



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

COMPORTAMENTO TERMO-MECÂNICO DO
"COMPOUND"
(chocolate composto)

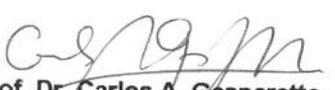
Daniela Mara Augimeri de Goes Lima
Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
Orientador

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Daniela Mara Augimeri de Goes Lima Comandini, aprovada pela Comissão Julgadora em 22 de agosto de 2000.

Campinas, 22 de agosto de 2000.


Prof. Dr. Carlos A. Gasparetto
Presidente da Banca

Campinas
São Paulo - Brasil
2000

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE



970015057

UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	T/Unicamp L628c		
V.	Ex.		
TOMBO BC	42492		
PROC.	16/278/00		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.º	R\$ 29,00		
DATA	07/30/00		
N.º CPD			

CM-00147048-3

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

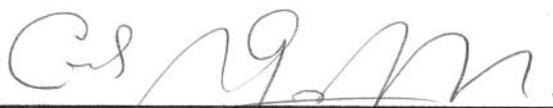
L628c

Lima, Daniela Mara Augimeri de Goes
Comportamento termo-mecânico do "compound"
(chocolate composto) / Daniela Mara Augimeri de Goes
Lima. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

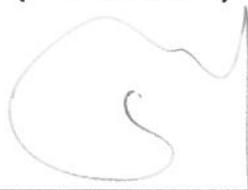
Orientador: Carlos Alberto Gasparetto
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

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

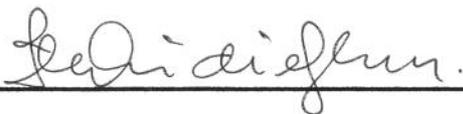
BANCA EXAMINADORA



**Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(Orientador)**



**Prof. Dr. N. Horácio Pezoa Garcia
(Membro)**



**Prof. Dra. Fernanda E. X. Murr
(Membro)**

**Dra. Denise C. P. Jardim
(Membro)**

**Campinas
São Paulo - Brasil
2000**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

***À Deus, acima de tudo.
Aos meus pais, pelo estímulo,
confiança e incentivo sem cobranças.
Ao meu irmão, pelo carinho,
cumplicidade, momentos compartilhados,
segredos guardados.
Ao meu marido, pela resignação das
noites frias passadas junto ao travesseiro
vazio.***

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

***Vencer não é competir com o outro.
É derrotar seus inimigos interiores.
É a própria realização do ser.***

Roberto Shinyashiky

AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto*, mais que um orientador, um amigo sempre presente, transmitindo confiança e tornado possível a concretização das idéias.

Aos *Prof. Dr. N. Horacio Pezoa Garcia* e *Prof. Dra. Fernanda E. X. Murr*, pelas sugestões dadas na fase de correção.

À *Bel Produtos Alimentícios*, pelo apoio, incentivo e compreensão em função das minhas ausências.

À *Cargill*, em especial à *Débora*, pela atenção e disponibilidade dos técnicos e do laboratório.

Ao *Laboratório de Engenharia do Petróleo*, representado pelo *Sr. Pompeu*, por toda colaboração e ajuda prestadas.

Ao *Laboratório de Engenharia de Alimentos*, por toda contribuição prestada e pela amizade oferecida.

Ao grande amigo *Raniere*, pelo apoio e amizade.

Às amigas *Cristiana*, *Henelyta*, *Denise* e *Ângela*, pelo apoio e ajuda em todas as horas.

Aos *professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos*.

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

Daniela Mara Augimeri de Goes Lima

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	vi
SUMMARY.....	vii
1-INTRODUÇÃO.....	01
1.1- OBJETIVO.....	06
2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	07
2.1-CHOCOLATE – GENERALIDADES.....	07
2.2-PROCESSO DE FABRICAÇÃO E QUALIDADE DO CHOCOLATE.....	08
2.2.1-Ingredientes.....	08
2.2.1.1- Liquor de cacau.....	08
2.2.1.2- Manteiga de Cacau.....	09
2.2.1.3- Açúcar.....	10
2.2.1.4- Leite em Pó.....	10
2.2.1.5- Cacau em Pó.....	11
2.2.1.6- Emulsificantes.....	12
2.2.1.7- Aromatizantes.....	13
2.2.2-Processo de Fabricação Tradicional do Chocolate.....	13
2.2.2.1- Mistura.....	13
2.2.2.2- Refino.....	14
2.2.2.3- Conchagem.....	15

2.2.2.4- Têmpera.....	17
2.2.2.5- Moldagem e Cobertura.....	18
2.2.2.6- Resfriamento.....	19
2.2.3- Processo Alternativo de Fabricação de Coberturas.....	20
2.3-GORDURAS.....	21
2.3.1-Manteiga de Cacau.....	21
2.3.2-Gorduras Vegetais Hidrogenadas.....	22
2.3.3-Curva de Sólidos e Ponto de Fusão.....	27
2.4-COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS.....	30
2.4.1-Tipos de fluidos.....	30
2.4.1.1- Fluidos Newtonianos.....	30
2.4.1.2- Fluidos Não-Newtonianos.....	31
2.4.2- Classificação Geral dos Fluidos.....	32
2.4.2.1- Fluidos não newtonianos independentes do tempo.....	32
2.4.2.2- Fluidos não newtonianos dependentes do tempo.....	33
2.5- REOLOGIA DO CHOCOLATE.....	34
2.5.1-Fatores que afetam a viscosidade do chocolate.....	40
2.5.1.1- Temperatura.....	41
2.5.1.2- Teor de Gordura.....	41
2.5.1.3- Teor de Umidade.....	42
2.5.1.4- Teor e Tamanho das Partículas Sólidas.....	42
2.5.1.5- Teor de Lecitina e Outros Emulsionantes.....	43
2.5.1.6- Tixotropia.....	44

2.6- MEDIDAS DE VISCOSIDADE NO CHOCOLATE.....	45
2.6.1- Reômetro Rotacional de Cilindro Concêntrico.....	46
2.6.2- Reômetro Rotacional de Cone e Placa.....	48
2.6.3- Reômetro Rotacional de Placas Paralelas.....	48
3-MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1- Matérias-primas e obtenção das amostras.....	50
3.1.1- Preparo das amostras.....	50
3.1.2- Características físico-químicas das matérias-primas.....	52
3.1.2.1- Cacau em pó.....	53
3.1.2.2- Leite em pó desnatado.....	53
3.1.2.3- Açúcar refinado granulado.....	54
3.1.2.4- Gorduras.....	54
3.1.2.5- Lecitina de soja.....	55
3.1.3- Características físico-químicas das amostras.....	55
3.2- Determinação da viscosidade.....	56
3.2.1- Roteiro para determinação da viscosidade.....	59
3.3- Tratamento dos dados experimentais.....	61
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1- Caracterização das matérias-primas.....	63
4.2- Caracterização das amostras.....	66
4.3- Comportamento reológico.....	67
4.3.1- Sistema de medidas.....	67
4.4- Viscosidade aparente.....	75

4.5- Efeito da temperatura.....	79
5-CONCLUSÃO.....	84
6-SUGESTÕES.....	86
7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
APÊNDICE.....	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 2.1-** Curva de Resfriamento de Jensen.....19
- Figura 2.2-** Curva de Sólidos da Manteiga de Cacau, Gordura Fracionada de Palmiste e Gordura Hidrogenada de Algodão por NMR.....27
- Figura 2.3-** Teor de Sólidos para a Mistura de Manteiga de Cacau com Gordura CBS Láurica.....29
- Figura 2.4-** Teor de Sólidos para a Mistura de Manteiga de Cacau com Gordura CBR Não Láurica.....29
- Figura 2.5-** Reograma de Casson Segundo a OICC.....39
- Figura 2.6-** Reômetro Rotacional tipo Couette e tipo Searle.....47

Capítulo 3

- Figura 3.2-** Esquema de um Reômetro de Cilindros Concêntricos.....57
- Figura 3.3-** Esquema do sistema de sensor ZA 15.....58

Capítulo 4

- Figura 4.1-** Curva de Sólidos das Gorduras Fracionada de Palmiste e Hidrogenada de Algodão por Dilatometria.....65

Figura 4.2- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para cobertura CBS descrita pelo Modelo de Casson.....	68
Figura 4.3- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para cobertura CBR descrita pelo Modelo de Casson.....	68
Figura 4.4- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as coberturas CBS e CBR a 42 °C, descritas pelo Modelo de Casson.....	71
Figura 4.5- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as coberturas CBS e CBR a 45 °C, descritas pelo Modelo de Casson.....	71
Figura 4.6- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as coberturas CBS e CBR a 50 °C, descritas pelo Modelo de Casson.....	72
Figura 4.7- Viscosidade Aparente da Cobertura CBS em diversas temperaturas.....	75
Figura 4.8- Viscosidade Aparente da Cobertura CBR em diversas temperaturas.....	76
Figura 4.9- Viscosidade Aparente das coberturas CBS e CBR a 42 °C.....	77
Figura 4.10- Viscosidade Aparente das coberturas CBS e CBR a 45 °C.....	77
Figura 4.11- Viscosidade Aparente das coberturas CBS e CBR a 50 °C.....	78

Figura 4.12- Efeito da Temperatura sobre o parâmetro K_c para a cobertura CBS.....80

Figura 4.13- Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para a cobertura CBS descrita pelo modelo de Casson, para K_c recalculado.....81

Figura 4.14- Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para a cobertura CBR descrita pelo modelo de Casson, para K_c recalculado.....82

Figura 4.15- Efeito da Temperatura sobre o parâmetro K_c para a cobertura CBR.....83

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 2.1- Características físico-químicas das gorduras vegetais.....	26
---	----

Capítulo 3

Tabela 3.1- Formulação utilizada para obtenção das amostras.....	51
---	----

Capítulo 4

Tabela 4.1- Características físico-químicas do cacau em pó.....	63
--	----

Tabela 4.2- Características físico-químicas do leite em pó desnatado.....	63
--	----

Tabela 4.3- Características físico-químicas do açúcar refinado.....	63
--	----

Tabela 4.4- Características físico-químicas da lecitina de soja.....	64
---	----

Tabela 4.5- Características físico-químicas das gorduras fracionada de palmiste (CBS) e hidrogenada de algodão (CBR).....	64
--	----

Tabela 4.6- Análise cromatográfica da gordura fracionada de palmiste (CBS) e hidrogenada de algodão (CBR)	64
--	----

Tabela 4.7- Dilatometria das gorduras fracionada de palmiste (CBS) e hidrogenada de algodão (CBR).....	65
---	----

Tabela 4.8- Características das amostras de coberturas CBS e CBR.....	66
--	----

Tabela 4.9- Parâmetros do Modelo de Casson para a cobertura CBS.....	69
Tabela 4.10- Parâmetros do Modelo de Casson para a cobertura CBR.....	69
Tabela 4.11- Parâmetros de Casson para a cobertura CBS.....	79
Tabela 4.12- Parâmetros de Casson para a cobertura CBS.....	81
Tabela 4.13- Parâmetros de Casson para a cobertura CBR.....	82
Tabela 4.14- Parâmetros de Casson para a cobertura CBR.....	82

Dissertação de Mestrado: **Comportamento termo-mecânico do "compound"**

Autora: **Daniela Mara Augimeri de Goes Lima - Engenheira de Alimentos**

Orientador: **Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto - Ph.D. Chem. Eng.**

Depto de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP – dezembro/1999

RESUMO

Neste trabalho experimental foi determinado o comportamento reológico do "compound", que é um substituto de chocolate onde a manteiga de cacau é total ou parcialmente substituída por uma gordura vegetal especial. Foram utilizados dois tipos de gorduras, sendo uma fracionada de palmiste (CBS) e outra hidrogenada de algodão (CBR), afim de observar como o tipo de gordura e suas características de composição e curva de sólidos podem influenciar as propriedades reológicas das amostras. As coberturas foram produzidas em planta piloto, aplicando-se a mesma formulação e processo para ambas amostras. O comportamento reológico foi determinado em reômetro Haake Rotovisco RV-20 com geometria de cilindros concêntricos, na faixa de temperatura de 38 a 50 °C. Os reogramas foram descritos pelo Modelo de Casson na faixa de taxa de deformação de 0 a 250 s⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que a viscosidade plástica e o limite de escoamento são sempre maiores para as coberturas CBR em todas as temperaturas de ensaio. Para ambas amostras observa-se que a viscosidade plástica diminui com o aumento de temperatura e o limite de escoamento apresenta comportamento variável. O efeito da temperatura sobre a viscosidade plástica (Kc) foi ajustado usando-se a equação de Arrhenius $\ln Kc = A + B/T$.

Palavras-chave: Compound, Reologia, Manteiga de Cacau, CBS, CBR

MSc Thesis: Thermo-mechanic Behaviour of Compound

Author: **Daniela Mara Augimeri de Goes Lima – Food Engineer**

Supervisor: **Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto - Ph.D. Chem. Eng.**

Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP – december/1999

SUMMARY

Experiments were conducted in order to know the rheological behaviour of compound that is a chocolate substitute where the cocoa butter is totally or partially replaced for a vegetable fat. It was used two kinds of fat; the first one is fractionated palm kernel oil and the second one is hydrogenated cottonseed oil, in order to observe how kind of fat and its composition and solid fat content can influence the samples rheological properties. The samples was produced at pilot plant, using the same recipe and process to get them. Rheometry was conducted with a Haake Rotovisco RV-20 system using concentric cylinders, at 38 to 50 °C temperature range. Rheograms were fitted by Casson model for shear rate at 0-250 s⁻¹ range. The results show that plastic viscosity and yield value are bigger for CBR samples at all temperatures. Plastic viscosity decreases with temperature increase and yield value has a unsteady behaviour for both samples. Plastic viscosity (Kc) of the fitted model was described in terms of temperature using Arrhenius equation $\ln(Kc) = A + B / T$.

Key Words: Compound, Rheology, Cocoa Butter, CBS, CBR

1-INTRODUÇÃO

O setor brasileiro de chocolates, balas e confeitos foi responsável em 1997 por uma produção equivalente a 804 mil toneladas. O Brasil é o maior mercado Sul-Americano, com participação na ordem de 62%, seguido pela Argentina (18%) e Colômbia (11%). É o quinto produtor mundial de chocolates, com aproximadamente 300 mil toneladas em 1996, sendo que os primeiros colocados são países desenvolvidos como Estados Unidos, Alemanha, Reino Unido e França (SAVITCI, 1998).

O consumo per capita brasileiro evoluiu nos últimos 10 anos de 0,711 kg/per capita/ano para 1,900 kg/per capita/ano em 1997. Porém, o consumo ainda é pequeno se comparado com a Argentina (2,800 kg/ano), Suíça (9,400 kg/ano), Irlanda do Norte (13,000 kg/ano) e Inglaterra (14,000 kg/ano). A tendência do mercado é de evolução, com uma previsão de produção/consumo na ordem de 423 mil toneladas para o ano 2000 (SAVITCI, 1998).

Os chocolates e coberturas compostas são usados na indústria de doces e biscoitos afim de se obter produtos finais com características de sabor, aparência e textura que os consumidores desejam (WEYLAND, 1998).

A diferença básica entre chocolate e cobertura composta é a substituição da manteiga de cacau pela gordura vegetal hidrogenada, e a do liquor pelo pó de cacau. No chocolate, a fase gordurosa é proveniente estritamente da manteiga de cacau, enquanto nas coberturas compostas ela é proveniente da gordura vegetal. A cobertura composta é utilizada por ser uma alternativa econômica e funcional.

O motivo que levou as indústrias confeitadeiras à utilização deste tipo de produto foi o alto custo da manteiga de cacau e do liquor de cacau. Para isto, foram desenvolvidas gorduras com ponto de fusão e curva de sólidos similares à manteiga de cacau, mas com um custo bem inferior, obtendo-se um produto com

características parecidas ao chocolate, que satisfazem ao paladar de consumidores menos exigentes. Deste modo, é importante ressaltar que a cobertura hidrogenada (“compound”) é uma opção necessária em muitos casos, e não um pirata do chocolate.

O chocolate tem duas características básicas que o distinguem: 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 36-36,5 °C, produzindo um líquido que resulte 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 contudo determinada pela natureza da fase gordurosa, que precisa fundir e liberar os componentes do sabor durante o processo de mastigação (WEYLAND, 1998).

Considerando-se que uma gordura vegetal de boa qualidade é desodorizada, portanto propriamente nula quanto ao sabor, atribui-se ao pó de cacau as diferenças de sabor e aroma. Entretanto, caso o liquor seja introduzido nas formulações, estas diferenças tendem a ser minimizadas, restando o fator fusão à boca.

As considerações técnicas é que determinam cada vez mais a utilização de alternativos de manteiga de cacau. As vantagens apresentadas por esses materiais são:

- não é necessário têmpera;
- dão melhor brilho;
- resistem melhor aos climas tropicais;
- têm propriedades reológicas adequadas para as linhas de produção atuais, altamente flexíveis (mais ou menos viscosos, conforme a aplicação) ;
- sabor neutro e
- permitem manter a qualidade a custos reduzidos.

Os alternativos da manteiga de cacau se dividem em equivalentes e substitutos, os quais podem ser láuricos ou não láuricos.

Dependendo da forma que as gorduras são usadas, elas podem ser “extenders”, quando a gordura é adicionada à manteiga de cacau geralmente em proporções até 15%; ou podem ser “replacers”, quando a manteiga de cacau é substituída por uma gordura, sendo que a manteiga de cacau presente é proveniente do cacau em pó (MARTIN JR., 1987).

O conceito e a utilização dessas gorduras ganhou aceitação a partir da década de 1950, quando várias patentes descrevendo o processo de fabricação das gorduras alternativas foram registradas (WAINWRIGHT, 1996).

As propriedades reológicas dos alimentos são estudadas por várias razões, sendo que algumas aplicações são controle de qualidade, correlação com avaliação sensorial, estudo da estrutura e aplicações à engenharia (RAO, 1977).

A determinação das propriedades mecânicas dos alimentos compreende todos os aspectos básicos da ciência da reologia, que é definida como o ramo da física que estuda as deformações provocadas pela ação de forças externas e suas relações com os tempos característicos dos materiais e de processamento (DE MAN, 1976). A ciência da reologia pode ser aplicada à qualquer produto e foi desenvolvida inicialmente por pesquisadores que estudavam tintas diversas,

combustíveis especiais e borrachas (BOURNE, 1970). BOURNE (1970) cita uma definição de reologia de alimentos como sendo o estudo da deformação e escoamento de matérias-primas, produtos em processo e produtos finais da indústria de alimentos.

O comportamento reológico do chocolate fundido é complexo e de grande importância desde o processamento até a aceitabilidade sensorial (WILSON *et alii*, 1993). A viscosidade, além de influenciar a sua utilização como cobertura, moldado, recheio ou decoração, também é o ponto de partida no processo de seleção e projeto de equipamentos.

A massa de chocolate fluida é um sistema disperso, sendo a fase contínua principalmente a manteiga de cacau, e a fase dispersa, partículas insolúveis de cacau e cristais de açúcar no chocolate amargo e, adicionalmente, proteínas, açúcar e minerais no chocolate ao leite (TSCHESCHNER e WUNSCHE, 1979).

A indústria de diferentes áreas como, por exemplo, a indústria de tintas, de alimentos ou de polímeros produziu durante muito tempo sem compreender exatamente as propriedades reológicas dos seus produtos. Nos últimos tempos a reologia tem ganho um crescente significado. O aumento da concorrência e a pressão dos custos forçam as indústrias a procurar métodos rápidos para controlar a qualidade dos produtos e para prever as propriedades de novos produtos já durante seu desenvolvimento. A caracterização das propriedades reológicas através de modernos viscosímetros e reômetros é de grande importância, pois eles garantem uma documentação objetiva e precisa (VIDAL, 1999).

O modelo de Bingham foi o primeiro modelo usado para descrever o comportamento do chocolate fundido. Em 1973, o modelo de Casson foi adotado como método oficial para a determinação das propriedades reológicas do

chocolate pelo International Office of Cocoa and Chocolate (IOCC) (WILSON *et alii*, 1993).

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, tempo de conchagem, características de temperagem, distribuição do tamanho das partículas, temperatura, entre outros (CHEVALLEY, 1975).

A viscosidade, ou mais propriamente a viscosidade plástica, descreve a força que deve ser aplicada ao material para mantê-lo em movimento. Porém, alguns produtos, como aqueles com muitos sólidos suspensos tal qual o chocolate, podem apresentar uma tensão inicial que deve ser vencida antes de começarem a escoar, denominada limite de escoamento (SEGUINE, 1997). A viscosidade do chocolate é geralmente medida em reômetros rotacionais.

Equipamentos que seguem o método Brookfield (ISO 2555) são frequentemente encontrados nos laboratórios industriais. Estes equipamentos permitem medidas sob várias velocidades de rotação e fornecem uma primeira idéia sobre o comportamento reológico. Entretanto, a velocidade de cisalhamento é desconhecida e , portanto, para materiais não-newtonianos este método não fornece o valor absoluto de viscosidade. Limites de escoamento, viscosidade com cisalhamento nulo e propriedades elásticas não podem ser obtidas com estes equipamentos (VIDAL, 1999).

Os novos reômetros rotacionais têm tido grande aceitação no controle de qualidade e desenvolvimento de produtos. As vantagens apresentadas são inúmeras. Por exemplo, é possível determinar-se o valor absoluto da viscosidade, pois estes equipamentos dispõem de sensores dentro das normas ISO adequados para diferentes tipos de problemas. Além disso, os modernos reômetros são completamente controlados por computadores. Reogramas de grandeza como tensão de cisalhamento podem ser obtidos usando-se programas

pré-definidos e cálculos com ajustes de modelos reológicos, e normais em função da taxa de deformação e tempo, determinação da área de tixotropia ou simplesmente a impressão dos resultados das medidas em forma de tabelas ou gráficos estão geralmente integrados ao sistema. Para o desenvolvimento de novos produtos e para compreensão de seus comportamentos reológicos há atualmente reômetros com tensão de cisalhamento controlada, baixíssimas taxas de deformação, etc (VIDAL, 1999).

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar experimentalmente o comportamento reológico de duas coberturas sabor chocolate e observar como o tipo de gordura e suas características de composição e curva de sólidos podem influenciar as propriedades reológicas das amostras, visto que tais propriedades são influenciadas pelo teor de gordura, teor de umidade, tamanho e distribuição das partículas sólidas, entre outros.

Para este estudo foram utilizadas amostras de coberturas designadas, em função das gorduras utilizadas, como CBS e CBR, produzidas com gordura fracionada de palmiste e gordura hidrogenada de algodão, respectivamente. O reômetro Haake Rotovisco modelo RV-20 com geometria de cilindros concêntricos foi usado para determinar os parâmetros posteriormente ajustados pelo Modelo de Casson.

O interesse dessas informações se faz sentir na utilização dos "compounds" em produtos moldados e cobertos, no dimensionamento de equipamentos, controle de qualidade, desenvolvimento de produtos, entre outros.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1-CHOCOLATE - GENERALIDADES

O cacau (*Theobroma cacao*, L.) é uma árvore em princípio encontrada na Floresta Amazônica, com algumas variedades encontradas no México e Peru.

Antes da introdução do cacau na Europa, os Maias de Yucatan e os Astecas do México Central já cultivavam a planta. Uma forma de consumi-lo consistia em adicionar sementes de flores trituradas e água, e bater esta mescla até formar espuma abundante. A bebida de chocolate dos Maias, aromática e de sabor amargo, simbolizava o sangue e era consumida durante cerimônias religiosas. Montezuma, o Imperador dos Astecas, era consumidor habitual de uma bebida denominada "chocolatl", obtida pela torração e moagem das amêndoas fragmentadas ("nibs"), adicionadas de água, milho e especiarias. Os Astecas ainda atribuíam à bebida propriedades afrodisíacas (MINIFIE, 1970).

Atualmente, os principais países produtores de cacau, conforme o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, são: Costa do Marfim (1,1 milhão de toneladas - 40%), Gana (324 mil toneladas - 18%) e Brasil (285 mil toneladas - 10%). Os três principais países totalizaram 68% da produção mundial em 1997 (SAVITCI, 1998).

No Brasil, a produção que estava flutuante até 1993, decrescente até 1996, voltou a crescer em 1997, devido à recuperação da cacauicultura movida principalmente a programas de estímulos aos produtores no controle de doenças, investimentos em mudas resistentes e valorização da qualidade por parte das empresas que compram o cacau. Os principais estados produtores em 1997 foram: Bahia (80%), Pará (11%) e Espírito Santo (5%) (SAVITCI, 1998).

2.2-PROCESSO DE FABRICAÇÃO E QUALIDADE DO CHOCOLATE

2.2.1-Ingredientes

Os principais ingredientes utilizados no processo de fabricação de chocolates e coberturas são liquor de cacau, manteiga de cacau, açúcar (sacarose), leite em pó, emulsificantes e aromatizantes. Outros ingredientes, tais como cacau em pó, sorbitol, glicose em pó e gorduras substitutas também podem ser empregados.

Conforme a proporção utilizada destes ingredientes, teremos chocolate amargo, chocolate ao leite e chocolate branco, destinados à diversos tipos de consumidores (MINIFIE, 1970).

2.2.1.1- Liquor de cacau

Também conhecido por massa de cacau, o liquor de cacau é o componente básico do sabor do chocolate. O termo internacionalmente utilizado é "flavor", que na verdade engloba uma combinação gosto-odor; aqui utilizaremos o termo "sabor" como tradução de "flavor" por ser totalmente equivalente. É obtido através da moagem das amêndoas de cacau fragmentadas, denominadas "nibs". São partículas sólidas dispersas em manteiga de cacau (WAINWRIGHT, 1996).

Uma etapa importante no desenvolvimento do sabor do chocolate é a torração dos "nibs", onde ocorrem reações de desenvolvimento de aromas e coloração típicos do chocolate, diminuição dos ácidos voláteis indesejáveis, inativação das enzimas que podem degradar a manteiga de cacau e perda de umidade (MARTIN JR., 1987). Porém, antes de torrar, as sementes de cacau são submetidas a um processo de fermentação. MEURSING (1983) relata que a fermentação é importante para o futuro desenvolvimento de cor e sabor nos produtos de cacau, onde precursores de sabor desenvolvidos são posteriormente

convertidos em substâncias aromáticas. Mesmo a melhor torragem não pode obter um bom sabor e aroma de uma semente mal fermentada.

A torração é um tratamento térmico que se dá sob condições de tempo - temperatura - umidade controladas e otimizadas para o desenvolvimento das características de sabor desejadas. É a etapa em que os precursores do sabor interagem resultando no sabor do chocolate (MINSON, 1992).

2.2.1.2- Manteiga de Cacau

A Food and Drugs Administration (FDA) define a manteiga de cacau como “uma gordura comestível obtida das amêndoas de cacau antes ou após torragem”. Já do ponto de vista comercial da Inglaterra, a manteiga de cacau é uma gordura extraída das amêndoas inteiras do cacau por prensagem ou por solvente. Não existe uma concordância internacional sobre a prensagem ou processamento das amêndoas de cacau (MINIFIE, 1980).

As propriedades específicas da manteiga de cacau podem variar em função da localização geográfica, condições climáticas, parâmetros de torragem e extração, entre outros (CHATLE, 1953; citado por MARTIN JR, 1987). Estudos realizados com amostras de cacau de diferentes regiões demonstraram que a manteiga obtida na América do Sul possui maior maciez e alto índice de iodo. As amostras da Oceania e Ásia mostraram-se as mais duras e as da América Central, América do Norte e África apresentaram resultados intermediários (DIMICK, 1991).

As características de fusão da manteiga de cacau influenciam amplamente a qualidade de fusão à boca do chocolate. A manteiga de cacau é geralmente dura à temperatura ambiente, mas torna-se fluida à temperatura corporal (MARTIN JR.,1987). É composta por 94 a 96 % de triglicerídeos com pequenas

concentrações de mono e diglicerídeos, fosfolipídeos, glicolipídeos, esteróis, ácidos graxos livres e vitaminas solúveis em gordura (DIMICK, 1991).

A composição da manteiga de cacau e suas propriedades serão discutidas posteriormente no tópico 2.3 - Gordura

2.2.1.3- Açúcar (Sacarose)

A sacarose é a matéria-prima presente em maior quantidade nas formulações de chocolate. É utilizada na forma cristalina e representa aproximadamente metade da formulação em peso. É adicionado por motivos de sabor, para compensar o amargor dos sólidos de cacau. É um dissacarídeo, composto pelos monossacarídeos glucose e frutose.

A fabricação de pastas de chocolate está baseada na utilização de açúcar de finura média (0,6 – 1,0 mm). Porém, alguns fabricantes de chocolate insistem em certas especificações relativas ao espectro das partículas. Algumas fábricas especificam espectro de 0,25 – 0,5 mm , com uma quantidade de grãos finos que podem chegar até 2% (KRUGER, in BECKETT, 1988).

A sacarose normalmente tem um nível de pureza de 99,9% e um conteúdo de cinzas menor que 0,05%. É utilizada como padrão de doçura; sua doçura relativa aos outros açúcares é considerada 1,0 ou 100, conforme a escala usada. Portanto, uma das maiores funções do açúcar nos doces é suprir doçura (DOROW, 1993).

2.2.1.4- Leite em Pó

A utilização do leite em pó é freqüentemente o meio mais econômico de fabricação de chocolate ao leite. Outras vantagens apresentadas são a

estabilidade microbiológica do produto, que já está pronto para ser misturado com o liquor de cacau, o açúcar e a manteiga de cacau (MARTIN JR., 1987).

Na formulação de chocolate se tem utilizado tradicionalmente leite em pó integral, desnatado ou creme de leite em pó, conforme o sabor, o tipo e a quantidade de gordura utilizada na mesma; concentrados protéicos de soro e caseína, caseinatos e soro desmineralizado também podem ser adicionados.

O leite em pó empregado deve apresentar acidez entre 12-16 Dornic, não neutralizado, com teor de umidade menor que 3%, baixa contagem microbiológica, livre de atividade de lipase e estocados em embalagem à prova de umidade.

Para a produção do chocolate ao leite, existem determinadas exigências no que se refere à composição e estrutura do leite em pó. Estas estão relacionadas com a qualidade da matéria-prima e as mudanças que ocorrem durante seu processamento. É importante que se utilize para produção de chocolate unicamente pó obtido de leite de alta qualidade (REIMERDES & MEHRENS; in BECKETT, 1988).

2.2.1.5- Cacau em Pó

O cacau em pó normalmente é utilizado na fabricação dos "compounds" que utilizam gorduras substitutas.

Para a produção de cacau em pó, frequentemente quebram-se as amêndoas para depois torrá-las. Parte da manteiga de cacau é separada do liquor por meio de pressão hidráulica e a torta resultante é pulverizada no pó (MEURSING, 1983).

O cacau em pó destinado à coberturas deve apresentar baixo teor de gordura (10-12%), não alcalinizado (pH=5,0-6,0), livre de atividade de lipase, baixa contagem microbiológica, teor de umidade menor que 3% e ser estocado em embalagem à prova de umidade.

2.2.1.6- Emulsificantes

Os emulsificantes são agentes ativos de superfície que reduzem a viscosidade do chocolate. Possuem uma concentração ótima de uso; se a quantidade de emulsificante é adicionada acima da quantidade limite ótima necessária para reduzir a viscosidade, a mesma começa a aumentar (MARTIN JR, 1987).

A ação da lecitina de soja é importante quando utilizada em pequenas concentrações. Na faixa de aplicação entre 0,1-0,3% , a lecitina de soja tem o mesmo efeito redutor de viscosidade que a adição de dez vezes esta quantidade de manteiga de cacau (STANLEY, 1941; STEINER, 1959; citados por CHEVALLEY, 1975).

O chocolate utilizado tanto para cobrir quanto para moldar pode ser preparado com um conteúdo muito menor de manteiga de cacau se a lecitina é adicionada, sendo a manteiga de cacau um ingrediente caro, o valor econômico da lecitina é óbvio (MINIFIE, 1970).

Alguns países permitem a utilização de outros agentes tensoativos, tais como fosfatídeos amônicos e poliricinolato de poliglicerol (PGPR). O fosfatídeo amônico, no chocolate escuro, não reduz o valor mínimo quanto a lecitina, exercendo o mesmo efeito sobre a viscosidade plástica; no chocolate ao leite a viscosidade plástica aumenta. O PGPR tem efeito dramático sobre os valores mínimos. Pode-se adicionar combinações de diferentes agentes tensoativos,

produzindo efeitos diversos segundo as proporções utilizadas (LEY, in BECKETT, 1988).

O uso da lecitina e sua relação com a viscosidade serão discutidos posteriormente no tópico 2.5 - Reologia do Chocolate.

2.2.1.7- Aromatizantes

As essências incorporadas ao chocolate podem ser líquidas ou em pó, sendo estas últimas as mais apropriadas.

As mais usadas são a vanilina, canela e nata; a que possui maior utilização é a vanilina (MINIFIE, 1970).

2.2.2-Processo de Fabricação Tradicional de Chocolate

Existem muitos métodos diferentes de fabricar chocolate, porém os mais tradicionais estão baseados nas operações básicas: Mistura, Refino e Conchagem (MINIFIE, 1970). Após estas etapas, é feita a têmpera e a moldagem ou cobertura.

2.2.2.1- Mistura

Os ingredientes são colocados juntos nas corretas proporções e misturados para serem usados sem dificuldade no estágio de refino (MINIFIE, 1970).

Para a mistura podem ser usados equipamentos conhecidos como "Melangeur" e "Kneaders". O "Melangeur" consiste em uma máquina rotativa na qual os ingredientes são misturados entre os rolos e o fundo. Os rolos podem ter

sua velocidade aumentada ou diminuída para controle da viscosidade da pasta. É aplicado calor sob a base da máquina através de vapor ou água quente . O “Kneader” é usado para mistura de pós ou pós e líquidos, cujo desenho interno consiste em dois cilindros adjacentes rotatórios em forma de “Z”. Para produção em grande escala são utilizados misturadores contínuos (MINIFIE, 1970).

2.2.2.2- Refino

O refino da pasta é uma operação simples mas importante para produzir uma textura desejável através da redução do tamanho das partículas sólidas. Seu objetivo é levar todas as partículas sólidas a um mesmo tamanho uniforme.

O processo de refino pode ser feito em um moinho de esferas ou de cilindros. O moinho de cilindros é composto por cinco cilindros de aço ocos, atravessados por um fino cano perfurado que irrigam água fria durante a rotação a fim de dissipar o calor provocado pela fricção. A velocidade dos cilindros é crescente em ordem ascendente e as partículas vão moendo pela pressão exercida entre os mesmos, ao mesmo tempo em que se criam novas superfícies pelas diferentes rotações, chegando-se a ter por último uma finíssima película que se desprende em pequenas escamas ao raspar contra uma faca longitudinal. Já o moinho de esferas possui uma câmara trituradora dotada de esferas de inox que se movem por um agitador, enquanto a pasta de cacau flui entre elas (NIEDIEK, in BECKETT, 1988).

A medida do tamanho das partículas é feita normalmente por meio de micrômetro; este sistema mede apenas um ponto não sendo possível predizer a distribuição ou quantidade de partículas finas. Mais recentemente, tem sido utilizado um equipamento a laser que é usado para analisar a distribuição das partículas (JACKSON, 1996).

2.2.2.3- Conchagem

A conchagem é o processo final de mistura e é responsável pelo desenvolvimento do sabor final, pois provoca um aumento da superfície da massa permitindo a volatilização de 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, e a produção de reações entre os aminoácidos e açúcares redutores livres dando compostos que melhoram o aroma final do chocolate. Durante esta operação têm-se processos físicos e químicos ocorrendo paralelamente; entre eles o desenvolvimento do sabor desejado, e também a conversão do produto refinado arenoso em uma suspensão fluida de açúcar, cacau e partículas de leite em pó dispersos na fase gordurosa, que estabiliza a viscosidade do chocolate. Os processos que se iniciaram durante a fermentação e torração se completam na conchagem. A temperatura mais elevada de torração permite que estas reações se produzam com maior rapidez durante este processo do que aquelas que ocorrem durante a conchagem. Alguns componentes saborizantes, como as pirazinas, requerem a temperatura mais alta dada pela torração, enquanto outras substâncias saborizantes se desenvolvem mais lentamente na concha. Isto indica que deve-se ter cuidado durante a torração para assegurar que o ácido acético, os aldeídos de ponto de ebulição mais baixo e as pirazinas termo-sensíveis não se desprendam totalmente. Na conchagem, o teor de umidade da massa decresce de 1,6% para 0,6 a 0,8%; ao se eliminar a umidade, leva-se consigo muitas substâncias de sabor indesejado. Desta forma se volatiliza aproximadamente 30% do ácido acético e até 50% de aldeídos de baixo ponto de ebulição. É necessário a eliminação parcial destas substâncias ácidas volatilizadas para dar ao chocolate o sabor pleno (LEY, in BECKETT, 1988).

O tempo de conchagem no processo de produção do chocolate é a etapa mais demorada e que tem maior custo. Num processo tradicional, o tempo mínimo de conchagem é 24 horas, podendo ser prolongado até 96 horas. Quanto

maior o tempo de conchagem mais evidentes as diferenças de aroma, suavidade e viscosidade do chocolate.

O processo de conchagem é realizado em equipamentos denominados conchas, e pode ser obtido de modo tradicional ou à seco. O método tradicional consiste em colocar no equipamento o pó refinado do chocolate e adicionar a manteiga de cacau restante da formulação para dar fluidez à massa. A temperatura da concha é fixada conforme o chocolate a processar; para chocolate ao leite a temperatura máxima é 60 °C e para chocolate sem leite pode chegar a 80 °C. Mantém-se agitação constante e temperatura fixa, produzindo-se as reações físico-químicas citadas. Terminada a etapa de conchagem, adiciona-se a lecitina e as essências. No método de conchagem a seco, utiliza-se o pó refinado, permitindo-se que a umidade evapore livremente nas pequenas superfícies. Além da evaporação da umidade durante o processo a seco, a eliminação dos compostos indesejáveis (ácidos, aldeídos e cetonas) também é favorecida e acelerada por não existir matéria gordurosa recobrando as partículas, como ocorre na conchagem tradicional. Os equipamentos utilizados permitem um intenso trabalho com o pó seco, permitindo que mesmo com o passar das horas o mesmo continue neste estado, sem formar torrões plásticos. Neste processo a temperatura aumenta rapidamente por autoaquecimento devido à fricção e a umidade diminui progressivamente. A umidade da massa deve girar ao redor de 0,5%, para evitar que juntamente com a umidade se desprendam parte dos aromas que se formaram e são essenciais para o produto acabado. Acabada a conchagem a seco, incorpora-se parte da lecitina e manteiga de cacau restante da formulação e se leva a massa a um estado plástico, onde se eliminam os aglomerados e se reproduz de maneira contínua o efeito das conchas tradicionais, exaltando os caracteres organolépticos mais valiosos 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 e 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 da 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, reduzindo conseqüentemente o custo de fabricação (LEY, in BECKETT, 1988).

2.2.2.4- Têmpera

É um processo necessário para estabilizar os cristais da manteiga de cacau com a finalidade de mantê-los estáveis, obtendo-se assim um produto com brilho, baixo derretimento ao toque dos dedos, dureza e resistência ao “fat bloom” (MARTIN JR, 1987). Consiste em resfriar o chocolate sob agitação contínua para produzir os cristais de manteiga e cacau e distribuí-los homogeneamente pela massa de cacau (MINIFIE, 1970).

No processamento do chocolate, a cristalização exerce um grande impacto sobre as propriedades reológicas do produto, que por sua vez influenciam a viscosidade, contração, “snap” , brilho, e as características de fusão no produto moldado ou coberto (DIMICK, 1991).

Durante a têmpera, a manteiga de cacau não é uma fase fixa; está constantemente mudando suas propriedades físicas em função da temperatura e formando os cristais que tornarão a superfície sólida, reduzindo a fase líquida presente. Quando a manteiga de cacau é resfriada, sua viscosidade aumenta (SEGUINE, 1991).

O chocolate em estado líquido é uma suspensão de sólidos de cacau, açúcar, leite, entre outros, na fase líquida que é a manteiga de cacau. Portanto deve estar sempre em movimento para evitar a precipitação dos mesmos. Como a manteiga de cacau é o ingrediente que mudará de estado, deve-se esfriar a massa em contínuo movimento para que, à temperatura de mudança de estado,

os cristais de manteiga de cacau se encontrem disseminados por igual em toda a massa e formem com os sólidos uma estrutura compacta (HERNQVIST, in BECKETT, 1988).

2.2.2.5- Moldagem e Cobertura

As etapas consideradas para moldar uma barra de chocolate são: depósito do chocolate no molde, vibração, resfriamento e desmolde (ou desenforme).

Para se produzir um chocolate moldado de qualidade é necessário entender e controlar a viscosidade, o limite de escoamento e a têmpera (WHETSTONE, 1996). Neste processo, o chocolate ou a cobertura é depositado em moldes de tamanhos variados, os quais são vibrados para que a cobertura escoe, preencha todo o molde e libere as bolhas de ar presentes. Nesta etapa, a viscosidade do chocolate é o fator mais crítico (WEYLAND, 1998).

As barras são provavelmente a mais antiga forma de moldar chocolate. A adição de flocos de arroz ou amêndoas também são muito utilizadas. Existem outras maneiras de moldar chocolate, tais como aquelas que formam uma cavidade no molde para posterior preenchimento com recheio.

No que diz respeito à cobertura, desde que descobriu-se que vários alimentos podem ser recobertos com chocolate, os fabricantes vêm desenvolvendo uma grande variedade de tamanhos, texturas e formulações para artigos com cobertura. Nesta aplicação as características de escoamento são de extrema importância; deve-se atingir uma viscosidade ótima controlando-se a temperatura e o tempo do processo de encobrimento. O principal defeito que pode ocorrer nos produtos cobertos devido à viscosidade é a cobertura incompleta dos centros (WEBB, 1996).

2.2.2.6- Resfriamento

O resfriamento é utilizado com a finalidade de solidificar o chocolate ou cobertura.

Considerando as diferenças nos comportamentos de cristalização das gorduras, descritos a seguir pela curva de Jensen (Figura 2.1), o chocolate e as coberturas requerem diferentes condições de tempo e temperatura nos túneis de resfriamento para se obter melhores resultados em termos de brilho, textura, contração e desmolde.

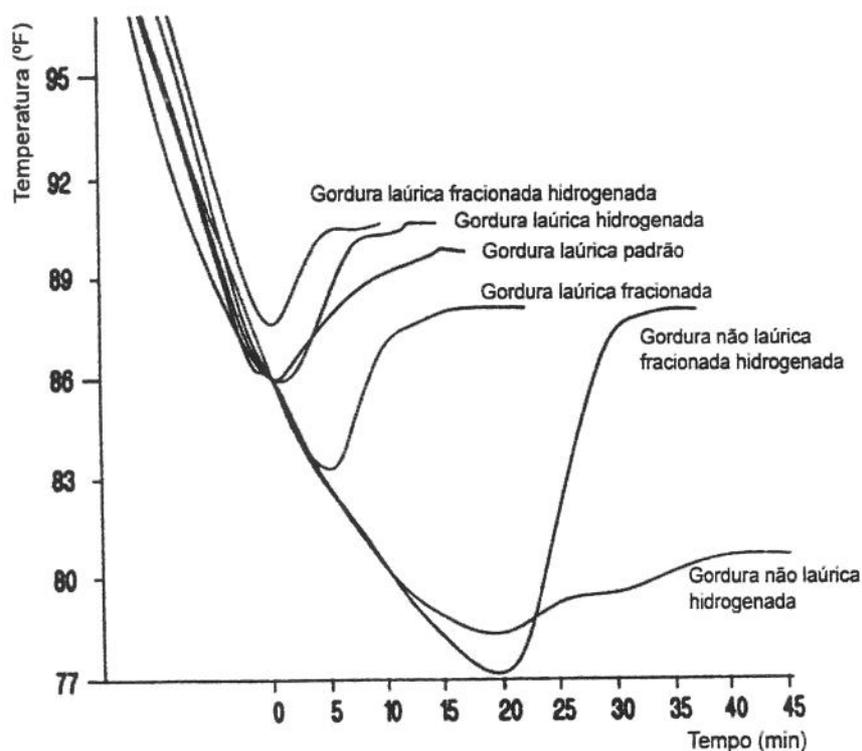


Figura 2.1 –Curva de Resfriamento de Jensen (LAUSTSEN, 1991)

As coberturas fracionadas ou hidrogenadas necessitam ser resfriadas com uso de mais frio que os chocolates, os quais precisam de condições de temperatura e velocidade do ar no interior do túnel diferenciadas para se obter cristais estáveis. As coberturas com gorduras fracionadas cristalizam mais rapidamente que aquelas com gorduras hidrogenadas (WEYLAND, 1998).

2.2.3- Processo Alternativo de Fabricação de Coberturas

Cada fabricante de chocolate utiliza suas próprias técnicas de produção; as companhias mais importantes podem dispor de diferentes procedimentos. A maioria, contudo, utiliza o equipamento convencional com variações, na ordem ou tempo de processo (BECKETT, 1988).

Muitos fabricantes de máquinas possuem sistemas completos de fabricação de chocolate que diferem mais ou menos dos sistemas tradicionais.

Um equipamento para a fabricação de chocolates pode ser muito complicado e de alto custo. Para o pequeno fabricante de doces, o investimento em uma linha pode ser muito alto, sendo necessário adquirir seu chocolate pronto. Uma alternativa para o processo convencional de fabricação de coberturas é um equipamento único que faz as três operações, sendo possível misturar, refinar e conchar em um único estágio.

A máquina consiste de um cilindro com dupla camisa e um eixo com pás na parte interna, ajustadas em um ângulo tal que pode manter a massa em constante movimento (LEY, in BECKETT, 1988).

O processo completo leva em média de 8 a 24 horas e consiste de mistura do açúcar, gordura, cacau em pó e leite em pó, refino até que as partículas sólidas atinjam 25 microns e conchagem. No final adiciona-se a lecitina de soja e

o aroma em pó. Depois de pronta, a cobertura é bombeada para tanques para moldar ou cobrir.

2.3-GORDURAS

2.3.1-Manteiga de Cacau

A manteiga de cacau é a gordura obtida da amêndoa de cacau ou do liquor de cacau, através de prensa ou solvente (MARTIN JR, 1987). Possui características especiais, onde mais de 80% de seus triacilgliceróis contém ácidos graxos monoinsaturados (oléico) na posição beta e os saturados em alfa. Os principais triacilgliceróis são POST (2-oleoil-palmitoil-estearoilglicerol), StOSt (1,3-diestearoil-2-oleoilglicerol) e POP (1,3-dipalmitoil-2-oleoilglicerol), que representam 37%, 25% e 20%, respectivamente (LANNES e GIOIELLI, 1995).

Dependendo dos ácidos graxos contidos, respectivamente do teor e posicionamento dos diferentes ácidos no triglicerídeo, orientam-se o ponto de fusão, a viscosidade dos triglicerídeos fluídos e as propriedades polimórficas de cristalização. Uma característica especial dos triglicerídeos da manteiga de cacau é o fato de que o ácido oléico quase que exclusivamente assume a posição intermediária e os demais as posições nos extremos. Os três triglicerídeos dominantes da manteiga de cacau (POP, POST e StOSt) têm grandes semelhanças estruturais, o que é vantajoso na cristalização para que ocorra um empacotamento estrutural denso (TSCHEUSCHNER & WUNSCH, 1979).

A manteiga de cacau existe em várias formas polimórficas com diferentes temperaturas de cristalização e diferentes níveis de estabilidade termodinâmica. O polimorfismo é a habilidade de uma substância existir em mais de uma forma cristalina e é responsável pelos múltiplos pontos de fusão de muitas substâncias puras ou misturas.

São quatro as formas polimórficas da manteiga de cacau, que são denominadas por alfa (α), beta (β), beta linha (β') e gama (γ), e possuem as seguintes propriedades (MINIFIE, 1970):

Forma γ : é produzida pelo rápido resfriamento da gordura. Seu ponto de fusão é aproximadamente 17 °C. É a forma mais instável e se transforma rapidamente na forma α ;

Forma α : possui ponto de fusão entre 21 e 24 °C;

Forma β' : a forma α muda para a forma β' , que possui ponto de fusão entre 27 e 29 °C;

Forma β : última forma e a mais estável, com ponto de fusão entre 34 e 35 °C.

As formas polimórficas influenciam a correta cristalização da gordura , isto é, a têmpera do chocolate. Alguns estudos relataram a existência de seis formas polimórficas, cada uma com diferentes pontos de fusão (DIMICK, 1991).

2.3.2-Gorduras Vegetais Hidrogenadas

A diferença básica entre óleos e gorduras é que a última apresenta-se sólida à temperatura ambiente, onde os óleos são líquidos nas mesmas condições. A característica sólida das gorduras é o resultado da presença de certas quantidades de cristais (DE MAN, 1976).

A aplicação de um ótimo tipo de gordura determina a qualidade do produto final; textura, fusão à boca, aparência e estabilidade são parâmetros essenciais dependentes do tipo de gordura usado (LAUSTSEN, 1991).

A companhia dinamarquesa Aarhus Oliefabrik registrou em 1897 a primeira entrega de gordura láurica (estearina) a um fabricante de chocolates da Dinamarca. Durante o mesmo período, a companhia britânica Lodgers Crocklaan estava produzindo “substitutos de manteiga de cacau” baseados em estearinas láuricas. Nesta época não se dispunha da química detalhada dos triglicerídeos, e somente se sabia que um dos principais atributos físico-químicos da manteiga de cacau era seu ponto de fusão à temperatura do corpo humano. Os estudos da composição da manteiga de cacau continuaram e em 1957 pesquisadores da Unilever publicaram um trabalho sobre os triglicerídeos simétricos presentes na mesma (JEWELL, in BECKETT, 1988).

A produção destas gorduras especiais se baseia na utilização de matérias primas com composição de ácidos graxos palmítico, esteárico e oléico próximos ao da manteiga de cacau, tais como palma, palmiste e ílipe; e é feita por meio de fracionamento físico ou químico, separando-se a oleína e a estearina, sendo que esta última, por ser a fração sólida, é utilizada para a fabricação das gorduras. Também envolve processos que modificam a composição de ácidos graxos e triglicerídeos das matérias-primas.

No que diz respeito à legislação, somente Inglaterra, Irlanda, Dinamarca e Japão permitem a adição de até 5% de gordura vegetal ao chocolate. Em qualquer outra parte do mundo não se pode chamar de chocolate um produto que contém gordura vegetal, recorrendo-se a descrições do tipo “sabor chocolate” para referir-se a estes produtos

As gorduras especiais usadas na fabricação de coberturas compostas podem ser divididas em duas categorias, conforme as matérias-primas utilizadas (LAUSTSEN, 1991):

Gorduras especiais láuricas: produzida de gorduras com altas quantidades de ácido láurico, tais como palmiste e coco. Estas gorduras láuricas

são freqüentemente denominadas como “cocoa butter substitute” (CBS), ou substitutas da manteiga de cacau, que podem ser divididas em hidrogenadas láuricas, gorduras láuricas “standard” e fracionadas láuricas, as quais podem ser hidrogenadas ou não;

Gorduras especiais domésticas: derivadas principalmente de soja e algodão, ou uma mistura de ambas. São designadas como gorduras não láuricas ou “cocoa butter replacers” (CBR). Podem ser divididas em gordura hidrogenada doméstica e gordura fracionada hidrogenada doméstica.

MINIFIE (1970) divide as gorduras substitutas da manteiga de cacau em dois grupos.

O primeiro grupo compreende as gorduras denominadas substitutas (CBS), que podem ser usadas para substituir completamente a manteiga de cacau em formulações em que se utiliza cacau em pó com baixo teor de gordura. Quando misturadas à manteiga de cacau formam uma mistura eutética, baixando o ponto de fusão do chocolate e tornando-o mais macio a temperaturas normais e moles à temperaturas de verão. As principais matérias-primas utilizadas para sua produção são os óleos de palma, palmiste, babaçu e coco, através de fracionamento ou hidrogenação. Sua constituição é muito diferente da manteiga de cacau, pois contém alta quantidade de ácidos graxos de baixo peso molecular, como o láurico e mirístico. Produtos com este tipo de gordura correm o risco de desenvolver sabor de sabão devido à formação de ácidos graxos livres, necessitando altos padrões de higiene nas fábricas e matérias-primas de qualidade. Chocolates produzidos com este tipo de gordura devem ser denominados como fantasia nos países onde é proibida a sua adição.

O segundo grupo compreende as gorduras conhecidas como equivalentes (CBE), pois possuem todas as características físicas e químicas da manteiga de cacau, porém com triglicerídeos derivados de outras fontes que não o cacau. São

gorduras que podem substituir a manteiga de cacau em todas as proporções sem afetar suas propriedades. As gorduras equivalentes podem ser subdivididas em “extenders” (CBX), quando a gordura possui os mesmos triglicerídeos simétricos da manteiga de cacau e é adicionada à mesma em proporções de até 30%; e “replacers” (CBR), que contém ácidos graxos com o mesmo número de átomos de carbono, mas com composição de triglicerídeos completamente diferentes, mas que são miscíveis à manteiga de cacau. Podem ser utilizadas em formulações nas quais se utilizam cacau em pó com alto teor de gordura ou certas quantidades de liquor de cacau.

GUNNERDAL (1985) classifica as gorduras alternativas da manteiga de cacau em duas principais categorias:

Categoria 1- Gorduras que necessitam de têmpera, isto é, gorduras que possuem os mesmos triglicerídeos da manteiga de cacau. São subdivididas em “Equivalentes” e “Extenders” e designadas por CBE. Podem ser misturadas com a manteiga de cacau em diferentes proporções sem alterar o ponto de fusão, sendo desnecessárias mudanças no processo de fabricação, resultando em uma mistura de gorduras que precisa ser temperada. Se a legislação permite, estas gorduras podem ser usadas em diferentes níveis na formulação de chocolates, reduzindo custos e mudando a qualidade do produto final.

Categoria 2- Gorduras que não necessitam de têmpera, ou seja, gorduras duras e de rápida fusão com diferentes triglicerídeos da manteiga de cacau. São subdivididas em “Substitutes” e “Replacers”, e respectivamente designadas por CBS e CBR. O ponto de fusão e cristalização são semelhantes, mas a composição de triglicerídeos é diferente. Não requer têmpera, pois cristaliza diretamente na forma estável β' .

Segundo a definição da LODERS CROCKLAAN, as gorduras alternativas podem ser divididas em dois grupos:

Grupo 1- CBE (“Cocoa Butter Equivalents”): gordura que pode ser usada em qualquer proporção para substituir a manteiga de cacau em uma formulação de chocolate sem afetar suas propriedades. Possui propriedades físicas e químicas semelhantes à manteiga de cacau;

Grupo 2- CBR (“Cocoa Butter Replacer”): este grupo subdivide-se em CBR láuricas, que são as gorduras usadas para substituir completamente a manteiga de cacau em formulações baseadas em cacau em pó com baixo teor de gordura; e CBR não láuricas, que podem ser usadas para substituir até 75% da manteiga de cacau nas formulações. Este grupo possui propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas pela manteiga de cacau.

A tabela 2.1 mostra as características físico-químicas da manteiga de cacau e das gorduras fracionada láurica e hidrogenada não láurica.

Tabela 2.1- Características Físico-Químicas das Gorduras Vegetais (WEYLAND, 1998):

	Manteiga de Cacau	Fracionada Láurica	Hidrogenada Não láurica
Ponto de fusão, °C	34	33.7	41.1
Sólidos (%)			
20 °C	76.2	80.4	71.1
25 °C	70.4	63.6	54.0
30 °C	45.1	25.0	33.7
35 °C	0.0	0.0	13.4
C:12 Láurico (%)	0.0	51.2	0.1
C:16 Palmítico (%)	25.0	9.8	14.2
C: 18 Esteárico (%)	35.0	3.4	11.0
C18:1 Oléico/Eláidico (%)	33.6	8.3	69.9
Fonte	Cacau	Palmiste	Algodão ou Soja

2.3.3-Curvas de Sólidos e Ponto de Fusão de Gorduras

O comportamento de fusão de uma gordura é crítico para o comportamento de fusão das formulações de chocolate. Esta característica é medida pela determinação do conteúdo de gordura sólida à uma dada temperatura. Atualmente, esta determinação é feita por Ressonância Nuclear Magnética (NMR), que é uma medida direta do nível de sólidos contidos na amostra. O valor obtido é chamado de valor NT ou SFC (Solid Fat Content), o qual representa a quantidade de gordura sólida (N) em determinada temperatura (T) em °C.

A figura 2.2 mostra as curvas de sólidos da manteiga de cacau, gordura fracionada de palmiste e gordura hidrogenada de algodão, determinada por NMR.

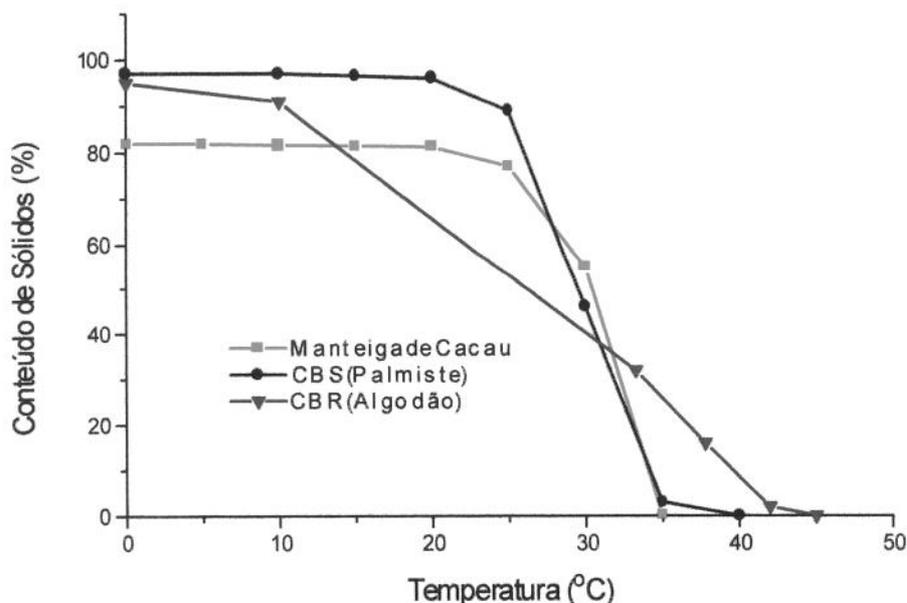


Figura 2.2- Curva de Sólidos da Manteiga de Cacau, Gordura Fracionada de Palmiste e Gordura Hidrogenada de Algodão por NMR (AARHUS OLIE, 1998)

O gráfico de NxT é traçado colocando-se a quantidade de sólidos no eixo vertical e a temperatura em que estes sólidos existem no eixo horizontal. A curva formada pela união dos pontos detalha as propriedades físicas da gordura analisada. Interpretando-se uma curva de NxT, observa-se que altos valores de N

para temperatura de 25 °C significa gordura dura à temperatura ambiente. A resistência ao calor é dada para porcentagens de sólidos presentes em temperaturas na faixa de 25 a 30 °C. Gorduras com significativo teor de sólidos acima da temperatura corporal dá sensação de cerosidade quando derrete da boca (“waxy mouthfeel”). Uma queda abrupta na curva significa que a gordura dura torna-se líquida após pequena queda na temperatura. Isto ocorre alguns graus abaixo da temperatura corporal, e o rápido derretimento dá uma sensação de resfriamento (AARHUS OLIE, 1998). A curva de sólidos também pode ser determinada por dilatometria, com resultados expressos em SFI, que é o índice de gordura sólida. O SFI é uma medida empírica do SFC. É calculado de um volume específico de gordura a várias temperaturas utilizando uma escala dilatométrica graduada em unidades de ml x 1000. O resultado é expresso como “melting dilatation” em ml por kg de gordura. A maioria dos fabricantes de gorduras adotam este método por apresentar custo reduzido e resultados precisos.

As características de fusão de uma gordura também podem ser influenciadas pelo polimorfismo. As substâncias polimórficas possuem mais de uma forma de cristal, que possuem diferentes fusões em dadas temperaturas. A forma polimórfica correta pode ser estabelecida por medidas em NMR (AARHUS OLIE, 1998).

Os dados de teor de sólidos (N) também podem ser usados para ilustrar a formação de misturas eutéticas, que ocorre quando a mistura de duas substâncias tem um ponto de fusão menor que dos componentes individualmente. Na tecnologia de gorduras, a mistura de duas gorduras incompatíveis tem um ponto de fusão menor que qualquer uma das gorduras que compõe a mistura, causando uma maciez insatisfatória para o produto.

As figuras 2.3 e 2.4 apresentam o comportamento de uma mistura de manteiga de cacau com uma gordura fracionada láurica e com uma gordura

hidrogenada não láurica, respectivamente, em diversas proporções. No eixo X do gráfico temos diversas proporções de mistura de manteiga de cacau e gordura CBS ou CBR; no eixo Y à esquerda temos o SFC, e no eixo Y à direita temos a temperatura.

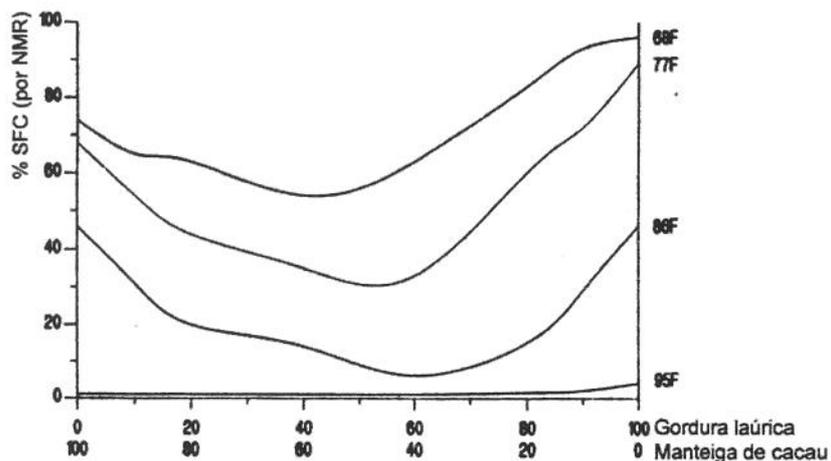


Figura 2.3- Teor de Sólidos para Mistura de Manteiga de Cacau com CBS Láurica, em diversas proporções (LAUSTSEN, 1991).

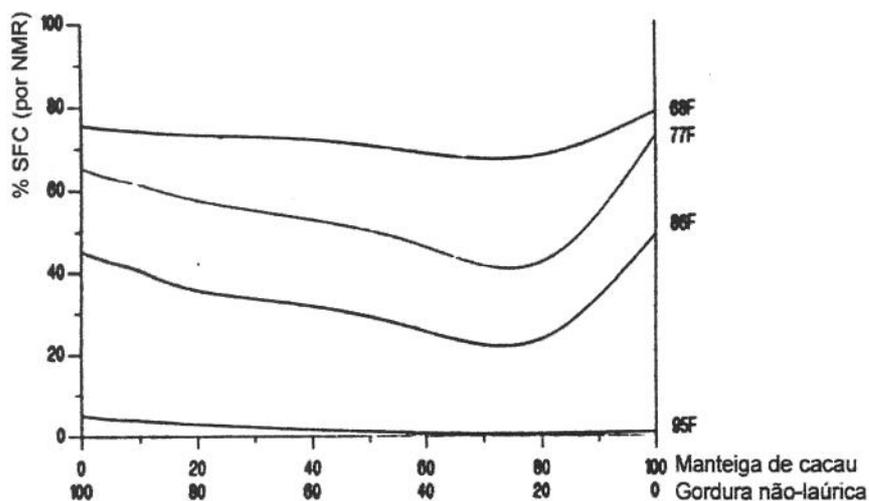


Figura 2.4- Teor de Sólidos para Mistura de Manteiga de Cacau com CBR Não Láurica, em diversas proporções (LAUSTSEN, 1991).

2.4-COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS FLUIDOS

O comportamento reológico de produtos alimentícios são determinados por várias razões, entre as quais controle de qualidade, correlação com avaliação sensorial, estudo da estrutura e aplicações à engenharia (RAO, 1977).

A reologia é a ciência que estuda as propriedades mecânicas dos materiais que 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 *et alii*, 1960).

A viscosidade é uma propriedade física importante do ponto de vista reológico, que pode ser definida como a resistência ao escoamento ou como o atrito interno entre moléculas individuais num produto fluido. Pela definição de Maxwell, a viscosidade é a força tangencial requerida para movimentar com velocidade constante uma placa em relação a uma outra, num sistema de duas placas paralelas separadas por uma distância conhecida, entre as quais contém um fluido (KLEINERT, 1969).

2.4.1- Tipos de fluidos

Os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não newtonianos:

2.4.1.1- Fluidos Newtonianos

Os fluidos newtonianos são aqueles que obedecem a Lei de Newton para o escoamento, isto é, obedecem à equação matemática:

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

Onde:

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

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

η = Viscosidade absoluta (Pa.s)

A viscosidade de fluidos newtonianos é influenciada apenas pela temperatura e composição. Suas propriedades reológicas são independentes da taxa de deformação e do histórico anterior do cisalhamento.

Os fluidos newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, com coeficiente linear igual a zero. Os gases, os líquidos de baixo peso molecular e soluções diluídas de sais e açúcares são exemplos de fluidos que apresentam comportamento newtoniano.

Dentre os alimentos, tem comportamento newtoniano, por exemplo: óleos, bebidas alcoólicas, refrigerantes, leite, cervejas, vinhos e sucos clarificados de maçã e uva (RAO, 1986).

2.4.1.2- Fluidos Não-Newtonianos

Em contraste com os fluidos newtonianos, os não-newtonianos são influenciados pela taxa de deformação.

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados como dependentes ou independentes do tempo. Para os fluidos independentes do tempo a viscosidade aparente à temperatura constante é função apenas da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento. Nos fluidos dependentes do tempo, a viscosidade aparente depende da magnitude e do tempo de cisalhamento.

Para fluidos não-newtonianos, o termo viscosidade é substituído por viscosidade aparente (η_a), a qual é função do gradiente de velocidade, conforme descrito pela equação:

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

Onde:

η_a = Viscosidade aparente (Pa.s)

τ = Tensão de cisalhamento (Pa)

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

De acordo com o desvio que apresentam à Lei de Newton, os fluidos não-newtonianos são divididos em categorias.

2.4.2- Classificação geral dos fluidos não newtonianos

2.4.2.1- Fluidos não-newtonianos independentes do tempo

Os fluidos não newtonianos independentes do tempo são divididos em (RAO, 1982):

-Pseudoplásticos (“shear-thinning”): a maioria dos fluidos de comportamento não-newtoniano encontra-se neste grupo. São fluidos independentes do tempo, sem tensão residual, que começam a escoar sob ação de tensões de cisalhamento infinitesimais. Para estes fluidos, a taxa de acréscimo na tensão de cisalhamento diminui com o aumento da taxa de deformação isto é, ocorre uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação;

-Dilatantes (“shear-thickening”): são fluidos independentes do tempo, sem tensão residual, que começam a escoar sob a ação de tensões de cisalhamento infinitesimais. A taxa de cisalhamento aumenta à medida que aumenta a taxa de deformação.;

-Fluidos de Bingham: fluidos independentes do tempo, que apresentam tensão inicial a partir da qual o fluido apresenta um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação.

-Fluidos pseudoplásticos com tensão residual: são fluidos que apresentam uma tensão inicial como o de Bingham, mas a partir desse ponto é semelhante aos dos fluidos pseudoplásticos. Sucos concentrados, não clarificados e congelados são exemplos deste comportamento;

-Fluidos dilatantes com tensão residual: estes fluidos apresentam um comportamento análogo ao dos dilatantes, após ultrapassada a tensão residual. Soluções e suspensões concentradas de amido de milho, ou gomas com açúcares são exemplos deste comportamento.

2.4.2.2- Fluidos dependentes do tempo

Os fluidos dependentes do tempo são classificados em (RAO, 1977):

-Tixotrópicos: são fluidos que apresentam um comportamento reológico dependente do tempo. 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 dos fluidos tixotrópicos depende do tempo, além de depender da taxa de deformação. Como exemplo neste grupo estão os géis de alginato e sucos integrais concentrados (SKELLAND, 1967). (A viscosidade aparente diminui em função do tempo de aplicação da força).

-Reopéticos: são fluidos nos quais a viscosidade aparente aumenta em função do tempo de medição. Apresentam acréscimo reversível na tensão de cisalhamento com o tempo, para uma dada temperatura e taxa de deformação. Este tipo de comportamento não é comum em alimentos. São mais comuns os casos de formação de estruturas como na preparação de “creme chantilly” e de clara em neve (SKELLAND, 1967).

-Viscoelásticos: estes fluidos apresentam propriedades viscosas e elásticas, sendo que as propriedades viscosas podem ser não-newtonianas e dependentes do tempo. As propriedades elásticas se manifestam através da presença de tensões perpendiculares à direção do cisalhamento e que são de magnitude diferente das tensões paralelas à direção do cisalhamento (TORREST, 1982). A clara de ovo é um exemplo típico do comportamento viscoelástico.

2.5- REOLOGIA DO CHOCOLATE

O chocolate fundido é uma suspensão de partículas de açúcar, cacau e sólidos de leite em uma fase gordurosa contínua. Devido à presença de partículas sólidas em suspensão, a mesma exibe comportamento não-Newtoniano, caracterizado pela viscosidade plástica e valor mínimo. De acordo com a OICC (1973) estes dois parâmetros são calculados pela equação de Casson (1958), que é usada para viscosímetros rotacionais.

As propriedades reológicas do chocolate derretido são de grande importância desde o processamento até a aceitação sensorial do produto.

O modelo de Bingham (equação 2.3) foi o primeiro modelo usado para chocolate descrever o comportamento do chocolate fundido:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}D \quad (2.3)$$

Onde:

τ = Tensão de cisalhamento,

τ_0 = Limite de escoamento (tensão inicial),

η_{pl} = Viscosidade plástica,

D = Taxa de deformação.

A viscosidade do chocolate é geralmente medida em reômetros rotacionais. Devido ao valor mínimo e à geometria do viscosímetro, o escoamento laminar do chocolate entre o cilindro interno e o externo é realizado somente quando:

$$\tau > (R_e^2/R_i^2)\tau_0 \quad (2.4)$$

Onde:

R_i = raio do cilindro interno,

R_e = raio do cilindro externo.

A viscosidade, ou mais propriamente a viscosidade plástica, descreve a força que deve ser aplicada ao material para mantê-lo em movimento. Porém, alguns produtos, como aqueles com muitos sólidos suspensos tal qual o chocolate, podem apresentar uma tensão inicial que deve ser vencida antes de começarem a escoar, denominada limite de escoamento (SEGUINE, 1997).

Em 1973, o modelo de Casson foi adotado como método oficial para a determinação das propriedades reológicas do chocolate pelo International Office of Cocoa and Chocolate (OICC). A restrição existe para razão entre cilindros interno e externo menor que 0,65 (WILSON *et alii*, 1993). Porém, segundo informações obtidas junto à OICC, o método de determinação de viscosidade está

sob revisão há seis anos; a razão para tal revisão é que a equação de Casson tem sido responsável por muitas diferenças de resultados inter-laboratoriais, concluindo-se que a medida da viscosidade aparente em três taxas de deformação seria mais apropriado. Tal revisão ainda não está finalizada, não sendo possível prever qual método será adotado. Contudo, de acordo com especialista da OICC, a adoção do modelo de Windhab tem sido a melhor alternativa porque descreve mudanças físicas que ocorrem no chocolate durante o cisalhamento (OICC, 1999; Apêndice A10).

O chocolate fundido segue o Modelo de Casson, por ser reologicamente caracterizado como um fluido de Casson, dentro do grupo de fluidos não Newtonianos. Tal modelo foi desenvolvido para escoamento de suspensão de partículas interagindo em um meio newtoniano. CASSON (1959) propôs a seguinte expressão matemática (equação 2.5):

$$\tau^{1/2} = K_{oc} + K_c \delta^{1/2} \quad (2.5)$$

Onde:

τ = Tensão de Cisalhamento;

δ = Taxa de Deformação;

K_{oc} = Limite de Escoamento de Casson (τ_{CA});

K_c = Viscosidade Plástica de Casson (η_{CA});

Se tomarmos as raízes quadradas de ambas forças de cisalhamento, a curva de viscosidade do chocolate se converte em uma linha reta. Devido a isso, o comportamento reológico do chocolate pode ser expresso com os parâmetros k_0 e k_c .

Os parâmetros que caracterizam o comportamento reológico do chocolate são calculados após representar-se graficamente os dados obtidos (WHETSTONE, 1996):

- Limite de Escoamento de Casson ("Yield Value"): é a quantidade de energia necessária para a massa iniciar movimento;
- Viscosidade Plástica ("Plastic Viscosity"): é a quantidade de energia necessária para manter o movimento.

Vários autores (HEINZ, 1959; HEIMANN e FINCKE, 1962; citados por CHEVALLEY, 1991) apresentaram uma equação mais genérica:

$$\tau^m = K_0 + K_1 D^m \quad (2.6)$$

Neste caso o comportamento é definido por três parâmetros: K_0 , K_1 e m . O parâmetro m é chamado de índice de escoamento (SAUNDERS, 1968; citado por CHEVALLEY, 1991). O valor ótimo de m é determinado comparando-se os valores de tensão de cisalhamento e viscosidade plástica em baixas e altas taxas de medidas de taxa de deformação. O valor é ajustado por incrementos de 0,05 até o melhor arranjo ser obtido. É geralmente na faixa de 0,5 a 0,75 e pode variar conforme a composição, teor de lecitina e temperatura do chocolate. Esta mudança pode refletir na estrutura presente no chocolate fluido.

A forma generalizada da equação de Casson poderia ser usada com m entre 0,5 e 1,0. Contudo, se $m=1$ é um equação de Bingham e se $m=0,5$ é uma equação de Casson.

Por outro lado, em taxas de deformação muito altas a viscosidade plástica deveria tender ao mesmo limite. Contudo para taxas maiores que 20 s^{-1} , a diferença entre viscosidade plástica para $m=0,6$ e viscosidade plástica para

$m=0,5$ é relativamente pequena. Contudo, a escolha de $m=0,6$ parece ser a melhor, porque neste caso, a viscosidade plástica e o limite de escoamento não são muito dependentes da faixa de taxa de deformação estudada, podendo reduzir os desvios obtidos para medidas em diferentes viscosímetros (CHEVALLEY, 1991).

CHARM (1963; citado por CHEVALLEY, 1975), propôs uma relação da Lei da Potência para purê de tomate, suco de laranja concentrado e chocolate fluido:

$$p = bD^s + C \quad (2.7)$$

Onde b e s são constantes e C é a tensão de cisalhamento (yield stress). Esta equação não tem sido usada em estudos sobre chocolate.

WILSON, SPEERS e TUNG (1993) consideram que três erros de medidas normalmente ocorrem em reômetro de cilindros concêntricos: desvios de taxas de deformação não newtoniana, escoamento em baixas taxas de deformação e deslizamento na parede.

As propriedades de escoamento, principalmente das substâncias que contém gordura, são influenciadas por diversos fatores químicos, físicos e físico-químicos. O chocolate é particularmente complexo, pois é influenciado por uma mistura de gordura, proteínas, carboidratos, celulose e minerais, entre outros (KLEINERT, 1969). Segundo CHEVALLEY (1975), 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, tempo de conchagem, características de temperagem, distribuição do tamanho das partículas, temperatura, etc.

Na solidificação da massa líquida de chocolate, a maior parte da gordura, que representa a fase contínua do sistema disperso, passa do estado líquido para

o cristalino. Deste modo, eleva-se também o teor de componentes sólidos dispersos em detrimento da fase líquida, através do que a viscosidade e o limite de escoamento aumentam continuamente, até que resulte finalmente um corpo sólido disperso. Tal processo ocorre apenas na fase gordurosa (TSCHEUSCHNER & WUNSCHE, 1979).

A figura 2.5 expressa a representação gráfica da equação de Casson interpretada pela OICC. O cálculo dos parâmetros de Casson podem ser simplificados mediante a utilização de nomogramas ou programas de computador que determinam os coeficientes da linha de regressão baseada em pontos experimentais e no gráfico. Estudos demonstram que a equação de Casson sempre apresenta resultados concordantes com a prática (BECKETT, 1988).

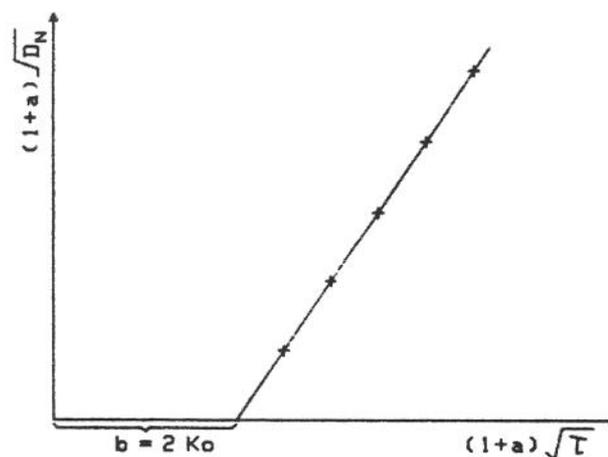


Figura 2.5 - Reograma de Casson segundo a OICC (BECKETT, 1988)

A equação de Casson tem sido usada por muitos autores (MALM, 1967; CRAWFORD e MEARA, 1968; HOWARD, 1969; KLEINERT, 1969; BAMFORD *et alli*, 1970,1971; LINKE, 1970; FRANZ, 1972; citados por CHEVALLEY, 1974). SOMMER (1974) criticou o sentido físico do modelo de Casson, mas admitiu que a relação é uma boa aproximação para muitos chocolates (CHEVALLEY, 1975).

Outros modelos reológicos foram testados com produtos à base de chocolate, porém os resultados desses sempre são relatados com base no Modelo de Casson por ser o modelo oficial segundo a OICC.

Um exemplo técnico da aplicação da medida de viscosidade em chocolate é o cálculo do comprimento dos tubos para linha de bombeamento de chocolate líquido, proposto por FINCKE e HEINZ (1960), citados por CHEVALLEY (1975). Eles propuseram a seguinte fórmula para o cálculo:

$$V = (\pi R^3) / \eta_{CA} \left[\left(\frac{p_R}{4} \right) - \left(\frac{4}{7} p_{CA}^{0.5} p_R^{0.5} \right) + \frac{1}{3} p_{CA} - \frac{p_{CA}^4}{84 p_R^3} \right] \quad (2.8)$$

Onde:

V= fluxo de massa (ml/s),

R= raio do tubo (cm),

P= pressão (dyna / cm²),

L= comprimento do tubo (cm),

p_R = tensão de cisalhamento na parede do tubo (dyna / cm²) = PR/2l,

η_{CA} e p_{CA} = parâmetros de Casson.

2.5.1-Fatores que afetam a viscosidade

Como foi dito anteriormente, as propriedades de escoamento do chocolate são influenciadas por diversos fatores, entre os quais estão temperatura, teor de gordura, teor de umidade, distribuição e tamanho das partículas sólidas e tixotropia, entre outros.

2.5.1.1-Temperatura

É um dos fatores que têm maior influência no comportamento reológico de qualquer material, devendo ser mantida constante durante todas as medições, especialmente dos materiais gordurosos (ESCRIVÁ, 1997).

A viscosidade geralmente diminui com a temperatura até que um mínimo valor seja alcançado (KLEINERT, 1976).

Ao aumentar-se a temperatura, foram observados dois fenômenos no chocolate ao leite e no escuro (CHEVALLEY, in BECKETT, 1988):

- i) A viscosidade plástica de Casson diminui;
- ii) O valor mínimo de Casson pode aumentar, especialmente em chocolates sem lecitina. Este efeito de espessamento pode ser reduzido com a adição de lecitina, especialmente no caso do chocolate escuro.

Segundo HEISS e BARTUSCH (1957) e STEINER (1963), citados por CHEVALLEY (1975), o valor mínimo não depende muito da temperatura, mas a viscosidade plástica diminui com o aumento da temperatura.

2.5.1.2- Teor de Gordura

As propriedades reológicas do chocolate são intensamente influenciadas pela modificação da proporção do teor de gordura. Foram estudados tipos de chocolates com conteúdo de gordura variando entre 32 e 48%, cujos resultados demonstraram a existência de uma relação de diminuição uniforme para o limite de escoamento e viscosidade, porém influenciadas pela granulometria da massa de cacau (TSCHEUSCHNER & WUNSCH, 1979).

HEISS (1957) e BARTUSCH (1971), citados por CHEVALLEY (1975), mostraram que o decréscimo na viscosidade aparente com o teor de gordura varia com a granulometria do chocolate. FINCKE (1965, citado por CHEVALLEY, 1975) demonstrou o decréscimo dos dois parâmetros de Casson para uma larga faixa de teor de gordura.

2.5.1.3-Teor de Umidade

Sabe-se que a viscosidade aparente do chocolate aumenta com o teor de umidade. Quando se adiciona água ao chocolate, a viscosidade aumenta notavelmente. A adição de água em massas de cacau, suspensões de cacau, chocolates, coberturas, etc., resulta em aumento de viscosidade até um ponto crítico no qual um sistema emulsão - suspensão é formado, o limite de escoamento desaparece e a viscosidade volta a cair (KLEINERT, 1976).

WIEMER (1963), citado por CHEVALLEY (1975), estudou uma faixa de baixos teores de umidade, entre 0,1 a 0,4%, e observou uma abrupta queda na viscosidade aparente somente entre 0,1 a 0,2%.

Outros autores estudaram a influencia do teor de umidade nos parâmetros de Casson. FINCKE (1965) e LINKE (1970) citados por CHEVALLEY (1975), encontraram que a viscosidade plástica era constante na faixa de 0,6 a 1,1% de umidade, aumentando em níveis mais elevados de água; o valor mínimo aumentava consistentemente através da faixa de umidade.

2.5.1.4-Teor e Tamanho das Partículas Sólidas

O aumento do teor de sólidos e a diminuição da fase líquida resultam em aumento da viscosidade. Além disso, se a temperatura e a proporção sólido - líquido são mantidas constantes, pode-se demonstrar que a distribuição das partículas sólidas têm um importante efeito sobre as propriedades de

escoamento. Isto é devido ao fato de que mudanças na distribuição das partículas sólidas resultam em mudanças na superfície interna, portanto na área disponível para a fase contínua (KLEINERT, 1976).

Se as partículas são pequenas, sua superfície específica é muito grande e, portanto, se necessita mais gordura para envolvê-las. Pelo contrário, se as partículas são grandes, a superfície específica é pequena e se necessita menos gordura. Nota-se um chocolate grosso quando mais de 20% das partículas são maiores que 20 microns (CHEVALLEY, in BECKETT, 1988).

O tamanho das partículas influem tanto no valor mínimo como na viscosidade plástica (NIEDIEK, in BECKETT, 1988).

No aspecto sensorial, ROSTAGNO (1969), citado por CHEVALLEY (1975), mostrou que o chocolate era aceitável se a maioria das partículas maiores que 22 microns estivessem presentes em concentração menor que 20%.

2.5.1.5-Teor de Lecitina e Outros Emulsionantes

Pequenas quantidades de lecitina adicionadas ao chocolate produzem uma imediata diminuição da viscosidade. Sua ação é importante em pequenas concentrações. A lecitina de soja é um fosfolípídeo natural; é o mais antigo e provavelmente o agente tensoativo mais utilizado para reduzir a viscosidade do chocolate.

Quando uma quantidade de lecitina é adicionada, a viscosidade de Casson decresce enquanto o limite de escoamento de Casson vai até um valor crítico e decresce novamente. É recomendado na prática um teor de 0,3% de lecitina. Estudos em amostras com baixo teor de gordura mostraram que a viscosidade decresce com o aumento na concentração de lecitina e em amostras com alto

teor de gordura, a viscosidade mínima é alcançada com 0,3% de lecitina (TSCHEUSCHNER & WUNSCHE, 1979).

A adição de 0,1-0,3% de lecitina de soja, tem o mesmo efeito redutor de viscosidade que a adição de dez vezes esta quantidade em peso de manteiga de cacau. Porém, se o nível de lecitina excede 0,3-0,5%, se produz o espessamento do chocolate.

Se os parâmetros viscosidade plástica e valor mínimo são analisados separadamente, observa-se que somente o valor mínimo aumenta com a incorporação adicional de lecitina após ter alcançado um valor mínimo entre 0,3 a 0,5% de lecitina. A viscosidade plástica decresce rapidamente a baixas (abaixo de 0,2%) e vagarosamente em altas concentrações de lecitina (CHEVALLEY, 1975).

Um fator muito importante é o momento do processo em que se adiciona a lecitina: a lecitina adicionada no final do processo reduz a viscosidade com intensidade maior que quando se adiciona a mesma quantidade no início do processo. A razão para isto é que, como a lecitina tem efeito de superfície, se adicionada à pasta em meio de processo, algo dela pode ser absorvido pelas partículas de cacau, reduzindo-se a eficácia. Também é sabido que exposição à temperaturas relativamente elevadas durante tempos prolongados, reduz a eficácia da lecitina (CHEVALLEY, in BECKETT, 1988).

2.5.1.6- Tixotropia

É caracterizada como uma diminuição da viscosidade do produto com o tempo (CHEVALLEY, 1975). É um efeito que ocorre devido à ação mecânica e resulta na diminuição da viscosidade aparente. A viscosidade do material decresce em função do tempo, mas após um determinado período de descanso a estrutura volta à sua condição original. O comportamento tixotrópico de um

material pode ser reconhecido quando valores de viscosidade medidos alterando-se a velocidade angular dão resultados diferentes (KLEINERT, 1976).

HEISS e BARTUSCH (1957), citados por CHEVALLEY (1975), escreveram que quando um chocolate é agitado após um longo tempo de descanso, a tensão de cisalhamento – muito alta no início – diminui e tende a um valor estável após 10 (dez) minutos. Ao contrário, quando o chocolate é intensamente agitado e então submetido à baixas taxas de deformação, o valor da tensão de cisalhamento aumenta e tende ao mesmo valor anterior se a mesma taxa de deformação é aplicada. Valores de equilíbrio somente são obtidos se as taxas de deformação não são muito elevadas.

2.6- MEDIDAS DE VISCOSIDADE EM CHOCOLATE

As medidas de viscosidade podem ser realizadas utilizando-se viscosímetros de rotação de diferentes geometrias. Para se ter isto em conta nos cálculos, a OICC introduziu a seguinte relação:

$$A = r / R \quad (2.9)$$

Onde :

r = raio do cilindro interno;

R = raio do cilindro externo.

Para se obter resultados precisos, o valor de “A” deve ser maior que 0.65 (BECKETT, 1988).

Os reômetros rotacionais mais usados para medir a viscosidade do chocolate são os que apresentam as seguintes configurações geométricas (ESCRIVÁ, 1997):

- Cilindros Concêntricos,
- Placas Paralelas e
- Cone e Placa.

2.6.1- Reômetro Rotacional de Cilindro Concêntrico

A medida de viscosidade de um reômetro rotacional baseia-se na determinação do torque necessário para manter constante a velocidade de rotação de um corpo que se encontra imerso ou em contato com o fluido (Reômetro Searle). Este tipo de reômetro pode apresentar várias configurações, dependendo da geometria dos corpos rotacionais. Desta forma, podem apresentar configurações de cilindros concêntricos, cone e placas, placas planas paralelas, entre outras (PELEGRINE, 1999).

As principais vantagens dos reômetros rotacionais é que esses equipamentos permitem o uso de pequenas amostras de produtos e podem fornecer uma medida contínua da relação da taxa de deformação e tensão de cisalhamento, e uma faixa mais ampla da taxa de deformação, permitindo também a análise mais adequada de comportamentos dependentes do tempo.

O princípio de funcionamento do reômetro de cilindro concêntrico se baseia no cisalhamento produzido em um fluido localizado na região anular entre os dois cilindros concêntricos, sendo que um gira e o outro permanece estacionário. Estes reômetros mantêm uma velocidade de rotação constante a certa taxa de deformação, e a tensão de cisalhamento é obtida através da medida do torque no cilindro de medida, que pode ser fixo ou rotativo. A força de cisalhamento é medida através do torque produzido numa mola instalada num dos cilindros. O cilindro interno é suspenso por uma haste fixa num suporte, de modo que este cilindro permaneça fixo enquanto o cilindro externo gira em velocidade angular estabelecida.

As marcas comerciais mais difundidas para aplicação aos fundamentos ou indústria de processos são o 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. Esses arranjos têm vantagens e desvantagens, sendo, no entanto, o mais comum aquele em que o cilindro interno gira e também é utilizado para a medida do torque. Este sistema recebe o nome de Searle. Outro sistema também muito utilizado é o Couette, onde o copo externo gira e o torque é medido no cilindro interno (ESCRIVÁ, 1997; VAN WAZER, 1963).

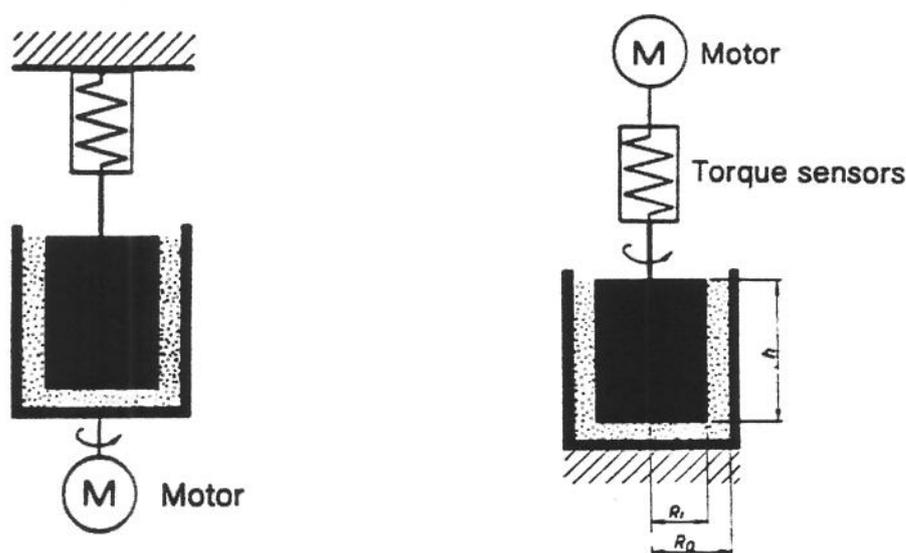


Figura 2.6- Reômetro Rotacional tipo Couette (esquerda) e tipo Searle (direita).

No que diz respeito ao Brookfield, vários modelos estão disponíveis no mercado, cobrindo uma ampla escala de viscosidade aparente, dependendo do sistema de medidas utilizado. As vantagens apresentadas são custo moderado, portáteis, fáceis de operar, resultados rápidos e podem ser adaptados para uso como reômetros (BOURNE, 1982). Porém os valores de viscosidade são relativos e seus "spindles" não são intercambiáveis. Mesmo usando-se o mesmo rpm, diferentes spindles dão diferentes taxas de deformação. BOGER e TIU (1974), citados por RAO (1978), determinaram a viscosidade de uma amostra não

newtoniana utilizando dois tipos de spindle, em velocidade de 0,3 rpm. Com um spindle, a viscosidade foi 690 poise, enquanto com o outro o valor obtido foi 905 poise. As desvantagens apresentadas pelo aparelho são faixas limitadas de taxa de deformação, as taxas somente podem ser mudadas gradualmente, a taxa de deformação varia através do fluido, pode apresentar problemas para se obter taxa de deformação e viscosidade aparente para líquidos não newtonianos, e a geometria e o modelo seguido não apresentam análise matemática rigorosa (BOURNE, 1982).

Em virtude da viscosidade do chocolate diminuir com o aumento da taxa de deformação, os reômetros Haake e Brookfield dão medidas mais 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, 1998)

2.6.2- Reômetro Rotacional de Cone e Placa

Os reômetros de cone e placa consistem de uma placa horizontal e um cone invertido, cujo vértice se encontra muito próximo à placa. Geralmente medem o torque na peça superior devido à rotação da peça inferior. O mais comum é ter o cone estático na parte superior (BOURNE, 1982, VAN WAZER, 1963).

A vantagem deste sistema em relação ao de placas paralelas é que a taxa de deformação é constante ao longo as superfície do cone, portanto cada ponto de medida corresponde a um valor de γ e não uma média (PELEGRINE, 1999).

2.6.3- Reômetro Rotacional de Placas Paralelas

Os reômetros de placas paralelas são constituídos de duas placas paralelas em forma de disco, distantes uma da outra. Esta distância pode ser

variada, obtendo-se diferentes faixas de taxa de deformação. Maiores taxas de deformação são alcançadas com placas de maior diâmetro e menor distância entre elas (ESCRIVÁ, 1997).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Matérias-primas e obtenção das amostras de coberturas

As amostras de coberturas semi-amargas designadas como CBS e CBR, fabricadas com gordura fracionada de palmiste e gordura hidrogenada de algodão, respectivamente, foram produzidas em planta piloto de chocolate, utilizando-se a mesma formulação para ambas amostras, substituindo-se apenas a gordura. As matérias-primas usadas no processamento foram retiradas do mesmo lote, afim de eliminar possíveis erros relacionados às diferenças de composição das mesmas, exceto a gordura.

Os experimentos foram desenvolvidos na empresa Bel Produtos Alimentícios, na planta piloto da Cargill Agrícola S/A em Mairinque - SP e nos Laboratórios de Engenharia de Alimentos / FEA e Engenharia de Petróleo / FEM -UNICAMP.

3.1.1 – Preparo da matéria-prima

As matérias-primas fornecidas pela empresa Bel Produtos Alimentícios Ltda e utilizadas no processamento das coberturas foram coletadas e armazenadas em refrigerador a 10 °C em embalagem impermeável até o momento do processamento.

A formulação utilizada foi desenvolvida com base em formulações indicativas de diversas empresas fornecedoras de gorduras substitutas de chocolate; seu sabor característico é meio amargo.

Tabela 3.1- Formulação utilizada para a obtenção das amostras:

Ingredientes	Porcentagem (%)
Açúcar cristal moído	50.00
Gordura vegetal (*)	30.00
Cacau em pó	13.33
Leite em pó desnatado	6.67
Lecitina de Soja (**)	0.40

(*) Fracionada de palmiste ou hidrogenada de algodão;

(**) Quantidade sobre o peso final.

Definida a formulação, estudou-se juntamente com especialistas da Cargill, qual seria o melhor processo de fabricação para escala piloto, afim de se obter os parâmetros desejados para o produto final.

As matérias-primas foram pesadas em balança analítica (Marte), com precisão de duas casas decimais, e em seguida foram processadas. A primeira etapa do processo consistiu de mistura em tanque encamisado (marca INCO) com agitação durante 1 h em temperatura de 60 °C. Em seguida, a massa obtida foi transferida para o moinho de esferas (marca INCO) afim de refinar até a maioria das partículas atingirem mínimo de 25 microns, o que foi conseguido em 30 minutos. Por fim, a massa refinada foi novamente colocada no tanque encamisado com agitação para conchar durante 1 h 30 min. O tempo de conchagem utilizado foi relativamente curto em função de todas matérias-primas apresentarem umidade inferior a 3% e também pelo fato de que nosso objetivo era produzir uma amostra homogênea, que apresentasse as mesmas características nos parâmetros que influenciam a viscosidade, não sendo nosso objetivo obter uma amostra com sabor ideal. Nos 15 minutos finais da conchagem, foi adicionada a lecitina de soja.

Ao término do processo, o produto foi moldado em barra de 1 kg, em túnel de resfriamento marca Sollich, regulado com temperatura de 12 °C e umidade relativa de 50%. Os tempos necessários para cristalização das amostras foram diferentes; a amostra CBS levou 20 minutos para cristalizar para posteriormente desenformar, enquanto a amostra CBR levou 40 minutos. Esta diferença de tempo de resfriamento ocorre em função da contração da gordura.

As amostras foram embaladas em papel alumínio e saco plástico, sendo mantidas em local com temperatura e umidade relativa controladas em 25 °C / 65 % UR.

RAO (1977) escreveu que a escolha da amostra pode ser fonte de muitos problemas, obtendo-se dados pobremente reprodutíveis, além das possíveis variações de uma amostra para outra em uma mesma batelada. Deste modo, o uso de análises estatísticas é necessário para interpretação dos resultados. Com a finalidade de minimizar estes erros, as amostras utilizadas neste trabalho foram processadas em planta piloto, com todas matérias-primas retiradas de um mesmo lote e tempos de processamento controlados. Para a determinação dos parâmetros reológicos, a amostra inicial foi dividida em quatro partes, tomando-se uma amostra de 50 g de cada parte. O experimento foi realizado em triplicata para cada temperatura selecionada, e a média das curvas ascendentes e descendentes foram obtidas para ajuste ao modelo de Casson.

3.1.2- Características físico-químicas das matérias-primas

As características físico-químicas das matérias-primas utilizadas para a fabricação das amostras foram avaliadas conforme segue:

3.1.2.1- Cacau em Pó

O conteúdo de umidade da amostra de cacau em pó tipo 10/12 marca Joanes foi obtido pelo método gravimétrico por diferença de peso após secagem em estufa a 105°C, até peso constante, conforme método 4.5.1 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

O teor de gordura foi calculado por extração em Soxhlet durante 9 horas e posterior evaporação do solvente (método 4.10 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 1985).

O pH da amostra foi obtido por determinação eletrométrica, conforme método 4.7.2 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985), medindo-se no filtrado de uma diluição de 10 g de amostra em 100 ml de água recentemente fervida, à temperatura de 20-25°C.

3.1.2.2- Leite em Pó Desnatado

O conteúdo de umidade da amostra de leite em pó desnatado, marca Conaprole, foi obtido pelo método gravimétrico por diferença de peso após secagem em estufa a 95°C, até peso constante, conforme método 4.5.1 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

O teor de gordura foi obtido através de butirômetro de Gerber, dissolvendo 1 g de amostra em ácido sulfúrico, conforme método 15.2.4 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

A acidez titulável em ácido láctico da amostra foi obtida conforme método 15.2.2, Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

3.1.2.3- Açúcar refinado granulado

O conteúdo de umidade da amostra de açúcar refinado granulado, marca Copersucar, foi obtido pelo método gravimétrico por diferença de peso após secagem em estufa a 105°C, até peso constante, conforme método 4.5.1 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

O desvio polarimétrico foi determinado em polarímetro, conforme método 4.13.1.1, Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

O açúcar redutor, em glicose, foi determinado através de titulação com soluções de Fehling, conforme método 4.13.2 das Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (1985).

3.1.2.4- Gorduras

As gorduras fracionada de palmiste marca Supersocolate Cargill, e gordura hidrogenada de algodão marca Choc Cover DC Maeda, foram analisadas conforme segue:

A acidez das amostras foi determinada pelo método Cd 3a-63 da AOCS (1977), através da neutralização dos ácidos livres da amostra com hidróxido de potássio. Para se expressar o resultado em termos de ácido oléico e ácido láurico, os valores obtidos foram divididos pelos fatores 1.99 e 2.81, respectivamente.

A umidade foi obtida através do método Ca 2e-55 da AOCS (1977), por titulação com reagente de Karl Fischer.

O índice de iodo, que mede a insaturação das gorduras, foi determinado pelo método AOCS (1977) Cd 1-25, sendo expresso em número de centigramas de iodo absorvido por grama de amostra.

O ponto de fusão Wiley e Capilar foram determinados pelos métodos das AOCS (1977) Cc 2-38 e Cc 1-25, respectivamente. O primeiro é a temperatura que a amostra é fundida; e o segundo é a temperatura em que a amostra se torna clara e líquida.

A curva de sólidos foi determinada por dilatométrica, conforme método Cd 10-57 da AOCS (1977) com resultados expressos em SFI, que é o índice de gordura sólida. O SFI é uma medida empírica do SFC. É calculado de um volume específico a várias temperaturas utilizando uma escala dilatométrica graduada em unidades de ml x 1000. O resultado é expresso como "melting dilatation" em ml por kg de gordura.

A composição de ácidos graxos foi determinada por cromatografia gasosa, pelo método Ce 1-62 da AOCS (1977), com resultados expressos em metil ester de ácidos graxos .

3.1.2.5- Lecitina de Soja

A lecitina de soja Chocolec da Santista foi analisada conforme métodos da AOCS (1977) a seguir: umidade conforme método Ja 2-46, acidez pelo método Ja 6-55 e acetona (insolúvel) através do método Ja 4-46.

3.1.3- Características físico-químicas das amostras

Além da viscosidade foram analisados o conteúdo de matéria graxa, o teor de umidade e o tamanho das partículas sólidas, já que estes fatores influenciam diretamente no comportamento reológico.

O teor de umidade foi medido aplicando-se o método Karl Fischer 977.10 da AOAC (1997).

O teor de gordura foi determinado por extração com Soxhlet, segundo o método 963.15 da AOAC-OICC (1997).

O tamanho das partículas sólidas foi determinado pelo método baseado na referência de KLEINERT (1969) modificado, citado por ESCRIVÁ (1997), usando um microscópio de luz incidente com retícula microscópica incorporada, no qual a amostra é espalhada num porta amostras de vidro e observa-se a área do campo formada. Este método consistiu apenas de uma comparação entre as amostras, com a finalidade de descobrir alguma possível diferença entre o número de partículas maiores que 20 microns presentes em cada amostra. O número de partículas menores que este tamanho não pode ser determinado devido à baixa resolução ótica do aparelho. Tradicionalmente, a finura do chocolate é determinada por meio de micrômetro manual; porém, este método mede somente o diâmetro das partículas maiores presentes na amostra, não descrevendo a distribuição e a quantidade de partículas finas.

3.2 – Determinação da viscosidade

Foi estudado o comportamento reológico das amostras de cobertura CBS (gordura fracionada de palmiste) e CBR (gordura hidrogenada de algodão) nas temperaturas de 38, 40, 42, 45 e 50 °C e 42, 45 e 50 °C, respectivamente. Tais temperaturas são utilizadas pela indústria em diversas operações, tais como cobertura, moldagem, bombeamento processo de refino ou conchagem. Em função do ponto de fusão das gorduras utilizadas, a temperatura mínima na qual a viscosidade da cobertura CBR foi mensurada foi 42 °C. Abaixo desta temperatura, a cobertura já se torna semi-sólida, dificultando a medida de viscosidade, apresentando resultados irreais e um mau ajuste ao modelo de Casson (Apêndice A6). Para a cobertura CBS a temperatura mínima foi 38 °C.

As medidas reológicas das coberturas fundidas foram realizadas no reômetro Haake Rotovisco modelo RV 20 / CV 20. Este equipamento foi escolhido

por proporcionar um controle eficiente das temperaturas de ensaio uma vez que a quantidade de amostra disponível era pequena. Neste aparelho, conhecido como sistema Couette, o cilindro externo gira a uma velocidade definida, forçando escoamento da amostra no espaço anular. A resistência da amostra cisalhada transmite a viscosidade relacionada ao torque no cilindro interno. Este torque é medido determinando-se a força necessária para manter o cilindro interno estacionário.

Conforme descrito por STAUFFER (1998), em virtude da viscosidade do chocolate diminuir com o aumento da taxa de deformação, o reômetro Haake dá medidas mais precisas das propriedades reológicas porque o cisalhamento dado em rpm indica a resistência do produto ao escoamento, pelo fato de cisalhar toda a amostra entre o cilindro interno e o externo (parede do porta amostra).

A figura 3.2 mostra um esquema de reômetro de cilindro concêntrico tipo Couette.

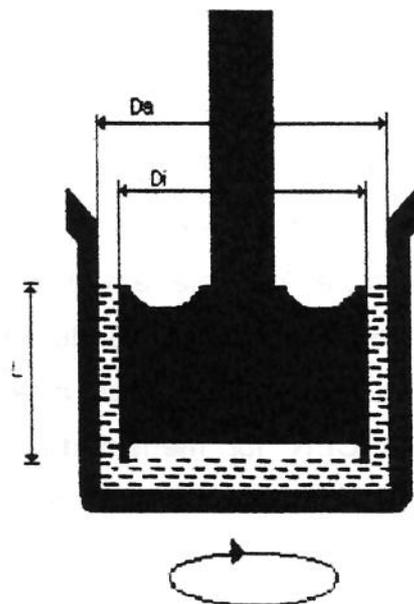


Figura 3.2- Esquema de um Reômetro de Cilindros Concêntricos.

O sistema de medidas utilizado no experimento foi o de cilindros concêntricos com sensor ZA 15, o qual possui diâmetro externo de 15,0 mm e diâmetro interno de 13,91 mm, com espaço anular de 0,545 mm. A razão entre o raio do cilindro interno e o raio do cilindro externo ($A = r/R$) é 0,927, a qual satisfaz a restrição da OICC.

A figura 3.3 mostra um esquema do sistema de sensor ZA 15 com o cilindro interno, porta amostra e encaixe do porta amostra.

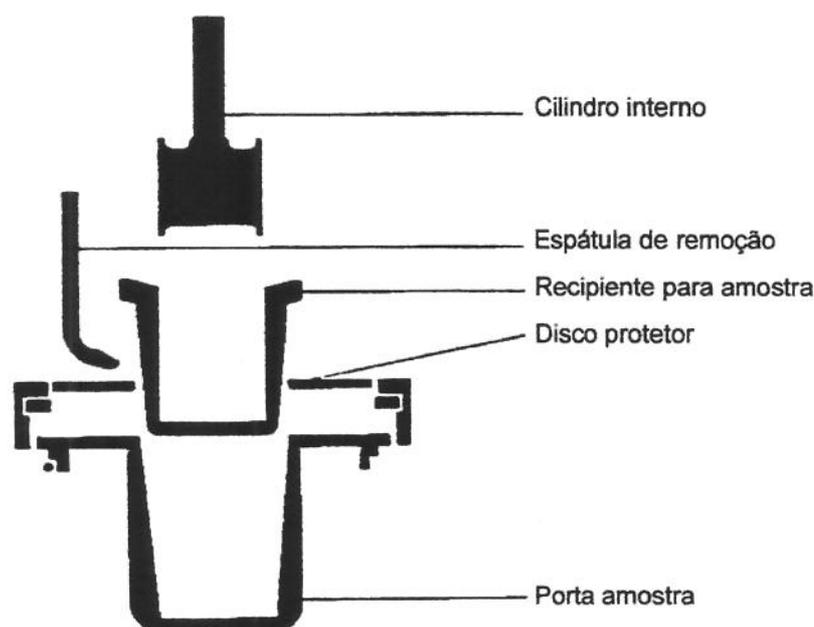


Figura 3.3 - Esquema do sistema de sensor ZA 15.

As medições foram feitas na faixa de gradiente de velocidade (D) entre 0 a 250s^{-1} , em função do aparelho não apresentar resultados confiáveis em baixas taxas de deformação (até 50s^{-1}). O limite de escoamento não é bem determinado pelo equipamento; para uma investigação mais precisa seria necessária uma baixa taxa de deformação, que requer equipamento ou modo de ensaio específico.

Anteriormente à medida, foi feito um pré-cisalhamento para se obter uma amostra uniforme. Em seguida, foram realizadas medidas para determinar um possível comportamento tixotrópico da cobertura fundida, conforme descrito no item 3.2.3.3.

O reômetro é conectado à um microcomputador para controlar sua operação, registrando a cada 2,4 segundos os dados de temperatura, tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade aparente. Os experimentos foram feitos em triplicata, utilizando-se para cada repetição uma nova amostra igual à anterior, para evitar possíveis efeitos do tempo. O tempo total de cada corrida foi de 15 minutos, conforme descrito no roteiro para determinação da viscosidade. Antes de iniciar-se a corrida, conforme orientação do fabricante, a amostra era deixada em repouso por 1 minuto para garantir a estabilização da temperatura.

3.2.1 – Roteiro para determinação da viscosidade

A barra de 1,0 kg foi dividida em quatro partes, retirando-se 50 g de cada parte. Para as determinações, a amostra era aquecida em um vidro tampado mantido em banho termostático a 45 °C até atingir a fluidez ideal.

Em seguida a tampa do vidro era removida e a amostra imediatamente colocada no cilindro, aguardando-se a temperatura atingir 45 +/- 0,1 °C na amostra.

O mesmo procedimento foi repetido para cada amostra e temperatura selecionada.

A amostra contida no cilindro do reômetro foi submetida às seguintes etapas para cada temperatura selecionada:

- a) Homogeneização durante 1 min em tensão de cisalhamento variando de 0 a 250 s^{-1} .
- b) Determinação de tixotropia durante 10 min em tensão de cisalhamento de 250 s^{-1} .
- c) Medida em tensão de 250 a 0 s^{-1} durante 2 min (descendente).
- d) Medida em tensão de 0 a 250 s^{-1} durante 2 min (ascendente).

A etapa **a** foi aplicada para conseguir uma amostra homogênea e a temperatura constante, além de quebrar possíveis estruturas internas e eliminar bolhas de ar que podem ter sido incluídas durante a dosagem da amostra.

A etapa **b** foi aplicada para determinar um possível comportamento tixotrópico. Conforme descrito por HEISS e BARTUSCH (1957; citados por CHEVALLEY, 1975), quando um chocolate é agitado após um longo tempo de descanso, a tensão de cisalhamento, muito alta no início, diminui e tende a um valor estável após dez minutos. Ao contrário, quando o chocolate é intensamente agitado e então submetido à baixas taxas de deformação, o valor da tensão de cisalhamento aumenta e tende ao mesmo valor anterior se a mesma taxa de deformação é aplicada.

As etapas **c** e **d** foram usadas para a determinação dos parâmetros de Casson por meio de representação gráfica.

A temperatura da amostra foi mantida constante circulando-se água na camisa ao redor do cilindro externo, usando-se um banho termostático regulado para manter $1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura selecionada.

Os parâmetros reológicos do modelo de Casson foram obtidos utilizando-se representações gráficas, que são as curvas da força realizada pelo cilindro interno em função do gradiente de velocidade. Conforme já descrito, este modelo foi adotado por ser o método oficial para determinação das propriedades reológicas do chocolate.

Através das representações gráficas foram determinados os parâmetros de Casson, limite de escoamento e viscosidade aparente, que definem o comportamento do fluido. Os valores de tensão de cisalhamento e de taxa de deformação foram representados graficamente segundo a equação de Casson, obtendo-se uma linha de tendência de cada gráfico composta pela inclinação e por uma constante, que representam respectivamente a viscosidade plástica de Casson e o limite de escoamento.

3.3- Tratamento dos dados experimentais

Os resultados experimentais do comportamento reológico foram analisados utilizando-se o software ORIGIN 3.5, e as médias das curvas ascendentes e descendentes obtidas ajustadas ao Modelo de Casson, avaliando-se o efeito do tipo de gordura utilizado na formulação da cobertura e sua influência no comportamento reológico.

Os seguintes parâmetros estatísticos foram analisados:

R^2 – Coeficiente de determinação – Mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, definido como a soma quadrática total.

X^2 – Qui-quadrado – Expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

SSR – Soma dos quadrados dos resíduos – Identifica o erro no ajuste da curva.

O efeito da temperatura sobre o parâmetro reológico que representa a viscosidade plástica do Modelo de Casson foi ajustado através do software ORIGIN, usando-se o comportamento descrito pelo modelo de Arrhenius $\ln K_c = A + BT^{-1}$, onde:

K_c = Viscosidade Plástica de Casson (Pa.s)

A e B = Constantes do Modelo

T = Temperatura Absoluta (K)

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na fabricação das amostras foram analisadas, conforme resultados demonstrados nas tabelas 4.1 a 4.7:

Tabela 4.1- Características físico-químicas do cacau em pó:

Análise	Resultado
Umidade, %	2,30
Teor de gordura, %	10,60
pH	5,40

Tabela 4.2- Características físico-químicas do leite em pó desnatado:

Análise	Resultado
Umidade, %	2,70
Teor de gordura, %	0,50
Acidez (Ác. Láctico), %	0,15

Tabela 4.3- Características físico-químicas do açúcar refinado:

Análise	Resultado
Umidade, %	0,04
Polarização, %	99,80
Açúcares redutores, %	0,04

Tabela 4.4- Características físico-químicas da lecitina de soja:

Análise	Resultado
Umidade, %	0,60
Índice de Acidez, %	21,90
Insolúveis em acetona, %	68,60

Tabela 4.5- Características físico-químicas das gorduras fracionada de palmiste (CBS) e hidrogenada de algodão (CBR):

Análise	CBS	CBR
Acidez, %	0,096	0,031
Umidade, %	0,010	0,010
Índice de Iodo, Cgl2/g	0,280	57,850
Ponto de Fusão Wiley, °C	36,200	41,200
Ponto de Fusão Capilar, °C	34,900	40,300

Tabela 4.6- Análise cromatográfica da gordura fracionada de palmiste (CBS) e hidrogenada de algodão (CBR), expressa em porcentagem de metil ésteres de ácido graxos:

Ácido Graxo (%)	CBS	CBR
Ácido Cáprico (C 10:0)	1,96	0,00
Ácido Láurico (C 12:0)	53,09	0,00
Ácido Mirístico (C 14:0)	22,03	0,45
Ácido Palmítico (C 16:0)	10,48	21,30
Ácido Esteárico (C 18:0)	12,26	6,12
Ácido Oléico (C 18:1)	0,14	71,31
Ácido Linolênico (C 18:3)	0,00	0,15
Ácido Araquídico (C 20:0)	0,04	0,46

Tabela 4.7- Dilatometria da gordura fracionada de palmiste (CBS) e hidrogenada de algodão (CBR), expressa em índice de gordura sólida (SFI) :

Temperatura (°C)	CBS	CBR
10,0	76,46	59,22
21,1	76,37	51,73
26,7	70,30	46,60
33,3	19,76	27,57
37,8	0,30	15,38
45,0	0,00	0,00

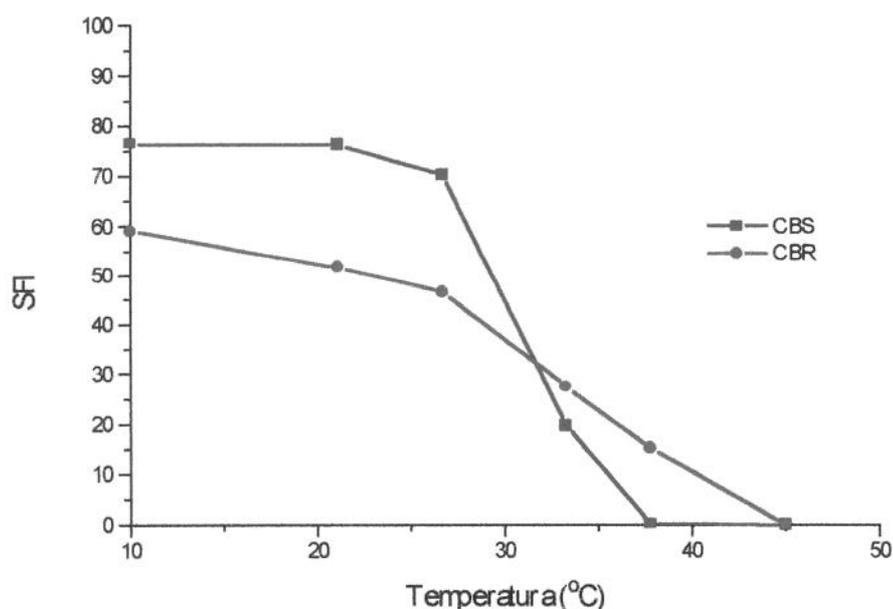


Figura 4.1 – Curva de sólidos das gorduras fracionada de palmiste e hidrogenada de algodão, obtidas por Dilatometria.

LANNES e GIOIELLI (1995) estudaram as propriedades físico-químicas, entre elas a viscosidade cinemática a 50 °C, o ponto de fusão e amolecimento, da manteiga de cacau e alguns sucedâneos láuricos e não láuricos disponíveis no mercado brasileiro. Concluíram que as amostras de manteiga de cacau

analisadas apresentaram padrão de qualidade em concordância com as exigências internacionais e dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira. Já os substitutos láuricos apresentaram grande variação em suas propriedades físicas como ponto de fusão, viscosidade, curvas de sólidos e curvas de consistência, enquanto os não-láuricos mostraram certa homogeneidade.

Comparando-se os resultados obtidos nas análises das gorduras com aqueles encontrados em literatura, verifica-se que o ponto de fusão da gordura CBS é maior para a amostra testada, enquanto na gordura CBR o mesmo se aproxima do valor relatado em literatura. A mesma variação pode ser observada na composição de ácidos graxos. Para a gordura CBS os ácidos graxos láurico e palmítico apresentaram resultados próximos aos da literatura, enquanto os graxos esteárico e oléico divergiram bastante. Na gordura CBR observamos que os ácidos graxos láurico e oléico estão coerentes com a literatura, e os ácidos graxos palmítico e esteárico apresentaram divergências nos valores encontrados.

4.2- Caracterização das amostras

As amostras processadas foram analisadas quanto a quantidade de gordura, teor de umidade e tamanho das partículas, conforme os métodos citados no item 3.2.3. Os resultados se encontram na tabela 4.8.

Tabela 4.8- Características das amostras de cobertura CBS e CBR:

Análise	Cobertura CBS	Cobertura CBR
Umidade, %	0,639	0,638
Teor de gordura total, %	30,792	30,811

O tamanho das partículas não mostrou diferenças significativas, sendo que ambas apresentaram uma média de número de partículas de 20 microns.

A umidade e o teor de gordura foram homogêneos em função das mesmas matérias-primas e tempos de processo aplicados.

A determinação da curva de sólidos foi medida na gordura pura conforme método Cd 10-57 da AOCS (1977), pois existe diferença na composição cromatográfica na gordura extraída da amostra de cobertura. Na amostra de cobertura CBS (gordura fracionada de palmiste), isto se deve à presença de produtos não láuricos derivados do cacau, que contém gordura. Por ser a gordura de cacau não láurica, produz efeitos na composição cromatográfica elevando valores de ácidos graxos de cadeia longa com dezoito e dezenove carbonos reduzindo a composição dos ácido graxos de cadeia média e curta, como os com catorze ou menos carbonos.

4.3- Comportamento reológico

4.3.1 Sistema de medidas

Os gráficos da taxa de deformação versus tensão de cisalhamento obtidos para as coberturas de palmiste (CBS) e de algodão (CBR), nas temperaturas 38, 40, 42, 45 e 50 °C e 42, 45 e 50 °C, respectivamente, encontram-se nas figuras 4.2 e 4.3. Os resultados apresentados são a média das triplicatas. A inclinação representa os valores da viscosidade plástica e a constante, os valores de limite de escoamento. O “software”, utilizando o procedimento matemático de regressão não-linear, calculou a viscosidade plástica e o limite de escoamento através do ajuste ao modelo de Casson.

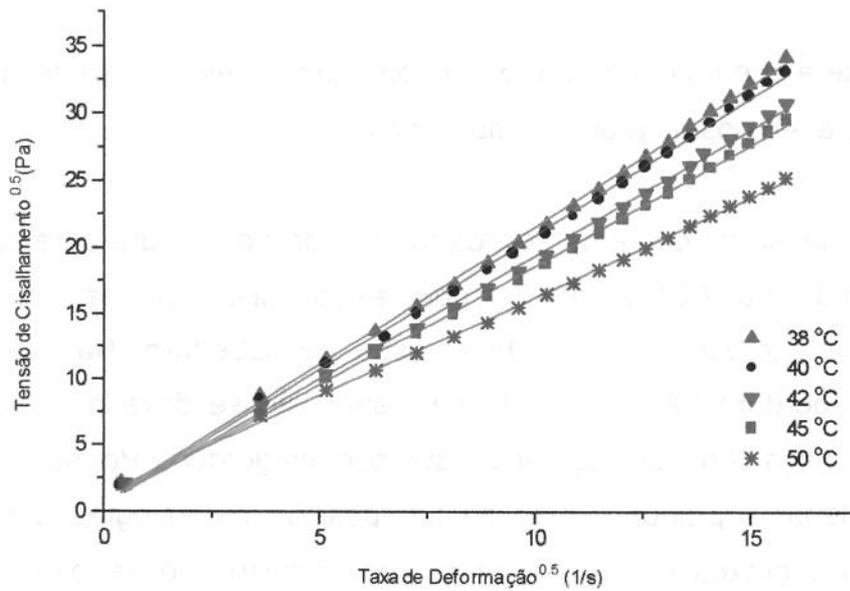


Figura 4.2- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para cobertura CBS descrita pelo Modelo de Casson

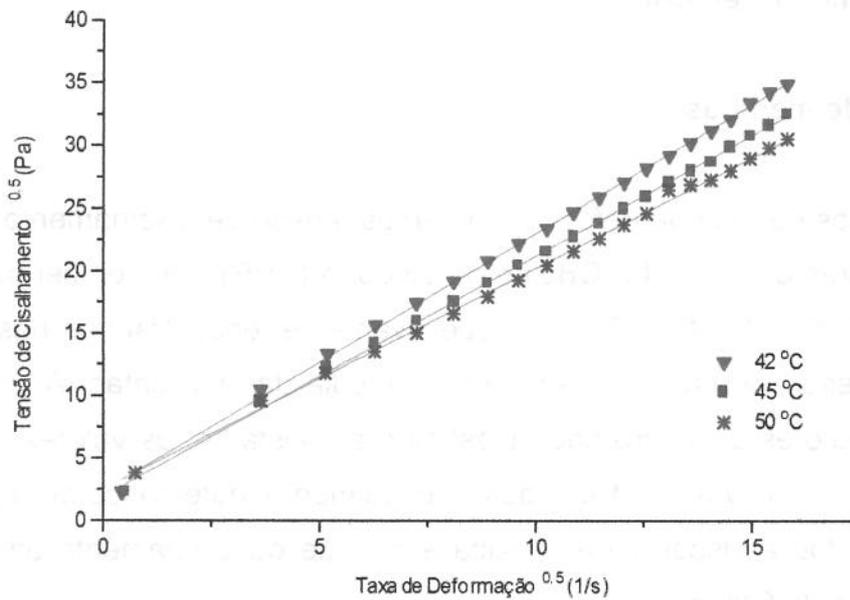


Figura 4.3- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para cobertura CBR descrita pelo Modelo de Casson

Para os ajustes foram realizadas medidas contínuas de tensão de cisalhamento, com curvas ascendentes e descendentes em taxa de deformação programada, sendo tomado o valor médio da tensão de cisalhamento para cada taxa de deformação. Nos reogramas verifica-se que a leitura é confiável para γ a partir de 50 s^{-1} . Porém o objetivo deste trabalho é comparar as propriedades reológicas das duas amostras em condições padronizadas de temperatura, processo e formulação, afim de que o efeito do tipo de gordura aplicado seja avaliado.

As tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os valores dos parâmetros do Modelo de Casson obtidos para as amostras CBS e CBR, respectivamente.

Tabela 4.9- Parâmetros do Modelo de Casson para a cobertura CBS:

	Temperatura (°C)				
	38	40	42	45	50
$K_o \text{ (Pa.s)}^{0.5}$	0,711	0,579	0,624	0,582	1,315
$K_c \text{ (Pa.s)}^{0.5}$	2,085	2,035	1,878	1,804	1,495
Erro k_c	0,018	0,019	0,018	0,013	0,011
Erro k_o	0,209	0,216	0,211	0,142	0,121
χ^2	0,119	0,127	0,121	0,055	0,039
SSR	2,158	2,285	2,171	0,988	0,712
CORR	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
R^2	0,998	0,998	0,998	0,999	0,999

Tabela 4.10- Parâmetros do Modelo de Casson para a cobertura CBR:

	Temperatura (°C)		
	42	45	50
$K_o \text{ (Pa.s)}^{0.5}$	2,337	1,988	2,525
$K_c \text{ (Pa.s)}^{0.5}$	2,072	1,927	1,775
Erro k_c	0,017	0,015	0,017
Erro k_o	0,186	0,162	0,194
χ^2	0,094	0,071	0,100
SSR	1,687	1,274	1,800
CORR	0,999	0,999	0,999
R^2	0,999	0,999	0,999

Para ambas coberturas observa-se que a viscosidade plástica (K_c) diminuiu com o aumento da temperatura e o limite de escoamento (K_o) apresentou comportamento variável.

Com a variação de temperatura na cobertura CBS, o parâmetro K_o variou de 0,579 a 1,315. Da tabela 4.9 o parâmetro K_c mostrou-se na faixa de 1,495 a 2,085, diminuindo com o aumento da temperatura. O coeficiente de correlação (CORR) foi constante em 0,999 para todas as amostras. Os valores de X^2 se mostraram próximos a 0 (zero) e o R^2 próximos a 1 (um), o que demonstra um bom ajuste das curvas.

Para a cobertura CBR, o parâmetro K_o variou de 1,988 a 2,525. O parâmetro K_c mostrou-se na faixa de 1,775 a 2,072, conforme observado pela tabela 4.10. O coeficiente de correlação (CORR) foi constante em 0,999 para todas as amostras. Os valores de X^2 se mostraram próximos a 0 (zero) e o R^2 próximos a 1 (um), o que demonstra um bom ajuste das curvas.

Comparando-se as duas amostras nas temperaturas de 42, 45 e 50 °C, observamos que os parâmetros K_o e K_c são sempre maiores para a cobertura CBR que para a CBS, conforme já esperado em função da composição, curva de sólidos e ponto de fusão desta gordura, e conforme pode ser visto nas figuras 4.4 a 4.6.

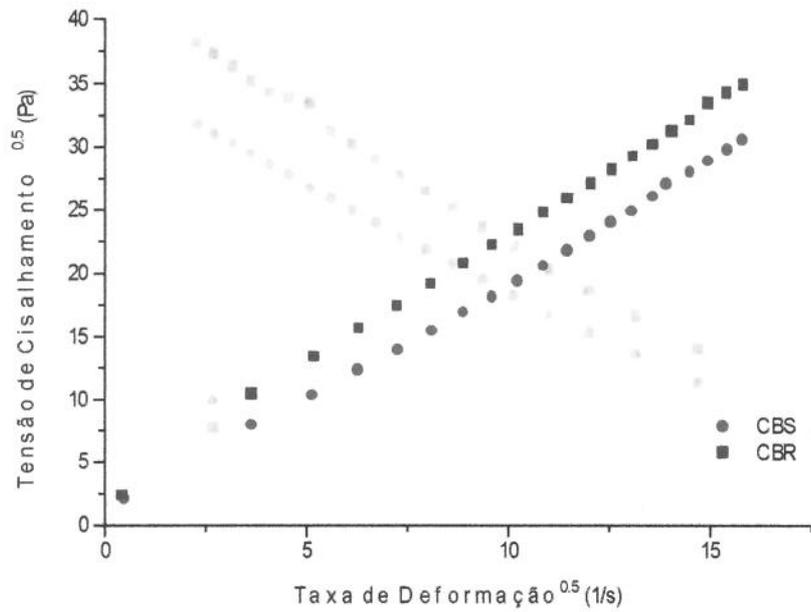


Figura 4.4- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as coberturas CBS e CBR, a 42 °C, descrita pelo Modelo de Casson

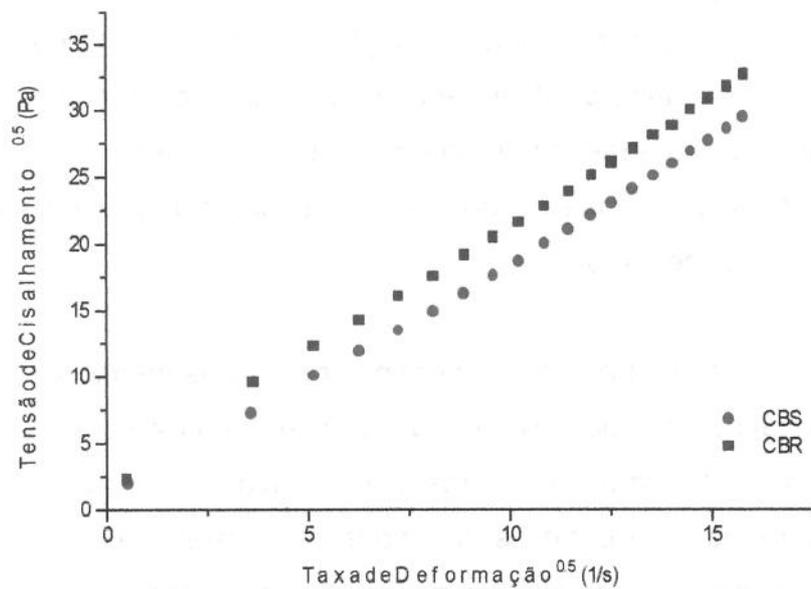


Figura 4.5- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as coberturas CBS e CBR, a 45 °C, descrita pelo Modelo de Casson

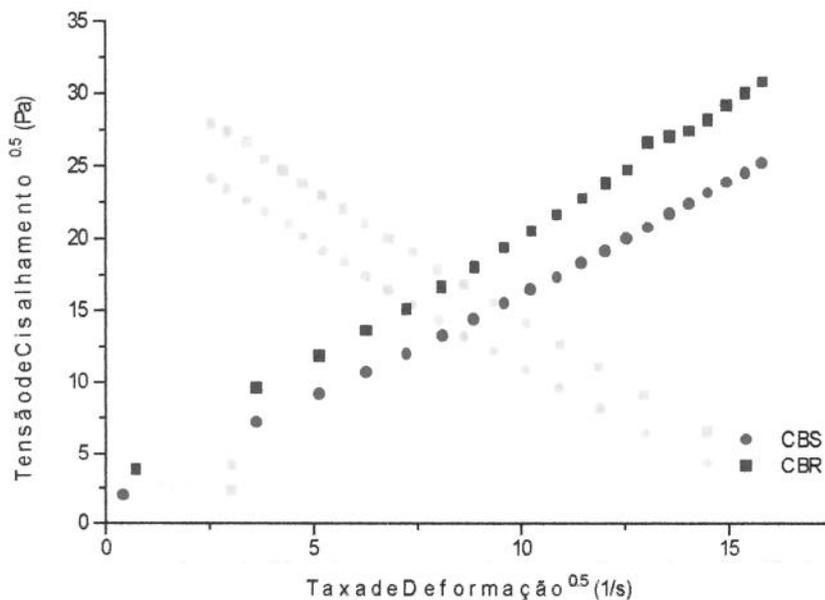


Figura 4.6- Relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento para as coberturas CBS e CBR, a 50 °C, descrita pelo Modelo de Casson

A diferença de viscosidade e limite de escoamento das amostras CBS e CBR em todas as temperaturas de análise foram evidentes demonstrando a influência do tipo de gordura no comportamento reológico dos produtos. Um produto com menor viscosidade plástica oferece um produto com maior facilidade de transporte (considerando a mesma temperatura) e de manuseio em geral. Sob o ponto de vista tecnológico, um elevado limite de escoamento é negativo para aplicação em chocolates moldados.

ESCRIVÁ (1997) comparou as propriedades reológicas de massa de cacau torradas convencionalmente e por microondas, e determinou a curva de sólidos da manteiga de cacau extraída das amostras, afim de avaliar as possíveis causas das diferenças de viscosidade entre os dois tipos de torração. As curvas foram praticamente semelhantes, portanto, a mudança de viscosidade observada não pode ser considerada como consequência de uma mudança da composição das gorduras, que seria indicada pelo comportamento de cristalização da manteiga de cacau.

STEINER (1972), citado por CHEVALLEY (1975), apresentou resultados de diferentes testes de laboratório sobre viscosidade de chocolate. Em análises de dados da primeira série de testes mostrou coeficientes de variação, entre laboratórios, de 17% para viscosidade plástica e 23% para o limite de escoamento. Não houve apreciável aumento de reprodutibilidade dos resultados padronizando-se os tempos de mistura e derretimento. Na terceira série dos testes, os dados experimentais foram traçados usando diferentes valores de m . Não foi encontrado um índice padrão para todas amostras e laboratórios. O valor m variou de 0,5 a 0,7 de acordo com o tipo de chocolate. STEINER propôs permanecer com o método de determinação dos parâmetros de Casson de acordo com a OICC.

O limite de escoamento tem inúmeros aspectos práticos. Por exemplo, um alto limite de escoamento é necessário em coberturas para prevenir colapsos em decorações e evitar formação de rebarbas na base das peças. Um baixo limite de escoamento é desejado para moldar, de forma que durante a vibração das formas as bolhas de ar possam ser removidas com sucesso. Um baixo limite de escoamento também é desejado para cobertura de produtos de panificação (STAUFFER, 1998).

Conforme observado por HEISS e BARTUSCH (1957) e STEINER (1963), citados por CHEVALLEY (1975), o limite de escoamento não depende muito da temperatura, mas a viscosidade plástica diminui com o aumento da temperatura.

CHEVALLEY (1991) estudou várias amostras de chocolates ao leite, meio amargo e branco, através de experimentos em reômetro Haake RV20 com sistema de medida SV1, sugerindo que uma forma geral da equação de Casson deveria ser usada para chocolate fluido e propôs generalizar a equação de Casson através do expoente m , calculando a viscosidade plástica e o limite de escoamento para diferentes valores de m entre 0,5 a 1,0. Contudo, se $m=1,0$ é uma equação de Bingham e se $m=0,5$ é uma equação de Casson. Concluiu que

todos os valores de viscosidade plástica tenderem para o mesmo valor em altas taxas de deformação, enquanto que em taxas baixas todos os valores de limite de escoamento tenderam ao mesmo valor, que supõe-se ser o verdadeiro. Para o expoente $m=0,6$, o limite de escoamento é menos dependente da faixa de taxa de deformação e o limite de escoamento calculado para $D > 5 \text{ s}^{-1}$ é geralmente muito mais próximo do verdadeiro limite de escoamento que para o valor de Casson ($m=0,5$). A escolha de $m=0,6$ parece ser a melhor porque neste caso a viscosidade plástica e o limite de escoamento não são tão dependentes da faixa de taxa de deformação estudada. Os resultados destes testes demonstraram que:

- (1) Na faixa de taxa de deformação de 5 a 20 s^{-1} ou 5 a 60 s^{-1} , ambos modelos são mais ou menos lineares. Os coeficientes de correlação são na maioria dos casos iguais a $1,00$ ou $0,99$.
- (2) As maiores diferenças entre os resultados de Casson e Bingham são observadas na faixa de taxa de deformação 5 a 20 s^{-1} ou 5 a 60 s^{-1} . Por exemplo, o valor mínimo obtido através do modelo de Bingham é geralmente 3 a 4 vezes maiores que de Casson; e para a viscosidade plástica a razão é aproximadamente $1,5$ a $2,0$.
- (3) Quanto a taxa de deformação aumenta, a viscosidade plástica:
 - a- Aumenta para o modelo de Casson $m=0,5$;
 - b- Diminui para o modelo de Bingham $m=1,0$;
 - c- É mais ou menos constante para $m=0,6$.
- (4) Quando a taxa de deformação aumenta, com algumas poucas exceções, o limite de escoamento:
 - a- Diminui para o modelo de Casson $m=0,5$;
 - b- Aumenta para o modelo de Bingham $m=1,0$;
 - c- Tende a um valor comum para $D=0$;
 - d- É mais ou menos constante para $m=0,6$.

As diferenças encontradas entre os resultados obtidos por CHEVALLEY (1991) neste experimento, para os ajustes aos modelos de Casson e Bingham, mostraram que se apenas uma faixa de taxa de deformação é tomada, é possível calcular os parâmetros de Casson através dos valores de Bingham, e vice-versa; mas estas equações não são simples e é mais significativo olhar diretamente para os gráficos de Casson e Bingham. No primeiro caso, a curvatura é em direção ao eixo da taxa de deformação e no segundo caso, em direção ao eixo da tensão de cisalhamento.

4.4- Viscosidade aparente

Nas figuras que seguem, 4.7 e 4.8, os pontos representam as viscosidades aparentes dadas diretamente das coberturas CBS e CBR, nas diversas temperaturas de medidas.

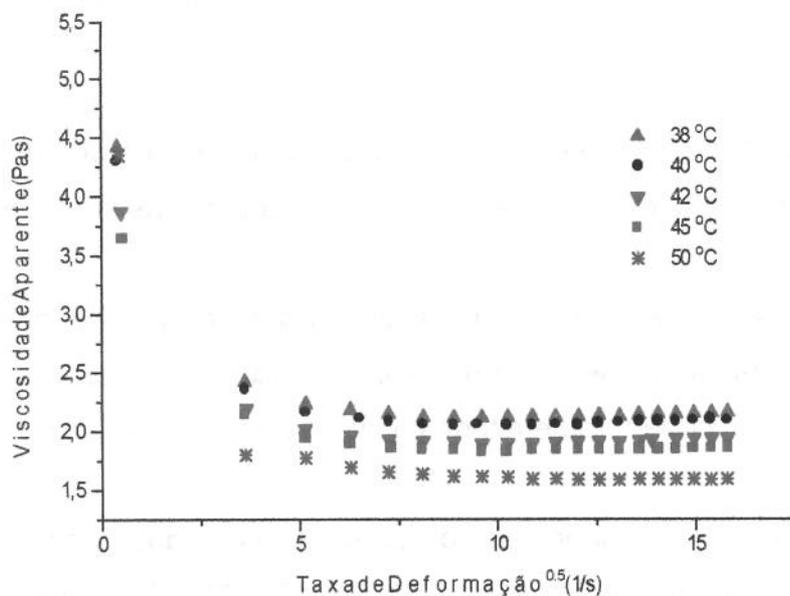


Figura 4.7 – Viscosidade aparente da cobertura CBS em diversas temperaturas.

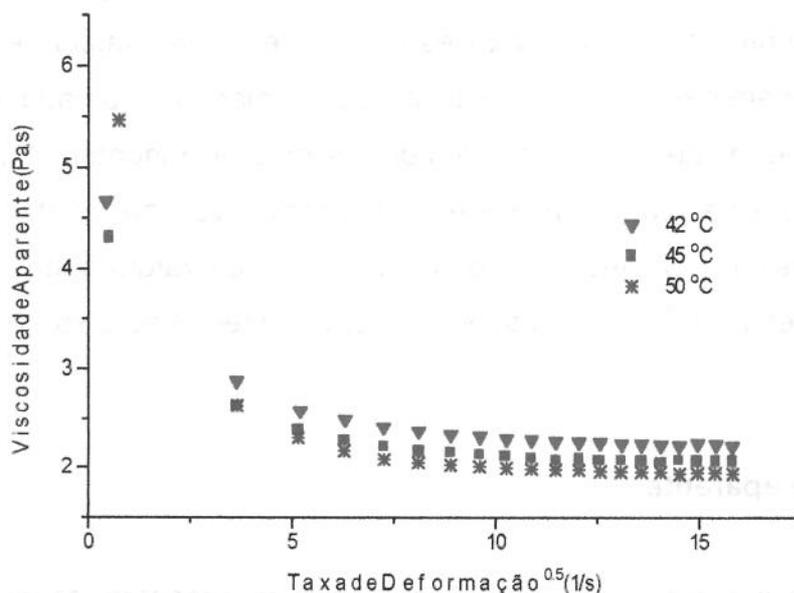


Figura 4.8 – Viscosidade aparente da cobertura CBR em diversas temperaturas.

Observando-se as figuras, os resultados obtidos indicam uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, até um valor que pode ser considerado constante.

Pelas figuras 4.7 e 4.8 observa-se que, a partir da taxa de deformação 100 s^{-1} , a viscosidade aparente tende a ficar constante para todas as temperaturas.

Os resultados também indicam uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, mostrando um comportamento pseudoplástico para as coberturas em todas as temperaturas analisadas.

Nas figuras 4.9 a 4.11 podemos comparar as viscosidades aparentes das coberturas CBS e CBR nas temperaturas de 42, 45 e 50 °C. Os experimentos demonstram que a viscosidade aparente da cobertura CBS é menor que da CBR em todas as temperaturas avaliadas.

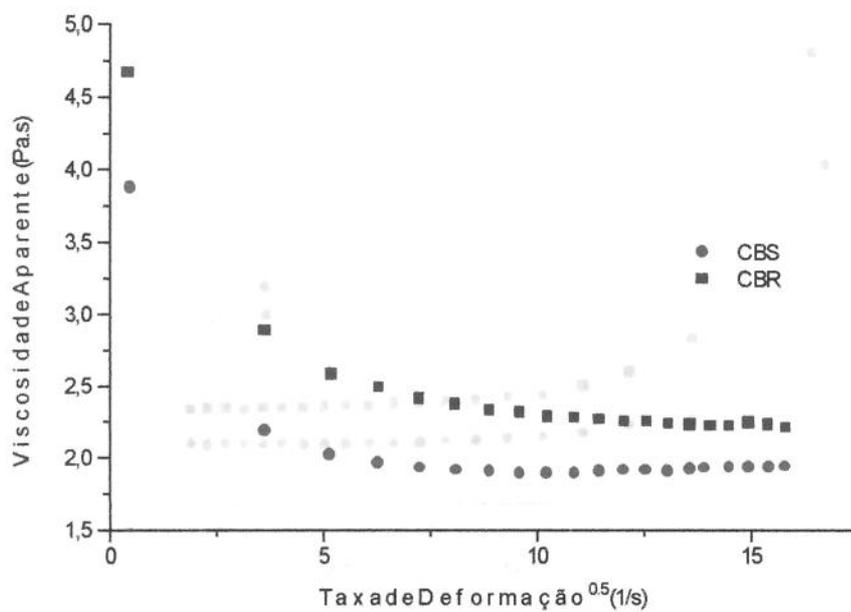


Figura 4.9 – Viscosidade aparente das coberturas CBS e CBR a 42 °C.

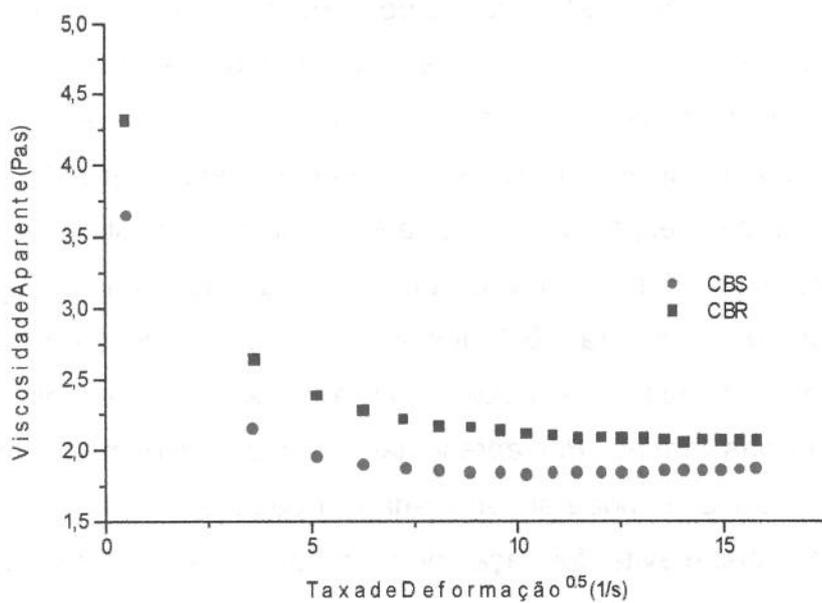


Figura 4.10 – Viscosidade aparente das coberturas CBS e CBR a 45 °C.

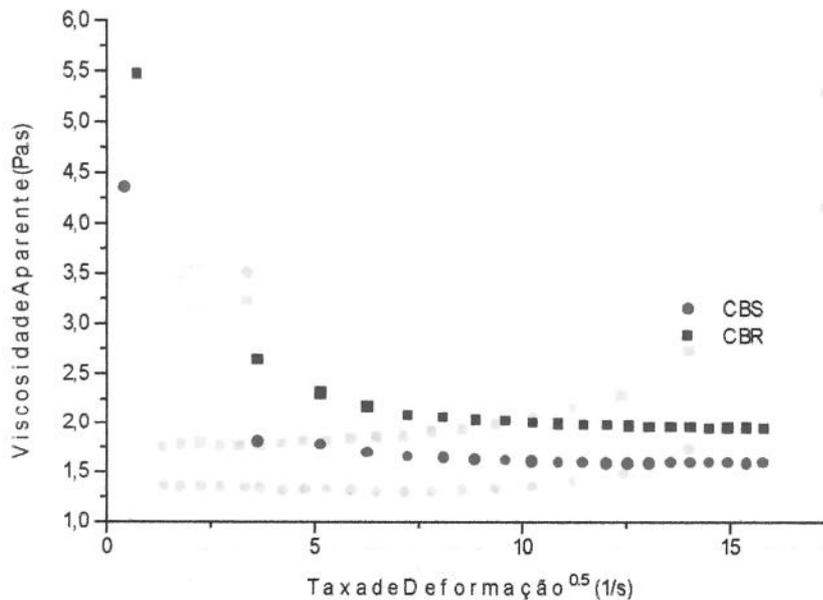


Figura 4.11 – Viscosidade aparente das coberturas CBS e CBR a 50 °C.

BARTUSCH e HEISS (1961), citados por CHEVALLEY (1975), mostraram que as propriedades reológicas do chocolate durante as operações de moldagem e cobertura são influenciadas por vibrações. A viscosidade aparente decresce com o aumento da vibração e o limite de escoamento desaparece. O efeito da vibração é muito útil para espalhar o chocolate no molde e, neste caso, o fator determinante para o produto é a amplitude e frequência da vibração. No experimento realizado, a amostra CBS, que apresenta um limite de escoamento mais baixo, é mais indicada para moldar, facilitando a saída de bolhas de ar durante a vibração das formas. Por apresentar limite de escoamento mais alto que a CBS, a amostra CBR pode ser aplicada em coberturas, afim de prevenir colapsos em decorações e evitar formação de rebarbas na peça, restando apenas o fator fusão à boca.

4.5- Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos

O efeito da temperatura sobre os parâmetros de Casson foram ajustados, através do software ORIGIN, usando-se o comportamento descrito pelo modelo de Arrhenius.

Nas figuras 4.2 e 4.3 estão os resultados das corridas experimentais obtidas para a amostras CBS e CBR, respectivamente. Portanto, estes serão os resultados experimentais aos quais serão reajustados os parâmetros de comportamento reológico para ficarem representados em função da temperatura.

Nas tabelas 4.11 e 4.12 estão os parâmetros K_c da cobertura CBS ajustados ao reograma e aqueles obtidos pelo reajuste de uma dependência tipo Arrhenius com a temperatura, conforme ilustrado na Figura 4.12. Para este reajuste foram deixados os pontos de 38, 40, 42, 45 e 50 °C.

Tabela 4.11—Parâmetros de Casson para a cobertura CBS.

Temperatura (°C)	K_c (ajuste ao reograma)	K_c ($\ln K_c = A + BT^{-1}$)
38	2,085	2,12471
40	2,035	2,00658
42	1,878	1,89639
45	1,804	1,74467
50	1,495	1,52353

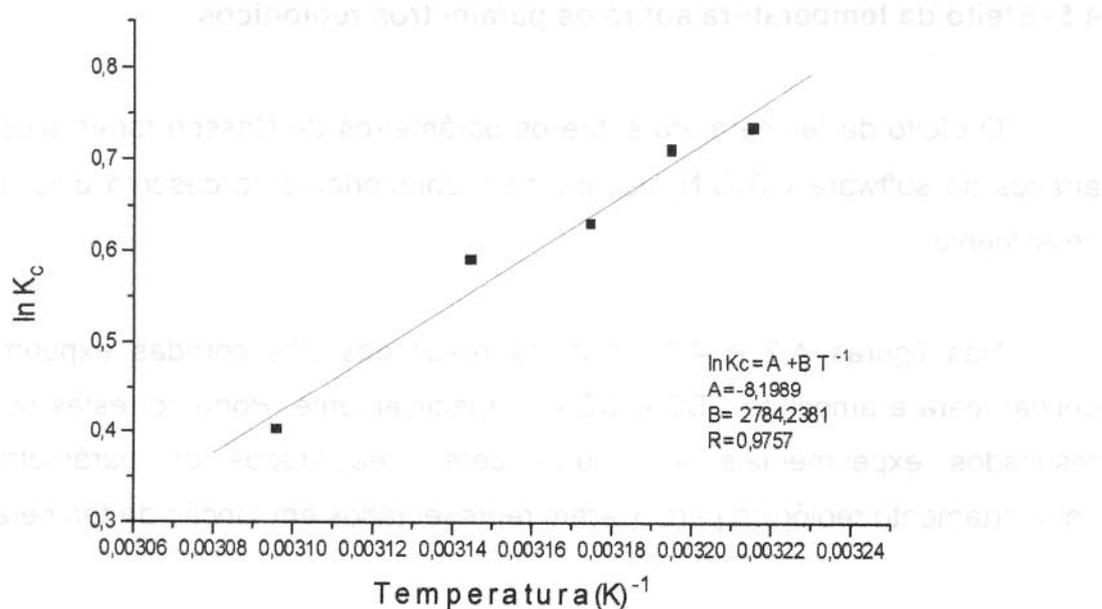


Figura 4.12- Efeito da temperatura sobre o parâmetro K_c (Casson) para a cobertura CBS.

Para o modelo de Casson, onde existe o termo de tensão inicial K_{oc}, e considerando que este parâmetro não foi medido, sendo portanto apenas um resultado de um ajuste de curva, não foi definida sua dependência com a temperatura. O novo valor, recalculado, é apenas resultado de um novo ajuste, agora usando os novos parâmetros.

Na figura 4.13, os pontos marcados representam os valores dados pelo reômetro e fornecidos diretamente no levantamento dos reogramas. As linhas contínuas representam o modelo de Casson com os novos parâmetros K_c reajustados pela dependência com a temperatura, conforme os valores da tabela 4.11.

Neste caso, o novo parâmetro K_o foi obtido a partir de uma regressão linear usando-se os pontos experimentais e o novo valor de K_c fornecido pela sua dependência com a temperatura.

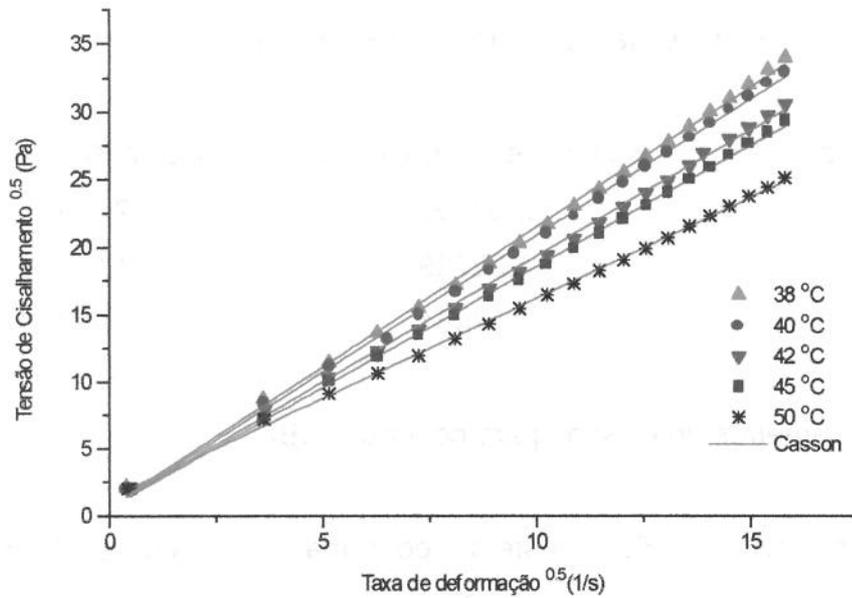


Figura 4.13—Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para a cobertura CBS descrita pelo Modelo de Casson, para o novo K_c .

Tabela 4.12- Parâmetros de Casson para cobertura CBS.

Temperatura (°C)	Koc (ajuste ao reograma)	Koc (recalculado)
38	0,711	0,30073
40	0,579	0,87804
42	0,624	0,43150
45	0,582	1,19631
50	1,315	1,01704

O mesmo procedimento foi adotado para a Cobertura CBR, porém usando as temperaturas de 42, 45 e 50 °C; seus resultados constam das tabelas 4.13 e 4.14, sendo representados pelas figuras 4.14 e 4.15.

Tabela 4.13 –Parâmetros de Casson para a cobertura CBR.

Temperatura (°C)	Kc (ajuste ao reograma)	Kc (ln Kc=A+BT ⁻¹)
42	2,07192	2,06725
45	1,92739	1,93504
50	1,77481	1,77181

Tabela 4.14- Parâmetros de Casson para cobertura CBR.

Temperatura (°C)	Koc (ajuste ao reograma)	Koc (recalculado)
42	2,3372	2,38571
45	1,9876	1,90814
50	2,5252	2,55639

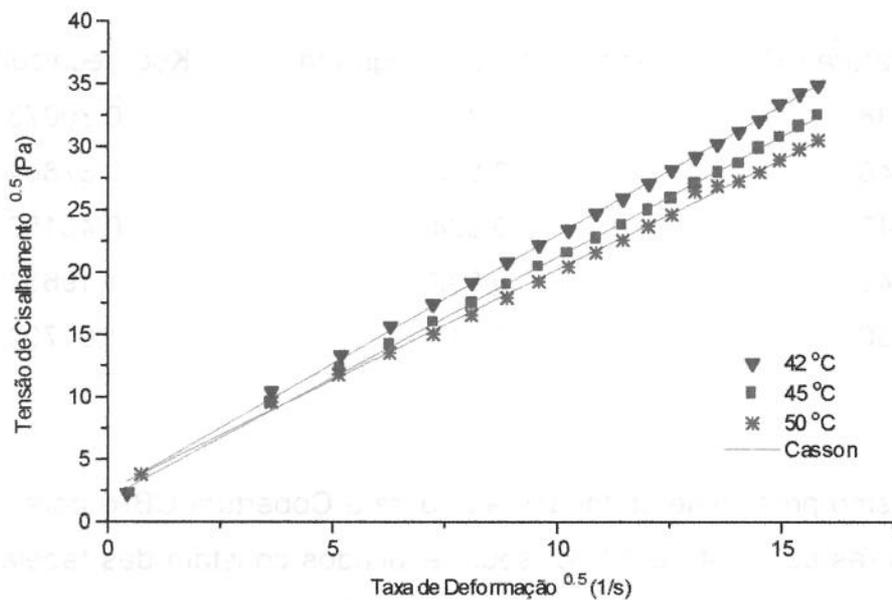


Figura 4.14–Relação entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento para a cobertura CBR descrita pelo Modelo de Casson, para o novo Kc.

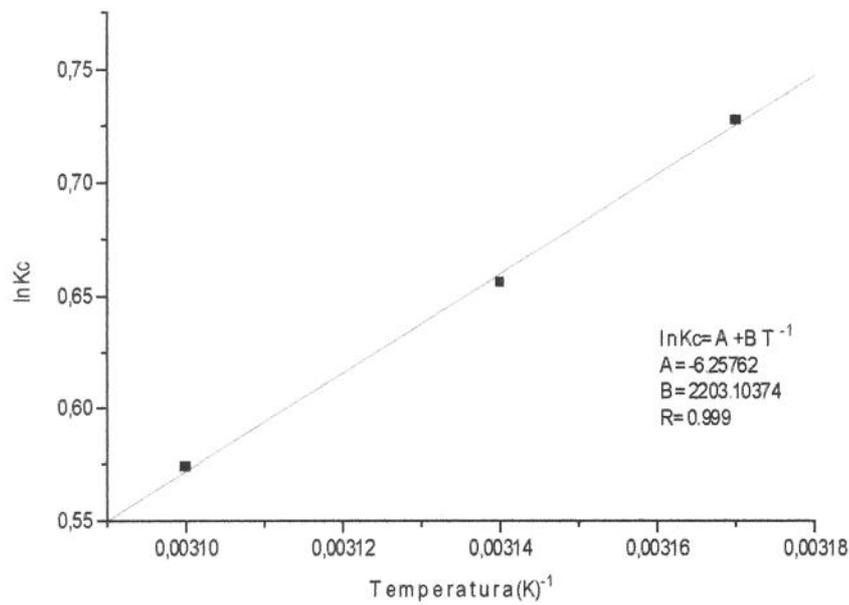


Figura 4.15- Efeito da temperatura sobre o parâmetro K_c (Casson) para a cobertura CBR.

Portanto, estes são os novos ajustes para o comportamento reológico das coberturas CBS e CBR, levando agora em consideração a dependência dos parâmetros reológicos com a temperatura. A vantagem é que esses parâmetros estão descritos de maneira mais coerente, pois podem ser representados diretamente em função da temperatura. Essa representação é muito mais conveniente, principalmente para uso em algoritmos de cálculos de processos e de equipamentos.

5- CONCLUSÃO

Quanto ao trabalho desenvolvido, pode-se concluir que:

- 1) Em função da presença de partículas sólidas de cacau, leite e açúcar na massa fluida, as coberturas exibem comportamento não-newtoniano e apresentam tensão inicial de escoamento;
- 2) Nos reogramas, observa-se que a leitura é confiável para $\dot{\gamma}$ a partir de 50 s^{-1} ;
- 3) A cobertura CBR apresenta viscosidade plástica maior que a cobertura CBS, em todas as temperaturas analisadas em função da gordura utilizada, como demonstram os resultados experimentais;
- 4) A viscosidade plástica diminui com o aumento de temperatura e a tensão inicial apresenta um comportamento variável, para ambas amostras;
- 5) A tensão inicial é maior para a amostra CBR que para a CBS em todas as temperaturas de ensaio;
- 6) Por apresentar tensão inicial mais alta que a CBS, a amostra CBR pode ser aplicada em coberturas, afim de prevenir colapsos em decorações e evitar formação de rebarbas na peça, restando apenas o fator fusão à boca;
- 7) A amostra CBS, que apresenta uma tensão inicial mais baixa, pode ser utilizada para moldar, facilitando a saída de bolhas de ar durante a vibração das formas;

- 8) A viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação, mostrando um comportamento pseudoplástico para as coberturas em todas as temperaturas analisadas;
- 9) A partir da taxa de deformação de 100 s^{-1} , a viscosidade aparente tende a um valor constante;
- 10) A fusão à boca, que é dependente da curva de sólidos, não é considerada como um parâmetro de comportamento reológico da cobertura, mas influencia a fusão do produto, o que leva a um efeito sensorial que pode ser estudado na forma de propriedade reológica;
- 11) Em função dos experimentos e resultados obtidos com mesmas formulações e processos de obtenção das amostras, observa-se a influência do tipo e composição da gordura utilizada na formulação nos parâmetros viscosidade e tensão inicial, sendo a cobertura de algodão a que apresenta valores mais elevados em todas as temperaturas analisadas;
- 12) É importante selecionar a cobertura que complementa o produto final, e analisar os parâmetros de qualidade em conjunto com os ingredientes e equipamentos que melhor atendam às necessidades.

6- SUGESTÕES

- 1) Estudar as propriedades reológicas de coberturas utilizando uma mistura de gorduras láuricas ou não láuricas, como por exemplo palmiste com babaçu ou algodão com soja, avaliando aspectos econômicos;
- 2) Investigar a correlação sensorial relacionando a fusão à boca com a curva de sólidos e propriedades reológicas.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARHUS OLIE. Gorduras Especiais Substitutas da Manteiga de Cacau para Coberturas Sabor Chocolate. Aarhus Oliefabrik, Fev. 1998.
- BECKETT, S. T. **Fabricación y utilización industrial del chocolate**. 1. ed. Ed. Acibia, S.A. . Trad. Gonzales, M. 1988, Zaragoza, 432 p.
- BIRD, R.B; STEWART, W.E; LIGHTFOOT, E.N. **Fenômenos de Transporte**. Editorial Reverté, S/A; 1960.
- BOURNE, M. C. Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement - **Food Science and Technology : A series of monographs** . New York, Academic Press, 1982, 325 p.
- CASSON, N. ,1959, A Flow Equation for Pigment-Oil Suspensions of the Printing Ink Type, in Rheology of Disperse Suspensions, C.C. Mill (Ed), (Pergamon Press, New York).
- CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v.6, n.1 p.177-196, Jan., 1975. Boston.
- CHEVALLEY, J. An adaptation of the Casson equation for the rheology of chocolate. **Journal of Texture Studies** v. 22, n. 2, p.219-229, Feb., 1991. Connecticut.
- CHEVALLEY, J. Propriedades de Fluencia del Chocolate.In: BECKETT, S.T. **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. 1 ed. 1988. Zaragoza. Ed. Acibia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 9, p. 159-177

- DE MAN, J. M. Mechanical Properties of Foods. **Rheology and Texture in Food Quality**. Westport. 1976. Ed. J. M. DeMan et alli. 588 p.
- DE MAN, J. M. Texture of Fats and Fat Products. **Rheology and Texture in Food Quality**. Westport. 1976. Ed. J. M. DeMan et alli. 588 p.
- DIMICK, P. S. Principles of Cocoa Butter Crystallization. **The Manufacturing Confectioner** . V.71,n.5, p. 109-114, May, 1991.
- DOROW, T. Interaction Between Sucrose and Corn Syrup During the Cooking Process. **The Manufacturing Confectioner** . V.73,n.10, p. 59-62, Oct, 1993.
- ESCRIVÁ, M. V. G. **Comparação das Propriedades Reológicas da Massa de Cacau Torrada Convencionalmente e por Microondas**. Campinas, 1997. 88 p. Tese de Mestrado. Fac. Eng. Alimentos / UNICAMP.
- GUNNERDAL, J. Chocolate Manufacture - A Process Imposing High Requirements on Fat. **Confectionery Production**. v. 51, n. 06, p. 356-358, Jun ,1985.
- HERNQVIST, L. Atemporado del Chocolate. In: BECKETT, S.T. **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. 1 ed. 1988. Zaragoza. Ed. Acribia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 9, p. 159-177
- JACKSON, K. Chocolate: Defining the Need. **The Manufacturing Confectioner** v.76, n.5, p.63-66, May, 1996.
- JEWELL, G.G. Grasas Vegetales. In; BECKETT, S.T. **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. 1 ed. 1988. Zaragoza. Ed. Acribia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 9, p. 159-177

- KLEINERT, J. Rheology of Chocolate. **Rheology and Texture in Food Quality**. Westport. 1976. Ed. J. M. DeMan et alli. 588 p.
- KLEINERT, J. Particle Size Investigations on Cocoa Mass, Cocoa Powder and Chocolate. **Revue Internationale de la Chocolaterie**. v.25, n. 8/9, p.274-329, Aug-Sep., 1969. Zürich.
- KRUGER, C. Azúcar. In: BECKETT, S.T. **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. 1 ed. 1988. Zaragoza. Ed. Acribia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 3, p. 33-50
- LANNES, S. C. S.; GIOIELLI, L. A . Características Físico-Químicas da Manteiga de Cacau e Sucedâneos Comerciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 15(1), p. 89-94, Jan-Jun 1995.
- LAUSTSEN, K. The Nature of Fat Bloom in Molded Compound Coatings. **The Manufacturing Confectioner** v.71, n.5, p.137-143, May, 1991.
- LEY, D. Conchado. **Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate**. 1 ed. 1988. Zaragoza. Ed. Acribia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 8, p. 137-157
- MARTIN, R. J. Jr. Chocolate. **Advances of Food Research** v. 31, p. 211-342, 1987. Rhode Island. Academic Press. 507 p.
- MEURSING, E.H. **Cocoa Powders for Industrial Processing**. 3 ed. 1983. Knynenberg B.V., Krommenie, Holland, 125 p.
- MINIFIE, B. W. **Chocolate, Cocoa and Confectionery: Science and Technology**. 1. ed. London: Longman Group Ltd. 1970. 624 p.

- MINSON, E. Chocolate Manufacture - Beans through Liquor Production.
The Manufacturing Confectioner. V. 72, n. 11, p. 61-67, Nov. 1992.
Glen Rock.
- NIEDIEK, E.A Reducción del Tamaño de las Partículas. In: BECKETT, S.T.
Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate. 1 ed. 1988.
Zaragoza. Ed. Acribia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 6, p. 99-117
- OICC. Méthodes d'analyses de l'Office International du Cacao et du Chocolat.
Viscosité du Chocolat – Determination de la limite l'écoulement et de la
Viscosité plastique de Casson. Feuille 10 – F/1973. Ver. Int. Choc. (RIC)
v.28, p. 216-218, Set., 1973.
- PELEGRINE, D.H. **Comportamento Reológico das Polpas de Manga e
Abacaxi**. Campinas, UNICAMP, 1999, 114 p. Tese de Mestrado
- RAO, M. A . Measurement of Flow Properties of Fluids Foods - Developments,
Limitations and Interpretation of Phenomena. **Journal of Texture
Studies** 8(3): 257-282, sept. 1977. Connecticut.
- RAO, M.A; ANANTHESWARAM, R.C. Rheology of Fluids in Food Processing.
Food Technology, v.36, n.2, p.116-126, 1982.
- RAO, M.A. Rheological Properties of Fluid Foods. In: RAO, M.A & RIZVI, S.S.H.
(eds), Engineering Properties of Foods, p. 1-47, MARCEL DEKKER, New
York, **Food Science and Technology** series, n.19, 1986.
- REIMERDES, E.H ; MEHRENS, H.A . Leche. In: BECKETT, S.T.
Fabricación y Utilización Industrial del Chocolate. 1 ed. 1988.
Zaragoza. Ed. Acribia, S/A. Trad. Gonzales, M. cap 4, p.53-65

- SAVITCI, L.A . Chocolate: Aspectos de Mercado. In: **Desenvolvimento de Recheios para Bombons - Ingredientes e Parâmetros de Controle**, ITAL, Campinas, novembro, 1998
- SEGUINE, E. S. Tempering - The Inside History. **The Manufacturing Confectioner** .v. 71, n. 05, p. 117-125. May, 1991.
- SEGUINE, E. S. Turn, Turn, Turn...Casson Viscosity Revisited. **The Manufacturing Confectioner**. V. 77, n. 05, p. 67-71, May, 1997.
- SKELLAND, A H.P. Non-Newtonian Flow and Heat Transfer. New York, John Wiley & Sons, 469 p, 1967
- STAUFFER, M.B. Chocolate Behavior – What Influences Your Selection? **The Manufacturing Confectioner**, V. 78, n. 09, p. 75-79, September, 1998.
- TSCHEUSCHNER, D.; WÜNSCHE, D. Rheological Properties of Chocolate Masses and the Influence of some Factors, *in apud* SHERMAN, P. **Food Texture and Rheology**, 1979.
- TORREST, R.S. Rheological Properties of Aqueous Solutions of the Polymer Natiosol 250HHR. **Journal of Rheology**, 26 (2): 143-151, 1982.
- VAN WAZER, J. R. “Viscosity and Flow Measurement: A Laboratory Handbook of Rheology”, Interscience, London, 1963.
- VIDAL, J.R.M.B. Comportamento Reológico da Polpa de Manga (Mangífera indica L-Keitt). Campinas, 1999. 158 p. Dissertação (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP.

WAINWRIGHT, B. The Contribution of Oils and Fats in Confections. **Candy Industrie**. v. 76 , n.09 , p. 44-49. October, 1996.

WEBB, G. Chocolate Enrobing: Troubleshooting. **The Manufacturing Confectioner**. v.76, n.6, p.100-107, June, 1996.

WEYLAND, M. Shelf Life of Chocolate and Compound Coatings. **The Manufacturing Confectioner**. v.78, n.09, p.121-140, September, 1998.

WHETSTONE, H. Moulds and Moulding: Examples and Techniques. **The Manufacturing Confectioner**. v.76, n.6, p.93-99, June, 1996.

WILSON, L.L.; SPEERS, R.A .; TUNG, M.A . Yield Stress in Molten Chocolates. **Journal of Texture Studies** 24(3): 269-286. Sept. 1993. Connecticut.

Tabela A1- Média dos parâmetros para cobertura CBS a 38 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,1555	4,6025	19,5435
12,9720	76,5233	5,8605
26,4117	131,2500	4,9698
39,3717	187,7167	4,7677
52,3483	242,0000	4,6225
65,8367	295,9000	4,5058
78,9833	354,4667	4,4877
92,1000	412,9667	4,4838
105,1500	472,9333	4,4973
118,1833	537,6667	4,5242
131,4167	593,3000	4,5143
144,9000	655,6333	4,5253
157,5833	717,8667	4,5553
171,0833	776,9167	4,5412
184,0833	844,0500	4,5852
197,2667	910,4167	4,6155
210,3833	972,7333	4,6228
223,6000	1037,5333	4,6403
237,1500	1106,0000	4,6632
249,7500	1165,6667	4,6677

Gráfico A1- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBS a 38 °C.

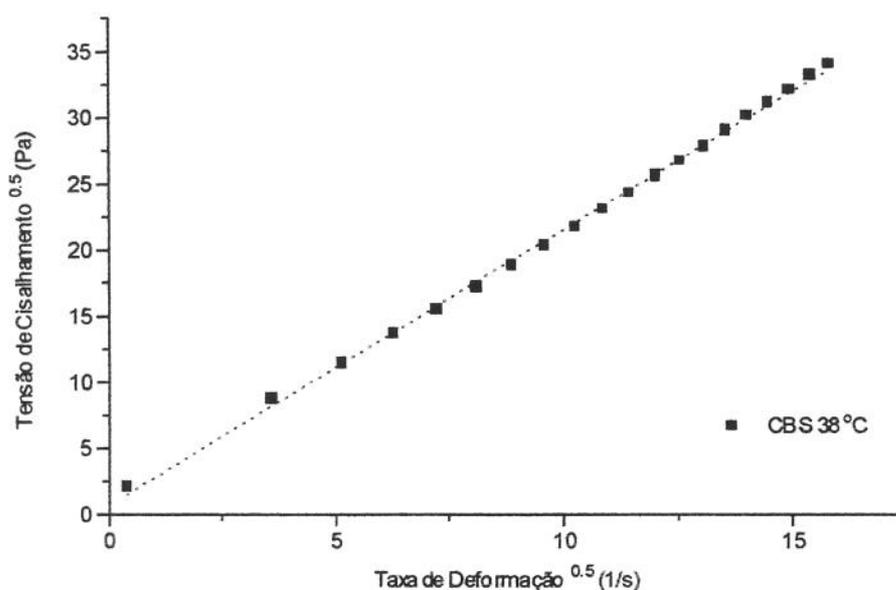


Tabela A2- Média dos parâmetros para cobertura CBS a 40 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,1569	4,0411	18,4879
13,0600	72,5867	5,5619
26,4792	124,4583	4,6990
42,1008	176,9917	4,4698
52,4108	228,5417	4,3606
65,8100	280,2833	4,2598
78,9833	335,2417	4,2443
89,6058	383,3583	4,2525
105,0250	444,3583	4,2318
118,2500	500,2833	4,2305
131,5250	560,6833	4,2629
144,8333	615,3333	4,2488
157,6417	678,4000	4,3033
170,7333	737,0917	4,3230
184,1583	798,6333	4,3370
197,4250	859,1750	4,3521
210,2583	922,2250	4,3866
223,4917	981,5833	4,3921
236,6167	1045,1417	4,4173
249,7250	1099,0833	4,4014

Gráfico A2- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBS a 40 °C.

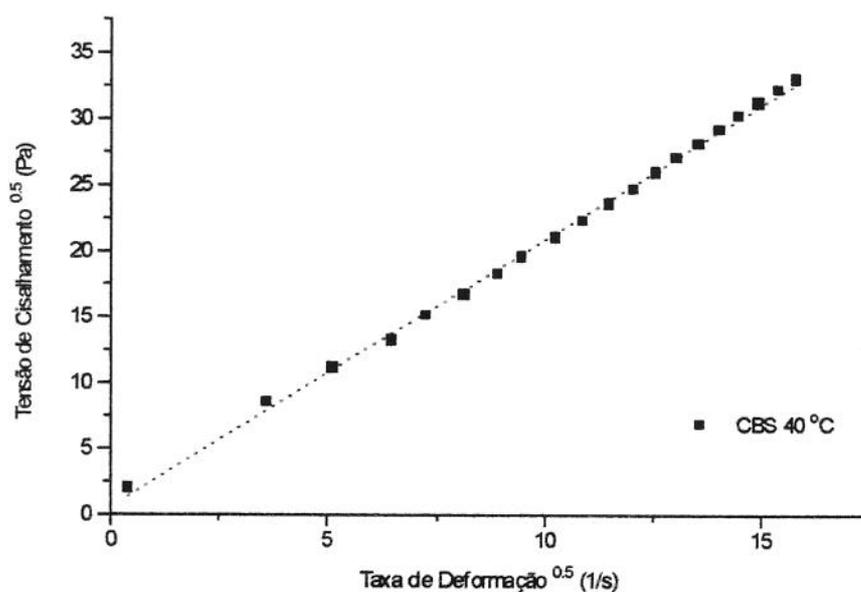


Tabela A3- Média dos parâmetros para cobertura CBS a 42 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,2402	4,3330	15,0187
13,2633	63,7283	4,8100
26,2850	107,4667	4,0888
39,4167	152,0833	3,8585
52,4667	195,3000	3,7223
65,7467	241,1000	3,6673
78,9817	288,7000	3,6555
92,1400	331,4000	3,5968
104,9500	378,5833	3,6058
118,2167	426,5500	3,6083
131,4000	478,2000	3,6395
144,7167	531,5667	3,6728
157,6000	579,3833	3,6755
170,7833	624,9833	3,6600
184,1667	681,1167	3,6987
192,8500	734,0500	3,7198
210,2833	791,0000	3,7615
223,5167	841,5000	3,7648
236,9667	895,2667	3,7783
249,6833	944,1667	3,7820

Gráfico A3- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBS a 42 °C.

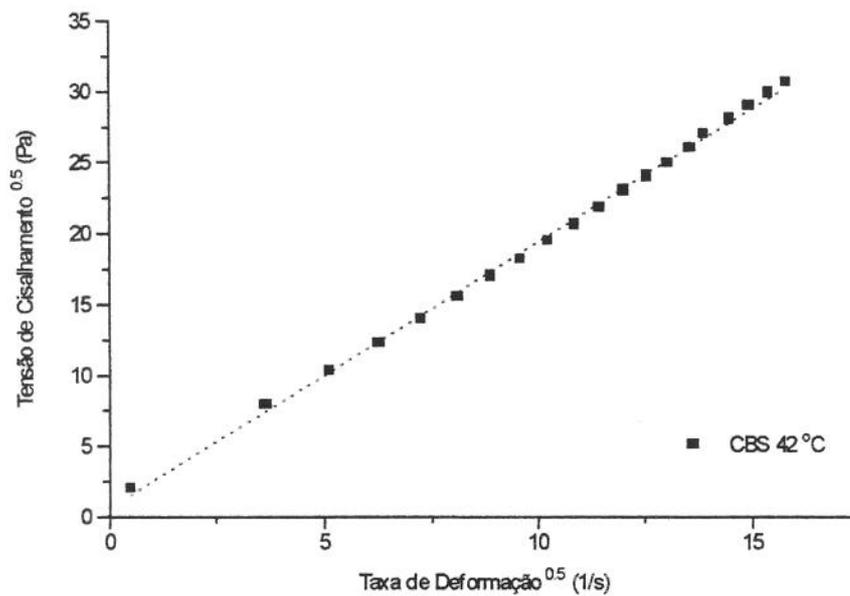


Tabela A4- Média dos parâmetros para cobertura CBS a 45 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,2676	3,7794	13,2885
13,0013	101,0300	4,6111
26,5488	101,0300	3,8046
39,3088	141,8750	3,6108
52,4313	182,4125	3,4786
65,5288	224,1875	3,4208
78,8550	266,8750	3,3846
92,0275	309,9000	3,3674
104,9125	351,3875	3,3493
118,2750	399,6500	3,3790
131,5500	444,6875	3,3799
144,9125	489,5750	3,3786
157,5500	533,4625	3,3861
170,9375	581,4875	3,4014
184,1875	629,3375	3,4171
197,2500	675,2500	3,4234
210,2125	722,4125	3,4365
223,4625	770,8375	3,4500
236,8750	818,9000	3,4568
249,7750	870,9750	3,4720

Gráfico A4- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBS a 45 °C.

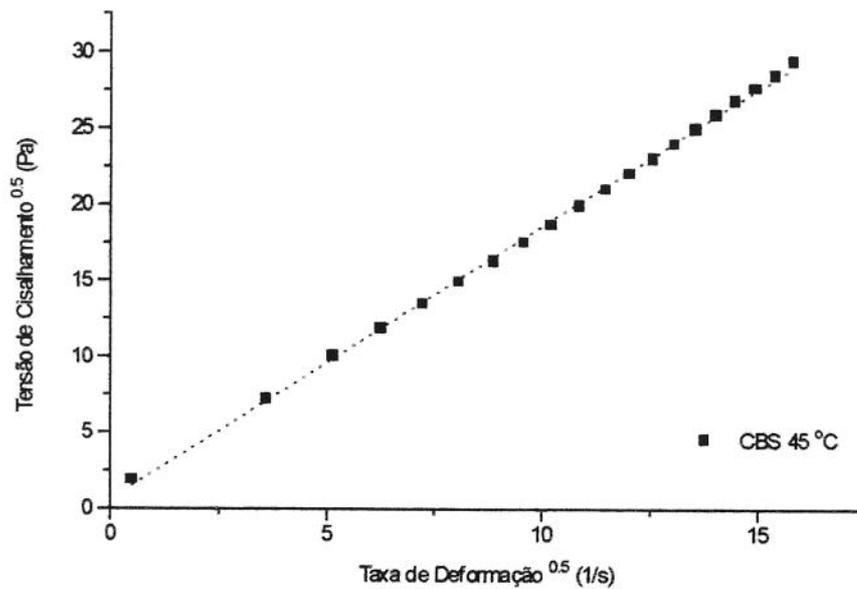


Tabela A5- Média dos parâmetros para cobertura CBS a 50 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,1820	4,0465	18,9400
13,0900	52,2725	3,2428
26,4800	83,6025	3,1565
39,5550	113,6500	2,8733
52,4200	143,5750	2,7388
65,5425	175,9750	2,6853
78,8725	206,8250	2,6223
92,0800	240,2500	2,6095
105,0000	272,6000	2,5958
118,2250	300,7250	2,5433
131,6000	335,8250	2,5520
144,7500	365,9750	2,5288
157,6000	398,9000	2,5310
170,7500	430,9000	2,5235
184,1750	467,3000	2,5373
197,4000	501,3750	2,5400
210,2250	534,7500	2,5435
223,5750	568,5750	2,5433
236,8500	600,4500	2,5353
249,6000	636,6250	2,5513

Gráfico A5- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBS a 50 °C.

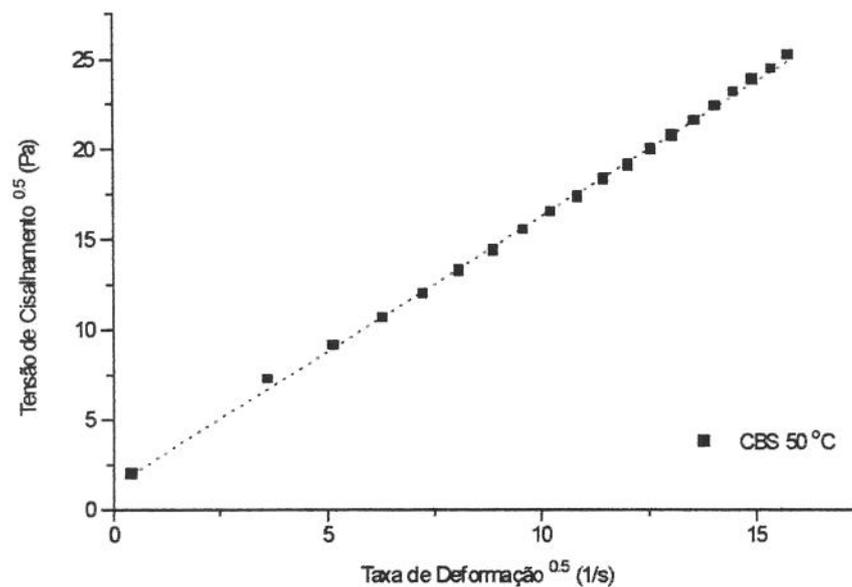


Tabela A6- Média dos parâmetros para cobertura CBR a 40 °C.

γ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,1320	6,5008	34,7900
13,0933	119,3050	9,1290
26,5500	188,2333	7,0733
39,4267	252,2667	6,3772
52,5833	265,3667	5,0513
65,9500	279,7333	4,2457
78,9083	282,6167	3,5837
87,0800	329,5167	3,5808
105,2667	332,9667	3,1683
118,2500	417,2167	3,5320
131,6667	359,2667	2,7317
144,6000	434,0500	3,0048
157,5333	467,0167	2,9660
170,7833	590,6667	3,4600
184,1500	509,7833	2,7693
197,5000	573,2167	2,9037
210,3167	561,2500	2,6690
223,5833	575,6667	2,5752
236,8833	549,2000	3,3183
249,7500	647,2167	2,5918

Gráfico A6- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBR a 40 °C.

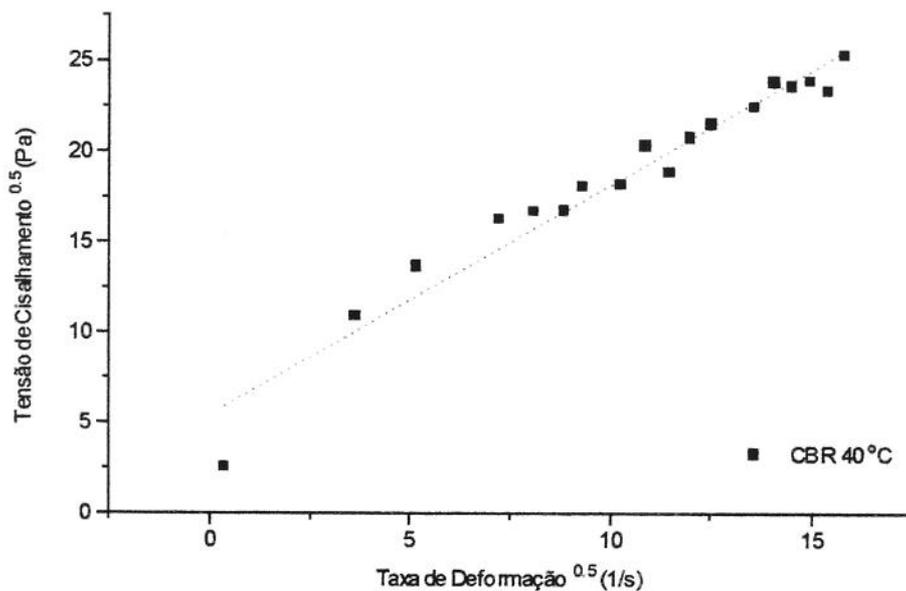


Tabela A7- Média dos parâmetros para cobertura CBR a 42 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,1825	5,3262	21,8002
13,1933	109,7500	8,3182
26,8833	179,6000	6,6795
39,5083	245,9167	6,2292
52,3700	305,4167	5,8310
65,5683	368,5833	5,6232
78,9917	435,1500	5,4525
92,1483	494,6833	5,3690
105,1500	551,3000	5,2420
118,1667	614,1667	5,1983
131,4167	674,4667	5,1332
144,8833	738,4000	5,0963
157,5333	800,1500	5,0797
171,1167	858,1000	5,0167
184,2167	919,3000	4,9915
197,3333	980,3500	4,9690
210,2167	1038,4500	4,9408
223,4667	1125,5000	5,0362
237,1167	1181,8333	4,9833
249,8167	1225,6667	4,9068

Gráfico A7- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBR a 42 °C.

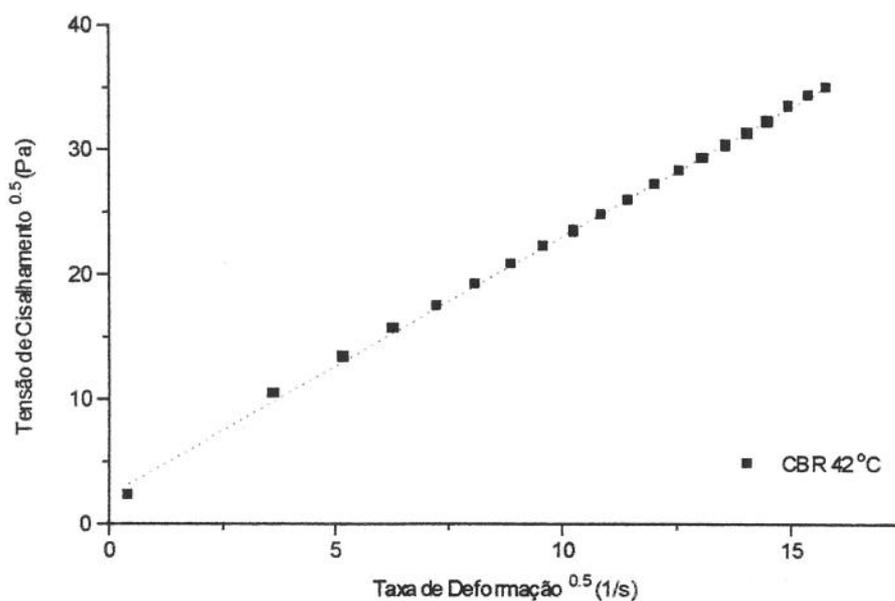
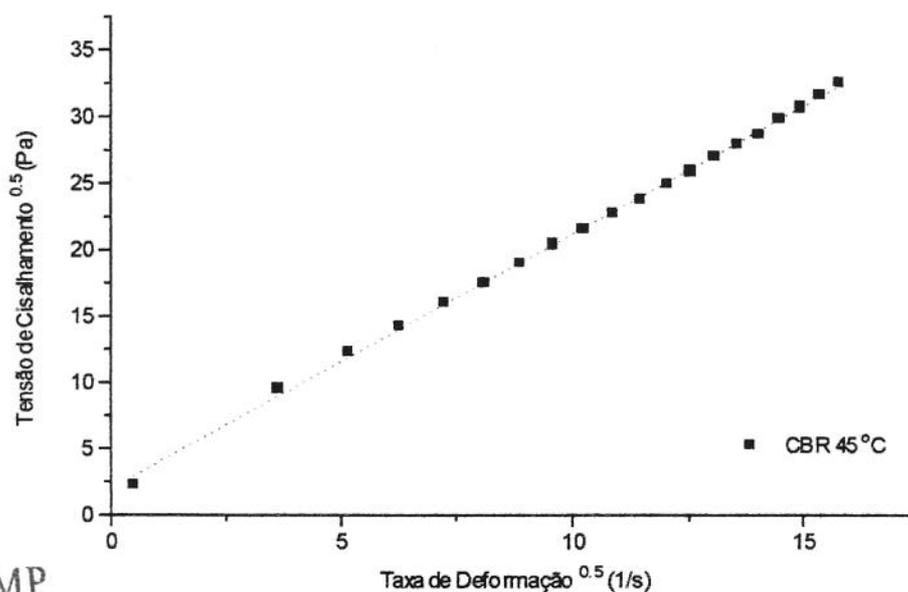


Tabela A8- Média dos parâmetros para cobertura CBR a 45 °C.

γ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,2450	5,1457	18,5773
13,1933	91,9717	6,9748
26,5000	151,3667	5,6720
39,3950	204,2167	5,1837
52,4933	257,4500	4,9052
65,7567	307,9667	4,6845
78,8600	365,4833	4,6348
92,1800	420,3167	4,5597
104,8500	467,0667	4,4548
118,2333	521,3833	4,4100
131,4500	568,1833	4,3225
144,7667	627,7167	4,3368
157,4833	678,1333	4,3060
171,0667	737,2000	4,3093
184,1833	788,0167	4,2790
197,4500	832,5000	4,2158
210,2333	901,5000	4,2882
223,5000	952,0667	4,2602
236,7167	1009,7667	4,2658
249,7500	1066,4667	4,2698

Gráfico A8- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBR a 45 °C.

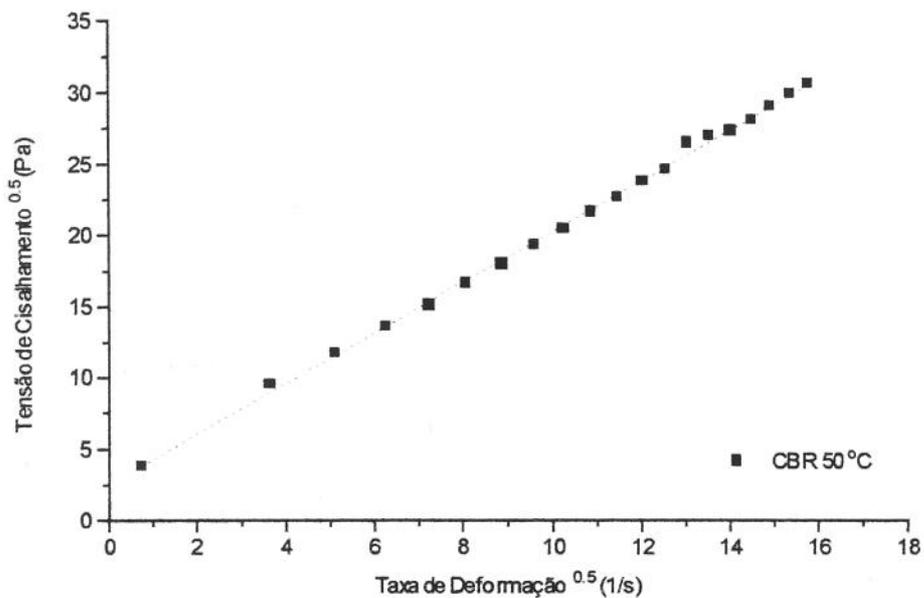


UNICAMP
 BIBLIOTECA CENTRAL
 SEÇÃO CIRCULANTE

Tabela A9- Média dos parâmetros para cobertura CBR a 50 °C.

$\dot{\gamma}$ (1/s)	τ (Pa)	η (Pa.s)
0,5453	14,7855	29,9000
13,2475	92,3325	6,9705
26,3450	139,7250	5,3050
39,2950	185,0250	4,7085
52,4675	227,5750	4,3388
65,4825	276,1000	4,2168
78,8850	323,7750	4,1050
92,0600	372,9250	4,0515
105,1250	419,1750	3,9880
118,1500	467,6750	3,9580
131,5250	514,6000	3,9125
144,7250	566,0250	3,9115
157,7750	609,0250	3,8608
170,8000	704,9500	3,8328
184,1250	729,5000	3,8298
197,2750	748,3250	3,8298
210,4000	790,1250	3,7560
223,3500	845,7000	3,7870
236,6250	895,2000	3,7838
249,8750	940,8750	3,7648

Gráfico A9- Representação gráfica para a média das amostras de cobertura CBR a 50 °C.



Apêndice A10- Informação sobre metodologia para determinação de viscosidade de chocolate obtida junto à OICCC, através do e-mail sweets@ioccc.be.

Segue abaixo cópia das perguntas e respostas enviadas por e-mail.

Mensagem original-----

De: Verda Mehmet Ali [SMTP:verda.mehmetali@caobisco.be]

Enviada em: Sexta-feira, 17 de Setembro de 1999 09:00

Para: 'Pesquisa e Desenvolvimento'

Assunto: RE: methodology

Dear Mrs Daniela Augimeri,

The OICCC method on chocolate viscosity has been under review for 6 years. The reason for the revision was that the Casson equation gave rise to a lot of inter-laboratory differences and concluded the the measurement of the apparent viscosity at three shear rates was more appropriate.

The revision is not finalised yet so I cannot tell what method will be adopted. However, according to our scientific expert, it seems that the Windhab model was thought to be better as it relates to the physical changes within the chocolate during shearing.

This is all we can do to help and we wish you good luck with your thesis.

Yours Sincerely,

Celine Anselme

e-mail: celine.anselme@caobisco.be

> -----Original Message-----

> From: Pesquisa e Desenvolvimento [SMTP:p&d.bel@bel.com.br]

> Sent: mardi 14 septembre 1999 15:03

> To: 'Verda Mehmet Ali'

> Subject: RES: methodology

>

> Dear Mrs. Verda Mehmet Ali

>

> Thanks a lot for your answer.

> I have some questions, could you help me again?

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

> How long does the method is abandoned?
> What method have been used in the moment?
> I have worked with compound coatings (two kinds) in my thesis, and
> my determination is at Haake Rotovisco RV 20/ CV20 reometer, coaxial
> cilinder. This reometer isn't good for low shear rates (5 - 60 s-1);
> so I have used high shear rates (0-250 s-1) to compare both samples (
> the objective is to compare two diferent kinds of compound coating in
> the same shear rate and temperature). The parameters are adjusted by
> Casson equation. Can I have any problem doing this?
> If you can answer me, I'd be grateful.
> Thanks a lot agin and best regards,
>
> Daniela / Brazil
>
>
>>
> -----Mensagem original-----
> De: Verda Mehmet Ali [SMTP:verda.mehmetali@caobisco.be]
> Enviada em: Quarta-feira, 8 de Setembro de 1999 04:11
> Para: 'p&d.bel@bel.com.br'
> Assunto: methodology
>
> Dear Mrs Daniela Augimeri,
>
> I am sorry to tell you that the Official method "Viscosity of
> Chocolate
> - Determination of Casson Yield Value Plastic Viscosity " is no longer
> printed. The method is abandoned for the moment.
>
> I remain at your disposal for any inormation you may require.
>
> Yours Sincerely,
>
> Verda Mehmet Ali
> Secretariat
> e-mail: verda.mehmetali@caobisco.be

