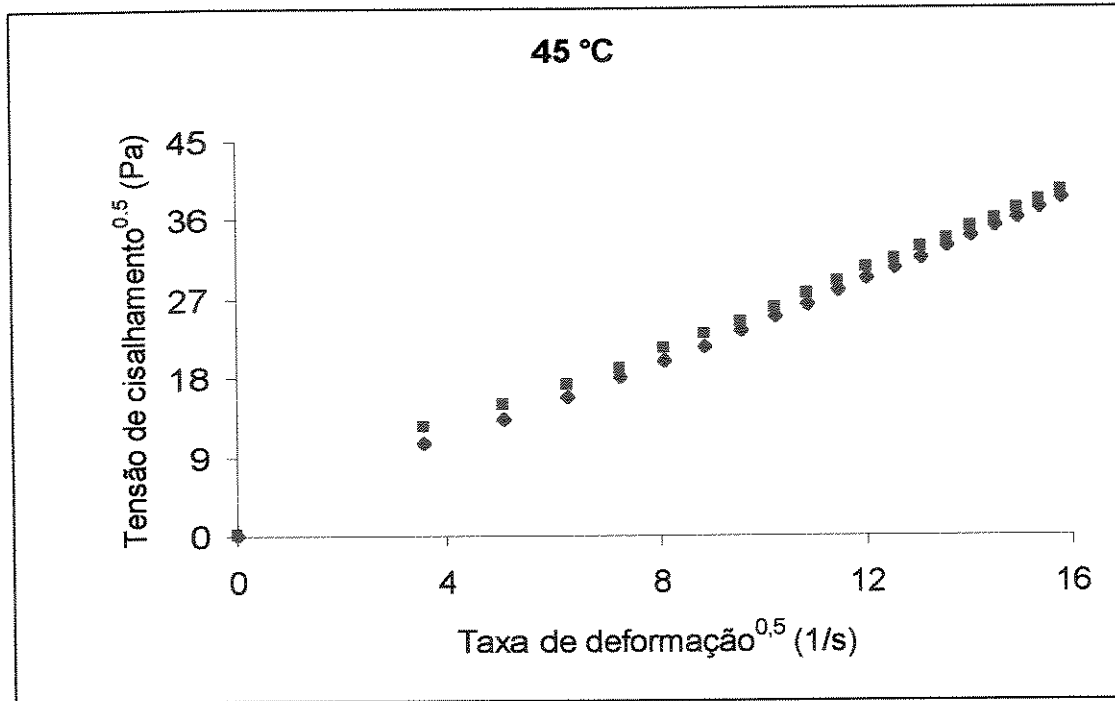


Figura 4.12: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 45 °C, descrita pelo modelo de Casson    ♦ CSF    ■ CEF

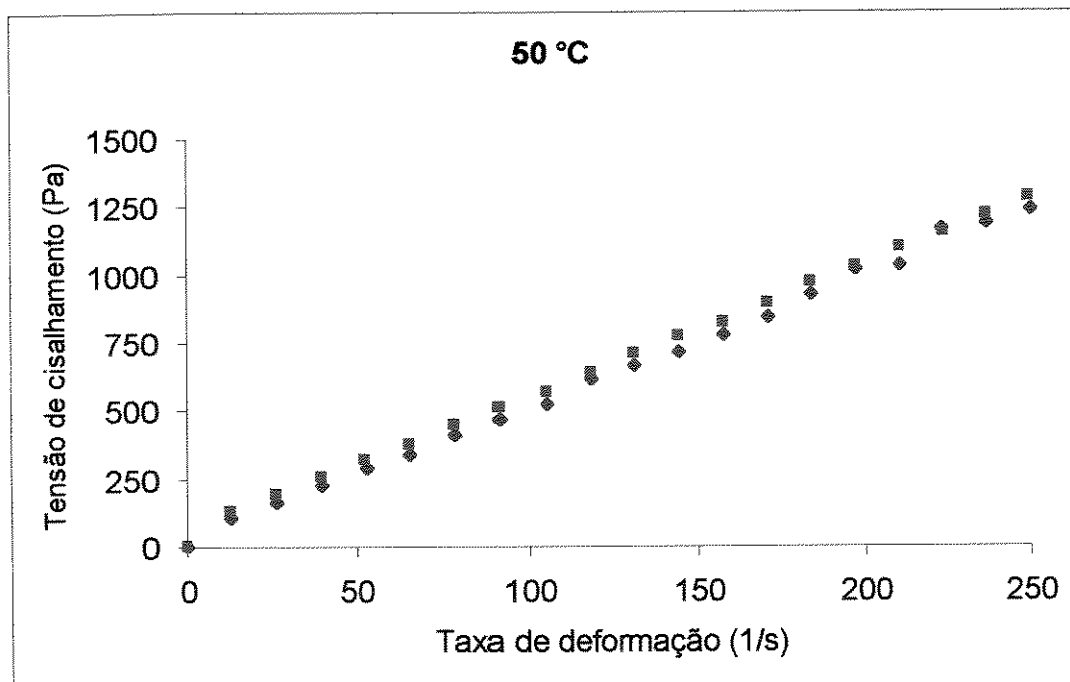


Figura 4.13: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento dos dados experimentais das amostras CSF e CEF, a 50 °C.    ♦ CSF    ■ CEF

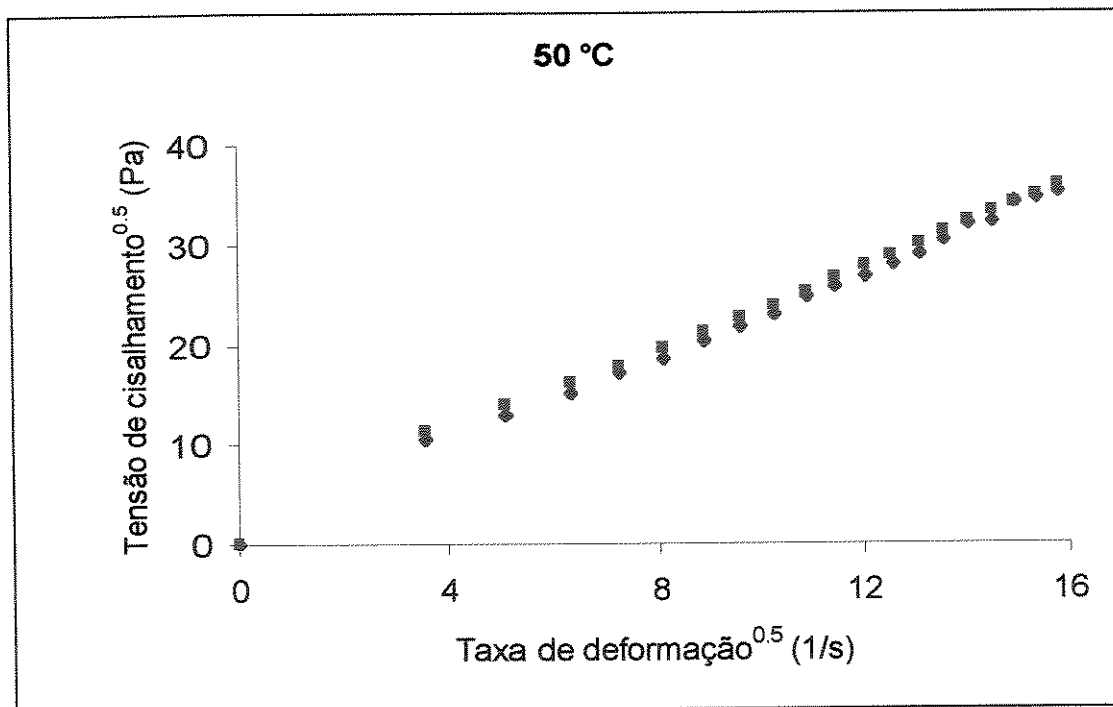


Figura 4.14: Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para as amostras CSF e CEF, a 50 °C, descrita pelo modelo de Casson ◆ CSF ■ CEF

A diferença de viscosidade aparente e tensão residual para as amostras CSF e CEF, em todas as temperaturas de análises, demonstram a influência das fibras no comportamento reológico do chocolate. No entanto, observando as Figuras 4.5 a 4.14 verifica-se que as curvas de viscosidade não foram muito diferentes, considerando a mesma temperatura. Apesar da semelhança, a amostra CEF sempre apresenta uma viscosidade aparente maior.

CHEVALLEY (1991) analisou diferentes amostras de chocolates branco, amargo e ao leite utilizando a equação generalizada de Casson (equação 2.8) variando o índice de escoamento ( $m$ ) de 0.5 a 1.0. Foram utilizadas taxas de deformação de 5 a 20  $s^{-1}$  e de 5 a 60  $s^{-1}$ , obtendo modelos relativamente lineares e coeficientes de correlação variando de 0.998 a 1.00. Foi observado que conforme se aumenta a taxa de deformação:

a) a viscosidade plástica:

- aumenta para o modelo de Casson ( $m = 0.5$ )
- decresce para o modelo de Bingham ( $m = 1.0$ )
- permanece constante para  $m = 0.6$

b) a tensão residual:

- decresce para o modelo de Casson ( $m = 0.5$ )
- aumenta para o modelo de Bingham ( $m = 1.0$ )
- tende a um valor comum se  $\dot{\gamma} = 0$
- permanece constante para  $m = 0.6$

Grandes diferenças entre os parâmetros de Bingham e Casson foram observados, a tensão residual de Bingham foi 3 a 4 vezes superior à de Casson e a relação entre as viscosidades aparentes foi de 1.5 a 2.0. Assim como neste trabalho, em taxas de deformação muito altas, a viscosidade aparente tendeu para um mesmo limite.

Segundo CHEVALLEY (1991), considerando uma escala limitada de taxas de deformação, é possível calcular os parâmetros de Casson a partir dos resultados de Bingham e vice-versa, porém estas equações não são simples, sendo mais significativo observar diretamente os reogramas.

No estudo realizado por CHEVALLEY (1991), o valor ótimo de  $m$  variou entre 0.5 e 0.7 para todas as amostras estudadas, dependendo da composição, conteúdo de lecitina e temperatura do chocolate. Os valores da tensão residual, para os diferentes valores de  $m$ , tenderam para um mesmo valor, o qual é supostamente o valor “verdadeiro” da tensão residual ( $\sigma_0$ ) média. Neste caso, a escolha de  $m=0.6$  foi a melhor opção, obtendo valores de coeficientes de correlação ( $R^2$ ) entre 0.99 e 1.00, além dos parâmetros obtidos serem relativamente constantes e menos dependentes das taxas de deformação utilizadas reduzindo, conseqüentemente, os valores dos desvios quando as medidas são realizadas em diferentes viscosímetros.

#### 4.4. Viscosidade Aparente

As Figuras 4.15 a 4.18 representam os valores médios de viscosidade aparente, das amostras CSF e CEF para as diversas temperaturas e taxas de deformação estudadas. Verifica-se que o aumento da taxa de deformação acarretou, para todas as temperaturas e amostras, na redução da viscosidade.

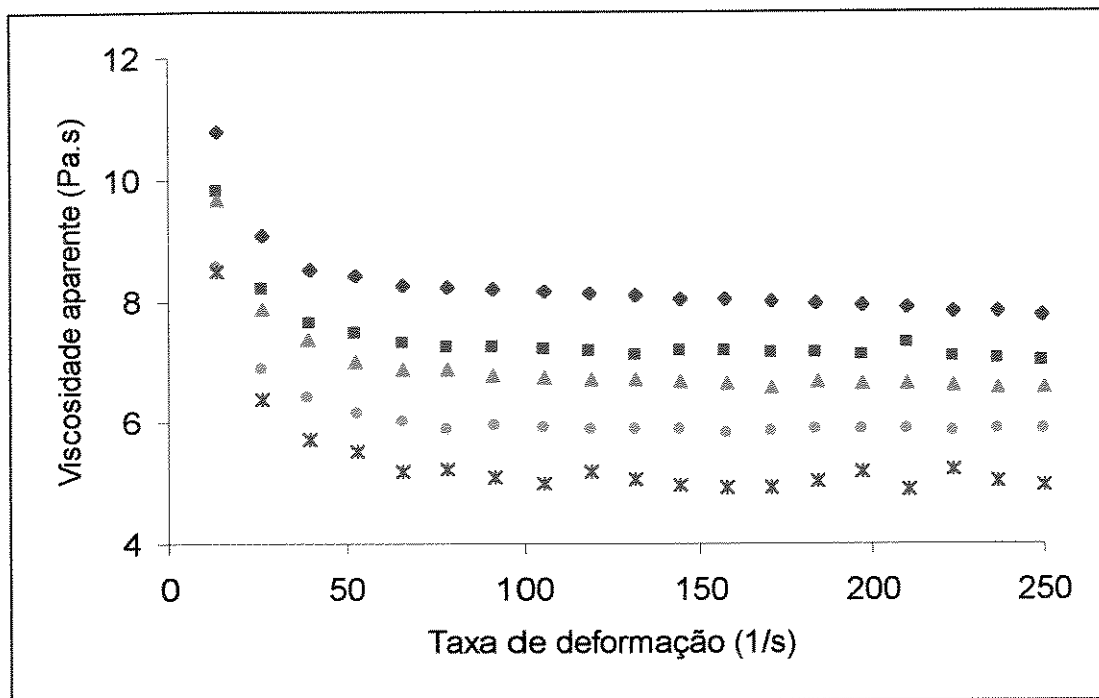


Figura 4.15: Viscosidade aparente da amostra CSF ♦38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

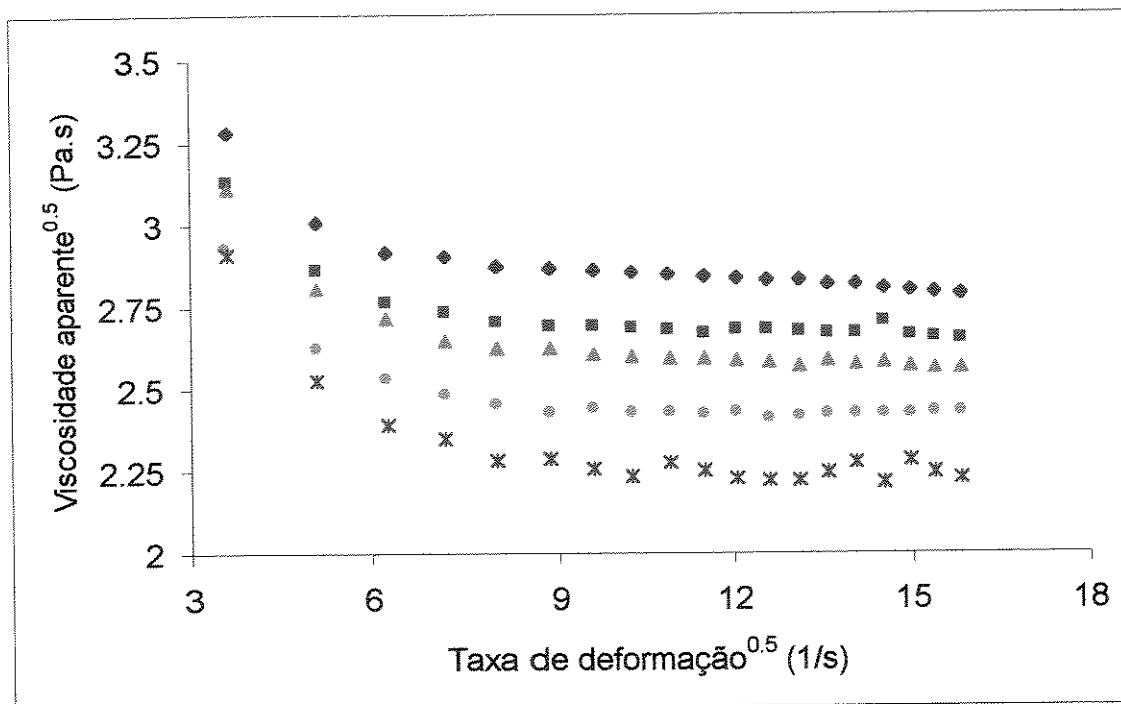


Figura 4.16: Viscosidade aparente de Casson da amostra CSF ♦38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

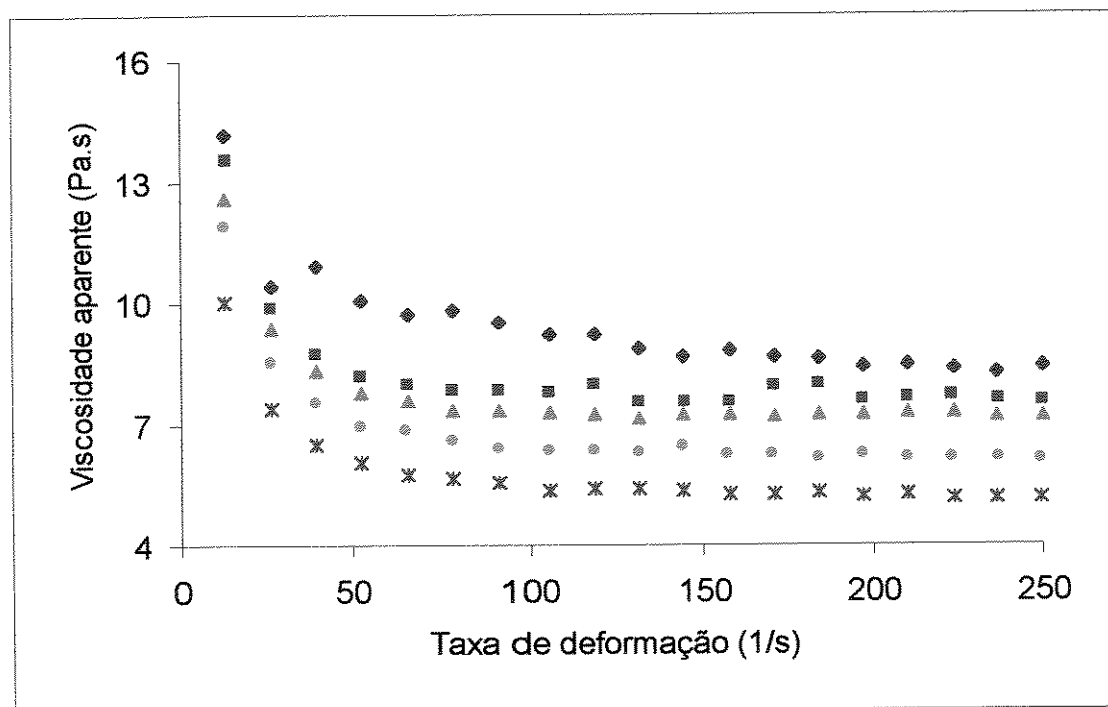


Figura 4.17: Viscosidade aparente da amostra CEF ♦38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

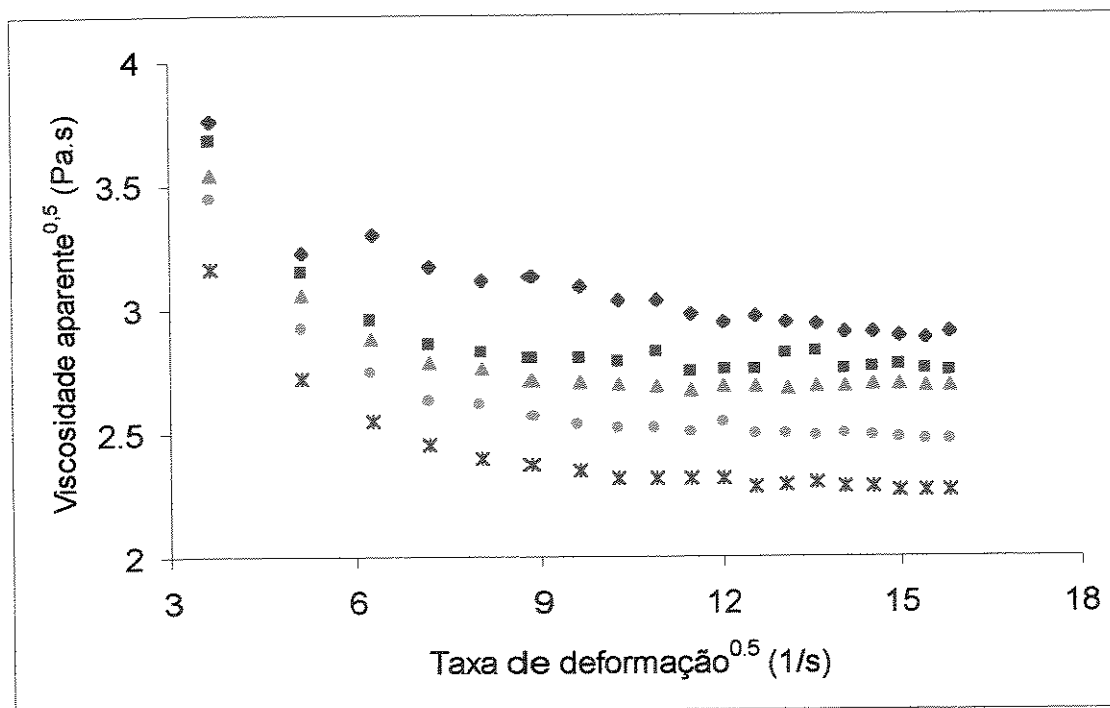


Figura 4.18: Viscosidade aparente de Casson da amostra CEF ◆38 °C, ■ 40 °C, ▲ 42 °C, ● 45 °C, ✕ 50 °C

Pelas Figuras 4.15 a 4.18 nota-se uma tendência assintótica para um valor constante de viscosidade aparente, conforme se aumenta a taxa de deformação, comprovando o comportamento pseudoplástico.

Verifica-se que para uma taxa de deformação fixa, a tensão de cisalhamento diminui à medida que aumenta a temperatura, esse comportamento é comum para produtos de cacau, uma vez que estes apresentam sólidos dispersos em meio líquido e um aumento na temperatura causa uma diminuição na viscosidade da fase fluida, aumentando a mobilidade das partículas em suspensão e diminuindo conseqüentemente a viscosidade desses produtos.

As Figuras 4.19 a 4.28 demonstram que a viscosidade aparente das amostras enriquecidas com fibras é maior que das amostras sem fibras em todas as temperaturas analisadas.

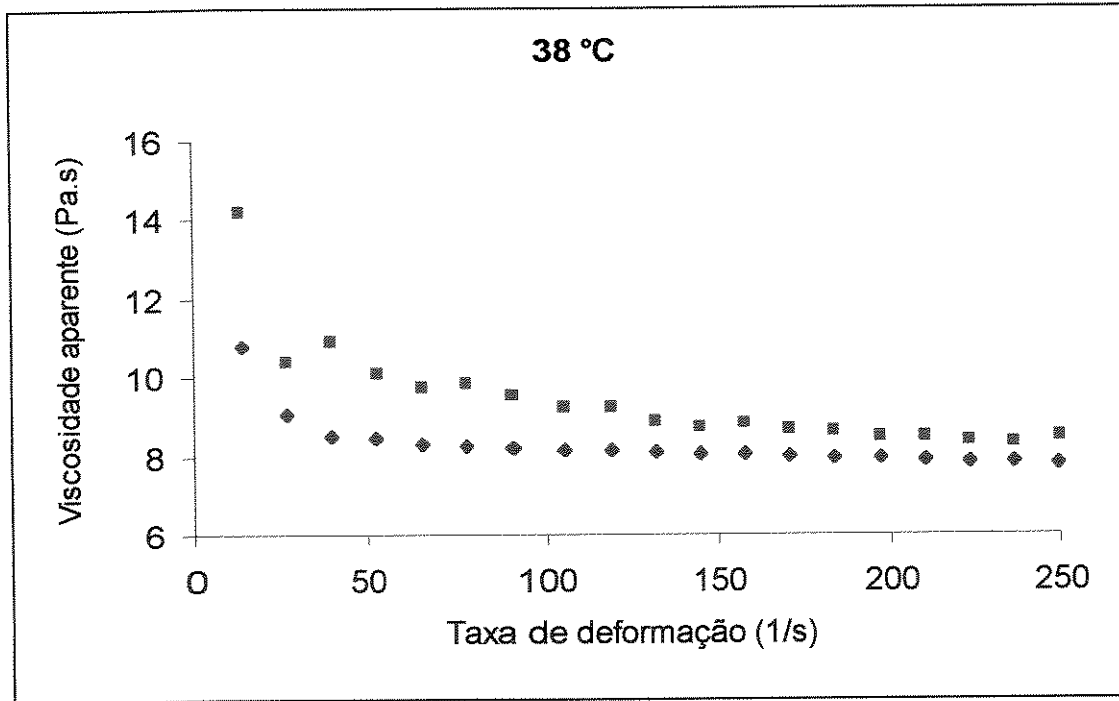


Figura 4.19: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 38 °C ◆ CSF ■ CEF

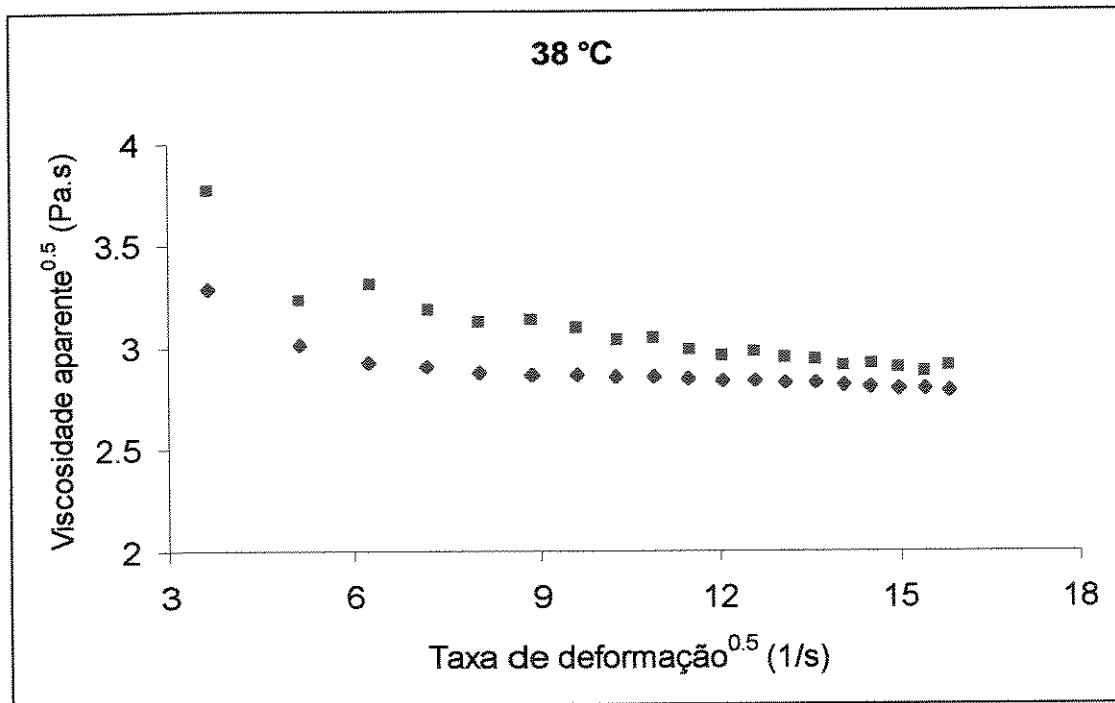


Figura 4.20: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 38 °C ◆ CSF ■ CEF



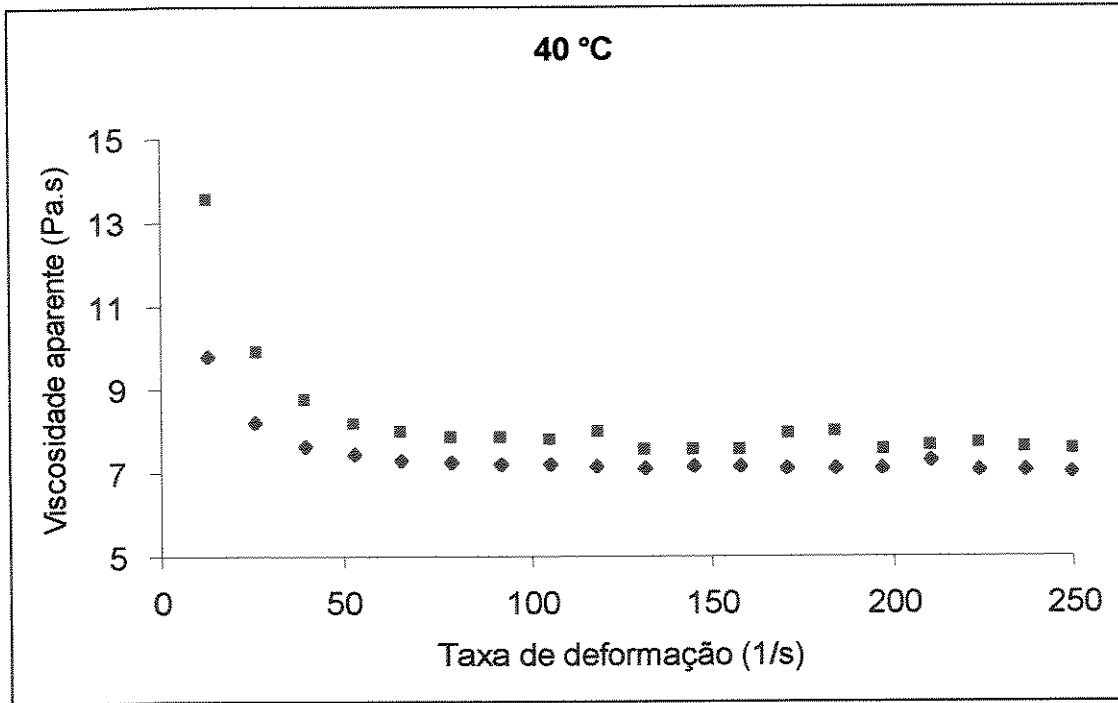


Figura 4.21: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 40 °C ◆ CSF ■ CEF

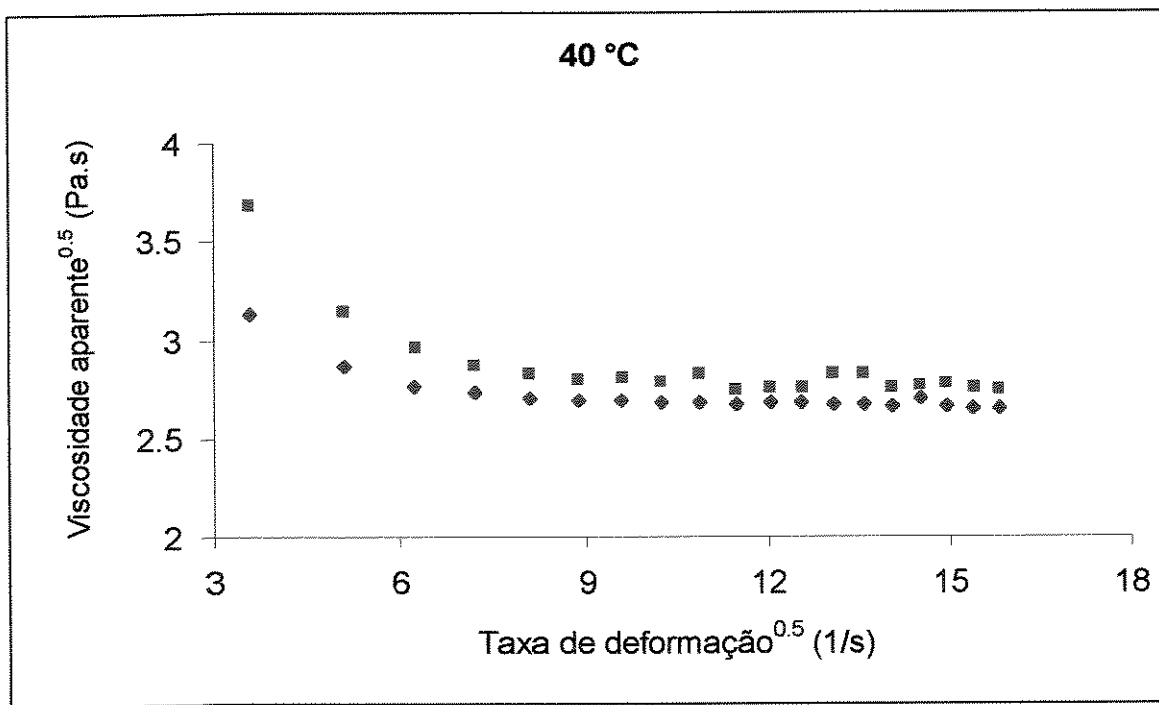


Figura 4.22: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 40 °C ◆ CSF ■ CEF.

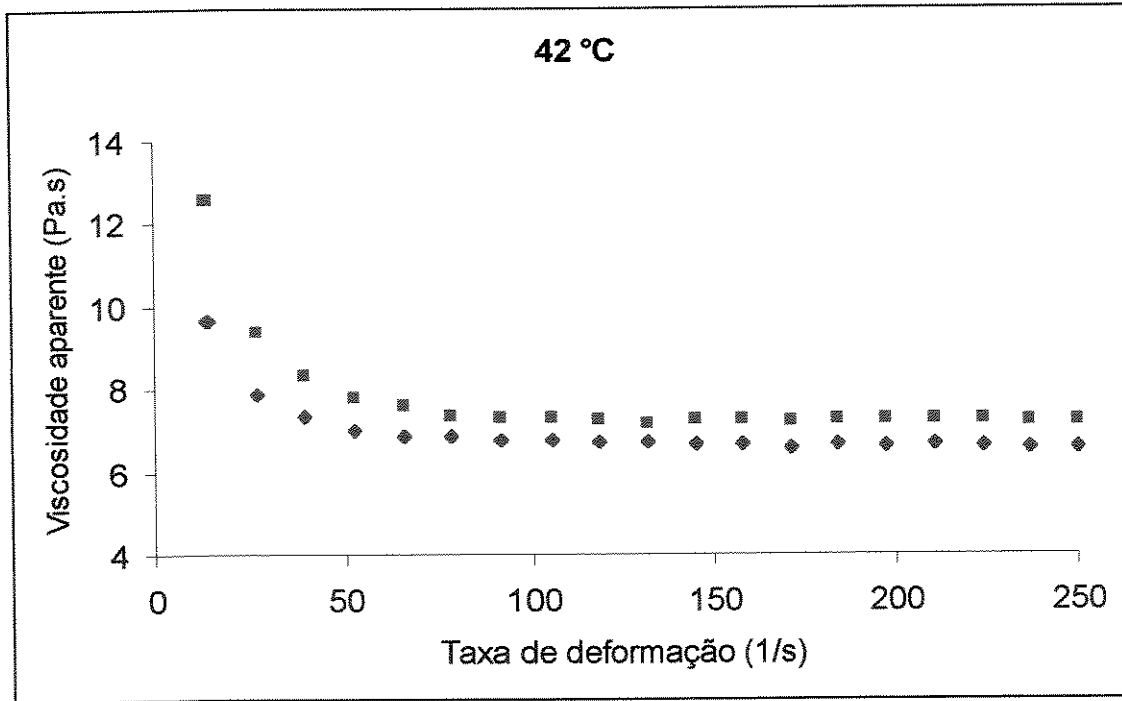


Figura 4.23: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 42 °C ◆ CSF ■ CEF

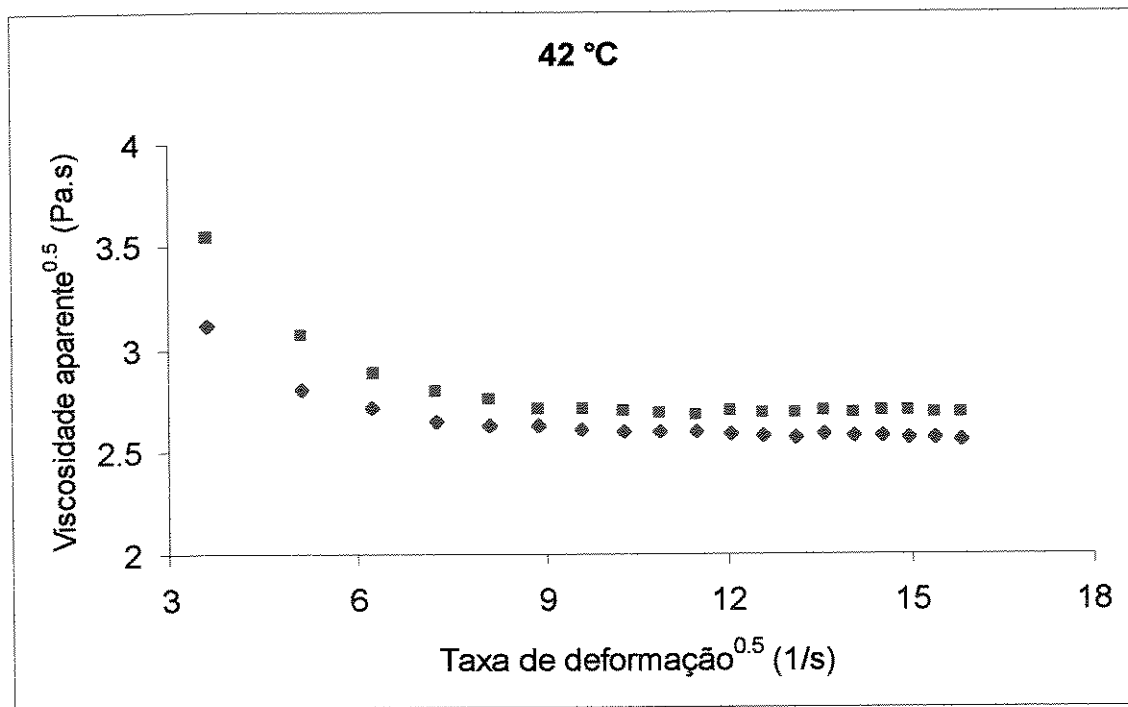


Figura 4.24: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 42 °C ◆ CSF ■ CEF.

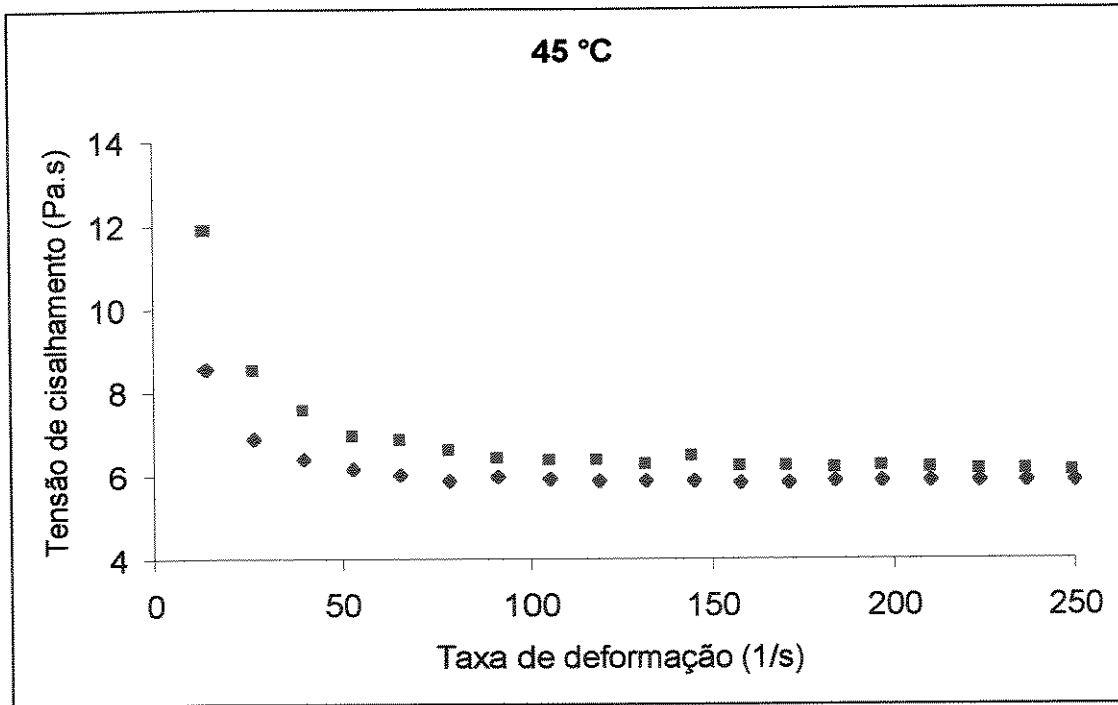


Figura 4.25: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 45 °C    ♦ CSF    ■ CEF

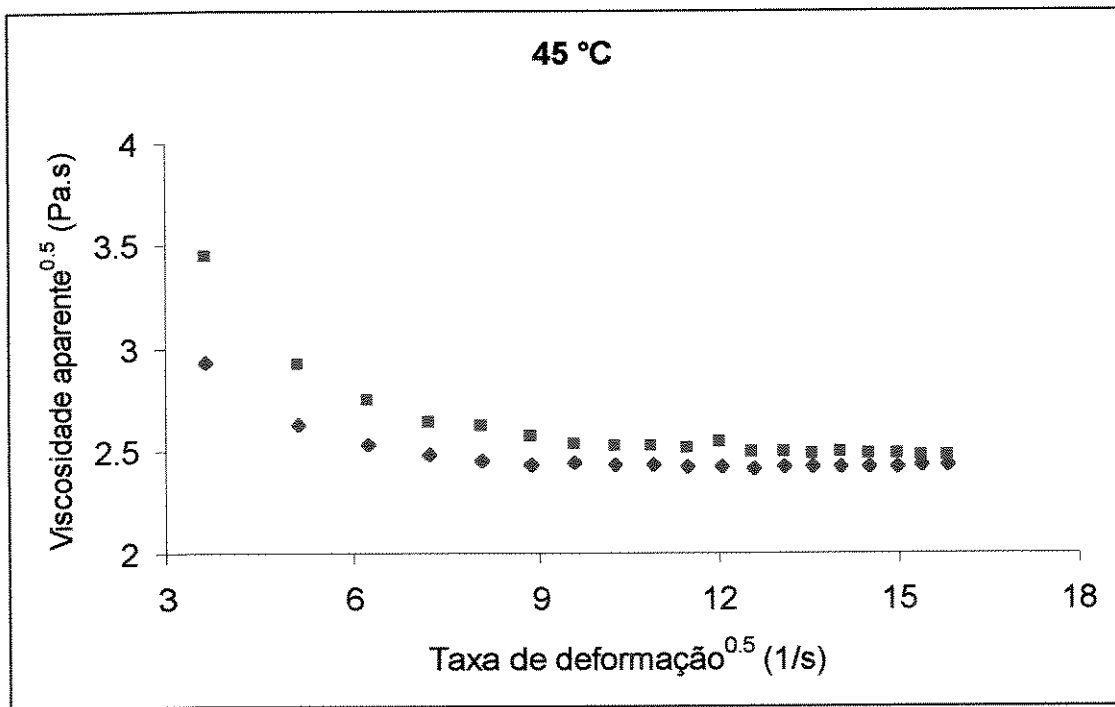


Figura 4.26: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 45 °C    ♦ CSF    ■ CEF.

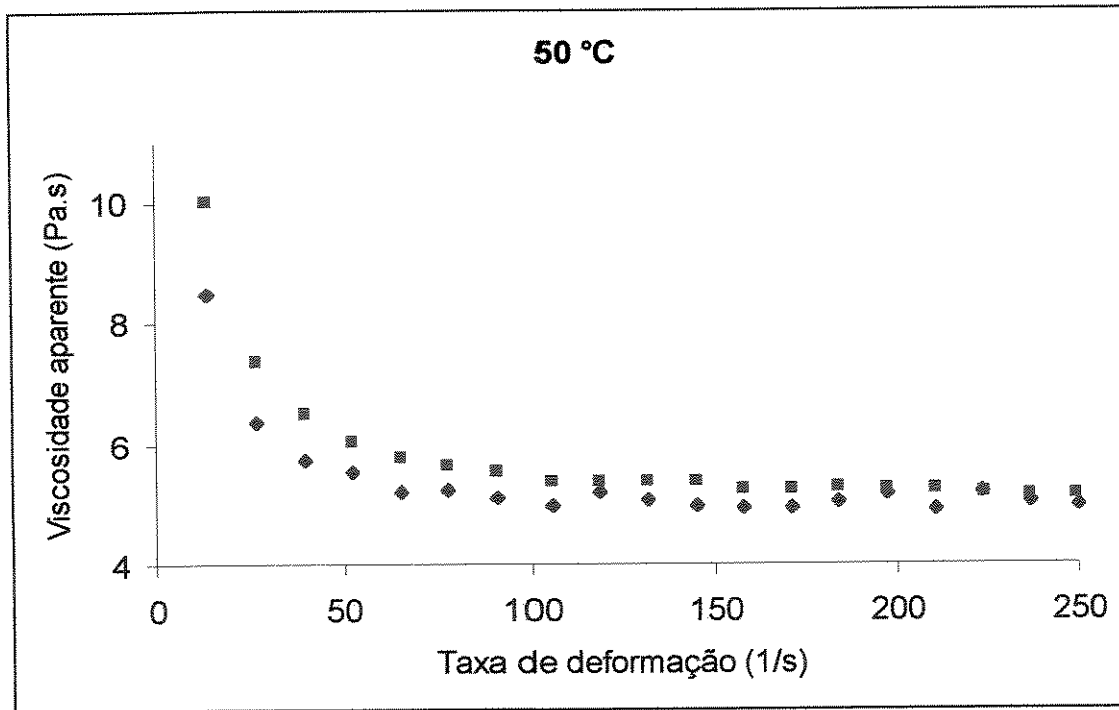


Figura 4.27: Viscosidade aparente para as amostras CSF e CEF a 50 °C ◆ CSF ■ CEF

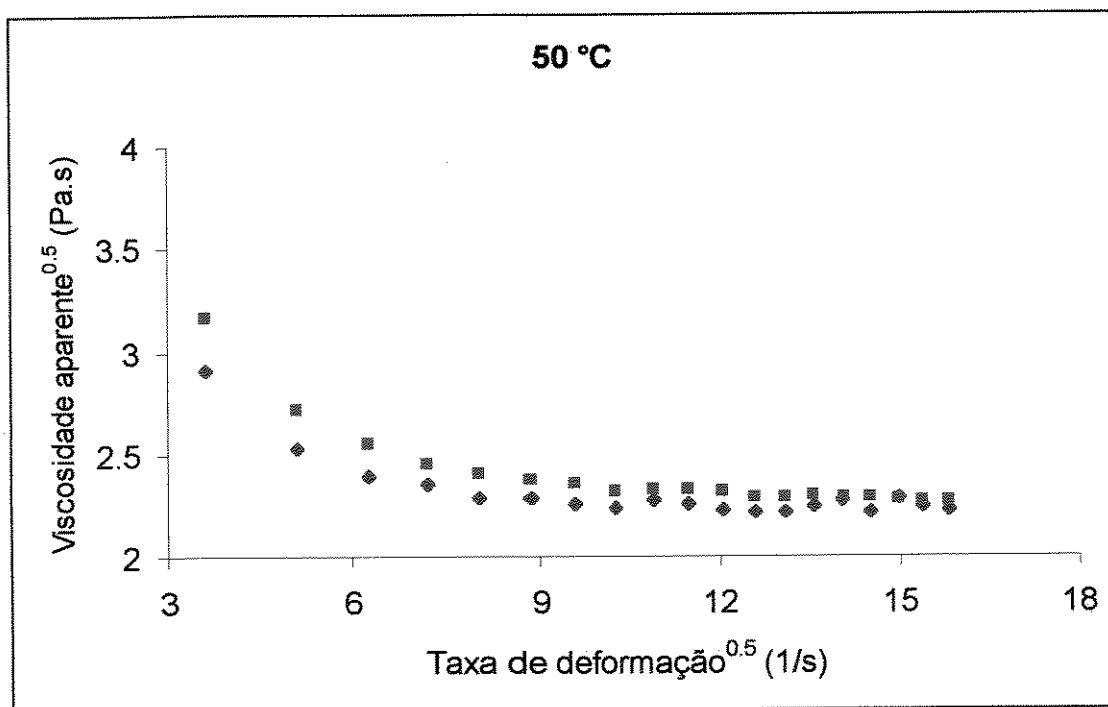


Figura 4.28: Viscosidade aparente de Casson para as amostras CSF e CEF a 50 °C ◆ CSF ■ CEF.

Um produto com maior viscosidade aparente apresenta maior dificuldade de manuseio e transporte, promovendo maior perda de carga durante o escoamento, aumentando custos de potência de bombeamento e elevando, conseqüentemente, os custos energéticos.

A grande dependência da viscosidade do chocolate em relação a temperatura pode ser visualizada nos estudos de BECKETT (2000), onde diferentes tipos de chocolates à 38, 40 e 42°C foram analisados e a viscosidade decresceu entre 1.2 e 3.8% por cada elevação de 1°C na temperatura.

#### **4.5. Efeito da Temperatura sobre os Parâmetros Reológicos**

Considerando-se que o modelo de Casson foi escolhido para descrever o comportamento reológico dos materiais CSF e CEF, a descrição do efeito da temperatura foi realizada utilizando-se os parâmetros deste modelo.

O efeito da temperatura sobre o parâmetro reológico  $K_c$ , foi ajustado buscando-se uma dependência do tipo linear em função da temperatura, descrito pelo modelo:

$$\ln k_c = A + B \cdot T^{-1} \quad (3.5)$$

onde:  $k_c$  = constante de viscosidade de Casson (Pa.s)<sup>0.5</sup>

A = coeficiente linear

B = coeficiente angular

T = temperatura absoluta (K).

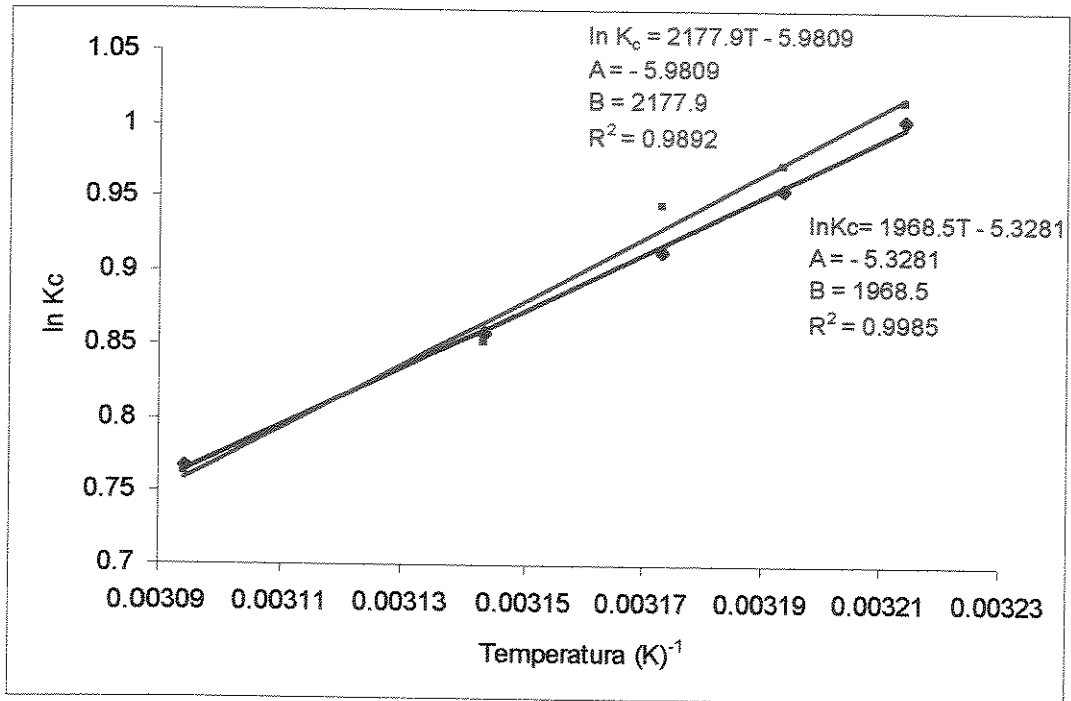


Figura 4.29: Efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_c$  do modelo de Casson - CSF - CEF

Observa-se na Figura 4.29 que os parâmetros  $K_c$  das amostras CSF e CEF aumentam com o inverso da temperatura, indicando que a viscosidade aparente diminui conforme a temperatura é elevada.

Verifica-se, através da Figura 4.29, que a correlação dos parâmetros  $K_c$  com a temperatura, através de regressão linear, obteve um  $R^2$  próximo a um (1.0), para ambas as amostras estudadas. O efeito da temperatura sobre o parâmetro  $K_c$  é maior para o chocolate enriquecido com fibras (CEF), o que se confirma pelo fato desta amostra possuir um maior valor do parâmetro B (inclinação da reta).

Não foi buscada uma dependência do parâmetro de tensão residual  $K_{oc}$  com a temperatura, pois este parâmetro não foi determinado experimentalmente, mas calculado em função de ajuste do modelo ao reograma.

#### 4.6. Efeito da Temperatura sobre a Viscosidade Aparente

Através do ajuste não linear dos dados de viscosidade aparente utilizando o modelo de Arrhenius (equação 2.16), determinou-se os valores de energia de ativação (E) e do parâmetro  $\eta_0$  para as amostras CSF e CEF na faixa de temperatura de 38 a 50 °C.

Na Tabela 4.10 verifica-se que o acréscimo de fibras tem pouca influência nos valores de energia de ativação e no parâmetro  $\eta_0$ . Como pode ser observado na Figura 4.30, os dados experimentais da viscosidade aparente em função do inverso da temperatura tiveram um bom ajuste às retas, as quais são praticamente paralelas, mostrando que o acréscimo de fibras influi pouco na energia de ativação, visto que esta é dada em função do coeficiente angular.

Tabela 4.10: Parâmetros das amostras CSF e CEF, ajustados pelo modelo de Arrhenius, em diferentes taxas de deformação.

	$\dot{\gamma}$ (1/s)	E (Kcal/gmol)	$\eta_0$ (Pa.s)	R <sup>2</sup>
CSF	50	3.4601	0.01059	0.9696
	100	4.0120	0.00429	0.9921
	150	4.0118	0.00426	0.9931
	200	3.4960	0.00973	0.9827
	250	3.6548	0.00749	0.9960
CEF	50	3.9496	0.00514	0.93124
	100	4.2953	0.00285	0.97295
	150	4.1934	0.00331	0.98209
	200	3.9720	0.00468	0.99295
	250	4.1302	0.00363	0.99038

Este fato pode ser confirmado na Tabela 4.11, onde determina-se a razão de variação (Q) entre o maior e o menor valor de viscosidade aparente para a taxa de deformação de  $100\text{s}^{-1}$ . Para os chocolates CSF e CEF a razão de variação (Q) foi de 1.2724 e 1.2943, respectivamente. O maior valor da razão Q indica que o chocolate enriquecido com fibras possui uma energia de ativação um pouco superior.

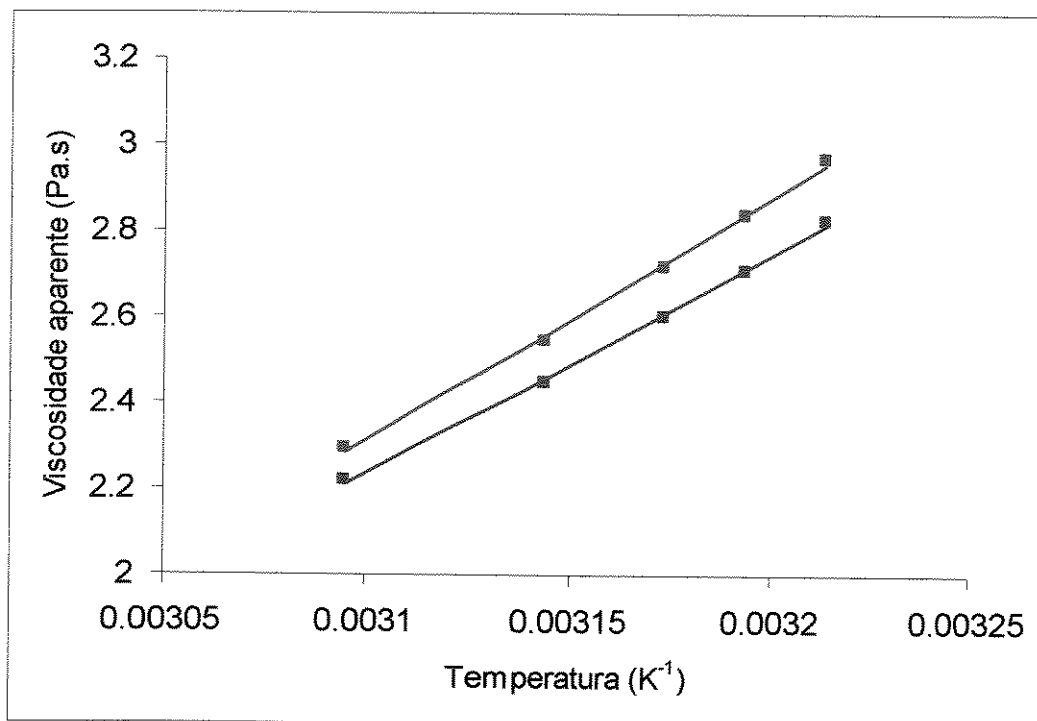


Figura 4.30: Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente calculada na taxa de deformação de  $100\text{s}^{-1}$ , segundo a equação de Arrhenius.



Tabela 4.11: Valores da viscosidade aparente e da razão de variação Q, na taxa de deformação de  $100\text{s}^{-1}$

Amostra	E (Kcal/gmol)	T (K)	$\eta_{ap}$ (Pa.s)	Q
CSF	4.0120	311.15	2.8228	1.27248
		313.15	2.7082	
		315.15	2.5997	
		318.15	2.4473	
		323.15	2.2184	
CEF	4.2953	311.15	2.9656	1.29433
		313.15	2.8369	
		315.15	2.7153	
		318.15	2.5452	
		323.15	2.2912	

#### 4.7. Efeito do Tempo sobre o Comportamento Reológico

Observando as Figuras descritas no apêndice II, verifica-se que as amostras não apresentam um comportamento que caracterize um efeito do tempo sobre o comportamento reológico das amostras, nas condições de medidas utilizadas.

Palas Figuras do apêndice III observa-se que nas mais altas taxas de deformação, a tensão de cisalhamento sofre uma rápida queda até alcançar o equilíbrio, mantendo-se constante após este breve período. Esta queda de tensão em relação ao tempo não indica, necessariamente, presença de tixotropia podendo ser efeito de acomodação do material. Portanto, estes experimentos também não indicam efeito do tempo. Resultados semelhantes foram observados em várias amostras analisadas por HEISS e BARTUSCH (1957) e BECKETT (2001).

## 5. CONCLUSÕES

Em função da presença de partículas sólidas de cacau, leite e açúcar na massa fluida, as amostras exibem comportamento não newtoniano com tensão residual. Em todas as temperaturas analisadas, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação, mostrando um comportamento pseudoplástico.

A diferença de viscosidade aparente e tensão residual para as amostras CSF e CEF demonstraram a influência das fibras no comportamento reológico do chocolate. A amostra de chocolate enriquecido com fibras apresenta viscosidade aparente e tensão residual superior às amostras sem fibras, em todas as temperaturas analisadas.

A viscosidade aparente diminui com o aumento da temperatura e a tensão residual apresenta comportamento variável, para ambas as amostras.

A partir da taxa de deformação de  $100 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade aparente tende a um valor constante.

Dentre os modelos de Bingham, Casson e Windhab utilizados para descrever o comportamento reológico dos chocolates, o de Casson proporcionou melhores parâmetros de ajuste, apresentando um coeficiente de correlação próximo a um (1.0) e um erro próximo a zero.

Os modelos de Bingham e de Windhab apresentaram valores de coeficientes de correlação muito próximos a um, no entanto os valores de  $X^2$  e SSR foram extremamente altos quando comparados ao modelo de Casson.

Os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham e de Windhab apresentaram valores muito próximos. Isto se deve à semelhança entre as equações que descrevem os modelos, sendo que os termos  $\sigma^1$  e  $\dot{\gamma}^*$  adicionados ao modelo de Windhab produziram

uma alteração muito pequena. Não houve diferença significativa entre os modelos de Bingham e de Windhab, considerando as amostras e os procedimentos de medida adotados.

O parâmetro  $K_c$  do modelo de Casson, pode ser descrito em função da temperatura, através de uma relação do tipo  $(\ln K_c = A + BT^{-1})$ , com coeficiente de correlação próximo a um (1.0). Os parâmetros  $K_c$  das amostras CSF e CEF aumentaram com o inverso da temperatura, indicando que a viscosidade aparente diminui conforme a temperatura é elevada.

Os valores de energia de ativação, calculados para a taxa de deformação de  $100 \text{ s}^{-1}$ , foram de 4.012 kcal/gmol para as amostras de chocolate sem fibras e de 4.2953 Kcal/gmol para as amostras de chocolate enriquecido com fibras solúveis. Existe uma certa tendência da energia de ativação aumentar com a adição de fibras solúveis nas amostras de chocolate.

Em altas taxas de deformação, a tensão de cisalhamento sofreu uma rápida queda até alcançar o equilíbrio, mantendo-se constante após este breve período. Esta queda de tensão em relação ao tempo não indicou presença de tixotropia, podendo ser efeito de acomodação do material.

## 6. SUGESTÕES

Poucos estudos têm avaliado a textura do chocolate no estado sólido, sugerimos ampliar o estudo realizando análises do perfil de textura (TPA), visando a otimização do processo de temperagem.

Analisar variações de tamanho e distribuição de partículas durante o refino e conchagem, objetivando a otimização do processamento.

Realizar análise sensorial, avaliando a aceitabilidade e as diferenças de cor, aroma e sabor entre as amostras de chocolate sem fibras e enriquecido com fibras.

Estudar o modelo de Bingham e Windhab em um maior número de amostras, produzidas a partir de manteiga de cacau ou gorduras substitutivas, analisando as diferenças entre os parâmetros ajustados.

Estender o presente estudo para concentrações de fibras solúveis superiores a 5%.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABICAB. Associação das Indústrias de Produtos de Cacau, Chocolates, Balas e Derivados, 2002 [http://www.revistadistribuicao.com.br/edicoes/ed\\_110/capa.html](http://www.revistadistribuicao.com.br/edicoes/ed_110/capa.html)
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução – CNNPA n. 12, 1978. Acessado em 09/02/03 [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12\\_78\\_chocolate.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_chocolate.htm)
- A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemists). **Official Methods of Analysis**; Edited by Sidney Williams. 16 ed. Arlington, 1997. p. 1141
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam – Oxford – New York – Tokio; Elsevier, 199 p. 1989.
- BARNES, H.A., ROBERTS, G.P., CAREW. P. Modelling the Flow Behavior of Very Shear Thinning Liquids. **Chemical Engineering Science**. v. 56. p. 5617-5623. 2001.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Physical Properties of foods**. 77 p., 1996
- BARTUSCH, W. Fette und Seifen. v. 63, p. 721-729, 1961; citado por BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial de chocolate**. 1. ed. Zaragoza. Ed. Acribia, S. A. Trad. Gonzalez, M. 432 p. 1988.
- BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial de chocolate**. 1. ed. Zaragoza. Ed. Acribia, S. A. Trad. Gonzalez, M. 432 p. 1988.
- BECKETT, S.T. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. 2 ed. London, Ed. Chapman & Hall 407 p. 1994.

- BECKETT. S. T., AESCHLIMANN. J. M., International Interlaboratory Trials to Determine the Factors Affecting the Measurement of Chocolate Viscosity. **Journal of Texture Studies**. v. 31. p. 541-576, 2000.
- BECKETT, S. T. Casson Model for Chocolate, Friend or Foe. **The Manufacturing Confectioner**. p. 61-69, Mar, 2001.
- BENJAMINS, J., CAGNA. A., LUCASSEN, E. H., Viscoelastic Properties of Triacylglycerol/water Interfaces Covered by Proteins Colloids and Surfaces **Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 114, pag 245-254. 1996.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport Fenomena**. Reverte, 1960
- CASTALDO. D.; PALMIERI. L. LO VOL. A.; COSTABILE. P. Flow Properties of Babaco Peres and Concentrates. **Journal of Texture Studies**. Parma. v. 21. p. 253-264. 1990.
- CEPLAC – Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Acessado em 16/12/2002 [www.ceplac.gov.br/sinopsecacau/panorama/produçãomundial](http://www.ceplac.gov.br/sinopsecacau/panorama/produçãomundial)
- CHARM. S.E. Effect of Yield Stress on the Power Law Constantes of Fluid Food Materials Determined in Low Shear Rate Viscometer. **Ind. Eng. Chem., Process Design Development**. 2. 62. 1963; citado por CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.2, p. 177-196, jan., 1974. Boston.
- CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.2, p. 177-196, jan., 1974. Boston.
- CHEVALLEY, J. Na adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p. 219-229, feb., 1991.

CNI – Colloides Naturels International. Fibregum uma Fibra Dietética Solúvel. set., 2000  
[www.cnbrasil@cnbrasil.com.br](mailto:www.cnbrasil@cnbrasil.com.br)

DIMICK, P.S. Principles of Cocoa Butter Crystallization. **The Manufacturing Confectioner**. v.71, n.05, p.109-114, may, 1991.

DURAN, L.; COSTELL, E. Rheology of apricot perée: characterization of flow. **Journal of Texture Studies**, 13: 43-58, 1982.

ELSON, C. R. The Flow Behavior of Molten Chocolates. **Research Report. Brit. Food Manuf. Ind. Res. Assoc.** n. 173. 1971; citado por CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.2, p. 177-196, jan., 1974. Boston.

ESCRIVÁ, M.V.G. **Comparação das Propriedades Reológicas da Massa de Cacau Torrada Convencionalmente e por Microondas** Campinas, 1997. 88p. Tese de Mestrado. Fac. Eng. Alimentos/ UNICAMP.

FINCKE, A., HEINZ, W. Determination of the Yield Stress of Coarse Dispersed Systems (in German), *rheol. Acta*, 530 P., 1961 ; citado por CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.2, p. 177-196, jan., 1974. Boston.

FRANKE, K. Reliable Data from Rheological Measurement. **Chocolate and Confectionery**. N. 2(6), p. 4-6, 1998.

HEIMANN, W. FINCKE, A. Application of a modified Casson Equation to Milk Chocolates and Cocoa Paste. **Z. Lebensm. Untersuch.** 297 p.,1962; citado por CHEVALLEY, J. Na adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p. 219-229, feb., 1991.

- HEINZ, W, The Casson Flow Equation: Its Validity for Suspension of Paints. **Material Prufung.** v. 1, 1959. citado por CHEVALLEY, J. Na adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p. 219-229, feb., 1991.
- HEISS., R., BARTUSCH, W. On the Rheological Properties of Dark chocolate Masses. **Rev. International chocolat.** v. 12. p. 312-359, 1957; citado por CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.2, p. 177-196, jan., 1974. Boston.
- HOLDSWORTH, S.D. Applicability of Rheological Models to the Interpretation of Flow and Processing Behavior of Fluid Food Products. **Journal of Texture Studies,** Dordecht. v. 2. n. 4. p. 393-418. 1971.
- IOCCC. Méthodes d'analises de Ióffice International du Cacao et du Chocolt. Viscosité du Chocolat. **Determination de la limite lécoulement et de la Viscosité Plastique de Casson.** v. 28 p. 216-218, Set, 1973
- IOCCC. International Office FOR Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery **Viscosity of Cocoa and Chocolate Products.** Abril, 2000.
- ISLAM, A. M., PHILLIPS, G. O., SLJIVO, A., SNOOOWDEN, M. J., WILLIAMS, P. A. A review in recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. **Food Hydrocollois,** v. 11, pag 493-505, 1997.
- KRAVTCHENKO, T. La gomme d' Acacia modifie la composition bacterienne et l'activite métabolique de la flore fécale humaine. **Journées Francophones de Nutrition.** p. 26-28 nov., 1997.



- KLEINERT, J. Rheology of Chocolate. **Rheology and Texture in Food Quality**. Westport. Ed. J. M. Deman et. al. 588 p., 1976.
- LAJUS, B. **Estudo de Alguns Aspectos da Tecnologia do Cacau**. São Paulo, 1982. 81 p. Dissertação Mestrado. Faculdade de Ciências Farmaceuticas, Universidade de São Paulo.
- LIMA, D.M.A.G. **Comportamento Termo-mecânico do Coumpound (chocolate composto)** Campinas – SP., 2000. 125 p. Tese de mestrado. Facu. Eng. Alimentos UNICAMP.
- LUCCAS, V. **Fracionamento Térmico e Obtenção de Gorduras de Cupuaçú Alternativas a Menteiga de Cacau para Uso na Fabricação de Chocolate**. Campinas – SP., 2001. 195 p. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química UNICAMP.
- MARTIN, R. J. Jr. Chocolate. **Advances of Food Research** v. 31, p. 211-342, Rhode Island. Academic Press. 507 p., 1987.
- MASKAN, M; GOGUS, F. Effect of sugar on the reological properties of sunflower oil-water emulsion. **Journal of Food Engineering**, 43: p. 173-177, 2000.
- MASCARÓS, A. Las Propiedades Sensoriales del Cacao. Origen, Dasrrollo y Evaluacion. **Alimentaria**. P. 85-89, Julio/Agosto 1993
- MINIFIE, B.W. **Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology** 1. ed. London: Longman Group Ltd 624 p., 1970.
- RAO, M. A.; BOURNE. M. C.; COOLEY. H. J. Flow Properties of Tomato Concentrates. **Journal of Texture Studies**. New York. v. 36. n. 2. p. 116-126. 1982.

- RAO, M. A. Rheological Behavior of Aqueous Dispersions of Cashew Gum and Gum Arabic: Effect of Concentration and Blending. **Food Hydrocolloids**. v. 13. pag. 501-506. 1999.
- SANCHEZ, A. C., RENARD, B. D., ROBERT, B. P., SCHMITT, A. C., LEFEBVRE. B. J., Structure and Rheological Properties of Acacia Gum dispersions. **Food Hydrocolloids**. v. 16. pag. 257-267. 2002.
- SAUNDERS. P. R., The Properties of chocolate in Relation to Structure. **Food Manufacture Ind. Res. Assoc.**, n. 413. 1968. citado por CHEVALLEY, J. Na adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p. 219-229, feb., 1991.
- SCHRAMM. G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. Karlsruhe: Gebrueder Haake Gmbh. 1994. 289 p.
- SEAGRI. Secretaria de Agricultura. Irrigação e Reforma Agrária. Aspectos Gerais: Cacaueiro. Governo Estado da Bahia. <http://www.bahia.ba.gov.br/seagri/cacaul.htm>
- SHEEMAN, B. O. Modern Nutrition in Heath and Disease **J. Dietary Fiber** p. 89-100, dez., 1994.
- SILVA, S. Confectionery Products. **Southern United States Trade Association**. May, p.10, 2001.
- SILVA, F.C., **Reologia do Suco de Acerola: Efeito da Concentração e da Temperatura**. Campinas – SP., 2000. 110 p. Tese de mestrado. Faculdade de Eng. Alimentos UNICAMP.
- SKELLAND, A. H. P. Non-Newtonian Flow and Heat Transfer. New york, john Wiley & Sons, 469p. 1967.

- STANLEY, P.R. The Properties of chocolate in Relation to Structure. **Food Manufacture Ind. Res. Assoc.**, n. 413. 1941; citado por CHEVALLEY, J. Na adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p. 219-229, feb., 1991.
- STAUFFER, M.B. Chocolate Behavior – What Influences Your Seletion? **The Manufacturing Confectioner**, v. 78, n. 09, p. 75-79, sept, 1994.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. Michigan; Freeman Press, 2. ed., 1996. 418 p.
- STEINNER. E. H. a New Rheological Relationship to Express the Flow Properties of Melted Chocolate **Rev. Int. Chocolat.** v. 13 (7). p. 290-294. 1958<sub>a</sub>; citado por WILSON, L.L.; SPEERS, R.A.; TUNG, M.A. Yield Stress in Molten Chocolates. **Journal of Texture Studies** 24 (3): p. 269-286. Sept. 1993.
- STEINNER. E. H. a New Rheological Relationship to Express the Flow Properties of Melted Chocolate **Rev. Int. Chocolat.** v. 13 (7). p. 290-294. 1958; citado por CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.1, p. 177-196, jan., 1975. Boston.
- STEINNER. E. H. Melted chocolate: Measuring its Viscosity. **Manuf. Confectioner** v. 52 (9), 1972. citado por CHEVALLEY, J. Na adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p. 219-229, feb., 1991.
- TANERI, C. E. Chocolate liquors: factors affecting viscosity. **The Manufacturing Confectioner**. 56 (3): 45-55, mar. 1976
- TROWELL. H., BURKITT. T.W., **Dietary Fiber – Component of Food: Nutritional Function in Healt and Disease** ILSI Human Nutrition Rewiews. Springer-Verlag. London. p. 194. 1986

- TSCHEUSCNER, D. WUNSCHE, D. Rheological Properties of Chocolate Masses and the Influence of some Factors, citado por SHERMAN, P. **Food Texture and Rheology**. v.2 (26), 1979.
- VIDAL, J. R. M.B. **Estudo reológico do suco de manga – efeito dos sólidos solúveis**. Campinas, 1997. 81 p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- VISSOTTO, F. Z.; BRAGAGNOLO, N., TURATI, J. N.; SOLER, M. P.; LUCCAS, V.; VITALI, A. A. Propriedades Reológicas de Chocolates Comerciais Tipo Cobertura. **Coletânea ITAL**. 27(1,2): p. 129-137, jan-dez. 1997.
- VISSOTTO, F. Z.; BRAGAGNOLO, N., TURATI, J. N.; GRIMALD, R.; FIGUEIREDO, M. S. Caracterização Físico-química e Reológica de Chocolates Comerciais Tipo Cobertura Elaborados com Gorduras Alternativas. **Brasilian Journal Food Technology**. 2(1,2): p. 139-148, 1999.
- WAINWRIGHT, B. The Contribution of Oils and Fats in Confections. **Candy Industrie**. V. 76, n. 09, p. 44-49. October, 1996.
- WEYLAND, M. Shelf Life of Chocolate and Compound Coatings. **The Manufacturing confectioner** v. 78, n. 09, p. 121-140, September, 1998.
- WILSON, L.L.; SPEERS, R.A.; TUNG, M.A. Yield Stress in Molten Chocolates. **Journal of Texture Studies** 24 (3): p. 269-286. Sept. 1993.
- WINDHAB, E.J, BOLLIGER, S., BREITSCHUH, B., WAGNER, T. Comparison of Precrystallization of Chocolate. **Journal of Food Engineering**. v. 35, p. 281-297, feb. 1998.

**APÊNDICE I**

Tabela A1a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 38 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.122	0	0
137.3	12.75	10.77
235.5	26.01	9.054
332.3	39.05	8.509
440.3	52.3	8.419
542.0	65.59	8.263
646.1	78.69	8.21
751.1	91.74	8.188
853.8	104.9	8.136
959.4	118.2	8.114
1060	131.3	8.071
1159	144.4	8.027
1263	157.5	8.020
1365	170.8	7.991
1462	183.9	7.951
1561	197.1	7.919
1656	210.2	7.881
1748	223.4	7.827
1849	236.6	7.814
1939	249.6	7.767

Tabela A2a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 40 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.16	0	0
124.6	12.72	9.793
213.1	26	8.195
297.5	39.05	7.617
389.8	52.3	7.454
478.8	65.59	7.300
569.2	78.69	7.234
662.6	91.74	7.222
755.4	105	7.196
846.3	118.1	7.164
933.3	131.3	7.109
1036	144.6	7.166
1128	157.5	7.160
1215	170.8	7.117
1308	183.9	7.115
1398	197.1	7.095
1531	210.2	7.281
1578	223.5	7.06
1666	236.6	7.043
1746	249.6	6.997

Tabela A3a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 42 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.128	0	0
123.1	12.72	9.674
204.4	26.01	7.858
285.7	38.86	7.352
367.9	52.49	7.008
450.5	65.59	6.868
539.9	78.69	6.862
621.6	91.84	6.768
708.1	105.1	6.735
794.1	118.3	6.711
881.6	131.3	6.715
965.2	144.6	6.674
1049	157.8	6.647
1124	170.9	6.581
1227	184	6.670
1306	197.1	6.625
1396	210.3	6.637
1476	223.6	6.600
1553	236.7	6.563
1638	249.8	6.558

Tabela A4a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 45 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.126	0	0
108.6	12.7	8.552
178.4	25.99	6.865
249.1	38.91	6.403
323.2	52.54	6.152
394.6	65.64	6.012
463	78.69	5.884
546.6	91.89	5.949
620.4	105.1	5.904
695.7	118.3	5.879
771.4	131.4	5.872
849.6	144.6	5.877
917.1	157.7	5.815
997.7	170.9	5.837
1080	183.9	5.873
1157	197.1	5.870
1233	210.3	5.862
1309	223.5	5.858
1391	236.6	5.880
1470	249.8	5.887

Tabela A5a: Média dos dados experimentais do chocolate sem fibras a 50 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.126	0	0
108	12.76	8.469
165.6	25.98	6.372
224.9	39.39	5.710
289.8	52.54	5.515
341.1	65.69	5.192
411.5	78.69	5.229
468.6	91.89	5.100
522.9	105.1	4.974
613.3	118.3	5.185
665.1	131.3	5.065
716.9	144.5	4.962
777.1	157.8	4.925
840.6	170.9	4.919
924.2	184	5.023
1019	197.1	5.172
1030	210.4	4.896
1164	223.5	5.210
1189	236.6	5.026
1238	249.8	4.957

Tabela A6a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 38 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.122	0	0
12.72	180	14.150
26	270	10.384
39.3	428	10.890
52.49	528	10.059
65.64	636	9.689
78.74	771.2	9.794
91.89	874.4	9.515
105.1	966.3	9.1941
118.3	1090.4	9.2172
131.4	1163.7	8.8561
144.5	1255	8.6851
157.8	1388	8.7959
170.9	1478	8.6483
183.9	1583	8.6079
197.1	1663	8.4373
210.4	1778	8.450
223.6	1867	8.3497
236.6	1956	8.2671
249.8	2106	8.4307

Tabela A7a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 40 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.123	0	0
172.9	12.77	13.54
256.7	26.01	9.869
342.1	39.2	8.726
428.6	52.44	8.172
524.4	65.64	7.988
615.3	78.69	7.819
720.4	91.89	7.840
814.7	105	7.756
942.3	118.3	7.966
988.2	131.4	7.522
1091	144.6	7.543
1190	157.7	7.544
1357	170.9	7.938
1466	184	7.970
1488	197.2	7.548
1602	210.3	7.615
1712	223.5	7.659
1790	236.7	7.565
1882	249.8	7.534

Tabela A8a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 42 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.121	0	0
160.1	12.75	12.560
243.3	25.99	9.362
325.7	39.2	8.310
407.8	52.54	7.762
498.8	65.69	7.593
576.5	78.74	7.321
671.8	91.98	7.303
763.7	105.1	7.264
854.6	118.3	7.222
936.7	131.3	7.132
1045	144.5	7.232
1139	157.7	7.221
1228	171	7.183
1329	183.9	7.227
1423	197.2	7.217
1527	210.4	7.257
1622	223.6	7.257
1702	236.6	7.195
1798	249.8	7.197



Tabela A9a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 45 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.121	0	0
150.6	12.69	11.87
221.4	26	8.515
293	38.91	7.530
362.6	52.35	6.926
446.6	65.44	6.825
518	78.84	6.570
587.4	91.79	6.399
664.6	105	6.331
746.7	118.1	6.321
822.5	131.3	6.263
929	144.4	6.433
977.9	157.5	6.208
1060	170.7	6.209
1132	184	6.151
1223	197	6.208
1294	210.3	6.155
1367	223.5	6.119
1446	236.7	6.109
1518	249.6	6.081

Tabela A10a: Média dos dados experimentais do chocolate enriquecido com fibras a 50 °C

$\sigma$ (Pa)	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (Pa.s)
0.120	0	0
127.4	12.73	10.01
191.5	25.99	7.366
255.9	39.39	6.497
315.2	52.44	6.011
377.3	65.69	5.744
442.3	78.69	5.621
507.8	91.89	5.526
564	105.2	5.362
635.4	118.3	5.372
705.7	131.3	5.374
774.2	144.5	5.357
823.5	157.7	5.223
894.4	170.9	5.233
970.2	183.9	5.276
1028	197.2	5.212
1099	210.4	5.224
1152	223.7	5.151
1216	236.6	5.137
1281	249.7	5.131

## APÊNDICE II

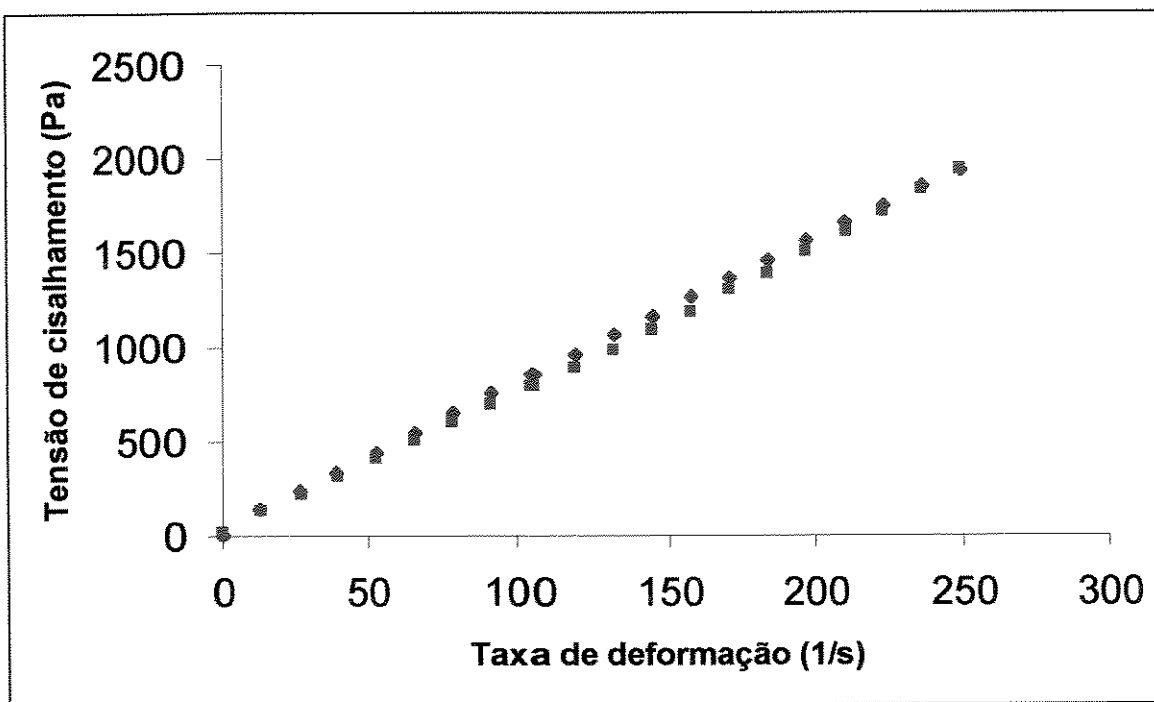


Figura A2a: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 38 °C: ▴ ascendente ▾ descendente

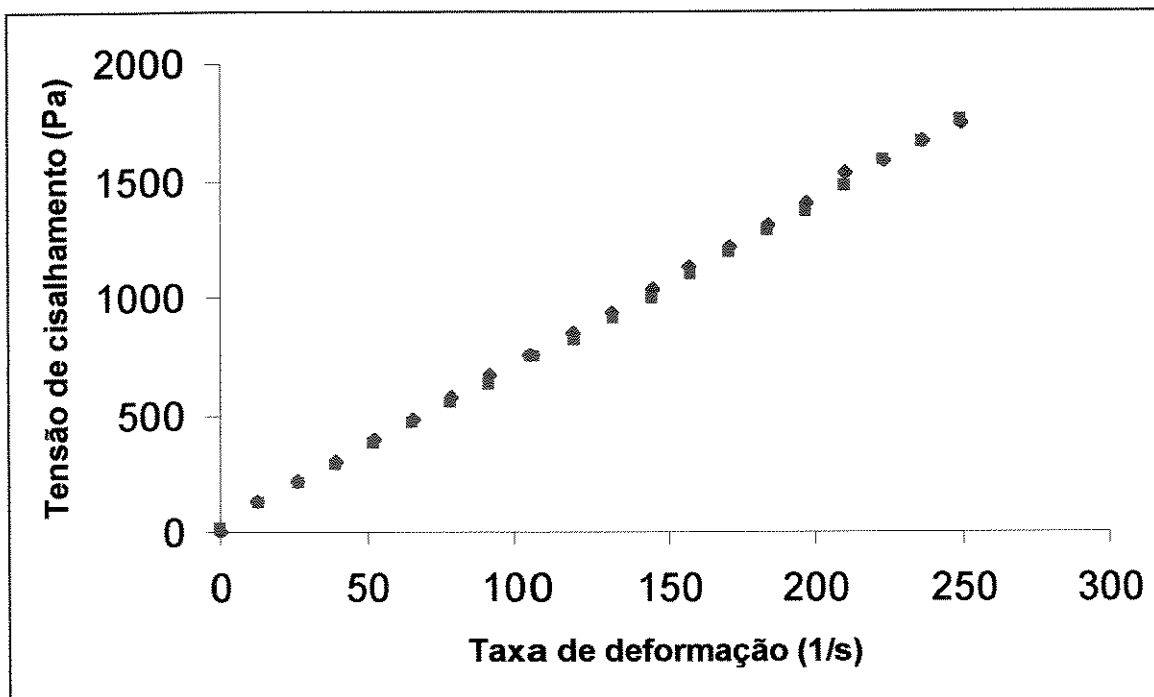


Figura A2b: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 40 °C: ▴ ascendente ▾ descendente

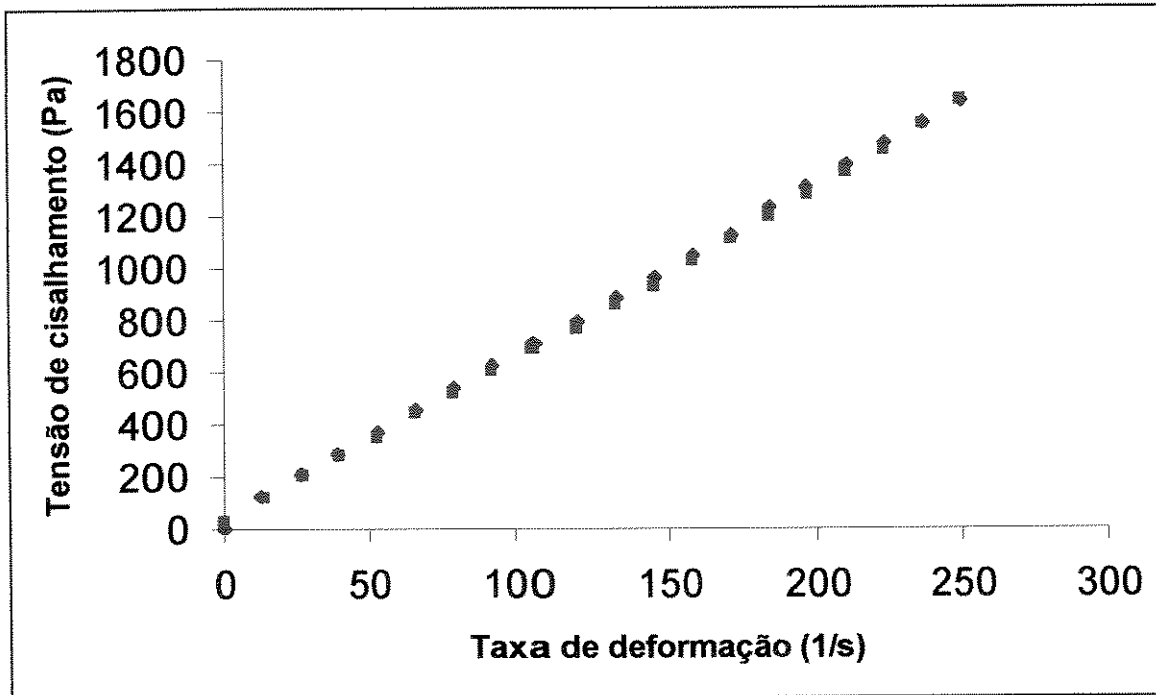


Figura A2c: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 42 °C: ◻ ascendente ◯ descendente

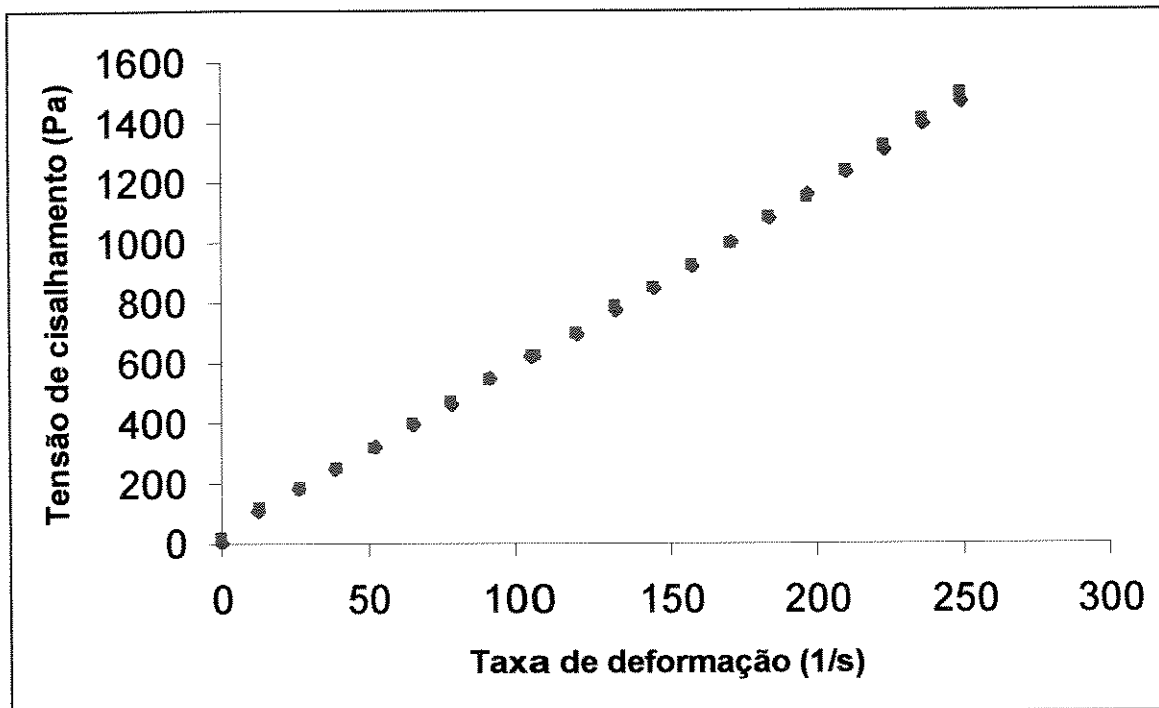


Figura A2d: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 45 °C: ◻ ascendente ◯ descendente

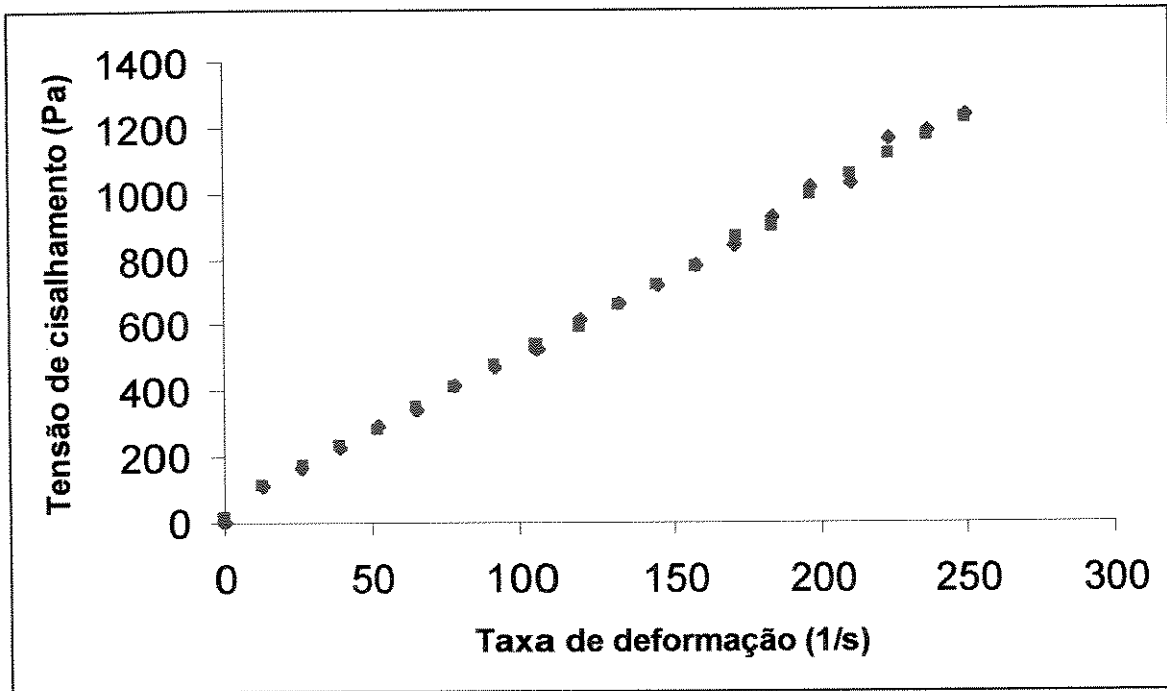


Figura A2e: Reograma do chocolate sem fibras (CSF), a 50 °C: ■ ascendente ▾ descendente

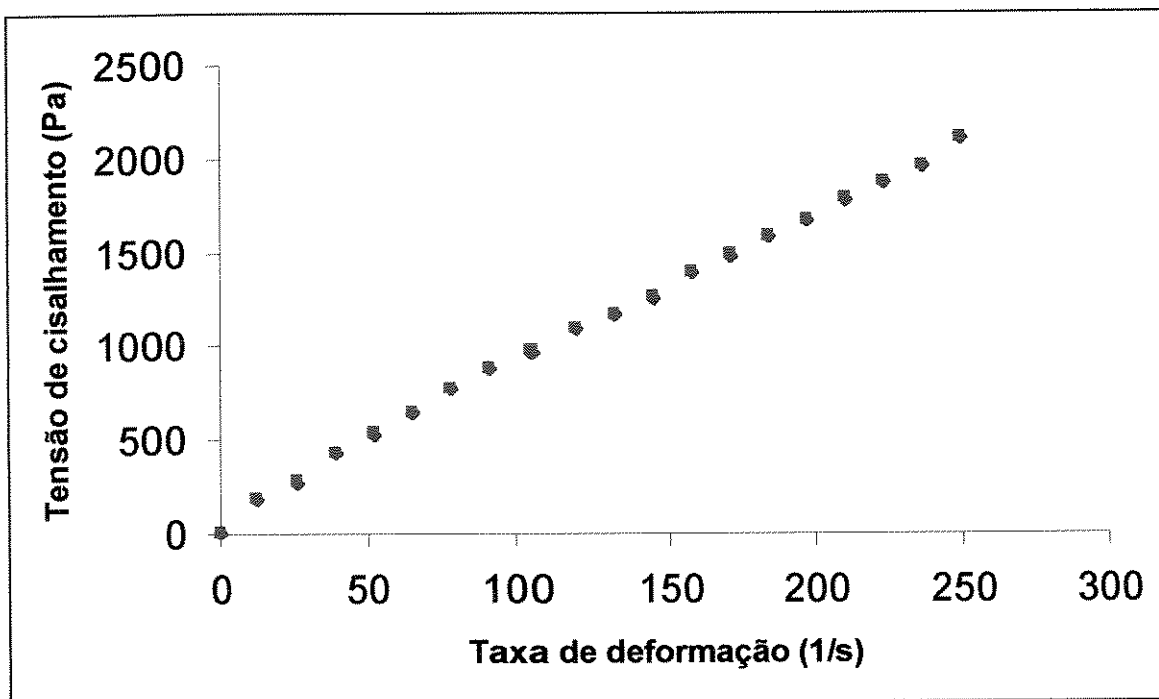


Figura A2f: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 38 °C: ■ ascendente ▾ descendente

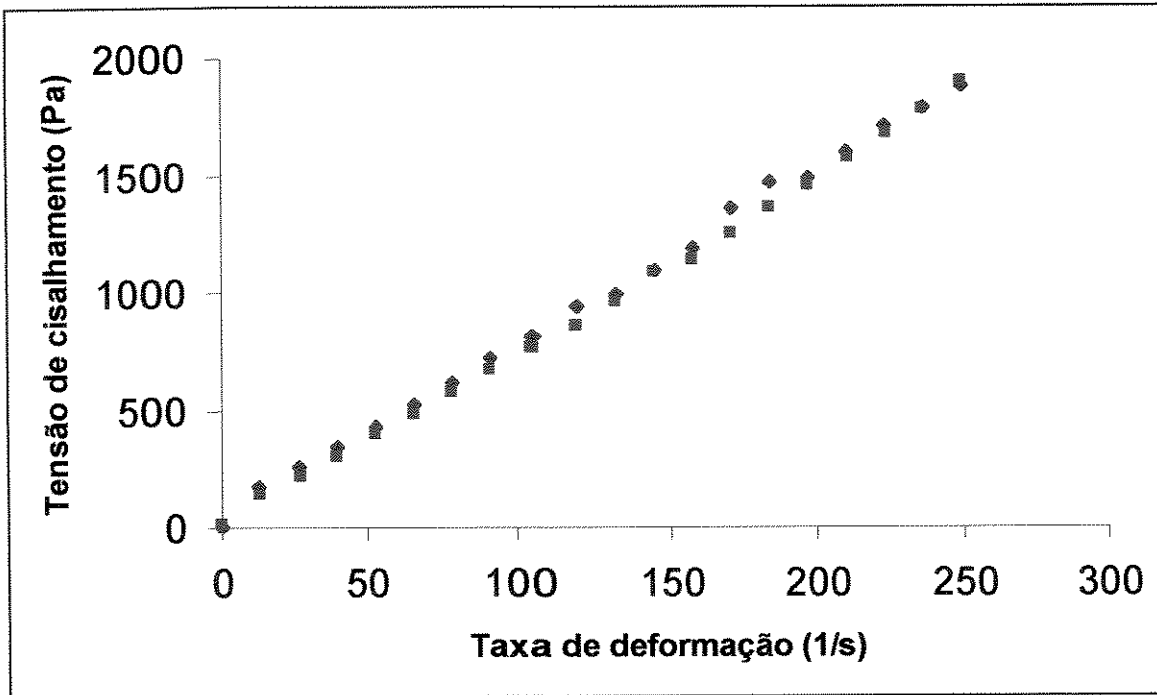


Figura A2g: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 40 °C: ■ ascendente ○ descendente

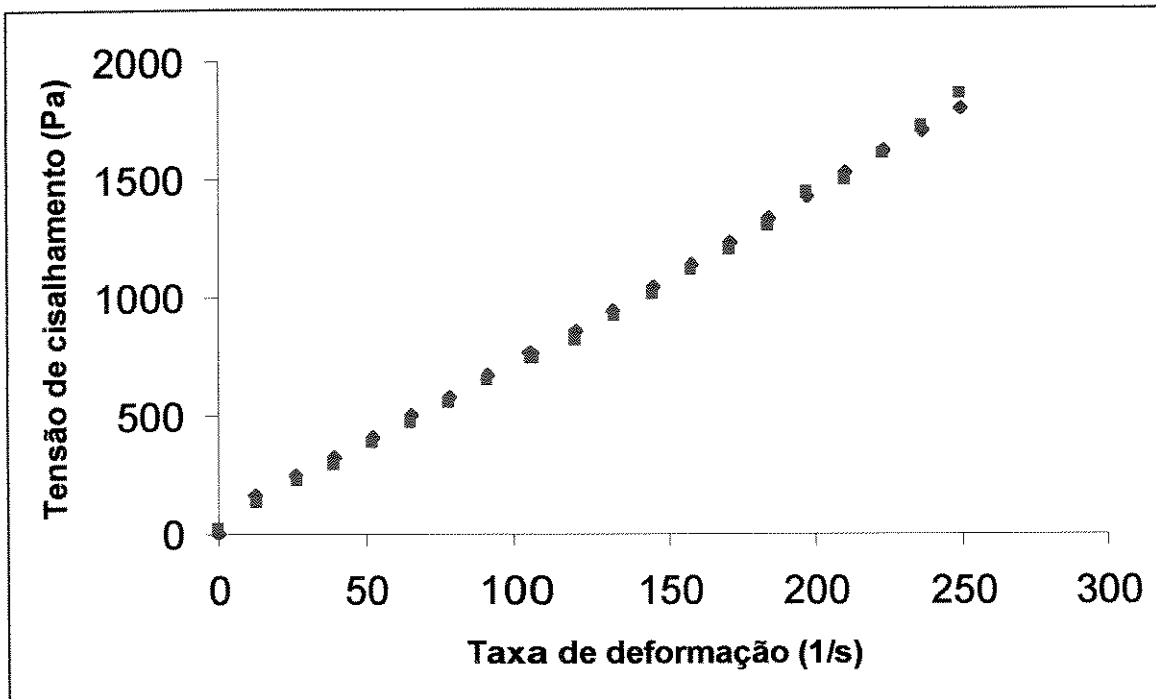


Figura A2h: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 42 °C: ■ ascendente ○ descendente

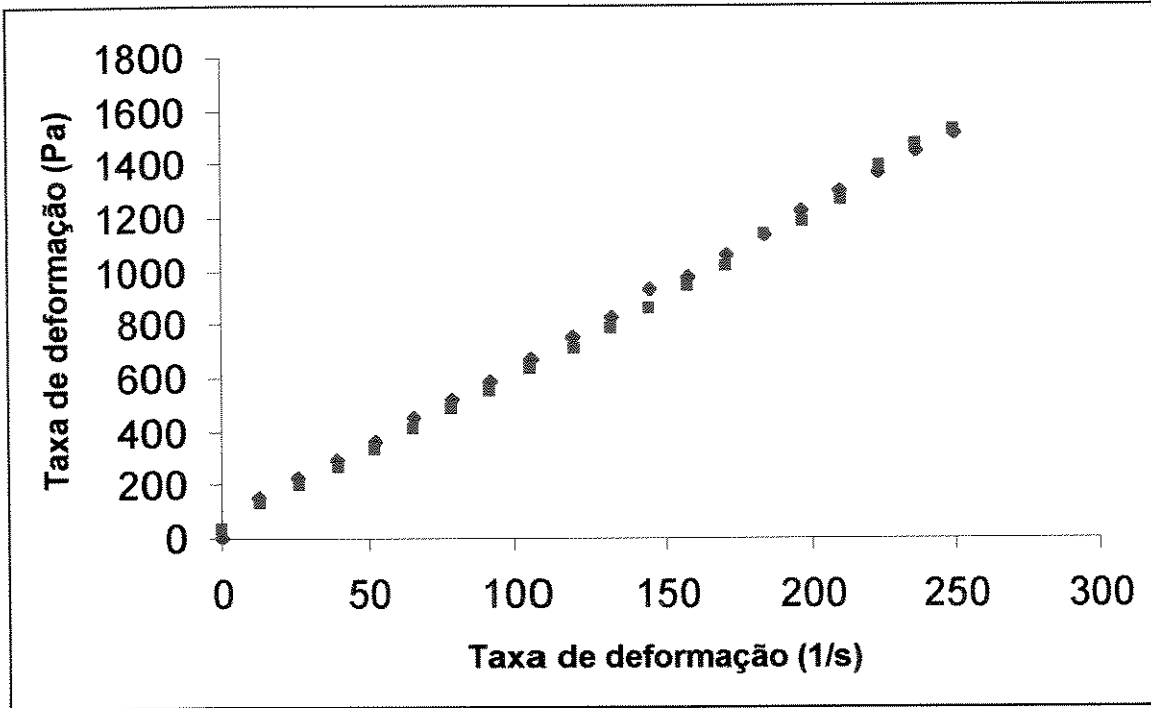


Figura A2i: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 45 °C: ■ ascendente ○ descendente

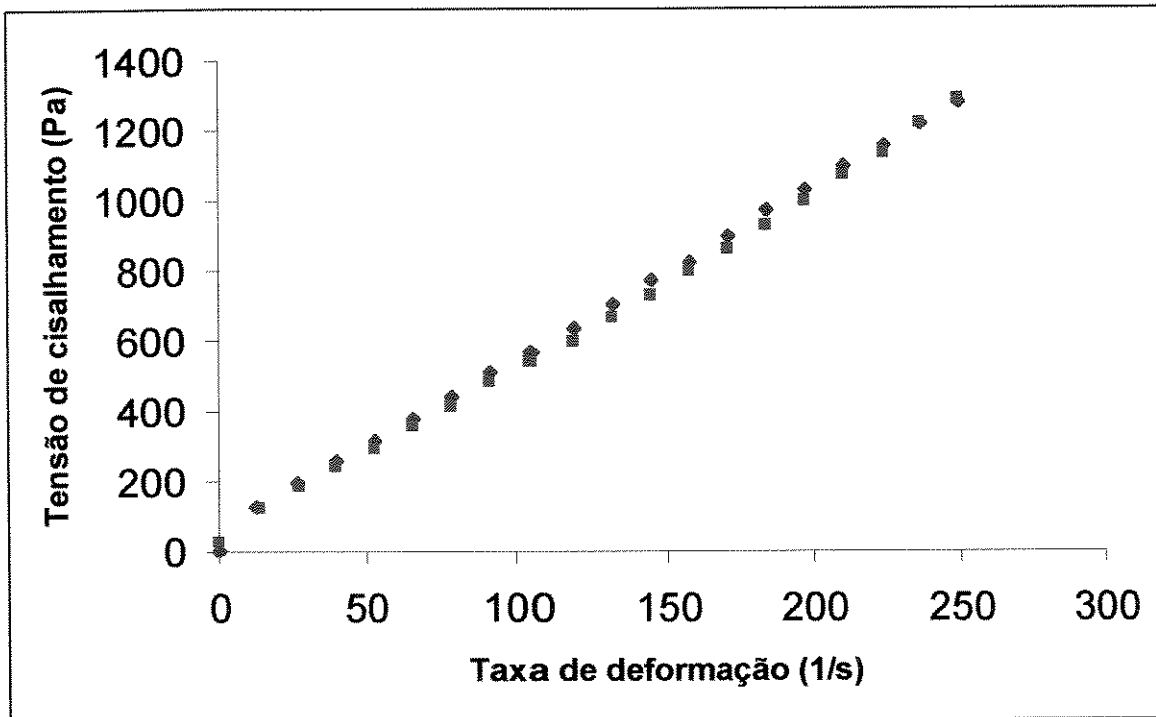


Figura A2j: Reograma do chocolate com fibras (CSF), a 50 °C: ■ ascendente ○ descendente

### APÊNDICE III

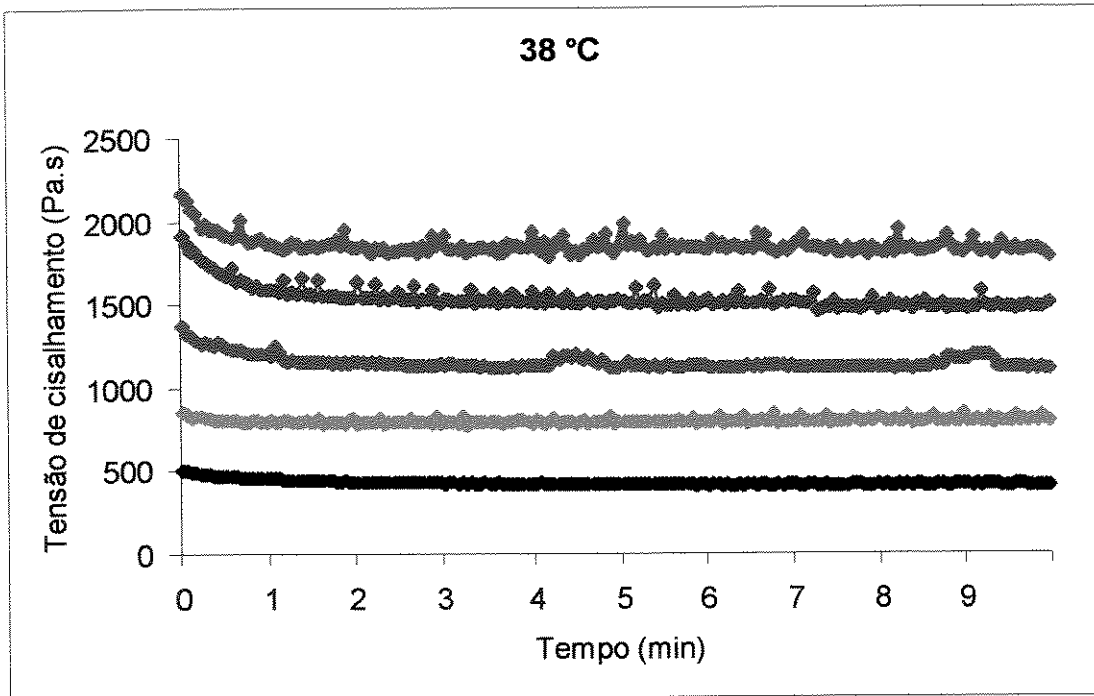


Figura A3a: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 38 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

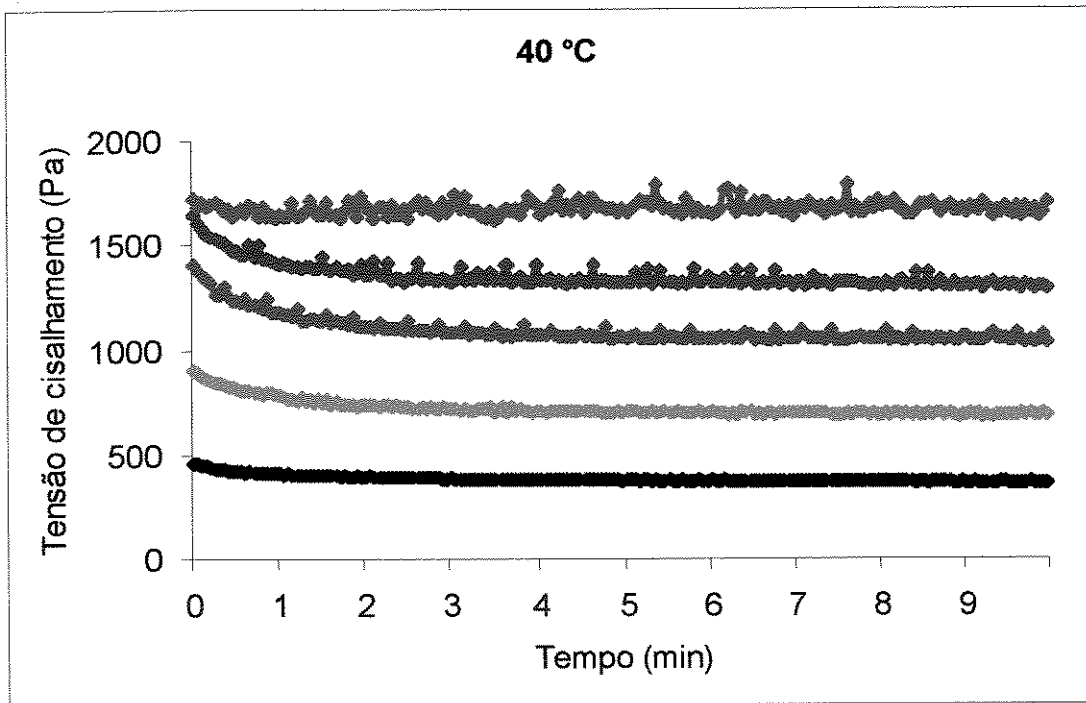


Figura A3b: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 40 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

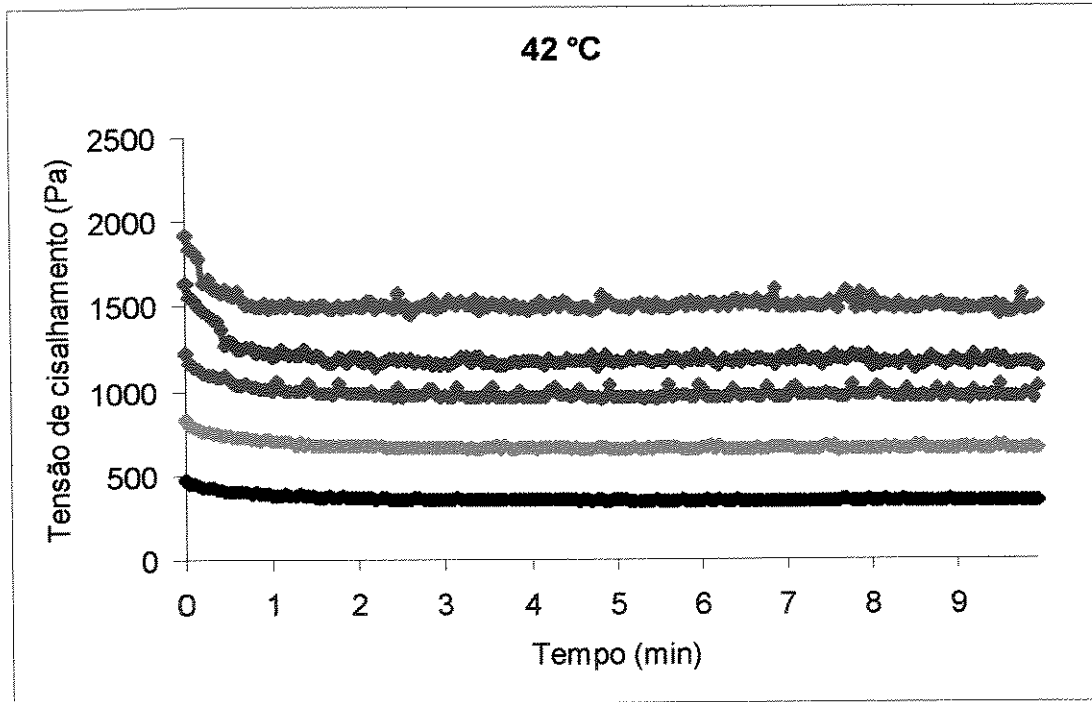


Figura A3c: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 42 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

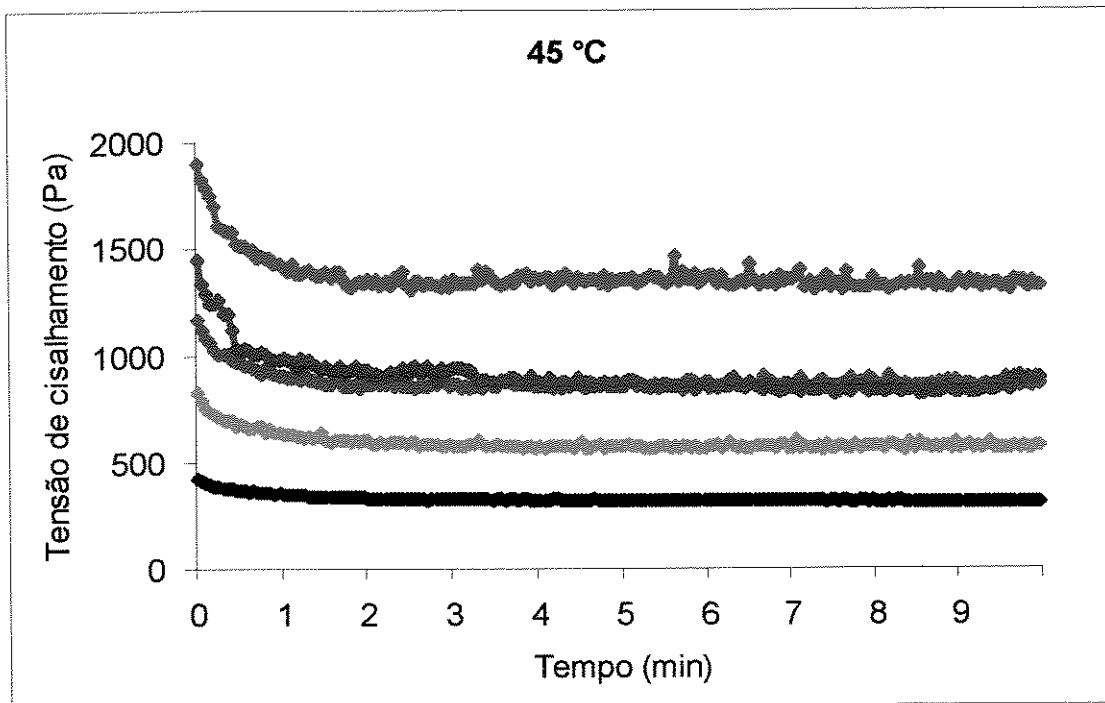


Figura A3d: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 45 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>



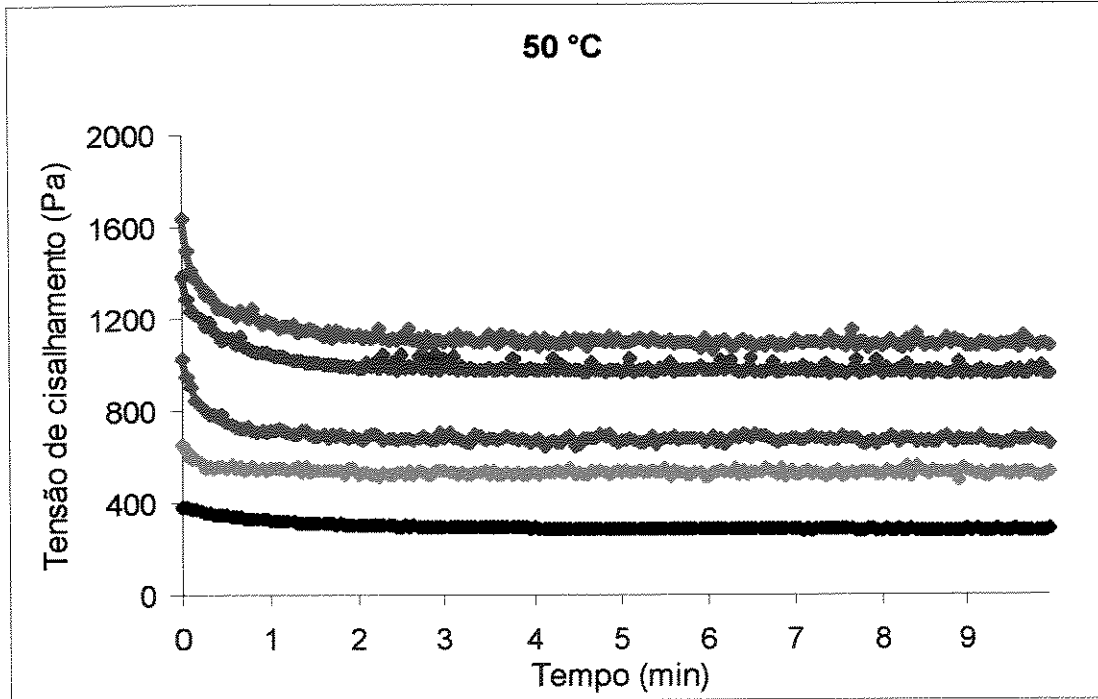


Figura A3e: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CSF a 50 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

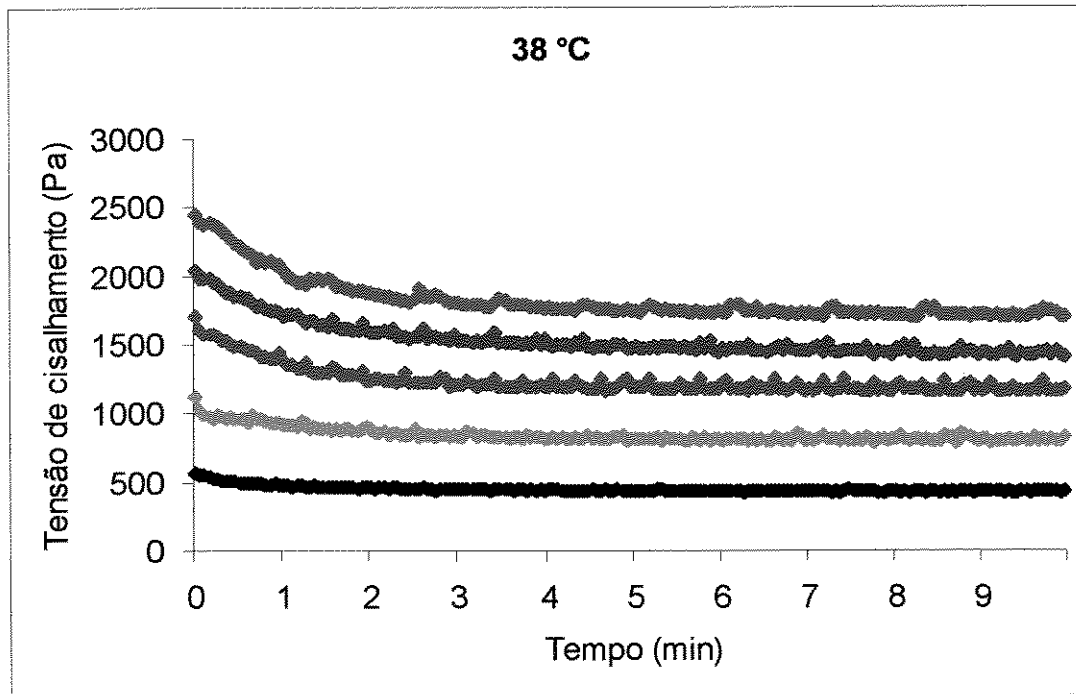


Figura A3f: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 38 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

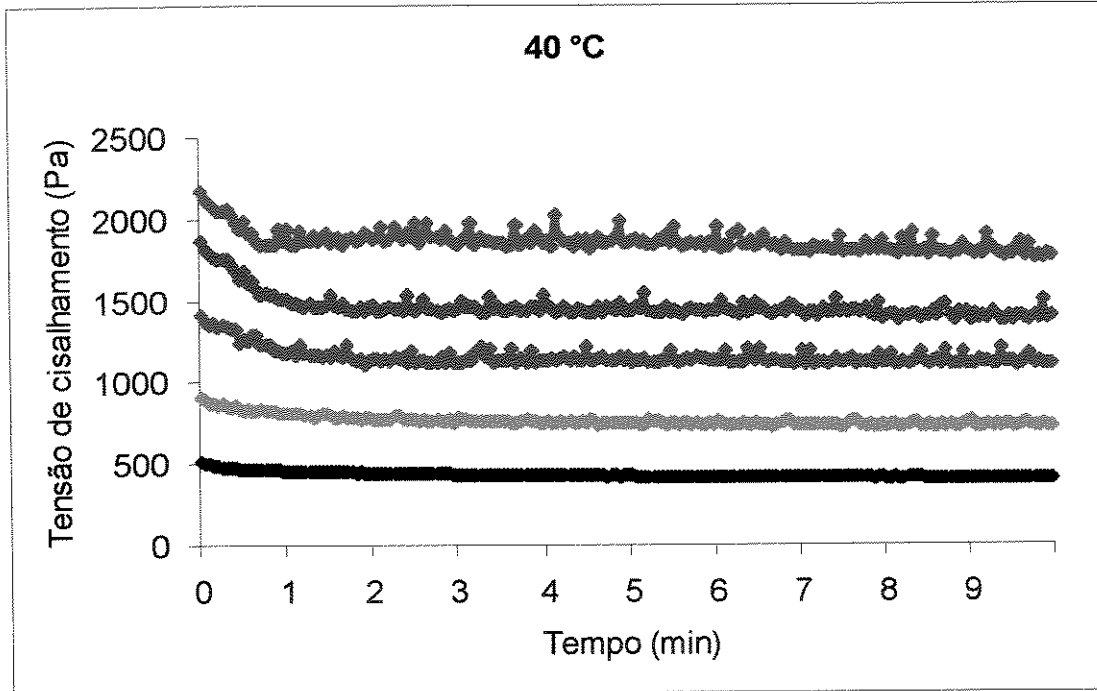


Figura A3g: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 40 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

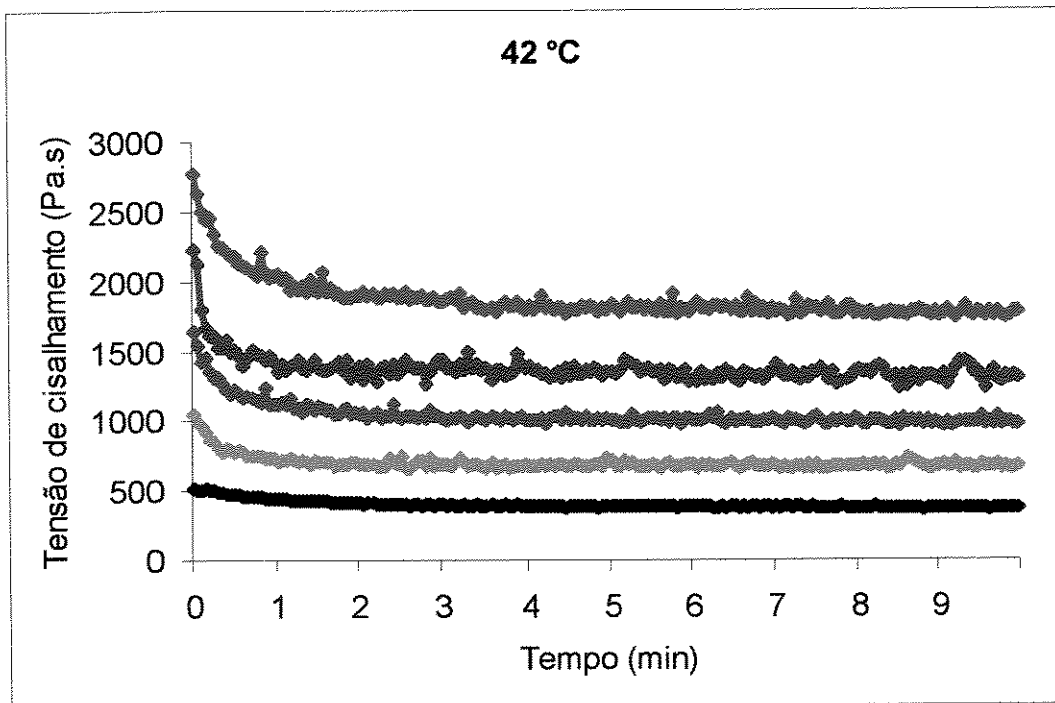


Figura A3h: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 42 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

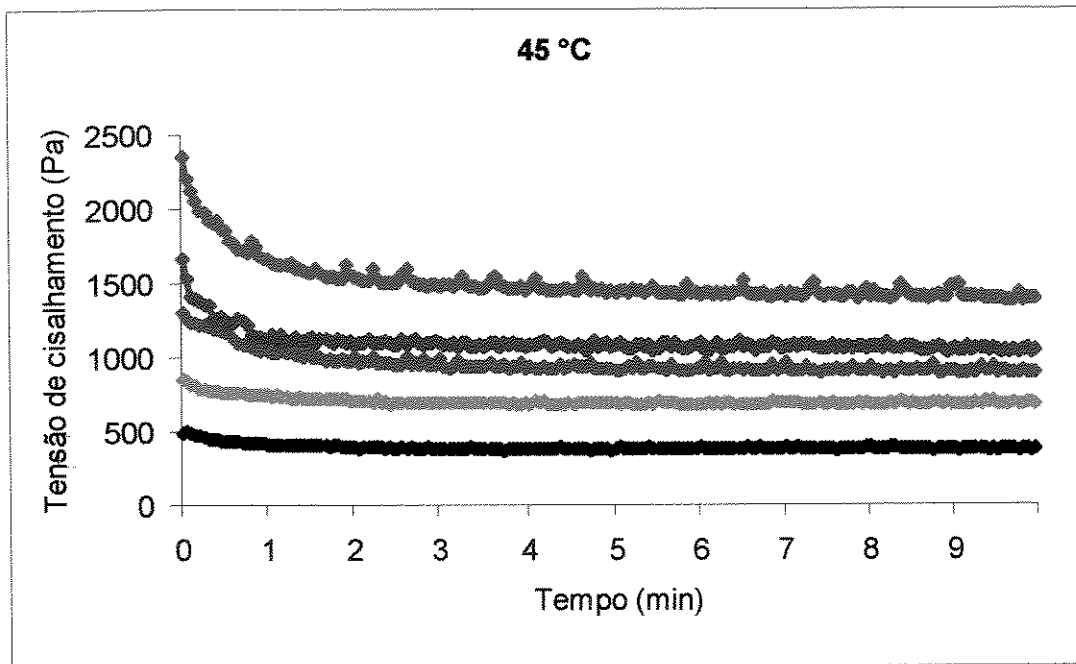


Figura A3i: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 45 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

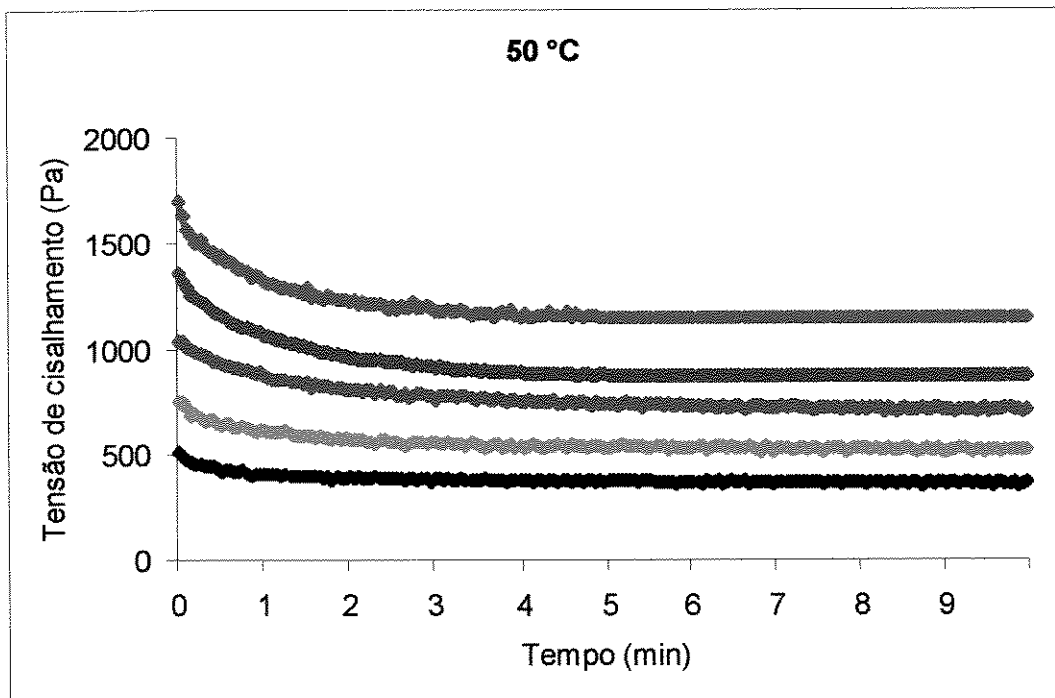


Figura A3j: Tensão de cisalhamento em função do tempo, a taxas de deformação constantes para amostra CEF a 50 °C • 50 s<sup>-1</sup> • 100 s<sup>-1</sup> • 150 s<sup>-1</sup> • 200 s<sup>-1</sup> • 250 s<sup>-1</sup>

## PÊNDICE IV

### Exemplo de aplicação prática:

O objetivo deste exemplo prático é mostrar como os parâmetros ajustados por um modelo (tabelas 4.3 a 4.8) podem ser utilizados.

Dados práticos:

voltagem = 220 Volts

corrente elétrica = 9,8 A (succionando a massa)

$\rho_{CSF} = 1,2734 \text{ g/ml}$

$\rho_{CEF} = 1,2874 \text{ g/ml}$

vazão = 1.707 kg/h

$L_{\text{sucção}} = 6,20 \text{ m}$

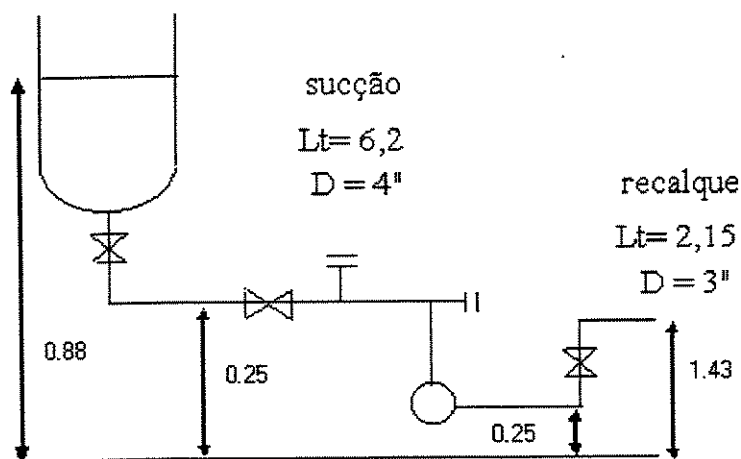
$L_{\text{recalque}} =$

acessórios

$\Sigma K_{\text{sucção}} = 190.000$

$\Sigma K_{\text{recalque}} = 240.000$

As medidas estão em metros:



Os cálculos que seguem são da amostra de chocolate sem fibras (CSF) utilizando os parâmetros ajustados por Bingham (tabela 4.5). Os resultados das amostras CSF e CEF utilizando os outros parâmetros estão na tabela A4a e A4b.

Na linha de sucção

$$D = 4''$$

Cálculo da velocidade média:

$$v_s = \frac{V}{\rho * A} \text{ onde } V = \text{vazão}; \rho = \text{densidade e } A = \text{área}$$

$$v_s = 0.046 \text{ m/s}$$

Cálculo do número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho * v_s * D}{\eta} \text{ onde } \rho = \text{densidade}; D = \text{diâmetro do tubo}; \eta = \text{viscosidade aparente}$$

$$Re = 0.7698$$

Cálculo de fator de atrito:

$$f = 64/Re = 83.1316$$

$$E_{fs} = \left( f * \frac{L}{D} + \sum K \right) * \frac{v^2}{2}$$

$$E_{fs} = 205.7514 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

## Na linha de recalque

$$D = 3''$$

Cálculo da velocidade média:

$$v_s = \frac{V}{\rho * A} \text{ onde } V = \text{vazão}; \rho = \text{densidade e } A = \text{área}$$

$$v_s = 0.082 \text{ m/s}$$

Cálculo do número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho * v_s * D}{\eta} \text{ onde } \rho = \text{densidade}; D = \text{diâmetro do tubo}; \eta = \text{viscosidade aparente}$$

$$Re = 1.026$$

Cálculo de fator de atrito:

$$f = 64/Re = 62.3487$$

$$E_{fs} = \left( f * \frac{L}{D} + \sum K \right) * \frac{v^2}{2}$$

$$E_{fs} = 805.9046 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

Cálculo do trabalho útil fornecido pela bomba (W):

$$W = \frac{P_2 - P_1}{\rho} + (Z_2 - Z_1) * g + \frac{v_1^{-2}}{2 * \alpha} - \frac{v_2^{-2}}{2 * \alpha} + E_{fs} + E_{fr}$$

$$P1 = P2$$

Z1 = altura média dentro da concha = 0,88 m

Z2 = altura de descarga da massa = 1,43 m

$$\alpha = \frac{2}{2-c} \text{ onde } \alpha = \text{fator de correção de energia cinética}$$

$$c = \frac{\sigma_o}{\sigma_w} = \frac{2 * \sigma_o}{f * \rho * v^2}$$

$$W = 824.4131 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

Tabela A4a: Resultados dos trabalhos fornecidos pela bomba (W) para a amostra CSF, utilizando os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham, Casson e Windhab.

<b>Bingham</b>			
	<b>Re</b>	<b>f</b>	<b>Efs (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>
<b>Subida</b>	0.7698631	83.131663	205.7514
<b>Recalque</b>	1.0264841	62.348747	805.9046
<b>W (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	824.41317		
<b>Casson</b>			
	<b>Re</b>	<b>f</b>	<b>Efs (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>
<b>Subida</b>	0.79882	80.11821	205.5575
<b>Recalque</b>	1.065093	60.08866	805.6921
<b>W (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	853.4881		
<b>Windhab</b>			
	<b>Re</b>	<b>f</b>	<b>Efs (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>
<b>Subida</b>	0.769773	83.14136	205.7521
<b>Recalque</b>	1.026364	62.35602	805.9053
<b>W (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	824.5803		

Tabela A4b: Resultados dos trabalhos fornecidos pela bomba (W) para a amostra CEF, utilizando os parâmetros ajustados pelos modelos de Bingham, Casson e Windhab.

<b>Bingham</b>			
	<b>Re</b>	<b>f</b>	<b>Efs (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>
<b>Subida</b>	0.7366684	86.877623	201.5367
<b>Recalque</b>	0.9822245	65.158217	788.7306
<b>W (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	719.61581		
<b>Casson</b>			
	<b>Re</b>	<b>f</b>	<b>Efs (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>
<b>Subida</b>	0.779721	82.0806	201.2346
<b>Recalque</b>	1.039629	61.56045	788.3996
<b>W (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	824.6472		
<b>Windhab</b>			
	<b>Re</b>	<b>f</b>	<b>Efs (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>
<b>Subida</b>	0.736604	86.88516	201.5372
<b>Recalque</b>	0.982139	65.16387	788.7312
<b>W (m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)</b>	1086.789		