



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS  
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**INFLUÊNCIA DE LECITINA E PGPR NO PROCESSO DE MICROESTRUTURAÇÃO DE  
CHOCOLATE AMARGO**

**VALTER LUÍS ZULIANI STROPPIA**

Orientador: Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch  
Co-orientador: Pesquisador Dr. Valdecir Luccas

Dissertação de mestrado  
apresentado à Faculdade de  
Engenharia Química como requisito  
parcial à obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química

Campinas – São Paulo  
Julho de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

St89i Stroppa, Valter Luís Zuliani  
Influência de lecitina e PGPR no processo de  
microestruturação de chocolate amargo / Valter Luís Zuliani  
Stroppa. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientadores: Theo Guenter Kieckbusch, Valdecir Luccas.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Chocolate. 2. Lecitina. 3. Soja - Proteico. I. Kieckbusch,  
Theo Guenter. II. Luccas, Valdecir. III. Universidade Estadual  
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Influence of lecithin and PGPR in the microstructuration process  
of dark chocolates

Palavras-chave em Inglês: Chocolate, Lecithin, Soy - Protein

Área de concentração: Engenharia de Processos

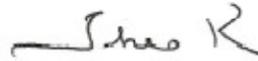
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Priscila Efraim

Data da defesa: 11/07/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Valter Luis Zuliani Stroppa e aprovada em 11 de julho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch



---

Prof.ª Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves



---

Prof.ª Dra. Priscila Efrain



Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno e orientada pelo Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Theo K', is positioned above a solid horizontal line.

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Campinas, 2011

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch pela transmissão de informações, suporte, orientação e dedicação às atividades de pesquisa;

Ao Pesquisador Dr. Valdecir Luccas pelo suporte técnico e co-orientação;

À Dra. Ana Paula Badan Ribeiro pelas contribuições diretas à pesquisa e à amizade;

Aos membros do Laboratório de Óleos e Gorduras, entre eles Prof<sup>a</sup>. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Dr. Renato Grimaldi, Dr. Chiu Chih Ming, Marcela, Ingrid e outros pelos apoios na parte experimental;

Aos funcionários e pesquisadores do CEREAL CHOCOTEC – ITAL, em especial a Maria Angélica, pelo suporte às atividades de pesquisa;

Às empresas que colaboraram com o fornecimento de matérias-primas para a realização da pesquisa;

Aos meus amigos que por sua amizade, que muitas vezes sem saber, me incentivaram nas atividades de pesquisa;

A todos que contribuíram para a realização desta pesquisa;

À FAPESP pela concessão da bolsa de estudos (Processo 2009/04925-3).

À Deus por garantir recompensas aos esforços, pela natureza das coisas e pelas dificuldades que proporcionaram crescimento.

À minha família pelo incentivo: aos meus Pais pelo amor, esforços e dedicação a mim; aos meus irmãos por serem exemplos de boa conduta.

À minha namorada Gracielle por seu amor, paciência, compreensão e companheirismo.

Dedico.

## Sumário

Sumário.....	viii
RESUMO .....	x
ABSTRACT.....	xii
Capítulo 1 .....	1
INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo 2 .....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CHOCOLATE E CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE ....	4
2.2 MANTEIGA DE CACAU .....	6
2.3 CRISTALIZAÇÃO DE LIPÍDIOS .....	7
2.4 POLIMORFISMO E CONSEQUÊNCIAS.....	13
2.5 TEMPERAGEM OU PRÉ-CRISTALIZAÇÃO.....	14
2.6 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO .....	17
2.7 REOLOGIA DA MASSA DE CHOCOLATE .....	21
2.8 EMULSIFICANTES .....	25
Capítulo 3 .....	33
MATERIAIS E MÉTODOS .....	33
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	33

3.2 COMPOSIÇÃO DO CHOCOLATE .....	34
3.3 DETERMINAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS.....	34
3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CHOCOLATE.....	36
3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	38
3.6 DETERMINAÇÕES COM IMPACTOS EM CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS .....	39
Capítulo 4 .....	43
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	43
4.2 ENSAIOS PRELIMINARES .....	48
4.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO .....	60
4.4 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO .....	62
Capítulo 5 .....	79
CONCLUSÕES .....	79
REFERÊNCIAS.....	82
ANEXO A .....	87
ANEXO B .....	89

## RESUMO

Chocolates são produtos compostos por uma fase lipídica com predominância de manteiga de cacau, e que contem *liquor*, açúcar emulsificantes e eventualmente leite em pó (ou derivados lácteos) e aromas. As características físicas dos chocolates como brilho, dureza, fusão a temperaturas da boca e estabilidade térmica são conseqüências da estruturação cristalina induzida na manteiga de cacau. Os triacilgliceróis presentes na manteiga de cacau podem-se organizar em até seis formas polimórficas sendo que apenas duas são estáveis e geram produtos de melhor qualidade. A adição de emulsificantes ao chocolate visa melhorar o comportamento reológico durante o processamento diminuindo as tensões interfaciais entre a fase gordurosa e as partículas sólidas. Os emulsificantes promovem o recobrimento das partículas sólidas com a fase oleosa lubrificando as interfaces que, desta maneira, poderão servir de elementos ativos para a nucleação. Este trabalho avaliou o efeito da adição dos dois emulsificantes mais utilizados na indústria, lecitina de soja e PGPR (poliglicerol poliricinoleato), no processo de estruturação cristalina de chocolate amargo. Foram produzidos chocolates com diferentes teores de emulsificantes conforme um planejamento fatorial completo  $2^2$  rotacionado. O nível de lecitina variou de 0,08 a 0,92% e o de PGPR de 0,02 a 0,58%. Para caracterizar esta influência foram utilizadas técnicas de reometria (determinação das propriedades de escoamento), ressonância magnética nuclear (acompanhamento da cinética de cristalização), Índice de temperagem (quantificação da pré-cristalização), e ensaios de ruptura (avaliação da resistência estrutural). Os valores de viscosidade plástica de Casson do chocolate medidos a 40°C variaram de 1,4 a 5,9 Pa.s enquanto que o limite de escoamento variou de zero a 34Pa. Os parâmetros cinéticos avaliados de isotermas de cristalização a 15°C ajustadas ao Modelo de Avrami resultaram no expoente  $n$  variando de 2,598 a 2,956 e o parâmetro  $k$  entre  $5,15 \cdot 10^{-6}$  e  $2,85 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-n}$  para os diferentes teores de emulsificantes. Estes efeitos foram associados à capacidade da lecitina em aumentar o volume cristalino e ao potencial nucleador do PGPR.

Palavras-chave: chocolates, emulsificantes, lecitina de soja, PGPR, microestruturação.



## ABSTRACT

Chocolates are confectionary products composed by a lipid phase based mainly on cocoa butter that contains cocoa mass, sugar, emulsifiers and eventually milk solids and aromas. Physical characteristics of chocolates like gloss, hardness, melting at mouth temperature and thermal stability result from the crystalline structuration accomplished by the fat phase. The triacylglycerols in cocoa butter can be organized in up to six different polymorphs but only two of them are stable and therefore yield better quality products. The addition of emulsifiers to chocolates intends to improve the rheological behavior during processing by the reduction of the interfacial tension between the fat phase and the solid particles. The emulsifiers promote the coating of the solid particles by an oily layer, lubricating the interfaces that then can serve as active elements for nucleation. This work examines the effects of the addition of the two most used emulsifiers in chocolate, namely soy lecithin and PGPR (polyglycerol polyricinolate) in the crystalline structuration of chocolates. Chocolates with different contents of the two emulsifiers were produced, following a  $2^2$  complete factorial rotational design. The lecithin level varied from 0.08 to 0.92% and the PRPG content from 0.02 to 0.58%. The influence of the additives was characterized by rheometry (determination of the flowing parameters), nuclear magnetic resonance (monitoring the crystallization kinetics), Temperindex (pre-crystallization level quantification), and snap test (structural resistance). The values of Casson's plastic viscosity of the chocolates, measured at 40°C, varied from 1.4 to 5.9 Pa.s while the yield value ranged between zero to 34 Pa. The kinetic parameters evaluated from crystallization isotherms at 15°C modeled by the Avrami equation resulted in the exponent  $n$  varying from 2.598 to 2.956 and  $k$  parameters between  $5.15 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-n}$  and  $2.85 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-n}$  when the different amount of emulsifiers were used. These effects are associated to the ability of lecithin to enlarge the crystal volume and to the nucleating potential of PGPR.

Key-words: chocolates, emulsifiers, lecithin, PGPR, microstructuration



## Capítulo 1

# INTRODUÇÃO

O chocolate é um alimento com elevado valor calórico e possui funções nutricionais específicas, particularmente em relação ao fornecimento de antioxidantes naturais à dieta humana. Além disso, é muito procurado pelo prazer que sua degustação proporciona.

O cacauzeiro (*Theobroma cacao*) é originário das Américas e tem sido cultivado por aproximadamente 4000 anos. É uma árvore acostumada a climas quentes e úmidos e que se desenvolve bem em áreas de penumbra. Uma bebida espumosa e amarga feita com amêndoas de cacau, chamada de *chocolatl*, era servida para a classe nobre governante nas civilizações Asteca e Maia. Exploradores espanhóis a levaram para a Europa e lá descobriram que esta bebida amarga poderia ter seu sabor melhorado se fosse adicionado açúcar à sua formulação (TANABE e HOFBERGER, 2006).

O Brasil é atualmente o quarto maior produtor mundial de chocolates. O mercado brasileiro de chocolate foca a diferenciação de produtos e está cada vez mais exigente com os atributos de qualidade. Este mercado vem se mostrando em expansão: em 2010 a produção nacional cresceu 13% (ABICAB, 2011).

O chocolate pode ser definido como um produto homogêneo feito com derivados de cacau (*liquor* e manteiga de cacau) e açúcar (sacarose). Leite e derivados podem ser incluídos na produção do chocolate ao leite. Além desses ingredientes básicos também são utilizados emulsificantes, como a lecitina de soja, o PGPR (poliglicerol poliricinoleato) e aromas (BECKETT, 1994).

A partir de 2005, a RDC 264 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) definiu chocolate como “produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao L.*), massa (pasta ou *liquor*) de cacau, cacau em pó e ou manteiga com outros ingredientes contendo no mínimo 25% (m/m) de sólidos de cacau” (ANVISA, 2009). Esta resolução proporcionou opções de

utilização de fases gordurosas alternativas e substitutas aos produtores de chocolate.

O processo de fabricação do chocolate consiste nas operações de mistura, refino, conchagem, temperagem, moldagem, resfriamento, desmoldagem e embalagem. Destas etapas, a temperagem (ou pré-cristalização) influencia diretamente nas propriedades físicas e sensoriais do produto (BECKETT, 1994).

O comportamento físico do chocolate é determinado pelo teor de gordura, tamanho das partículas e a umidade das matérias-primas. Para que o chocolate tenha uma boa qualidade, deve possuir uma superfície brilhante, ser duro e quebradiço à temperatura ambiente (20 a 25°C), fundir rápida e completamente na boca acompanhado de desprendimento de aroma e sabor e não apresentar residual gorduroso nem arenoso durante a degustação. Sob o ponto de vista do processamento, deve possuir propriedades reológicas adequadas e boa contração para o desmolde. Dentre as matérias-primas que compõem o chocolate, a manteiga de cacau é a mais importante e cara, sendo responsável por diversas destas características de qualidade do produto (LUCCAS, 2001).

A manteiga de cacau possui teores substanciais de triacilgliceróis (TAG) do tipo 2-oleoilgliceróis dos ácidos palmíticos e esteáricos, que lhe conferem características únicas de cristalização e derretimento, essenciais na fabricação de chocolates e produtos derivados, com derretimento próximo à temperatura do corpo humano (BECKETT, 1994).

A manteiga de cacau cristaliza em função de sua composição triacilglicerólica em até seis formas polimórficas, denominadas Formas I a VI. A temperagem do chocolate visa obter a Forma V (também denominada de Forma  $\beta$ ) que é estável e que se desenvolve em temperaturas entre 32 e 34°C (BECKETT, 1994).

Existe um grande interesse na procura procedimentos que reduzam o tempo de temperagem e favoreçam a formação de cristais na Forma V. O controle de processo de cristalização tem sido considerado mais uma arte do que uma ciência. Os avanços na quantificação da micro-estrutura da rede cristalina da manteiga de cacau permitiram constatar que alguns aditivos interferem na cinética de cristalização de lipídios, tanto como aceleradores ou como retardadores do processo. Uma

alternativa cuja importância apenas recentemente está sendo conhecida pelos pesquisadores e que será objeto deste trabalho é o controle da adição de lecitina, o principal emulsificante usado na fabricação do chocolate (LUCCAS, 2001).

Emulsificantes (lecitina e/ou PGPR – poliglicerol poliricinoleato) são adicionados à formulação (geralmente de 0,2 a 0,5%) para facilitar o processamento da massa de chocolate. Essas moléculas migram para a interface gordura/partículas sólidas, influenciando a reologia da massa de chocolate. Sua influência no tempo de indução da cristalização foi recentemente constatada, mas não quantificada, por Dhonsi e Stapley (2006) e outros.

O objetivo deste trabalho foi de avaliar o efeito combinado da adição de lecitina de soja e de PGPR sobre o processo de cristalização da manteiga de cacau como elemento auxiliador do processamento do chocolate. A influência de diferentes níveis de adição, assim como diferentes proporções entre esses dois aditivos na fabricação de barras de chocolate do tipo amargo, foi investigada através de um planejamento fatorial completo. Foram levantados subsídios científicos para poder propor alterações simples no processo tecnológico de produção de chocolates que permitirão a obtenção de chocolates de maior estabilidade física e, conseqüentemente, de maior aceitabilidade.

## Capítulo 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CHOCOLATE E CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE

Para que um chocolate seja considerado de boa qualidade, deve possuir características como brilho em sua superfície, ser duro e quebradiço a uma temperatura entre 20 e 25°C (*snap*), fundir rapidamente na boca acompanhado por uma sensação de frio e de desprendimento de aroma, não deve apresentar residual gorduroso e nenhuma sensação de arenosidade durante a degustação. Para facilitar o processamento, o chocolate deve possuir propriedades reológicas adequadas às linhas de produção e boa contração durante o desmolde (BECKETT, 1994).

Nas últimas décadas, os avanços científicos e tecnológicos promoveram um melhor conhecimento dos mecanismos básicos de transformações de fases e consolidaram o processo tradicional de produção de chocolate, mas não acarretaram grandes mudanças em suas etapas de produção. O processo envolve, basicamente, duas etapas: a primeira é o pré-processamento das amêndoas de cacau para a obtenção da manteiga e do *liquor*; já a segunda envolve a mistura final dos ingredientes e o preparo da massa do chocolate (BECKETT, 1994).

As amêndoas de cacau (*Theobroma cacao*) são fermentadas, secas e torradas e então, já desprovidas das cascas, são submetidas à moagem e ao refino para a obtenção do *liquor*. O *liquor* é prensado e desta forma obtém-se a manteiga de cacau natural. Trata-se de uma gordura com coloração amarelada e odor e sabor característicos. Ela é dura e quebradiça em temperaturas inferiores a 30°C e se derrete completamente a 35°C. Antioxidantes naturais (tocoferóis) conferem à manteiga de cacau boa estabilidade oxidativa. A manteiga de cacau possui uma viscosidade adequada para o seu processamento (BECKETT, 1994).

O *liquor* e a manteiga de cacau são misturados aos demais ingredientes e a massa resultante é submetida às etapas de refino, conchagem, temperagem, moldagem, resfriamento e desmoldagem (BECKETT, 1994).

Os misturadores são equipamentos encamisados, aquecidos com água, nos quais a massa deve alcançar temperaturas superiores à fusão da manteiga de cacau. Os ingredientes sólidos e parte da manteiga de cacau são misturados por tempo suficiente para formar uma pasta homogênea, de consistência plástica adequada para a etapa seguinte, que é o refino (BECKETT, 1994).

O refino consiste na redução do tamanho de partículas de açúcar, de cacau e de leite na massa geralmente pela passagem da massa entre cilindros justapostos, tornando-as imperceptíveis na boca durante a degustação. Essa operação é facilitada pelo menor conteúdo de gordura, sendo esse o motivo pelo qual se limita o conteúdo de manteiga de cacau na mistura inicial. No entanto, teores muito baixos podem deixar a massa muito seca, dificultando o refino (BECKETT, 1994).

O produto refinado é submetido à conchagem, que tem a finalidade de melhorar o sabor do chocolate por meio de interações químicas e as propriedades de reologia do produto. Esta etapa consiste em agitar o chocolate a temperaturas em torno de 70°C durante longo período de tempo (de 8 até 72 horas) promovendo diversas interações físicas e químicas paralelas. No início desta etapa incorpora-se o restante da manteiga de cacau e ao final da mesma são adicionados os emulsificantes (BECKETT, 1994).

Após a conchagem, a massa é submetida à temperagem (ou pré-cristalização), que consiste na indução da formação de cristais do Tipo V por meio de uma redução controlada de temperatura, sob agitação (BECKETT, 1994).

Em seguida, o material, ainda com características fluidas, é submetido à moldagem. Neste ponto, é necessário que o chocolate tenha uma viscosidade adequada para poder ser transportado por tubulações e vertido em moldes por dosadoras, que o tempo de solidificação seja curto e que a massa tenha uma contração satisfatória para a desmoldagem. Iniciado o processo de cristalização na temperagem, o subsequente resfriamento do chocolate em túneis garante a formação complementar de cristais do Tipo V, consolidando uma rede cristalina compacta e estável (BECKETT, 1994).

## 2.2 MANTEIGA DE CACAU

Gorduras vegetais, como a manteiga de cacau, são sistemas multicomponentes que contêm majoritariamente diferentes triacilgliceróis (TAG). Os empacotamentos moleculares desses triacilgliceróis são determinados por condições termodinâmicas que regem o comportamento de equilíbrio entre a fase sólida e líquida. A estrutura tridimensional e a composição dos TAGs determinam as propriedades físicas e funcionais do chocolate, como a consistência, aparência e a capacidade de dispersão de seus componentes (SATO, 2001).

Os ácidos graxos esterificados com o glicerol, representados pelos triacilgliceróis, possuem cadeias saturadas ou insaturadas, lineares ou ramificadas e com diferentes números de carbonos. As propriedades físicas dos triacilgliceróis são dependentes da composição e da distribuição dessas cadeias. As distinções entre triacilgliceróis influenciam o comportamento polimórfico de várias fases sólidas e, em conseqüência, interferem em várias características macroscópicas como o ponto de fusão e a dureza (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

A manteiga de cacau é composta de triacilgliceróis (98%), diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, além de componentes minoritários solubilizados, como os esteróis e os tocoferóis. Entre os principais ácidos graxos encontrados na manteiga de cacau (esterificados ou não) estão o ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1). O maior percentual de ácido oléico está esterificado na porção central da molécula de glicerol. Em conseqüência disso, a manteiga de cacau apresenta três principais triacilgliceróis: POP (1,3-dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-palmito-2-óleo-3-estearo triacilglicerol) e o SOS (1,3-diestearo-2-óleo triacilglicerol). Juntos, eles respondem por cerca de 75% da manteiga de cacau, ou 90% dos triacilgliceróis monoinsaturados. Em função desta simetria, a manteiga de cacau se cristaliza em uma alta ordem estrutural, responsável pela sua fusão e cristalização bem definidas (LUCCAS e KIECKBUSCH, 2006).

As características físicas e a composição química da manteiga de cacau são influenciadas por diversos fatores, sobretudo pelas condições climáticas no cultivo do cacau. Variações na composição da manteiga de cacau e técnicas de pré-processamento interferem na qualidade do chocolate. Por isso as indústrias têm critérios na escolha de acordo com cada local e condição de

processamento (LIPP e ANKLAM, 1998). A influência do solo e do clima na composição química e os efeitos dessas variações na produção de chocolates foram analisados no trabalho de Marti e Marangoni (2009) através de cromatografia gasosa e da cinética de migração de manteiga de cacau líquida, impactando no *fat bloom*.

As propriedades químicas e físicas da manteiga de cacau são responsáveis pela qualidade e aceitabilidade de seus produtos e derivados. As condições de processo interferem em uma conformação particular de propriedades macroscópicas e microscópicas. As propriedades macroscópicas determinam os atributos finais do produto como viscosidade, contração, tensão de ruptura (*snap*), brilho na superfície e ponto de fusão, que por sua vez estão relacionados à estrutura microscópica (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

A composição triacilglicérica da manteiga de cacau influencia diretamente a taxa de cristalização e a dureza do material. A forma e o tamanho do cristal formado relacionam-se às características de fusão do material e, conseqüentemente, a composição ou o polimorfismo, isoladamente, não podem ser usados para prever as características do produto final. As características microscópicas são tão influentes na estruturação macroscópica que as mesmas são geralmente quantificadas através de propriedades macroscópicas (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

Componentes minoritários da manteiga de cacau como mono e diacilgliceróis e fosfolípidios interferem na sua cristalização e, além disso, causam efeitos e sensações desagradáveis durante o consumo de alguns produtos. Especula-se que compostos polares tenham um papel importante na formação de núcleos de cristais, mas, paradoxalmente, a cristalização de uma manteiga sem esses compostos é mais uniforme (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

### 2.3 CRISTALIZAÇÃO DE LIPÍDIOS

Gorduras são misturas majoritariamente compostas de triacilgliceróis que quando puros, têm temperaturas de fusão bem definidas, podendo variar desde -13,3°C para o tri-linoleil-acil-glicerol até

73,5°C para a tri-estearo-acil-glicerol, por exemplo. Apesar de características bem definidas, as gorduras naturais são sempre misturas de diferentes lipídios e não há um ponto exato de fusão, mas sim uma faixa de temperatura de fusão.

Ao se resfriar uma gordura que se encontra liquefeita à uma temperatura abaixo do ponto de fusão do componente de ponto de fusão mais elevado, dá-se início a um processo complexo de transição de fases, que culmina em cristais de compostos de alta massa molecular em equilíbrio com a massa líquida remanescente, de massa molecular mais baixa. Desta maneira, a força motriz para a cristalização pode ser medida pela diferença de temperaturas ou pela diferença de solubilidade. A complexidade desse fenômeno é agravada por efeitos de energias interfaciais e por impedimentos difusionais quando a viscosidade for alta (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

Geralmente as gorduras são cristalizadas sob temperaturas de 5 a 10°C inferiores a temperatura máxima de fusão. Um pequeno abaixamento de temperatura configura um sistema metaestável. Neste ponto as moléculas começam a se organizar em agregados minúsculos chamados embriões, que sob estas condições se formam e se desfazem, e nem sempre são capazes de formar um núcleo. A energia necessária para interação molecular deve superar a energia cinética desagregativa promovida pelo movimento Browniano das moléculas. Para formação de um núcleo, as moléculas não devem simplesmente interagir, mas sim adotar uma conformação específica para desenvolver um núcleo estável (MARANGONI, 2005).

As moléculas de triacilgliceróis no estado líquido possuem movimento randômico. No caso de super-resfriamento, elas se agrupam e eventualmente formam núcleos. Quando este resfriamento é muito rápido, a formação de núcleos é rápida e as moléculas não têm tempo para se rearranjar e adotar a conformação termodinamicamente mais favorável. Isto leva a formação de um sólido com estrutura menos organizada. Um super-resfriamento intenso (retirada de energia rapidamente ou em uma temperatura muito abaixo da temperatura mínima de fusão) aumenta intensamente a viscosidade do material, limitando, conseqüentemente, à transferência de calor e de massa. O rearranjo das moléculas de triacilgliceróis em uma conformação mais estável é dificultado. Uma alta taxa de nucleação e o efeito da viscosidade na transferência de massa (e calor) necessária para o crescimento do cristal promovem a formação de um grande número de pequenos cristais

(McGAULEY e MARANGONI, 2002).

Quando uma gordura é submetida a um super-resfriamento brando, as moléculas têm oportunidade de se agrupar em conformações termodinamicamente mais favoráveis, resultando em uma estrutura mais ordenada. Em temperaturas de sub-resfriamento mais altas (ou a menores graus de sub-resfriamento), a taxa de nucleação é menor, levando a um crescimento de cristais maior. De maneira complementar, o número de cristais formados durante uma alta taxa de resfriamento (temperaturas muito abaixo do máximo ponto de fusão) é alto, porém os cristais são pequenos. Da mesma forma, para o resfriamento lento (temperaturas próximas à máxima de fusão), o número de cristais formados é menor, no entanto, possuem maiores dimensões. Portanto, para o mesmo conteúdo de gordura sólida atingido durante a cristalização, uma gordura cristalizada de forma diferente pode possuir viscosidade (ou consistência) maior (para taxas de resfriamento altas) ou menor (para taxas de resfriamento baixas) (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

Para minimizar os efeitos viscosos na transferência de massa e calor, utiliza-se a agitação para promover uma maior uniformidade na cristalização de gorduras. A importância desta ferramenta foi avaliada no trabalho de Dhonsi e Stapley (2006), no qual se verificou que, para uma cristalização isotérmica, quanto maior a taxa de cisalhamento, menor é o tempo de indução da formação de núcleos de cristais, acarretando o aumento da temperatura de fusão do material cristalizado. Outra observação importante dos autores é que quanto menor a temperatura de cristalização, menor é a influência da taxa de cisalhamento durante a cristalização sobre o ponto de fusão do produto.

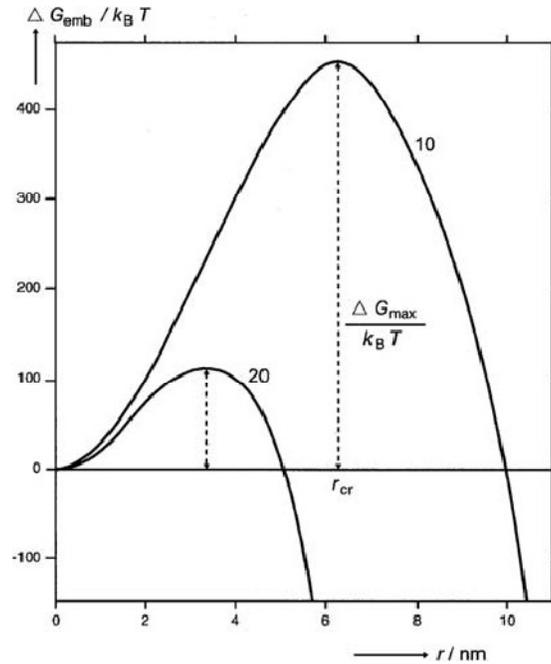
A composição química e a transferência de calor e massa apresentam papel importante na estrutura cristalina e tais parâmetros não podem ser considerados isoladamente no processo de cristalização de gorduras. Sendo assim, é difícil prever se uma forma cristalina instável foi formada devido à rápida nucleação ou devido ao rápido aumento da viscosidade, que dificulta a transferência de massa e calor (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

A energia livre de Gibbs associada à formação de um núcleo de cristal de tamanho definido ( $\Delta G_n$ ) é dada pela equação (MARANGONI, 2005):

$$\Delta G_n = A_n \cdot \delta - V_n \cdot \frac{\Delta\mu}{V_m^S} \quad (2.1)$$

em que  $A_n$  é a área superficial do núcleo;  $\delta$  é a energia superficial por unidade de área;  $V_n$  representa o volume do núcleo;  $\Delta\mu$  corresponde à diferença de potencial químico entre a fase sólida e a fase líquida; e  $V_m^S$  é o volume molar do sólido.

Quando duas fases coexistem (para um sistema graxo uma fase aglomerado de moléculas e outra líquida), existe uma energia interfacial específica que tem contribuição positiva na energia livre total do sistema (proporcional a  $A_n$ ). Por outro lado, a formação de um cristal sempre leva a uma redução da diferença do potencial químico (proporcional a  $V_n$ ). O aglomerado pode eventualmente crescer e atingir um tamanho mínimo para a formação de um núcleo. Neste ponto a energia livre de Gibbs é máxima, pois a dimensão do aglomerado é tal que o efeito de aumento da energia livre de Gibbs provocado pelo aumento área interfacial ( $A_n$ ) é balanceado pelo efeito de redução devido ao efeito do volume do núcleo ( $V_n$ ). O tamanho do aglomerado referente ao ponto em que a energia livre de Gibbs é máxima é denominado tamanho crítico (raio crítico). Quando um aglomerado é menor que o tamanho crítico (neste caso também chamado de embrião) ele se dissolve e retorna a fase líquida. Caso o aglomerado tenha tamanho superior ao tamanho crítico, ele continuará o crescimento e para esse caso ele é chamado de núcleo. Assim é possível prever se um núcleo irá ou não crescer sob uma determinada condição conforme a Figura 2.1 (WALSTRA, 2003; MARANGONI, 2005).



**Figura 2.1.** Energia livre de Gibbs em função do raio do cristal para diferentes temperaturas (WALSTRA, 2003).

Com base na Equação (2.1) é possível chegar a Equação (2.2) que determina o raio crítico ( $r_{cr}$ ) em função de dados termodinâmicos (WALSTRA, 2003).

$$r_{cr} = -\frac{2 \cdot \delta}{\Delta H^V \cdot (1 - T/T_{eq})} \quad (2.2)$$

em que  $\Delta H^V$  é a entalpia de cristalização,  $T$  é a temperatura de cristalização e  $T_{eq}$  é a temperatura de equilíbrio químico.

A máxima energia livre necessária para se atingir o raio crítico é (WALSTRA, 2003)

$$\Delta G_{máximo} = -\frac{16 \cdot \pi \cdot \delta^3}{3 \cdot [\Delta H^V \cdot (1 - T/T_{eq})]^2} \quad (2.3)$$

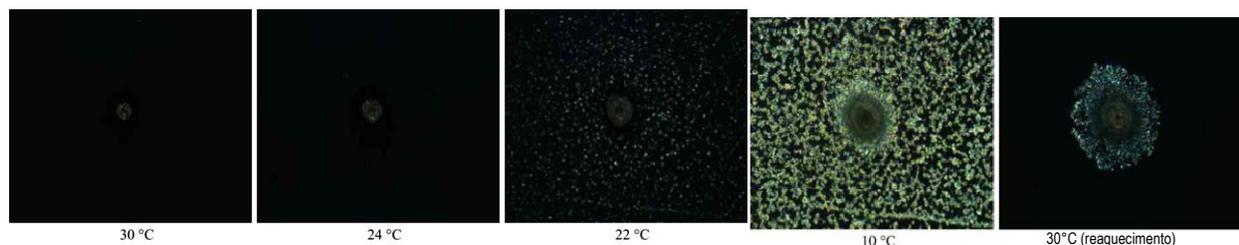
As nucleações de lipídios podem ser catalisadas por partículas ou interfaces que servem de modelo para a cristalização. Um exemplo prático está na adição de partículas de açúcar na manteiga de cacau. Este sistema apresenta tempos de indução muito inferiores se comparado com a cristalização da manteiga pura. Além disso, a presença de partículas de açúcar favorece o cisalhamento local e, conseqüentemente, a indução (fato mais evidente para temperaturas

superiores de cristalização) (DHONSI e STAPLEY, 2006).

As três formas mais comuns de nucleação são a nucleação homogênea primária, nucleação heterogênea primária e nucleação secundária. Nucleação homogênea primária acontece na ausência de interfaces estranhas. Quando partículas estão presentes, (nucleação heterogênea primária) a tensão interfacial diminui e com isso a energia livre de Gibbs de superfície também diminui, facilitando o processo. A nucleação secundária ocorre quando um núcleo de cristal forma-se em contato com outro cristal ou parte de um cristal, ou seja, ela se desenvolve se precedida por uma nucleação anterior (MARANGONI, 2005).

A quantidade de núcleos necessários para induzir a cristalização de uma massa deve ser em torno de uma (1) unidade para cada milímetro cúbico. Caso a nucleação seja heterogênea, esta quantidade deve ser maior na presença de emulsificantes, uma vez que estas substâncias são adsorvidas e assim a gordura fica impedida de se aproximar e incorporar-se à superfície (veja Item 2.8) (MARANGONI, 2005).

Depois que os núcleos estáveis são formados, os cristais tendem a crescer. O trabalho de Kinta e Hartel (2010) mostra, através de microscopia de luz polarizada, o crescimento de cristais induzido por sementeira de cristais na Forma V, segundo a Figura 2.2 sob diferentes temperaturas, observa-se o crescimento do cristal estável (ao centro) e a formação de cristais instáveis (adjacentes) em diferentes temperaturas. Quando se eleva a temperatura, os cristais instáveis fundem, restando somente os cristais estáveis.



**Figura 2.2.** Crescimento de cristais estáveis por sementeira e formação de cristais instáveis por decaimento de temperatura (KINTA e HARTEL, 2010).

O crescimento dos cristais envolve a difusão dos triacilgliceróis até a interface e a sua incorporação ao núcleo. Devido à grande perda de entropia (ganho da ordem do sistema) associada

à incorporação das moléculas no entrelaçamento cristalino, a energia de ativação requerida para este processo é alta. A incorporação das moléculas na rede cristalina, especialmente para baixos graus de supersaturação, é a etapa limitante do processo de cristalização (MARANGONI, 2005).

Da mesma forma que a viscosidade interfere na ordenação de um cristal, limita a difusão e a dissipação de calor latente de cristalização. Logo, a taxa de crescimento é inversamente proporcional à viscosidade, que tende a aumentar com o abaixamento da temperatura. Comparado com a nucleação, a força motriz necessária para o crescimento dos cristais é pequena (MARANGONI, 2005).

## 2.4 POLIMORFISMO E CONSEQUÊNCIAS

Os triacilgliceróis apresentam complexo polimorfismo, fortemente influenciado pela transferência de calor, massa e movimento durante a fase de cristalização. O comportamento de cristalização dos triacilgliceróis é um fator muito importante, pois determina algumas propriedades físicas, como a consistência e a plasticidade das gorduras. A Tabela 2.1 ilustra as diferentes Formas e os seus respectivos pontos de fusão da manteiga de cacau. Estados polimórficos específicos estão relacionados ao empacotamento das cadeias dos TAGs. Essas características refletem também nas propriedades sensoriais do chocolate (MANZZANTI *et al.*, 2003).

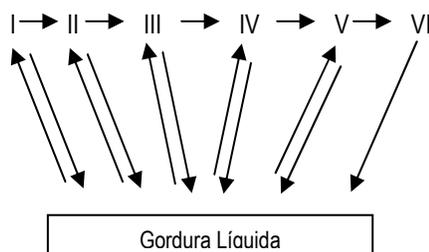
**Tabela 2.1.** Nomenclaturas das formas cristalinas de manteiga de cacau e seus valores máximos e mínimos de temperatura de fusão encontrados em literatura.

Nomenclatura		Mínimo (°C)	Máximo (°C)
I	$\gamma$	13,1	18,0
II	$\alpha$	17,0	24,2
III	$\beta''$	20,7	28,0
IV	$\beta'$	25,1	33,0
V	$\beta$	30,7	34,9
VI	-	32,3	36,3

Fonte: LUCCAS, 2001.

A Forma Cristalina I ( $\gamma$  ou sub  $\alpha$ ) é a menos estável e é a primeira que se forma durante uma brusca queda de temperatura. Durante um reaquecimento lento, transforma-se na Forma V (ou

$\beta$ ,  $\beta_1$  ou  $\beta_V$ ) que é termodinamicamente mais estável. A Forma VI surge durante a estocagem do produto e é conhecida como uma forma induzida de V. A Figura 2.3 mostra como ocorre a seqüência de mudanças de formas cristalinas (CHAPMAN, 1971).



**Figura 2.3.** Possíveis mudanças nas formas cristalinas da manteiga de cacau (adaptado de CHAPMAN, 1971).

A difração de Raios X identifica as diferentes formas cristalinas das gorduras. A identificação é feita por meio do desvio de um feixe da radiação que incidiu na amostra em relação a um eixo paralelo às ondas. Essa intensidade de raios é maior em duas distâncias, denominadas *short spacing* - SS e *long spacing* - LS. O LS corresponde às reflexões dos planos formados pelos grupos metil da extremidade dos ácidos graxos e são dependentes do tamanho de cadeia e da inclinação do empacotamento molecular. Já o SS é sensível ao posicionamento da seção transversal de uma parte da cadeia hidrocarbonada que forma o ácido graxo (denominada sub-célula). A Forma  $\beta$  (sub-célula triclinica) possui SS de 0,46 nm; a Forma  $\beta'$  (sub-célula ortorrômbica) apresenta SS característicos iguais a 0,38 e 0,42 nm e a Forma  $\alpha$  (sub-célula hexagonal) é reconhecida por SS de 0,415 nm (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

## 2.5 TEMPERAGEM OU PRÉ-CRISTALIZAÇÃO

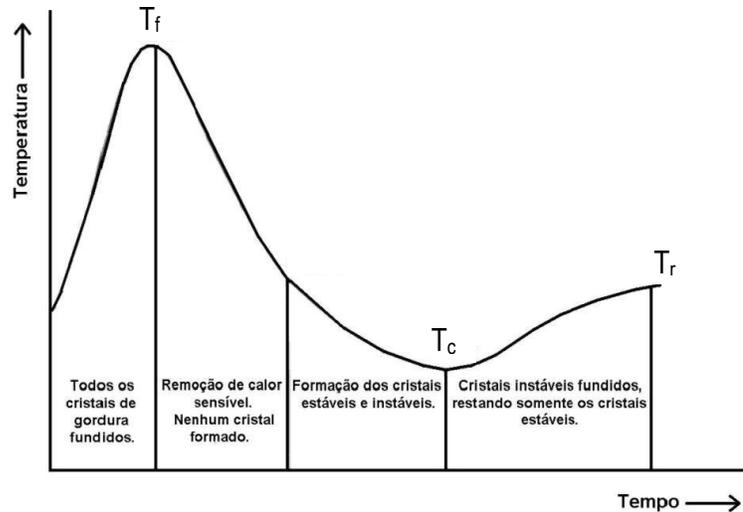
Os atributos sensoriais do chocolate e de outros alimentos ricos em lipídios como margarinas, por exemplo, dependem da estrutura e da rede cristalina das gorduras, que pode ser modificada pela temperagem, isto é, um tratamento térmico sob agitação. A natureza polimórfica da manteiga de cacau e a preferência pela Forma V no chocolate fazem com que durante o processo de fabricação seja necessário induzir à formação deste tipo de cristal (LUCCAS e KIECKBUSCH,

2006).

O *fat bloom* é um fenômeno decorrente da formação de cristais menos estáveis, que fundem-se durante qualquer perturbação térmica e no estado líquido migram e recristalizam na superfície, resultando em uma coloração esbranquiçada. Suspeita-se que tensões capilares sejam as forças motrizes desta migração (AGUILERA *et al.*, 2004). Outro mecanismo também aceito é o da transformação polimórfica em estado sólido. O *fat bloom* pode ser ocasionado também pelo uso de gorduras incompatíveis com a manteiga de cacau, que podem interferir na cristalização. Este defeito pode ser quantificado através de uma avaliação do brilho e com o uso de técnicas microscópicas (SUBRAMANIAM, 2000).

A Forma V é mais densa e, conseqüentemente, existe uma menor fração de vazios na estrutura cristalina, o que implica em maior resistência à migração de gordura, promovendo uma impermeabilização da matriz sólida do chocolate (MARTI e MARANGONI, 2009). Além de maior estabilidade ao *fat bloom* relacionada à sua alta ordem estrutural, a Forma V induz à contração durante a cristalização, o que promove maior facilidade para a desmoldagem. Para evitar a formação de cristais instáveis nas camadas superficiais das barras após a temperagem, há a necessidade de se aquecer os moldes a aproximadamente 30°C (KEIJBETS *et al.*, 2010).

A temperagem ou pré-cristalização do chocolate é feita em três etapas seqüenciais: 1) derretimento a temperaturas entre 40 a 45°C por período suficiente para desfazer todas as formas cristalinas gordurosas presentes; 2) resfriamento lento com agitação constante da massa. Esta movimentação deve ser controlada, pois é preciso favorecer a nucleação sem destruir mecanicamente os cristais formados. Núcleos instáveis também são formados nesta etapa; 3) elevação da temperatura novamente para fundir os cristais instáveis produzidos na etapa anterior. Com isso, o chocolate adquire propriedades reológicas adequadas para a moldagem ou o recobrimento (LUCCAS, 2001). As diferentes etapas da temperagem podem ser acompanhadas na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Temperatura em função do tempo durante a temperagem do chocolate:  $T_f$  é a temperatura de fusão;  $T_c$  é a temperatura de cristalização; e  $T_r$  é a temperatura de reaquecimento (adaptado de TALBOT, 1994).

A cristalização polimórfica é governada, sobretudo pela taxa de nucleação e respeita fatores termodinâmicos e cinéticos, seguindo a Lei de Ostwald. Em se tratando de nucleação induzida por fatores cinéticos, como o super-resfriamento ou supersaturação, a Lei de Ostwald prediz que a mudança de fases ocorre através de sucessivas transformações até atingir a forma mais estável. Quando a nucleação é minimizada por fatores cinéticos, como pressão, variação de temperatura ou introdução de sementes de cristal, a Lei de Ostwald não é mais válida e ocorre a nucleação das formas mais estáveis (SATO, 2001).

No decorrer da temperagem, os primeiros cristais formados irão se agregar até formar partículas grandes ou aglomerados de partículas da ordem de  $5\mu\text{m}$ . O número, a forma e o tamanho das partículas irão determinar as propriedades mecânicas do conjunto (PISKA *et al.*, 2005).

Um rápido resfriamento pode levar à formação de cristais pequenos, resultando na formação de sólidos amorfos e muito macios. Estas partículas transformam-se lentamente em cristais do Tipo I com características de microcristalinidade e tendência ao desenvolvimento de cristais mistos. Já o resfriamento lento e gradual, resulta na formação de macrocristais estáveis do Tipo IV e V (RUSCHEINSKI, 2005).

Em consequência do aumento do número de cristais, haverá aumento da viscosidade do meio diminuindo a transferência de calor com as paredes do cristizador. A movimentação é necessária para promover uma cristalização homogênea. No entanto, uma velocidade de agitação muito alta pode impedir ou até mesmo destruir os cristais já formados (LUCCAS, 2001). Em função disso, nos projetos de equipamentos de temperagem (ou temperadeiras), é necessária a otimização da transferência de calor e de massa, a que se submete o chocolate (JOVANOVIC *et al.*, 1995). Deve-se levar em consideração que as partículas presentes na massa aumentam o cisalhamento e podem causar destruição de núcleos estáveis (DHONSI e STAPLEY, 2006). O processo de temperagem pode ser acelerado se uma pequena quantidade de núcleos de cristais na Forma V for adicionada à massa (SATO, 2001).

Após a temperagem e moldagem, resfria-se a massa de chocolate, geralmente em um túnel, com a finalidade de promover a multiplicação e o crescimento dos cristais. A temperatura de cristalização depende da composição da fase gordurosa utilizada. A gordura do leite, por exemplo, retarda a cristalização e abaixa o ponto de fusão das formas de menor estabilidade. Esse fenômeno é um efeito eutético e ocorre devido à incompatibilidade química entre as moléculas dos triacilgliceróis presentes nas gorduras. Assim, a temperagem e o resfriamento de chocolates com maiores teores de gorduras de leite requer menor temperatura e maior tempo. A literatura recomenda limitar a adição de gorduras de leite no chocolate em relação ao total de gorduras (COHEN *et al.*, 2004).

## 2.6 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

O controle das complexas formas de cristais na manteiga de cacau e suas transições polimórficas configura-se como ferramenta para a obtenção de chocolate de alta qualidade (JOVANOVIC *et al.*, 1995).

A Equação de Avrami, que é o modelo mais utilizado para descrever a cinética de cristalização isotérmica, é dada pela Equação (2.4) (NARINE, *et al.* 2006; TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2002).

$$\frac{CGS(t)}{CGS(\infty)} = 1 - e^{-k.t^n} \quad (2.4)$$

onde  $CGS(t)$  é o conteúdo de gordura sólida (%) que varia em função do tempo,  $t$ ,  $CGS(\infty)$  é o conteúdo de gordura sólida no equilíbrio ( $t \rightarrow \infty$ ),  $k$  é a constante de Avrami e  $n$  é o expoente de Avrami (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

A constante  $k$  é a medida da velocidade de cristalização e mostra uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura de cristalização (McGAULEY e MARANGONI, 2002). O expoente  $n$  indica a forma de crescimento dos cristais e se há ou não formação de núcleos durante o crescimento (PADAR *et al.*, 2008).

A nucleação pode ser esporádica ou instantânea e o crescimento pode acontecer em uma, duas ou três dimensões, levando à formação de cristais em forma de agulhas, discos ou esferas, respectivamente. Diferentes combinações dos expoentes de Avrami e o tipo de cristalização estão descritos na Tabela 2.2 (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

**Tabela 2.2.** Diferentes valores do expoente  $n$  para os diferentes tipos de crescimento e nucleação.

Expoente de Avrami ( $n$ )	Tipos de crescimento e nucleação
3+1=4	Crescimento tridimensional com nucleação esporádica
3+0=3	Crescimento tridimensional com nucleação instantânea
2+1=3	Crescimento bidimensional com nucleação esporádica
2+0=2	Crescimento bidimensional com nucleação instantânea
1+1=2	Crescimento unidimensional com nucleação esporádica
1+0=1	Crescimento unidimensional com nucleação instantânea

A nucleação é esporádica quando o número de núcleos aumenta linearmente com o tempo. Já a nucleação instantânea acontece quando os núcleos são criados instantaneamente e o crescimento acontece como em um processo de semeadura ou após uma temperagem. Após a nucleação um cristal cresce até colidir com outro cristal (PADAR *et al.*, 2008).

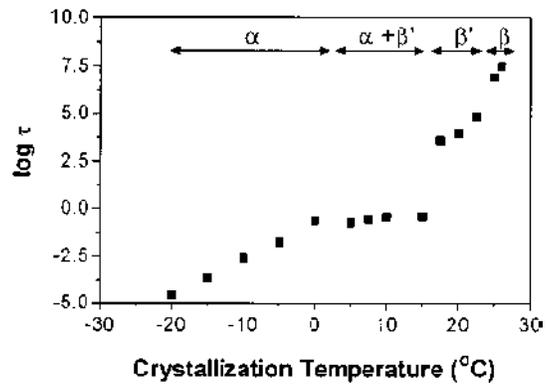
A Equação (2.4) é um modelo aproximado que prediz a cinética de cristalização de uma gordura. O estudo de Padar *et al.* (2008), apresenta a dedução completa do modelo de Avrami levando em consideração a direção do crescimento dos cristais, número de cristais existentes antes

do crescimento (tipo de indução) e ainda a probabilidade de um cristal se desfazer devido a flutuações de energia livre. O autor ainda alerta sobre a consequência de se assumir um número inteiro para o expoente de Avrami, uma vez que ele é dependente do número de cristais preexistentes, da probabilidade de um cristal se desfazer e ainda da taxa de crescimento cristalino.

A distribuição espacial dos sólidos tem maior interferência nas propriedades elásticas do que o conteúdo de sólidos. Isto explica porque duas amostras com a mesma quantidade de sólidos e mesmo hábito polimórfico podem apresentar durezas diferentes. Desta maneira o expoente de Avrami pode ser utilizado para prever a dureza e a resistência mecânica do material (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

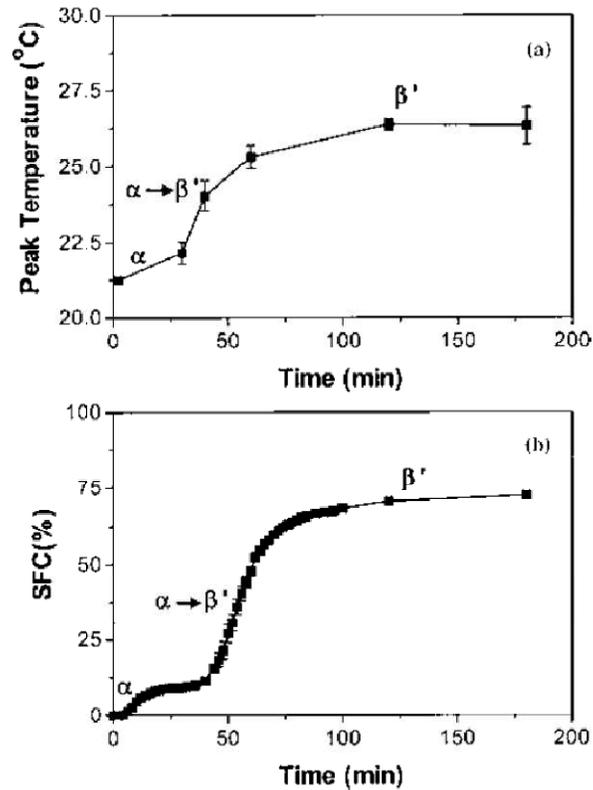
O tempo de indução,  $\tau_{CGS}$ , reflete o tempo necessário para que um núcleo estável de tamanho crítico seja formado na fase líquida (HIMAWAN *et al.*, 2006). Esse valor corresponde ao período de tempo de cristalização a uma determinada temperatura em que o conteúdo de gordura sólida é estatisticamente superior a zero, podendo ser determinado graficamente extrapolando a região linear de aumento do conteúdo de gordura sólida (WRIGHT *et al.*, 2000).

A avaliação da cinética de cristalização não é suficiente para prever o polimorfismo de uma gordura. No entanto, uma interpretação dos valores de tempos de indução a diferentes temperaturas permite a distinção entre a formação de núcleos de cristais estáveis e instáveis. O logaritmo do tempo de indução varia linear e progressivamente se a temperatura de cristalização isotérmica estiver entre -20 e 5°C (favorecendo a formação de núcleos  $\alpha$ ). O logaritmo de  $\tau_{CGS}$  permanece constante se esta temperatura estiver entre 5 e 15°C, favorecendo a formação de uma mistura de núcleos  $\alpha$  e  $\beta'$ . Para temperaturas superiores (favorecendo a formação dos núcleos mais estáveis) existe outra forma de tendência do logaritmo de  $\tau_{CGS}$  em função da temperatura de cristalização (McGAULEY e MARANGONI, 2002).



**Figura 2.5.** Comportamento do tempo de indução em função da temperatura e relação entre os diferentes hábitos polimorficos (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

No processo de cristalização, após a formação dos primeiros núcleos, ocorre o crescimento dos mesmos até que encontrem a superfícies de cristais adjacentes e formem uma rede cristalina. A cristalização é um processo exotérmico e diferentes formas cristalinas têm diferentes calores latentes. Com isso, é possível avaliar o conteúdo de gordura sólida durante o crescimento dos cristais (RMN e DSC) e acompanhar a transição de fases por meio do uso de DSC. Quando existe transição de fases, descontinuidades aparecem nas curvas de conteúdo de gordura sólida juntamente com um pico em um termograma. Este comportamento é facilmente verificado quando a cristalização procede em temperaturas altas assim como é mostrado no trabalho de McGauley e Marangoni (2002) e re-apresentada na Figura 2.6.



**Figura 2.6.** Transições polimórficas interpretadas por DSC e RMN: (a) picos de temperaturas para diferentes tempos durante a cristalização de uma gordura; (b) cinética de cristalização (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

## 2.7 REOLOGIA DA MASSA DE CHOCOLATE

A viscosidade é uma propriedade que mede a resistência de um fluido ao escoamento. Newton a definiu como

$$\tau = \eta \cdot D \quad (2.5)$$

em que  $\tau$  é a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido (razão da força de fricção e a área tangencial ao escoamento),  $\eta$  é o coeficiente de viscosidade e  $D$  é a taxa de cisalhamento (derivada da velocidade de escoamento com relação à distância normal a área) (CHEVALLEY, 1994).

Para fluidos Newtonianos, o escoamento inicia-se ao se aplicar uma força. Isto não ocorre,

por exemplo, com os fluidos de Bingham (plásticos ideais), em que é necessária uma tensão mínima para o início do escoamento, denominada de limite de escoamento. Este comportamento pode ser modelado pela Equação (2.6) (CHEVALLEY, 1994).

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot D \quad (2.6)$$

onde  $\tau_0$  é o limite de escoamento e  $\eta_{pl}$  é a viscosidade plástica.

A viscosidade plástica pode ser definida como a força requerida para manter um fluido escoando e o limite de escoamento é a força necessária para iniciar o escoamento. Geralmente essas duas propriedades podem ser combinadas (com perda de detalhes) em uma única propriedade denominada de viscosidade aparente (WEYLAND e HARTEL, 2008).

Partindo de zero de tensão de cisalhamento até o limite de escoamento, pode-se dizer que a viscosidade tende ao infinito, ou seja, o fluido se comporta como um sólido. A viscosidade de um fluido não-Newtoniano é dita aparente quando é calculada a partir da Equação (2.5).

Nota-se a partir da Equação (2.6) que se  $\eta_{pl}$  for constante, existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Tal comportamento não é observado com o chocolate. O modelo mais difundido que representa o comportamento do chocolate foi desenvolvido por Steiner adaptando um modelo proposto por Casson. Tomando a raiz quadrada da taxa e da tensão de cisalhamento tem-se (CHEVALLEY, 1994).

$$\sqrt{\tau} = K_0 + K_1 \cdot \sqrt{D} \quad (2.7)$$

em que  $K_0$  e  $K_1$  são constantes.

Em viscosímetros dotados de hastes rotacionais, sabe-se que a taxa de cisalhamento ( $D_N$ ) é expressa como

$$D_N = \frac{2 \cdot \omega \cdot R^2}{R^2 - r^2} = \frac{2 \cdot \omega}{1 - a^2} \quad (2.8)$$

onde  $\omega$  é a velocidade angular ( $=2 \cdot \pi \cdot N/60$ ),  $N$  é a frequência de rotação em RPM,  $R$  é o raio da célula de medida,  $r$  é o raio da haste de rotação do reômetro (*spindle*) e  $a$  é a razão  $r/R$ . Para se obter resultados mais precisos o valor de  $a$  deve ser superior a 0,65 e o escoamento deve ser

laminar (CHEVALLEY, 1994).

Assim, a relação proposta por Steiner é

$$(1 + a) \cdot \sqrt{D_N} = \frac{1}{K_1} \cdot [(1 + a) \cdot \sqrt{\tau} - 2 \cdot K_0] \quad (2.9)$$

De acordo com este modelo, a viscosidade plástica de Casson, ou viscosidade de Casson,  $\eta_{Ca}$  é  $(1/K_1)^2$  e o limite de escoamento, ou limite de Casson,  $\tau_{Ca}$ , é  $K_0^2$  (CHEVALLEY, 1994).

Uma forma generalizada da equação de Casson passa a ser

$$\tau^m = A \cdot D^m + B^m \quad (2.10)$$

em que a viscosidade plástica é  $A^{1/m}$  e o limite de escoamento é  $B^{1/m}$ . Os valores de  $m$  variam entre 0,5 a 0,7 (CHEVALLEY, 1994).

A Equação (2.7) é comumente utilizada da seguinte forma:

$$\tau^{0,5} = \tau_{Ca}^{0,5} + \eta_{Ca}^{0,5} \cdot D^{0,5} \quad (2.11)$$

em que  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $\tau_{Ca}$  o limite de escoamento de Casson,  $\eta_{Ca}$  viscosidade de Casson e  $D$  é a taxa de cisalhamento.

Na realidade o uso da equação de Casson é uma tradição. É sabido que a viscosidade plástica do material é dependente da taxa de cisalhamento aplicada à massa. Quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade do material, ou seja, o material possui características tixotrópicas (WEYLAND e HARTEL, 2008).

A viscosidade é um fator muito importante para a produção de chocolates, pois sempre há necessidade de se preencher um molde sem defeitos como bolhas de ar ou obter espessura fina no recobrimento de um confeito (WEYLAND e HARTEL, 2008).

A viscosidade do chocolate, calculada a partir do modelo de Casson, se situa entre 1 e 20 Pa.s e o limite de escoamento se mantém entre 10 a 200 Pa. Alguns fatores que influenciam nesses índices são a composição e conteúdo da fase gordurosa, tipo e teor de emulsificantes, umidade, a distribuição do tamanho de partículas, temperatura, tempo de conchagem e condições de

temperagem (CHEVALLEY, 1994).

É sabido que em uma suspensão, quando o líquido dissolve partículas sólidas, ocorre uma redução da viscosidade. Assim, quanto maior a quantidade de gordura no chocolate, mais dispersas estarão as partículas e menores serão os parâmetros de Casson ( $\tau_{Ca}$  e  $\eta_{Ca}$ ). Isto está associado ao maior atrito entre a área superficial dos sólidos e a fase fluida. Esse mecanismo esclarece porque o tamanho de partículas interfere na viscosidade do chocolate (CHEVALLEY, 1994).

A umidade contida nos chocolates é devida à sorção nos sólidos de cacau, leite e açúcar. Um dos objetivos da conchagem é a redução da viscosidade da massa por meio da redução da umidade e do envolvimento de partículas sólidas pela fase gordurosa. A umidade aumenta a viscosidade da massa de chocolate, pois há a formação de xarope na superfície de partículas de açúcar, aumentando a fricção entre elas (CHEVALLEY, 1994). Também durante o escoamento ocorre atração entre as superfícies hidrofílicas. Essa fricção interna causa uma viscosidade aparente do material de acordo com a taxa de cisalhamento (WEYLAND e HARTEL, 1998). A agitação por longos períodos também promove o envolvimento das partículas presentes na massa de cacau por gordura, garantindo um efeito lubrificante (CHEVALLEY, 1994).

O tamanho de partículas é outro fator que interfere na viscosidade da massa de chocolate. Quanto maior o diâmetro de partícula, menor o limite de escoamento e a viscosidade. O efeito do tamanho da partícula é maior no limite de escoamento. Isto se deve ao fato de partículas menores possuírem uma maior área relativa para friccionar (CHEVALLEY, 1994) e, como o atrito estático é maior do que o dinâmico, é lógico concluir que o diâmetro de partículas tem um maior efeito no limite de escoamento do que na viscosidade.

Durante a temperagem, algumas moléculas de gordura começam a se cristalizar de forma controlada enquanto outras se mantêm completamente líquidas. Entretanto qualquer forma de agitação alterará o estado cristalino. Dessa forma, a viscosidade pode informar o grau de têmpera, pois leva em conta que um chocolate possui mais de uma forma cristalina, isto é, a quantidade, tipo e a maturação dos cristais. Ao final da temperagem, apenas 2 a 4% de cristais são formados. Apesar de baixo, este aumento pode dobrar o valor da viscosidade, levando em consideração que as formas cristalinas gordurosas estão completamente fundidas no início da temperagem (NELSON,

1994).

## 2.8 EMULSIFICANTES

Os emulsificantes são substâncias compostas por moléculas anfifílicas, ou seja, possuem em sua estrutura, uma porção com momento dipolar baixo e outra com momento dipolar alto. Por esta característica, a porção polar das moléculas tem afinidade em aderir a substâncias polares, enquanto a porção apolar orienta-se para a parte apolar. Assim os emulsificantes têm a capacidade de aderir a uma interface formando uma membrana protetora que limita a aproximação do fluido com esta interface (ARAÚJO, 2006).

A propriedade principal dos emulsificantes é a capacidade de estender a superfície de contato com as interfaces (atividade superficial). A interação da camada interfacial implica em uma série de propriedades: tensão superficial reduzida; tempo de manutenção de bolhas aumentado; aumento da capacidade de emulsionar óleo em água; alteração da taxa de agregação de partículas; e mudança das propriedades de cristalização (BERGENSTAHL, 2008).

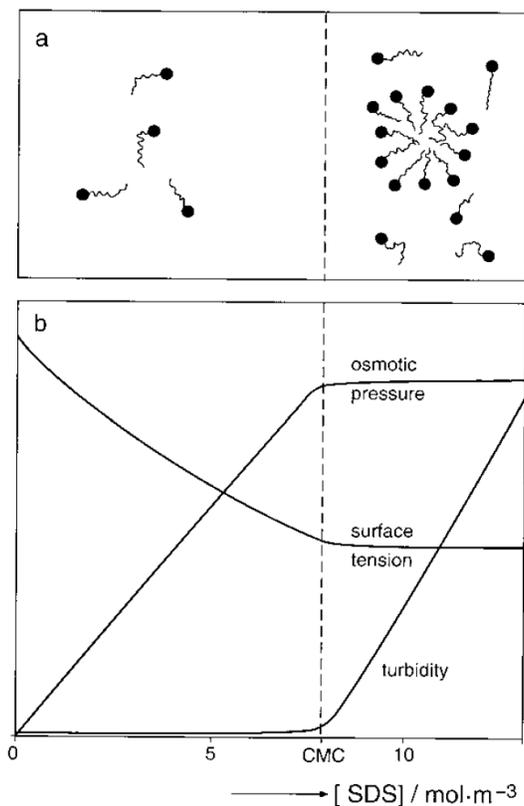
Existem diversas aplicações para os emulsificantes. Eles podem ser adicionados à dispersões de gorduras com a finalidade de facilitar a desintegração da fase gordurosa em pequenas porções e promover a lubrificação das mesmas. Algumas vezes atuam como plastificantes, como em gomas de mascar. Em chocolates, os emulsificantes promovem o controle de viscosidade e influenciam a cristalização; em confeitos permitem que óleo e água coexistam em estado quase-homogêneo por longos períodos (WEYLAND e HARTEL, 2008).

Os emulsificantes podem atuar como surfactantes que modificam o comportamento da fase contínua para produzir um efeito benéfico específico. O exemplo mais comum é o uso de lecitina em chocolates para reduzir a viscosidade e facilitar o seu bombeamento e processamento (WEYLAND e HARTEL, 2008).

Quando esses aditivos são adicionados a uma solução, mesmo em pequenas concentrações, o ganho da entropia é muito alto. Para ter atividade superficial um surfactante não

deve cristalizar quando em contato com o líquido, deve possuir solubilidade limitada em fases hidrofílicas e hidrofóbicas, interagir com partes polares e apresentar massa molecular significativa para diminuir o seu efeito quando adsorvido (BERGENSTAHL, 2008).

A presença da parte hidrofílica da molécula de surfactante aumenta o ganho de energia devido à adsorção. Em um sistema aquoso, acima de uma concentração crítica os surfactantes agregam-se em micelas ou precipitam como um cristal líquido (Figura 2.7(a)). Acima desta concentração de agregação, todas as propriedades dependentes do potencial químico são aproximadamente constantes (Figura 2.7(b)). A agregação ocorre, principalmente, pelas partes hidrofóbicas (BERGENSTAHL, 2008).



**Figura 2.7.** Formação de micelas e seu efeito na tensão superficial, turbidez e pressão osmótica (WALSTRA, 2003).

As propriedades das soluções de emulsificantes são determinadas pela atividade superficial da molécula. Além disso, a habilidade de gerar interações repulsivas (efeito solvofóbico) também

reflete nas propriedades das soluções. Em um meio graxo, o efeito solvofóbico é ausente e a adsorção é gerada por interações polares entre a superfície e a superfície ativa da molécula. As interações entre partículas são afetadas quando existem emulsificantes adsorvidos na sua superfície. Assim essa interação influencia fortemente propriedades macroscópicas nas dispersões. (BERGENSTAHL, 2008).

Existem diversos emulsificantes com diferentes aplicações. Todos têm nominalmente a característica de serem anfífilos. Esta propriedade é quantificada através do HLB (balanço hidrofílico-lipofílico). O número HLB é utilizado para qualificar um emulsificante em uma escala que geralmente vai de 0 a 20. Uma lecitina, por exemplo, com HLB de 4, possui maior afinidade pela parte gordurosa do chocolate. Outros emulsificantes com HLB próximo a 20 possuem maior afinidade por água. Geralmente o uso de dois emulsificantes com valores distintos de HLB alcança os melhores resultados. A combinação de dois emulsificantes pode garantir um produto com estabilidade mais longa e duradoura e mais uniforme (WEYLAND e HARTEL, 2008).

Historicamente, lecitina e PGPR (poliglicerol poliricinoleato) foram os primeiros emulsificantes adicionados ao chocolate (WEYLAND e HARTEL, 2008), com o intuito de melhorar as propriedades reológicas, pois permitem que as partículas polares (açúcares, leite e sólidos do cacau) fiquem dispersas na fase lipídica não-polar a uma condição de energia livre inferior àquela que o sistema teria sem a presença do tensoativo. Existe uma concentração limite ótima, acima da qual a consistência da massa volta a aumentar (MARTIN, 1987).

Como os sacarídeos não possuem grupos lipofílicos, eles apresentam pequena ou nenhuma atividade interfacial em um sistema graxo. A propriedade hidrofílica desses componentes permite formar ligações de hidrogênio com as partes polares dos surfactantes. Dessa forma, a lecitina e o PGPR têm a capacidade de tornar a superfície da sacarose mais lipofílica, facilitando sua dispersão. Isso minimiza a interação entre as partículas de açúcar resultando na menor viscosidade e a sedimentação (HASENHUETTL, 2008).

Pequenas quantidades de emulsificantes podem alterar significativamente a viscosidade do chocolate. A adição de 0,1 a 0,3% de lecitina de soja no chocolate pode ter um efeito maior que a adição de 1 a 3% de manteiga de cacau. Teores entre 0,3 e 0,5% de lecitina de soja ainda

conseguem diminuir a viscosidade, no entanto, promovem aumento no limite de escoamento. O PGPR tem a habilidade de reduzir ou até anular o limite de escoamento. Esta propriedade é vastamente explorada pelos fabricantes como auxiliares de processos (CHEVALLEY, 1994). Neste sentido emulsificantes são ingredientes redutores de custos no processamento de chocolates, pois compensam a necessidade de adição de maior quantidade de manteiga de cacau para a redução das propriedades reológicas. Entretanto, é necessário conhecer o mecanismo de atuação dos emulsificantes para poder otimizar o seu uso (WEYLAND e HARTEL, 2008).

### Lecitina de soja

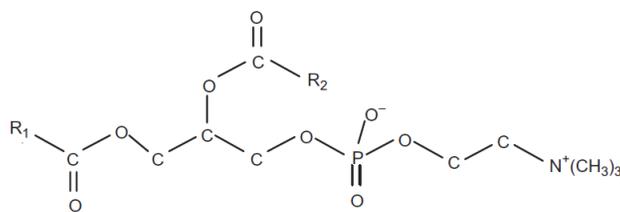
A lecitina utilizada em chocolate é comercialmente obtida a partir de grãos de soja (ou de sementes de girassol) através de extração por solvente ou por precipitação. É um líquido leve e marrom, contendo aproximadamente 65% de fosfolipídios, enquanto o restante é representado pelo óleo de soja. A composição aproximada deste emulsificante está apresentada na Tabela 2.3 (WEYLAND e HARTEL, 2008).

**Tabela 2.3.** Composição média da lecitina de soja.

Espécie	Composição (%)
Óleo de soja	35
Fosfatidilcolina	18
Fosfatidiletanolamina	15
Fosfatidilinositol	11
Outros fosfatídeos e lipídeos polares	9
Carboidratos	12

Fonte: WEYLAND e HARTEL (2008)

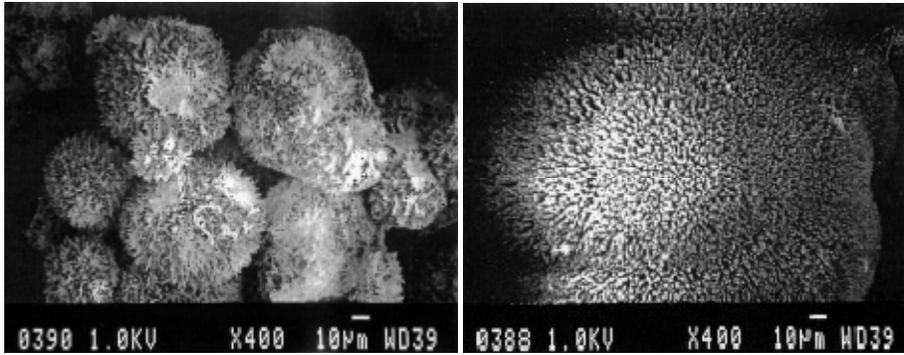
Um surfactante pode ser classificado como não-iônico (neutro), aniônico (negativamente carregado) e catiônico (positivamente carregado). Os fosfolipídios são especiais: eles possuem duas cadeias anfífilas e a cabeça (parte polar) na maioria das vezes é zwitteriônico (possui tanto carga positiva como negativa) (WALSTRA, 2003). A natureza anfífilica da lecitina pode ser facilmente observada através da estrutura química da fosfatidilcolina (Figura 2.8), seu principal constituinte (WEYLAND e HARTEL, 2008).



**Figura 2.8.** Estrutura molecular da fosfatidilcolina: R1 e R2 são cadeias alquílicas (WEYLAND e HARTEL, 2008).

O grupo fosfatidil é o componente hidrofílico e tem tendência a se associar com água, enquanto os dois ácidos graxos esterificados são componentes lipofílicos e se orientam para a fase lipídica. Dependendo da fonte, esses ácidos graxos podem ser saturados (palmítico ou esteárico) ou insaturados (oléico ou linoléico). Em chocolates, a parte hidrofílica orienta-se para a parte hidrofílica da superfície do cristal de açúcar, enquanto as partes lipofílicas orientam-se para a fase lipídica (gorduras de leite e cacau), promovendo uma significativa redução da viscosidade dos produtos. A adição de 0,5% de lecitina de soja causa o mesmo efeito de redução de viscosidade que o aumento em 5% da fase gordurosa (WEYLAND e HARTEL, 2008). Teores superiores a esse limite podem causar aumento no limite de escoamento sem redução da viscosidade plástica (CHEVALLEY, 1994). Em teores excessivos, a lecitina pode amolecer o chocolate e aumentar o tempo de cristalização devido a sua estrutura química, que é diferente das gorduras (WEYLAND e HARTEL, 2008).

Vários autores vêm apontando a lecitina como substância retardadora do processo de indução da formação de cristais (VANHOUTTE *et al.*, 2002; DHONSI e STAPLEY, 2006). Além de retardar a nucleação, os fosfolípidios retardam também a velocidade de crescimento dos cristais (SMITH, 2000). Para uma massa de chocolate isso é esperado, uma vez que o surfactante impede o contato da fase gordurosa com a superfície do açúcar, que poderia atuar como um agente nucleador secundário.



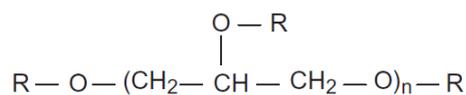
**Figura 2.9.** Estrutura cristalina do óleo de palma puro (à esquerda) e em presença de 0,2% de fosfatidiletanolamina (SMITH, 2000).

A fosfatidilcolina também favorece a formação de cristais grandes, mas com esse aditivo, a cristalização ocorre de forma semelhante à de gorduras sem aditivos. O pequeno efeito da fosfatidilcolina na nucleação está relacionado à sua estrutura. Quanto maior a cadeia de ácido graxo livre ligada à fosfatidilcolina, maior será o retardamento no tempo de indução da gordura (SMITH, 2000).

### PGPR

O PGPR (poliglicerol poliricinoelato) é um produto sintético, também aceito como emulsificante em chocolates. O PGPR tem a habilidade de reduzir ou até anular o limite de escoamento. O uso da lecitina em conjunto com o PGPR permite manipular os valores de  $\tau_{Ca}$  e  $\eta_{Ca}$  para obter um comportamento reológico mais adequado para cada processo.

O PGPR é sintetizado através da reação do poliglicerol com óleo de mamona sob vácuo. O produto resultante é transparente, lábil e apresenta leve odor. O PGPR também atua reduzindo a umidade do chocolate devido a sua adsorção nas partículas de açúcar. Sua estrutura química está ilustrada na Figura 2.10 (WEYLAND e HARTEL, 2008).



**Figura 2.10.** Estrutura química do PGPR. R é a representação de hidrogênio ou uma cadeia alquil derivada do ácido ricinoleico policondensado e n é o grau de polimerização do glicerol (adaptado de WEYLAND e HARTEL, 2008)

O principal benefício da adição do PGPR está no preenchimento de moldes. Este emulsificante permite que o chocolate escoe com facilidade, mesmo para moldes com formas complicadas e sem saídas de ar. Ele também atua como um redutor de custos em se tratando de redução do conteúdo de gordura. A adição combinada de 0,5% de lecitina e 0,2% de PGPR permite a redução de aproximadamente 8% de gordura do chocolate. O PGPR também tem o poder de induzir a cristalização da fase gordurosa melhorando sua textura e sua vida-de-prateleira (WEYLAND e HARTEL, 2008).

O PGPR leva a uma redução significativa da viscosidade durante a temperagem e em função disso, promove uma maior transferência de massa e homogeneidade térmica e, conseqüentemente, alcança-se melhor grau de têmpera (WEYLAND e HARTEL, 2008).

Vários outros emulsificantes estão sendo introduzidos na manufatura de chocolates, mas nenhum alcançou ainda a importância destes dois aditivos. A presença de emulsificantes, mesmo em baixas concentrações, altera a cinética e, possivelmente, o mecanismo de cristalização da gordura, em chocolates. Os estudos têm-se concentrado nos efeitos da lecitina, sendo que nenhum trabalho sobre PGPR em chocolates foi encontrado na literatura. Em gorduras vegetais puras, entretanto, demonstrou-se que concentrações de PGPR acima de 0,2% tendem a aumentar a velocidade de cristalização (HASENHUETTL e HARTEL, 2008)

Os fosfolipídios mostraram ter notável influência na velocidade e na forma de cristalização da gordura de leite (VANHOUTTE *et al.*, 2002, FEDOTOVA e LENCKI, 2008) e, sobretudo na estabilização da rede cristalina (JOHANSSON e BERGENSTAHL, 1995). Seria lógico inferir que a lecitina e o PGPR também influenciariam na estruturação do chocolate, mas não foram encontrados trabalhos relacionados nesta linha. Dhonsi e Stapley (2006) estudaram os efeitos da agitação na temperagem de uma mistura de manteiga de cacau, açúcar e 0,2% de lecitina e observaram que a lecitina retardou levemente o tempo de indução se comparado com a mistura sem lecitina. Johansson e Bergenstahl (1992) e Lonchamp e Hartel (2004) informaram que a lecitina influencia o recobrimento da sacarose, a cristalização da gordura, o crescimento de cristais, o polimorfismo e a migração de óleos, mas tem pouca influência no teor de gordura sólida.

Afoakwa *et al.* (2008) estudaram a fusão (mas não a solidificação) de chocolate amargo.

Observaram que a lecitina promove desaglomeração e apresenta pequeno efeito redutor no grau de cristalinidade, afetando, portanto, a fusão. Um aumento no teor de lecitina diminui as dimensões dos cristais e chocolates com menores teores de lecitina requerem maiores tempos para a fusão.

## Capítulo 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidas amostras de chocolates do tipo amargo, isentos de leite para possibilitar uma avaliação do efeito dos emulsificantes sobre a cristalização da manteiga de cacau sem a possível interferência de outra fase gordurosa.

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

- Amostras de manteiga de cacau desodorizada, composta por misturas de manteigas de cacau de diferentes origens (Ásia, África e Brasil), fornecida pela Cargill Agrícola S.A. – Alimentos e pela Barry Callebaut Brasil S.A.
- Amostras de *Liquor* de cacau composto de misturas de diferentes origens (Ásia, África e Brasil), fornecido pela Cargill Agrícola S.A. – Alimentos e pela Barry Callebaut Brasil S.A. A fase gordurosa presente no *liquor* fornecido pela Barry Callebaut e pela Cargill foi extraída por prensagem. A extração foi feita conforme o método desenvolvido por Efraim (2009): 200g de *liquor* de aquecido a 60°C, colocados em sacos de lona e esmagados em prensa hidráulica manual CARVER, modelo C (Brasil), a 3 t por 5 minutos, 6 t por 10 minutos e 9 t por 15 minutos.
- Açúcar cristal Tipo 3, produzido pela Copersucar S.A. O açúcar cristal foi moído em moinho de martelos dotado de peneira com abertura de 3,2 mm. A avaliação da distribuição da granulometria obtida está apresentada no ANEXO A.
- Emulsificante lecitina de soja Solec CN (92% de lipídios e fósforo), fornecido pela Solae do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda.
- Emulsificante PGPR 90 Grindsted (éster de poliglicerol de ácidos graxos policondensados de óleo de mamona), fornecido pela Danisco Brasil Ltda.

Todos os ingredientes foram armazenados em câmara climatizada, em ambiente livre de odores estranhos, a uma temperatura de 23±1°C até o momento do uso.

### 3.2 COMPOSIÇÃO DO CHOCOLATE

A formulação básica para a fabricação de chocolate amargo utilizada por Grunennvaldt (2009) foi usada como referência neste trabalho. O teor total de emulsificantes empregado pela autora foi de 0,5% (0,3% de lecitina de soja e 0,2% de PGPR). A formulação sem os emulsificantes, mas com os principais componentes levados ao total de 100% está apresentada na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Formulação do chocolate amargo (sem adição de emulsificantes).

Ingredientes	Composição (%)
Açúcar	47,0
Liquor de cacau	43,0
Manteiga de cacau	10,0
Teor de gordura total	32,0

Os níveis de uso da lecitina de soja e do PGPR, bem como as proporções da mistura estudada foram definidas por um planejamento experimental, conforme descrito no Item 3.5.

### 3.3 DETERMINAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

#### a. Análises cromatográficas – caracterização química da manteiga de cacau

A determinação da composição em ácidos graxos das amostras de manteiga de cacau foi realizada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo CGC Agilent 6850 Series GC System, após esterificação segundo o método de Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram separados de acordo com o método AOCS Ce 2-66 (AOCS, 2004), em coluna capilar DB – 23 Agilent (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), com as seguintes dimensões: comprimento de 60m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura filme de 0,25  $\mu$ m. Condições de análise: temperatura do forno: 110°C por 5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C por 24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor 250°C; gás de arraste: hélio; razão *split* 1:50; volume injetado: 1,0 $\mu$ L. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área dos picos, sendo expressa como porcentagem em massa. As

análises foram realizadas em duplicata.

A composição em triacilgliceróis também foi determinada por cromatografia gasosa utilizando o mesmo equipamento, mas com coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog 122-1811 (50%-phenyl-methylpolysiloxane, com 15 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,15µm de filme). As condições usadas foram: injeção *split*, razão de 1:100; temperatura da coluna de 250°C, programada até 350°C à razão de 5°C/min; gás de arraste: hélio, em vazão de 1,0 mL/min; temperatura do injetor: 360°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0 µL; concentração da amostra: 100mg/5mL de tetrahidrofurano. A identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada por meio da comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho *et al.* (1995). A análise foi realizada em duplicata para cada amostra.

#### *b. Ressonância magnética nuclear (RMN)*

O conteúdo de gordura sólida foi determinado por Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), BRUKER pc120 Minispec (Alemanha), dotado de compartimento de leitura com temperatura controlada. A análise é baseada na orientação dos *spins* dos átomos de hidrogênio provocado por um pulso magnético. Os cálculos de conteúdo de gordura sólida são feitos por meio de correlações apropriadas, levando em conta a medida da intensidade de campo magnético em determinados períodos de tempo (RIBEIRO *et al.*, 2009).

O método direto consiste no cálculo automático do conteúdo de gordura sólida com os dados de intensidade de campo após um pulso magnético a 11ms (que fornecerá o campo quando as partículas sólidas atingem a desordem natural) e a 70ms (que fornecerá o campo quando todos os componentes atingem a desordem natural).

Quando partículas muito duras estão presentes na amostra em análise, como cristais de açúcar, por exemplo, o decaimento do campo magnético é muito rápido, podendo levar a erros quando a simples sistemática do método direto for utilizada. Para levantar dados mais precisos

sobre a cinética de cristalização do chocolate, foi aplicado o método indireto, AOCS Cd 16-81 (AOCS, 2004). Por este método os cálculos são feitos utilizando intensidades de campo à 70ms do pulso magnético obtidas com o material de trabalho e com uma amostra de referência completamente líquida (que para a presente pesquisa foi o óleo de soja). As leituras são feitas com os dois materiais em duas condições de temperatura: na temperatura de interesse e na temperatura de 60°C quando a amostra está fundida. O conteúdo de gordura sólida é calculado conforme Equação (3.1).

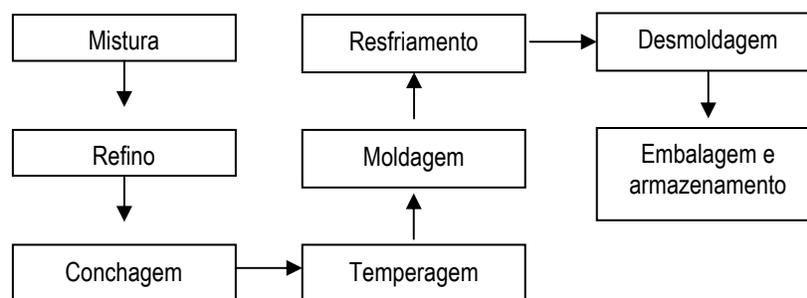
$$CGS(t) = 1 - \frac{A(T).R(60^{\circ}C)}{A(60^{\circ}C).R(T)} \quad (3.1)$$

onde A e R são as intensidades de campo da amostra e da referência, respectivamente, após 70ms do pulso magnético na temperatura de interesse T e a 60°C.

Diferentes condições térmicas e temporais foram empregadas utilizando banhos secos de alta precisão (0 – 70°C) TCON 2000 Duratech (EUA).

### 3.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CHOCOLATE

A produção dos chocolates seguiu as etapas indicadas no fluxograma da Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Fluxograma do processo de produção dos chocolates.

Uma breve descrição dos procedimentos e dos equipamentos utilizados em cada etapa é

apresentada a seguir:

- a) **Mistura:** O açúcar e o *liquor* de cacau foram misturados em misturador da marca INCO (Brasil), com capacidade de 5 quilos, à temperatura de 40°C. Foram produzidos dois lotes de 4 quilos;
- b) **Refino:** A redução granulométrica da massa foi feita em um moinho de rolos da marca DRAIS (Alemanha), composto por três cilindros horizontais de aço inoxidável encamisados, resfriados internamente com água a 15°C. Um ajuste nos cilindros deve ser realizado para garantir a obtenção de uma massa com tamanho máximo de partículas entre 20 a 25µm. O monitoramento da granulometria foi obtido por meio de um micrometro digital, marca MITUTOYO (Japão), com escala de 0 a 25mm, com amostras coletadas em diferentes posições do refinador (extremidades e meio). Antes da leitura, as amostras foram dispersas em óleo mineral na proporção 1:2 (m/m) (LUCCAS, 2001).
- c) **Conchagem:** A conchagem foi realizada em uma concha da marca INCO (Brasil) com capacidade de 5kg. A massa foi conchada a 70°C durante 15 horas. O produto conchado foi armazenado em recipientes plásticos herméticos e opacos, em câmara com temperatura controlada de 23±1°C.
- d) **Temperagem:** Os ensaios de pré-cristalização foram realizados utilizando uma temperadeira Kettle Motor, modelo APMC (EUA). A temperadeira operou com lotes de 550 gramas da massa básica de chocolate. Os emulsificantes foram misturados antes da temperagem conforme as proporções estabelecidas no planejamento experimental. Após 30 minutos de agitação, coletou-se uma amostra de 150 gramas desta mistura para a determinação das características reológicas e da cinética de cristalização. Os 400 gramas restantes são submetidos à temperagem. A condição de temperagem considerada padrão seguiu o seguinte protocolo: resfriamento de 40°C até 28,3°C por um período de tempo de 9,5±0,5 minutos (taxa média de 1,23°C/min); a massa de chocolate é mantida à 28,3°C por 20 minutos e em seguida reaquecida a 31,3°C, sendo mantida nesta temperatura por mais 15 minutos. Durante todo esse procedimento mantém-se uma agitação de 10 RPM.

Ensaio preliminares de temperagem foram realizados em um sistema em escala de laboratório.

Ele mostrou limitações quanto ao nível de agitação e uniformidade de temperatura. Os resultados de temperagem obtidos não se mostravam satisfatórios e, juntamente com a descrição do equipamento, estão apresentados no Item 4.2a.

- e) **Moldagem e resfriamento:** As amostras temperadas (pré-cristalizadas) foram vertidas em moldes de polietileno, com divisões no formato de barras retangulares de 8,2 x 2,5 x 0,7cm, e resfriadas em um túnel de resfriamento com ar forçado de 8 metros de comprimento por 12 minutos. A temperatura do ar era mantida a 12°C no centro e 18°C nas extremidades (temperatura média de 15°C) (GRUNENVALDT, 2009).
- f) **Desmoldagem, embalagem e armazenamento:** Após a passagem pelo túnel as amostras foram desmoldadas manualmente, embaladas em papel alumínio e armazenadas sob temperatura controlada ( $23 \pm 1,0^\circ\text{C}$ ) durante 15 dias, para a consolidação da estrutura cristalina.

### 3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizado um modelo fatorial completo ( $2^2$ ), (combinando níveis de +1 e -1), dois níveis axiais (um com nível em  $-\alpha$  e outro em  $+\alpha$ ) e três pontos centrais (nível zero). As variáveis independentes foram as concentrações de lecitina de soja (%) e de PGPR (%), conforme apresentado na Tabela 3.2. A Tabela 3.3 explicita todas as formulações utilizadas totalizando 11 ensaios.

**Tabela 3.2.** Variáveis e níveis do planejamento fatorial completo ( $2^2$ ).

Variáveis	Níveis				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Concentração de lecitina de soja (%)	0,08	0,20	0,50	0,80	0,92
Concentração de PGPR (%)	0,02	0,10	0,30	0,50	0,58

Observa-se na Tabela 3.2 que alguns valores desses aditivos, assim como a proporção entre eles, estão fora dos padrões usuais de manufatura de chocolate e da legislação brasileira (que limita o teor de PGPR em 0,5%). Essas formulações foram selecionadas para permitir reconhecer os efeitos da presença de emulsificantes em condições extremas. As variáveis dependentes foram a viscosidade e o limite de escoamento de Casson, o comportamento de cristalização (período de

indução, conteúdo de gordura sólida, parâmetros cinéticos) e a tensão de ruptura das barras.

**Tabela 3.3.** Delineamento experimental fatorial completo ( $2^2$ ), composto por 2 variáveis independentes em 2 níveis, pontos axiais e três repetições no ponto central.

Formulações	Níveis codificados		Níveis reais (%)	
	Lecitina de soja	PGPR	Lecitina de soja	PGPR
F1	-1	-1	0,20	0,10
F2	+1	-1	0,80	0,10
F3	-1	+1	0,20	0,50
F4	+1	+1	0,80	0,50
F5	0	0	0,50	0,30
F6	0	0	0,50	0,30
F7	0	0	0,50	0,30
F8	-1,41	0	0,08	0,30
F9	+1,41	0	0,92	0,30
F10	0	-1,41	0,50	0,02
F11	0	+1,41	0,50	0,58

### 3.6 DETERMINAÇÕES COM IMPACTOS EM CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS

#### a. Propriedades reológicas

As propriedades reológicas dos chocolates foram determinadas após a incorporação dos emulsificantes, antes da temperagem. O método mais conhecido para determinar a viscosidade plástica  $\eta_{Ca}$  e o limite de escoamento  $\tau_{Ca}$  utiliza um reômetro e o ajuste dos resultados ao modelo de Casson, Equação (2.9). Para o presente trabalho, foi utilizado um reômetro digital marca Brookfield, modelo RVDIII (EUA), com adaptador para pequenas amostras e o *Spindle S15*. A temperatura do sistema foi controlada por meio de um banho termostático marca Brookfield, modelo TC500. Os dados experimentais de taxa e tensão de cisalhamento foram correlacionados de acordo com o modelo, e os parâmetros de Casson determinados por regressão (VISSOTTO *et al.*, 1997). As determinações utilizando o reômetro foram feitas a uma temperatura de  $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

#### b. Índice de Temperagem (*Temperindex*)

A cristalização é um processo exotérmico que é fortemente influenciado pelo empacotamento molecular. Devido ao polimorfismo da manteiga de cacau, a cristalização de uma

massa de gordura como o chocolate libera calor latente em maior ou menor quantidade. Cristais menos estáveis liberam maior quantidade de calor enquanto que cristais mais estáveis liberam menor quantidade de calor. O número de núcleos pré-existentes também influencia na liberação de energia da amostra durante a sua cristalização (TALBOT, 1994). Desta maneira, uma massa de chocolate pré-cristalizada quando submetida a uma cristalização isotérmica complementar no interior do temperímetro calibrado apresenta uma curva de resfriamento diferente da típica curva exponencial de um resfriamento sem mudança de fase. Essa curva de resfriamento apresenta um ponto de inflexão e a tangente ao ponto intercepta uma escala arbitrária que informa o Índice de Têmpera ou *Temperindex*. Esse Índice qualifica o processo de pré-cristalização em sub-temperado (*Temperindex* inferior a 5,0), adequadamente temperado (*Temperindex* igual a 5,0) e sobre-temperado (*Temperindex* superior a 5,0). Para a presente pesquisa, foi utilizado um temperímetro SOLLICH (Alemanha) modelo E3 com recipientes próprios para forçar uma cristalização complementar a 8°C.

### c. Conteúdo de gordura sólida

O espectrômetro de ressonância nuclear magnética, descrito no Item 3.3b, foi utilizado para determinar o conteúdo de gordura sólida em equilíbrio com a fase líquida das amostras de manteiga de cacau. O perfil de sólidos foi determinado por meio do método AOCS Cd 16b- 93 para gorduras especiais. Antes das leituras dos dados, as gorduras foram totalmente cristalizadas de acordo com o seguinte procedimento térmico-temporal: 100°C por 15min, 60°C por 5min, 0°C por 90min, 26°C por 40h e, novamente, a 0°C por 90min. Após esse acondicionamento as amostras foram mantidas nas temperaturas de cada leitura (10, 15, 20, 25 30, 35 e 40°C) por um período de uma hora antes de registrar a medida. O método direto foi utilizado como correlação para o cálculo do conteúdo de gordura sólida em cada temperatura (AOCS, 2004).

#### *d. Cristalização isotérmica*

As amostras foram derretidas e mantidas à 60°C por um tempo superior a 30 minutos. Após este procedimento, as amostras foram rapidamente introduzidas no compartimento de leitura do RMN com temperatura estabilizada a 15°C. A aquisição de dados foi registrada automaticamente a cada minuto. A análise foi encerrada quando a variação no teor de sólidos foi inferior a 1,0%, em um período de 10 minutos. Os resultados das etapas isotérmicas de cristalização foram modelados de acordo com a Equação de Avrami (Equação (2.4)). A literatura recomenda proceder ao ajuste do modelo utilizado quanto aos valores de conteúdo de gordura sólida compreendido entre 20 e 80% (McGAULEY e MARANGONI, 2002)

Os dados experimentais também permitiram obter duas outras características da cinética de cristalização: o teor máximo de sólidos ( $CGS(\infty)$ ), ou seja, o limite do conteúdo de gordura sólida quando o tempo tende ao infinito e o tempo de indução ( $\tau_{CGS}$ ) que reflete o tempo necessário para que um núcleo estável de tamanho crítico seja formado na fase líquida (WRIGHT *et al.*, 2000; McGAULEY e MARANGONI, 2002; HIMAWAN *et al.*, 2006).

#### *e. Cristalização à temperatura variável – indução não-isotérmica*

O processo de temperagem e o posterior resfriamento foram simulados usando amostras inseridas no *probe* do RMN. Essas amostras foram submetidas ao mesmo histórico de temperatura utilizado na temperagem. Para simular o resfriamento obtido no túnel de ar frio, que complementa a cristalização de um chocolate essas mesmas amostras foram submetidas a um acabamento isotérmico, a 15°C. Esta simulação denominada neste trabalho de indução não-isotérmica, ocorreu sem agitação da amostra, movimentando os tubos do RMN contendo o material (10mm de altura) entre blocos do banho seco a cada 2 minutos. O conteúdo de gordura sólida era monitorado pelo método indireto durante a movimentação da amostras entre os blocos do banho seco. Esses dados experimentais da etapa isotérmica foram ajustados ao Modelo de Avrami (Equação (2.4)).

*f. Tensão de ruptura (snap test)*

As barras de chocolate, após armazenamento por 15 dias a  $23\pm 1^{\circ}\text{C}$  foram submetidas ao ensaio de esforço mecânico. A tensão de ruptura destas barras de chocolate foi determinada em um texturômetro Universal TA-XT2i, da Stable Systems (Inglaterra), com *probe* HDP/3PB – *three point bend rig*. O parâmetro avaliado foi de força aplicada ao centro da barra registrada antes da ruptura, dividida pela área transversal da amostra (JORGE *et al.*, 1999). Os apoios do *probe* distanciavam 6cm e a velocidade de descida da célula de carga foi de 1,7mm/s.

## Capítulo 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

##### a. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos das amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut Brasil S.A. e pela Cargill Agrícola S.A. - Alimentos está apresentada na Tabela 4.1. Como é característico em manteiga de cacau, os ácidos palmítico, esteárico e oleico correspondem a mais de 90% dos ácidos graxos totais presentes (BECKETT, 1994).

**Tabela 4.1.** Composição em ácidos graxos das amostras de manteiga de cacau e da manteiga de cacau extraída do *liquor*.

Fornecedor	Composição em ácidos graxos (%)			
	Barry Callebaut		Cargill	
	Manteiga	Liquor	Manteiga	Liquor
Ácidos graxos				
C14:0 - mirístico	0,08	0,08	0,06	0,09
C16:0 - palmítico	26,75	25,90	26,66	25,70
C16:1 - palmitoléico	0,27	0,28	0,26	0,26
C17:0 - margárico	0,23	0,22	0,21	0,25
C18:0 - esteárico	34,42	34,95	35,59	34,87
C18:1 - oléico	33,66	33,76	32,95	34,07
C18:2 - linoléico	2,86	3,06	2,70	3,10
C18:3 - linolênico	0,20	0,20	0,18	0,19
C20:0 - araquídico	1,16	1,19	1,18	1,13
C22:0 - behênico	0,22	0,22	0,21	0,22
C24:0 - lignocérico	0,15	0,14	0,00	0,12
Σ Saturados	63,00	62,70	63,91	62,38
Σ Insaturados	37,00	37,30	36,09	37,62

Comparando os valores apresentados na Tabela 4.1 pode-se observar que a diferença quanto à composição em ácidos graxos do material fornecido pelas duas empresas, bem como entre as amostras de manteigas de cacau provenientes do *liquor* e a desodorizada para cada fornecedor é pequena. Estes dados experimentais são semelhantes à composição em ácidos graxos obtida por Quast (2008).

b. Composição em triacilgliceróis

O conteúdo de triacilgliceróis das amostras de manteiga cacau e *liquor* determinado por cromatografia gasosa está apresentado na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2.** Composição em triacilgliceróis das amostras de manteiga de cacau e da manteiga de cacau extraída do *liquor*.

Fornecedor	Composição em triacilglicerol (%)			
	Barry Callebaut		Cargill	
	Manteiga	Liquor	Manteiga	Liquor
PPSt	0,54	0,37	0,89	6,51
POP	18,21	17,59	17,32	11,76
PLP	1,57	1,75	1,75	1,76
PStSt	1,03	0,46	0,46	0,29
POSt	41,14	42,50	43,49	15,02
POO	1,41	0,98	3,00	26,57
PLSt+PLO	4,03	3,64	3,08	5,32
SSS	0,78	0,46	-	0,20
StOSt	25,40	26,11	26,57	26,26
StOO	2,82	2,88	0,89	4,13
StLSt+OOO	1,67	1,90	1,45	1,10
StOA	1,40	1,36	1,10	1,08
$\Sigma S_3$	2,35	1,29	1,35	7,00
$\Sigma S_2U$	90,57	92,08	92,50	59,09
$\Sigma U_2S$	6,25	5,68	5,43	33,36
$\Sigma U_3$	0,84	0,95	0,73	0,55

P = ácido palmítico; St = ácido esteárico; O = ácido oléico; L = ácido linoléico; A = ácido araquídico.  $S_3$  = triacilgliceróis trissaturados;  $S_2U$  = triacilgliceróis dissaturados – mono-insaturados;  $U_2S$  = triacilgliceróis monossaturados – di-insaturados.

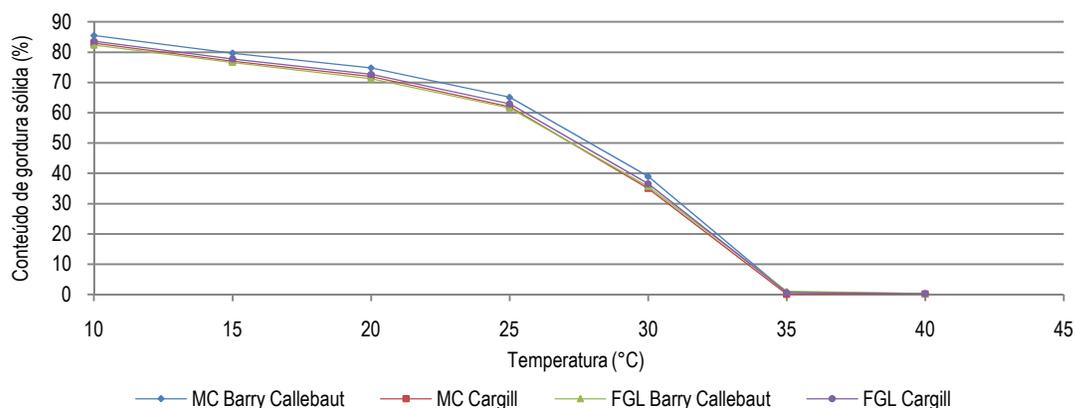
Uma comparação entre a composição em triacilgliceróis das duas amostras de manteigas de cacau indica pequenas diferenças que se compensam e que provavelmente terão influência marginal nas propriedades tecnológicas. O mesmo não acontece, entretanto, com a fase gordurosa extraída dos dois *liquors*. Pode-se observar que a composição de di-insaturados da fase gordurosa extraída da amostra de *liquor* fornecida pela Cargill (para o lote utilizado) é cerca de 30%, isto é, 6 vezes superior ao normal (que é de cerca de 5%, conforme encontrado na amostra da Barry Callebaut). A quantidade de triacilgliceróis tri-saturados na amostra de *liquor* fornecido pela Cargill é de 7%, também muito superior às demais. Esses triacilgliceróis têm, devido a sua estrutura linear, pontos de fusão mais altos, e dessa forma, podem acelerar o processo de nucleação. Outros fatores como a baixa concentração dos triacilgliceróis mono-insaturados e a alta concentração de di-insaturados, entretanto, podem anular o efeito nucleador deste componente. Como a amostra de

manteiga de cacau extraída do *liquor* fornecido pela Cargill possui triacilgliceróis mono-insaturados na concentração de 59%, cerca de 2/3 da composição das demais amostras, espera-se que essa gordura possua uma consistência mais fluida, menor ponto de fusão e cinética de cristalização mais lenta.

Ensaio de cristalização utilizando as amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill confirmaram esse comportamento. Como consequência, determinações e ensaios que dependem de temperagem foram feitos apenas com os chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut, pois a análise cromatográfica destes materiais indica um perfil de triacilgliceróis mais compatível com a fabricação da massa de chocolate utilizada na pesquisa.

### c. Comportamento de fusão da manteiga de cacau

A estabilidade térmica dos cristais de gordura das amostras de manteiga de cacau foi determinada por RMN seguindo o método AOCS Cd 16b – 93 para gorduras especiais. Os resultados encontrados para as amostras de manteigas de cacau fornecida pelos diferentes fornecedores são apresentados na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Conteúdo de gordura sólida em equilíbrio com a fase líquida em função da temperatura: MC é a amostra de manteiga de cacau desodorizada; FGL é a fase gordurosa extraída do *liquor*.

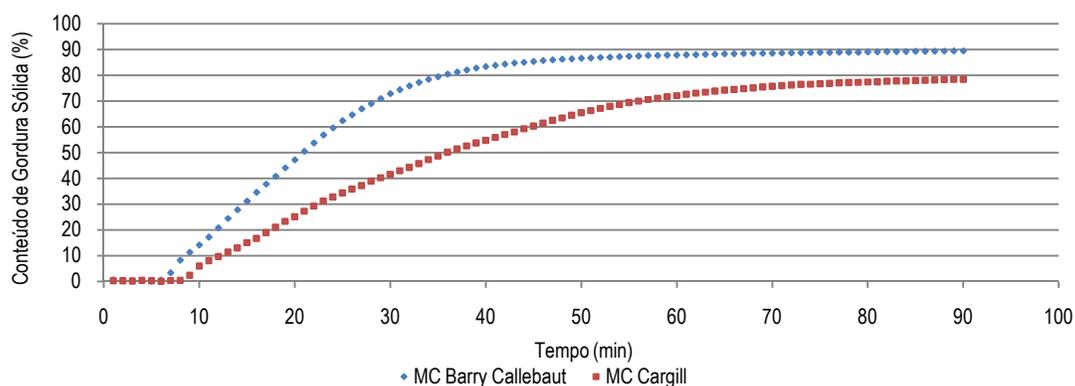
O formato das curvas da Figura 4.1 é semelhante às levantadas por Quast (2008). Existe uma redução muito grande no teor de gordura sólida na faixa de variação de temperatura de 25 a

30°C para todas as amostras. Nota-se também que a 35°C praticamente não existe gordura sólida indicando que, provavelmente, não haverá residual gorduroso na boca ao final da degustação dos chocolates produzidos com estas matérias-primas.

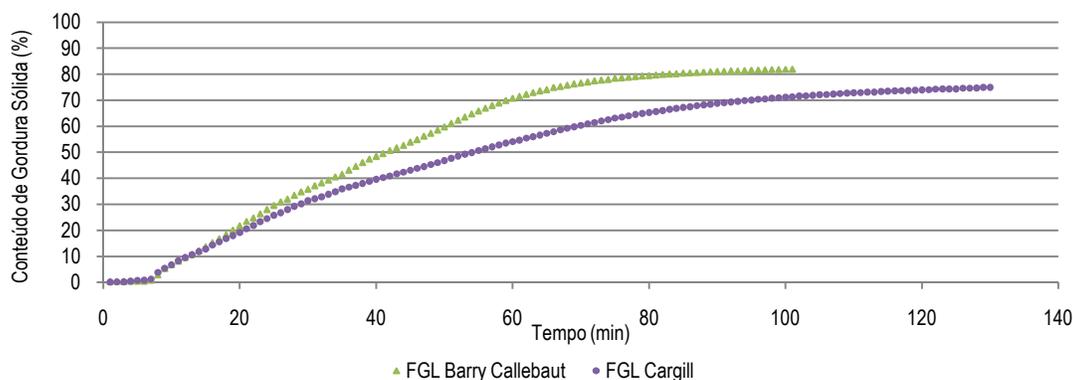
A posição relativa das curvas na Figura 4.1 indica que a amostra de manteiga de cacau fornecida pela Barry Callebaut possui quantidade de sólidos ligeiramente superior às demais, possivelmente devido ao maior conteúdo de mono-insaturados. A curva de sólidos obtida para a fase gordurosa extraída da amostra de *liquor* fornecido pela Cargill indica que deve ter havido uma compensação entre os pontos de fusão e solubilidade dos diferentes constituintes.

#### d. Cristalização isotérmica da manteiga de cacau

A cinética de cristalização a 15°C da manteiga de cacau desodorizada utilizada para a produção dos chocolates e a da fase gordurosa extraída do *liquor* foi monitorada por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN). Os resultados desta determinação estão lançados na Figura 4.2 e na Figura 4.3.



**Figura 4.2.** Cristalização isotérmica a 15°C das amostras de manteigas de cacau (MC) desodorizadas fornecidas pela Cargill e Barry Callebaut.



**Figura 4.3.** Cristalização isotérmica a 15°C das fases gordurosas extraídas das amostras de *liquors* (FGL) fornecidas pela Barry Callebaut e Cargill.

As curvas traçadas na Figura 4.2 e na Figura 4.3 indicam que a amostra de manteiga de cacau e *liquor* fornecidas pela Barry Callebaut cristalizam-se mais rapidamente quando comparadas com as fornecidas pela Cargill. Estes dados experimentais foram ajustados ao modelo de Avrami (Equação (2.4)) e os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Parâmetros da Equação de Avrami da cristalização isotérmica das amostras de manteiga de cacau.

Parâmetros	Manteiga de cacau Barry Callebaut	Manteiga de cacau Cargill	FGL Barry Callebaut	FGL Cargill
$CGS(\infty)$	89,47	78,45	81,98	74,97
$\tau$ (min)	8	6	7	7
N	1,967	1,828	1,791	1,519
k (min <sup>-n</sup> )	2,075E-03	1,532E-03	1,297E-03	2,787E-3
R <sup>2</sup>	0,9993	0,9940	0,9925	0,9849

O conteúdo de gordura sólida máximo ( $CGS(\infty)$ ) apresentado na Tabela 4.3 obtido por cristalização a 15°C favorece os produtos da Barry Callebaut. Os valores estão próximos aos encontrados nos ensaios de equilíbrio por fusão a 15°C (Figura 4.1), exceto para a fase gordurosa extraída da amostra de *liquor* fornecido pela Cargill, que apresenta considerável histerese. Ela está refletindo a maior dificuldade de cristalização deste material.

Os valores dos Parâmetros de Avrami apresentados na Tabela 4.3 sugerem a formação de um mesmo tipo de cristal e/ou um mesmo mecanismo de nucleação. Quando se aproxima o valor do expoente de Avrami n o número inteiro mais próximo, obtém-se ao valor de 2. Segundo a Tabela 2.2 esse expoente indica um crescimento unidimensional dos cristais (em forma de agulhas) com

nucleação esporádica ou crescimento bidimensional (em formato de discos) com nucleação instantânea. Verifica-se que as amostras de manteigas de cacau desodorizadas de ambos os fornecedores possuem uma cristalização mais bem definida ( $n$  mais próximo de 2 – menor formação de cristais mistos), com uma velocidade de cristalização maior e um maior grau de cristalização do que a fase gordurosa extraída do *liquor*. Uma diferença sensível é encontrada nos valores de  $k$ . O efeito do alto valor de  $k$  para o *liquor* da Cargill foi neutralizado pelo efeito do baixo valor de  $n$  e, desta maneira, essa gordura apresentou uma cinética de cristalização mais lenta.

## 4.2 ENSAIOS PRELIMINARES

### *a. Ensaios de temperagem com o sistema em escala de laboratório*

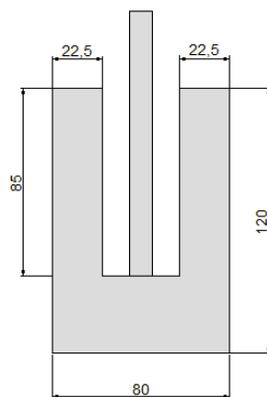
Inicialmente foi utilizada a massa básica de chocolate (cerca de 12 kg) produzida com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill à qual foram adicionados os emulsificantes (0,50% de lecitina e 0,30% de PGPR) cujos teores correspondem à formulação do ponto central (Tabela 3.3).

Na tentativa de agilizar o levantamento de dados, procurou-se desenvolver um equipamento de temperagem que permitisse o acompanhamento da variação de viscosidade aparente da massa durante a formação dos cristais por meio de uma correlação com o consumo de energia elétrica do motor ligado à haste do impelidor que agita a massa.

O sistema de temperagem de laboratório consistia em um recipiente de vidro encamisado com capacidade para 700 mL de massa, com diâmetro interno de 9,2 cm e altura de 12 cm. A circulação de água pela camisa era realizada por meio de mangueiras acopladas ao banho termostático Lauda RC6 CP (Alemanha), dotado de controlador de forma a promover uma taxa de decaimento de temperatura de aproximadamente  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  na massa de chocolate. Para auxiliar esse controle de temperatura serpentina de resfriamento de um refrigerador PolyScience, modelo KR (Estados Unidos) foi imersa dentro do reservatório de água do banho termostático.

Para promover uma agitação adequada da massa foi utilizado um agitador mecânico com

controle de velocidade marca Nova Ética (Brasil), modelo 105E, com motor de 1/4cv dotado de um voltímetro digital acoplado em paralelo com a alimentação elétrica do motor. O impelidor era do tipo U de 8cm de diâmetro com base reta, abas de 2,25cm, base de 3,50cm e altura de 12cm, como apresentado na Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Esquema do impelidor utilizado no sistema de temperagem em escala piloto (medidas em milímetros).

O controlador de velocidades mantinha uma rotação constante durante todo o processo de temperagem e o aumento da viscosidade causado pela formação de cristais na temperagem deveria exigir uma maior potência elétrica. A alta potência nominal do conjunto moto-agitador, entretanto, não permitiu que o sistema fosse sensível para registrar o aumento da viscosidade. O conjunto moto-redutor foi substituído por um moto-redutor Motron modelo MRP-710-74 24 V com o torque máximo de 0,7 kgf.cm (muito inferior ao original de 20 kgf.cm). Para aumentar a sensibilidade do sistema, um multímetro Minipa modelo ET 1002 foi acoplado em série com a alimentação elétrica do moto-redutor para poder medir a corrente elétrica neste ponto. Diversos ensaios foram realizados, alterando a massa da amostra de chocolate e a velocidade de agitação a fim de conseguir com que o sistema registrasse alguma demanda elétrica diferenciada, mas nenhum deles atingiu o limite de sensibilidade deste equipamento menos robusto. Resolveu-se então dar sequência aos ensaios de temperagem em escala de laboratório, mas abandonando a idéia do monitoramento da viscosidade aparente.

Foram realizados diversos ensaios de temperagem, utilizando o sistema de laboratório

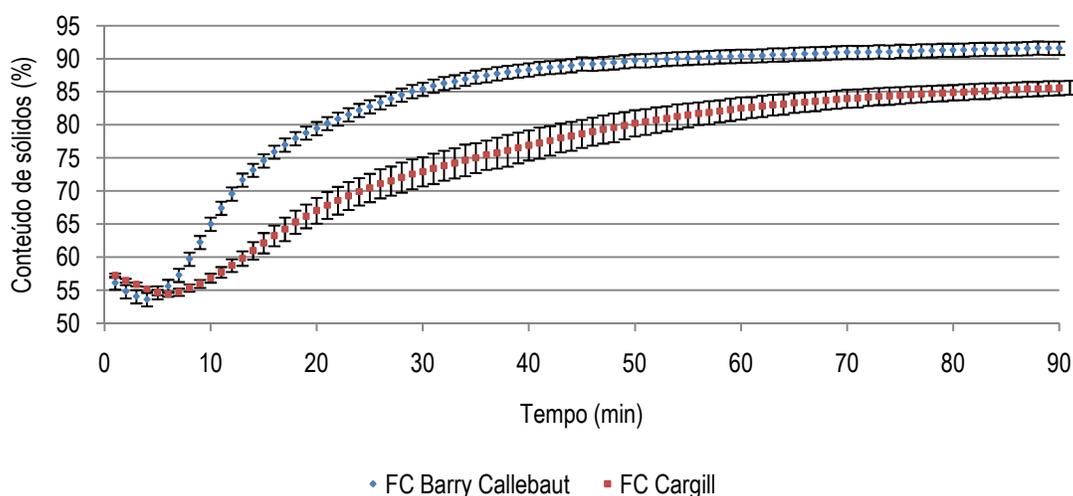
apresentado acima, com uma rotação do impelidor de 20RPM na tentativa de encontrar as melhores condições de tempo e temperatura para os chocolates produzidos com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill, usando a formulação descrita pelo ponto central do delineamento experimental. No entanto, a maioria destes ensaios gerou produtos cujos termogramas, obtidos com o Temperímetro Sollich, não apresentaram o ponto de inflexão característico e, em função disso, o Índice de Temperagem não pôde ser calculado pelo equipamento. Observou-se subjetivamente que as amostras de chocolate submetidas ao Temperímetro apresentavam, após o tratamento, uma consistência ainda fluida indicando uma cristalização deficiente, com um número grande de cristais pequenos de gordura formados ao final da temperagem. O melhor resultado isolado alcançado foi um Índice de Temperagem de 4,6 obtido na temperatura de cristalização de 26°C por um tempo de 20min. Esta condição de tempo acima de 8 minutos e temperatura abaixo de 28°C representa um potencial para cristalização inadequado se comparado a valores relatados em literatura para chocolate amargo (BECKETT, 1994). Além disso, a temperatura permitiria a formação de sementes de cristais das Formas III, IV e V uma vez que as temperaturas de cristalização destas formas podem ser superiores a 26°C (ver Tabela 2.1).

As dificuldades da otimização do processo de temperagem conduziram à necessidade de reavaliar o comportamento tecnológico das amostras de matérias-primas com respeito à cristalização. Estudos de cristalização isotérmica estão apresentados no Item 4.2b e de cristalização não-isotérmica no Item 4.2c.

#### *b. Isoterma de cristalização do chocolate*

O aumento do conteúdo de sólidos da massa de chocolate formulada com amostras de matérias-primas com diferentes teores de emulsificantes durante uma cristalização isotérmica a 15°C foi monitorado a cada minuto por leituras em RMN. Este procedimento teve como objetivo identificar, de uma forma rápida, a possível influência da composição das amostras de matérias-primas dos dois fornecedores e os efeitos da presença de lecitina de soja e de PGPR na cinética de cristalização isotérmica da massa de chocolate. Esses ensaios foram importantes, também, para a familiarização com procedimentos e métodos envolvendo o processamento de chocolates.

Para calcular o desvio padrão das medidas realizadas em cada tempo, esta determinação foi feita inicialmente apenas com as formulações correspondentes ao ponto central. Os resultados encontrados para os chocolates produzidos com as amostras de fases gordurosas dos diferentes fornecedores (médias para cada ponto central e barras de erros correspondentes ao desvio padrão) estão apresentados na Figura 4.5.



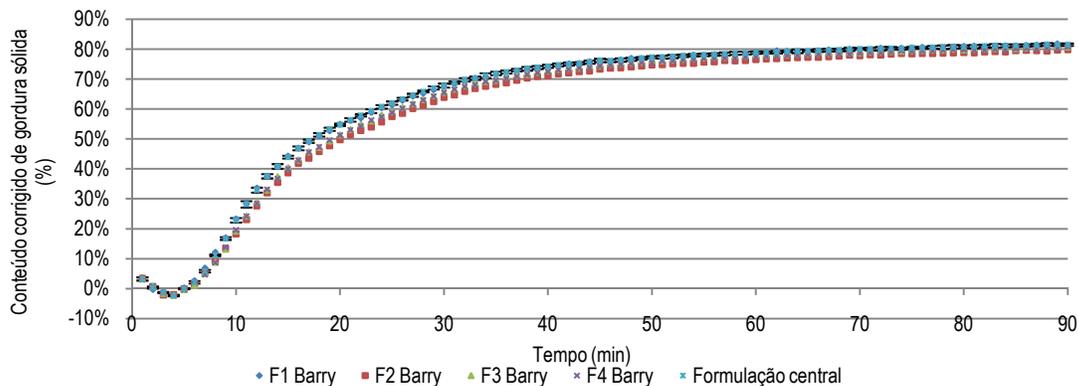
**Figura 4.5.** Cristalização isotérmica a 15°C das massas de chocolate com a formulação correspondente ao ponto central (FC): média de 3 repetições dos pontos centrais e barras de desvio padrão para cada ponto.

A Figura 4.5, mostra também que o conteúdo de sólidos atinge um valor mínimo aos 4 minutos de permanência a 15°C para o chocolate produzido com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut e 6 minutos para o produzido com amostras de matérias-primas Cargill. O comportamento das duas curvas confirma que o chocolate produzido com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut tem um a cinética de cristalização mais favorável e alcança um conteúdo final de gordura sólida mais alta. Estes valores, entretanto, estão mascarados pelo conteúdo de sólidos não graxos que, conforme a Tabela 3.1, podem chegar a 68%.

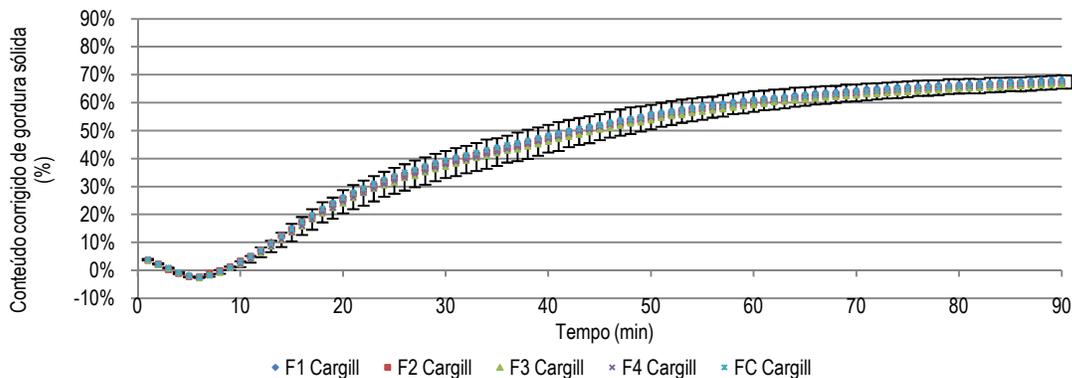
Uma proposta simples de corrigir o conteúdo de sólidos de maneira a apenas explicitar a gordura sólida, usando as informações obtidas pelo método direto desconsidera a quantidade de sólidos inicialmente detectados pelo RMN é dada pela Equação (4.1) (PADAR *et al.*, 2008).

$$CGS_{aproximado}(t) = \frac{Sólidos(t) - Sólidos(inicial)}{100\% - Sólidos(inicial)} \quad (4.1)$$

A variação temporal do conteúdo corrigido (aproximado) de gordura sólida calculado de acordo com a Equação (4.1) nas cristalizações isotérmicas realizadas com as quatro Formulações F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub> e F<sub>4</sub>, descritas pelo planejamento experimental, estão apresentadas na Figura 4.6 (para o chocolate produzido com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut) e Figura 4.7 (para o chocolate produzido com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill). Conforme pode ser constatado nas duas Figuras, o novo traçado das curvas com valores iniciais próximos a zero.



**Figura 4.6.** Cristalização isotérmica (15°C) das massas de chocolate produzidas com as matérias-primas da Barry Callebaut com as Formulações F1 a F4 descritas pelo planejamento 2<sup>2</sup> e a média dos pontos centrais (ver Tabela 3.3).



**Figura 4.7.** Cristalização isotérmica (15°C) das massas de chocolate produzidas com as matérias-primas da Cargill: Formulações F1 a F4 descritas pelo planejamento 2<sup>2</sup> e a média dos pontos centrais (ver Tabela 3.3).

Da mesma forma como o traçado na Figura 4.5, entretanto, a Figura 4.6 e Figura 4.7 ainda

apresenta um decaimento do conteúdo de sólidos no início da cristalização. Como já antecipado na Figura 4.5, a taxa de cristalização isotérmica dos chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut (Figura 4.6) mostrou-se superior aos produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill, assim como o conteúdo final de gordura sólida.

A superposição das curvas apresentadas na Figura 4.7 deixa evidente não haver distinção entre as diferentes formulações de emulsificantes quando o chocolate produzido com matérias-primas fornecidas pela Cargill é usado. As curvas traçadas na Figura 4.6 (amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut), entretanto, não permitem a mesma constatação, pois o desvio padrão é pequeno implicando em uma maior sensibilidade às variações ocasionadas pela influência dos emulsificantes. Para uma análise quantitativa mais precisa, os dados experimentais da Figura 4.6 e Figura 4.7 foram ajustados ao modelo de Avrami. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.4.

O valor aproximado de  $n$  para todos os casos foi igual a 1. Segundo a classificação da Tabela 2.2 trata-se de uma nucleação instantânea com cristais em forma de agulha. Os efeitos dos emulsificantes nos parâmetros de Avrami apresentados na Tabela 4.4 foram calculados e julgados por um Teste *t-Student* a um nível de confiança de 95%. Os resultados e o julgamento dos efeitos estão apresentados na Tabela 4.5 e Tabela 4.6.

**Tabela 4.4.** Parâmetros de Avrami das curvas de cristalização de gordura sólidas aparentes apresentados na Figura 4.6 e Figura 4.7.

Formulações	Barry Callebaut			Cargill		
	$n$	$k$ (min <sup>-n</sup> )	$R^2$	$n$	$k$ (min <sup>-n</sup> )	$R^2$
F1	1,07	4,20E-02	0,9815	0,99	2,51E-02	0,9825
F2	1,16	2,89E-02	0,9863	1,06	1,98E-02	0,9858
F3	0,96	5,32E-02	0,9624	1,03	2,11E-02	0,9865
F4	1,08	3,81E-02	0,9835	1,10	1,74E-02	0,9882
F5	1,11	3,84E-02	0,9789	1,06	1,89E-02	0,9843
F6	1,04	4,62E-02	0,9762	1,10	1,61E-02	0,9874
F7	1,06	4,36E-02	0,9814	0,99	3,05E-02	0,9801
Média ponto central	1,07	4,27E-02	0,9788	1,05	2,19E-02	0,9839
Desvio Padrão	0,04	3,95E-03		0,06	7,62E-03	

**Tabela 4.5.** Efeitos calculados dos emulsificantes nas características de cristalização isotérmica (leitura direta) dos chocolates produzidos com matérias-primas fornecidas pela Barry-Callebaut.

Fatores	Chocolates produzidos com MP Barry-Callebaut			
	Expoente de Avrami n		Constante cinética k	
	Efeitos	Julgamento	Efeitos	Julgamento
Lecitina de soja	0,105	Significativo	-0,014	Significativo
PGPR	-0,095	Significativo	0,010	Não significativo
Interação	0,015	Não significativo	-0,001	Não significativo
Desvio padrão do efeito	0,030		0,004	
t (95%;3 g.l.)	2,353		2,353	

g.l. Graus de Liberdade.

**Tabela 4.6.** Efeitos calculados dos emulsificantes nas características de cristalização isotérmica (leitura direta) dos chocolates produzidos com matérias-primas fornecidas pela Cargill.

Fatores	Expoente de Avrami n		Constante cinética k	
	Efeitos	Julgamento	Efeitos	Julgamento
Lecitina de soja	0,070	Não significativo	-0,005	Não significativo
PGPR	0,040	Não significativo	-0,003	Não significativo
Interação	0,000	Não significativo	0,001	Não significativo
Desvio padrão do efeito	0,046		0,006	
t (95%;3 g.l.)	2,353		2,353	

g.l. – Graus de Liberdade.

A 95% de confiança, este tratamento estatístico permite concluir que a adição de lecitina de soja e de PGPR tem efeitos significativos nos parâmetros cinéticos de cristalização isotérmica dos chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecida pela Barry Callebaut. Os mesmos efeitos não puderam ser observados para os chocolates produzidos com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill, uma vez que a análise gerou resultados com um grande desvio padrão (representado pela barra de erros na Figura 4.7).

Em concordância com a literatura (DOHNSI e STAPLEY, 2006; SMITH, 2000), a análise apresentada na Tabela 4.5 confirma que a lecitina retarda a cristalização, pois a adição gerou um efeito negativo da constante cinética de cristalização, k. A lecitina também pode aumentar o volume do cristal, evidenciado no efeito positivo no expoente de Avrami, n. O PGPR por outro lado possui um efeito associado negativo para o expoente de Avrami, n, situação que o coloca como agente favorecendo a nucleação instantânea e como consequência pode ser classificado como nucleador (WEYLAND e HARTEL, 1998).

Apesar de a análise estatística indicar que existem efeitos significativos dos emulsificantes

este fato não está evidenciado nas curvas da Figura 4.6. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de serem efeitos pequenos comparados à média e também devido a utilização de baixa concentração de emulsificantes. Apesar de este efeito ser quase imperceptível em um diagrama de conteúdo de sólidos em função do tempo, ele poderá ter grandes implicações na microestruturação.

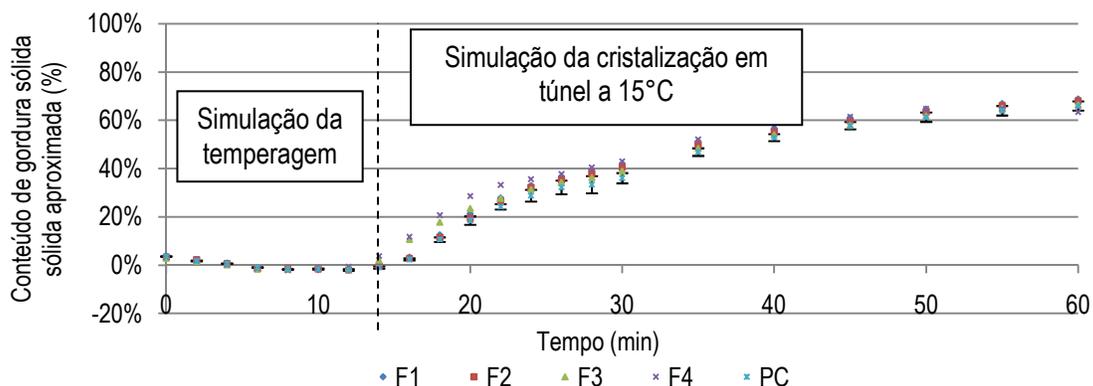
O estudo da cristalização isotérmica permitiu concluir que existem diferenças de comportamento tecnológico entre os chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut e pela Cargill. Estas diferenças estão associadas às características de cristalização da fase gordurosa presente no *liquor* fornecido pela Cargill. Assim como evidenciado no Item 4.1b, esta matéria-prima possui teores substanciais de triacilgliceróis di-insaturados que confere ao produto final uma característica menos rígida, com baixo ponto de solidificação.

#### *c. Cristalização não isotérmica do chocolate*

Os resultados apresentados no Item 4.2b mostram diferenças entre o comportamento de cristalização das massas de chocolate produzidas com as amostras de matérias-primas dos dois fornecedores. Para salientar ainda mais essas diferenças e para ter uma previsão do comportamento das duas amostras de matérias-primas no processo de fabricação do chocolate, foram realizados ensaios de cristalização por indução não-isotérmica, isto é, simulou-se o processo de temperagem submetendo as amostras à mesma condição de variação de temperatura de um procedimento usual de temperagem da massa de chocolate. Por limitação do equipamento, a amostra não era submetida à agitação.

O procedimento térmico-temporal utilizado foi o mesmo otimizado por Grunennwaldt (2009): destruição do histórico cristalino da massa a 41°C (tempo superior a 30min); abaixamento da temperatura à taxa constante de 2°C/min até 29°C; manutenção a 29°C por 6 minutos; reaquecimento a 31°C. Após este período simulou-se o resfriamento em túnel, mantendo a temperatura isotérmica a 15°C por 48 minutos. A cinética de cristalização foi determinada utilizando a correlação de leitura direta do conteúdo de sólidos pelo RMN conforme a Equação (4.1). A massa foi formulada conforme as Formulações F1 a F4 da Tabela 3.3 e a do ponto central do planejamento

experimental. Os resultados encontrados estão apresentados na Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Cinética de cristalização por indução não-isotérmica da massa de chocolate produzidas com amostras de matérias-primas fornecida pela Cargill: conteúdo de gordura sólida aproximada pela leitura direta corrigida. A linha tracejada marca o início da cristalização isotérmica.

Apesar do pré-tratamento não isotérmico, o formato das curvas é semelhante ao da Tabela 4.6 e Figura 4.7, inclusive com a passagem por um mínimo; com cerca de 10 minutos de tratamento. Embora o Modelo de Avrami deva ser aplicado em condições restritamente isotérmicas, considera-se plausível sua utilização, pois a cinética de cristalização a 15°C estará refletindo as condições de nucleação obtidas na etapa de indução não-isotérmica. Dessa forma, a Equação (2.4) foi ajustada aos pontos experimentais da etapa isotérmica a 15°C da cristalização (que simula a refrigeração em um túnel). Os parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 4.7.

Ao contrário do observado na simples cristalização isotérmica (Tabela 4.4), todos os valores de  $n$  podem ser aproximados a 2 o que permite concluir que o processamento térmico antes da cristalização a 15°C favoreceu o crescimento de cristais em duas direções resultando em cristais em formas de discos (ver Tabela 2.2). A alteração do procedimento de indução de formação de cristais, portanto alterou o formato dos cristais. Também se pode constatar um aumento na taxa de cristalização quando comparada com a cristalização isotérmica. Isso permite concluir que o aumento do valor de expoente de Avrami anulou o efeito de diminuição do valor do expoente  $k$ . Nas condições de tempo/temperatura usadas neste levantamento, entretanto, não se conseguiu bons resultados de *Temperindex*.

**Tabela 4.7.** Parâmetros de Avrami ajustados para os dados experimentais obtidos na etapa isotérmica da cristalização do chocolate produzido com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill.

Formulação	Lecitina (%)	PGPR (%)	n	k (min <sup>-n</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,20	0,10	2,11	7,45E-04	0,9949
2	0,80	0,10	1,72	2,12E-03	0,9800
3	0,20	0,50	1,59	3,34E-03	0,9953
4	0,80	0,50	1,76	2,84E-03	0,9710
5	0,50	0,30	1,76	1,76E-03	0,9839
6	0,50	0,30	1,84	1,28E-03	0,9829
7	0,50	0,30	1,84	1,27E-03	0,9865
Média do ponto central	0,50	0,30	1,81	1,44E-03	0,9845
Desvio Padrão	-	-	0,05	2,76E-04	-

Os dados experimentais da cristalização foram avaliados quanto aos efeitos dos emulsificantes. Os valores calculados dos efeitos lineares e de interação foram calculados e julgados por um Teste *t-Student* a 95% de confiança e estão apresentados na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8.** Efeitos calculados dos emulsificantes nas características de cristalização com indução não-isotérmica dos chocolates (leitura direta corrigida) produzidos com amostras de matérias-primas da Cargill.

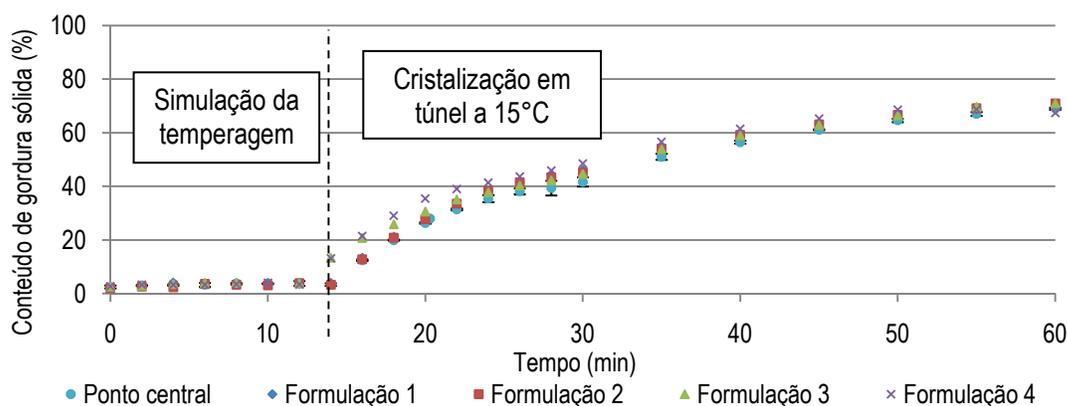
Fatores	Expoente de Avrami n		Constante cinética k	
	Efeitos	Julgamento	Efeitos	Julgamento
Lecitina de soja	-0,110	Não significativo	0,0004	Não significativo
PGPR	-0,240	Significativo	0,0017	Não significativo
Interação	0,280	Significativo	-0,0009	Não significativo
Desvio padrão do efeito		0,040		0,0007
t (95%;3 g.l.)		2,353		2,353

g.l. graus de liberdade.

Ao contrário da conclusão obtida na cristalização isotérmica com o chocolate produzido com amostras de matérias-primas da Cargill, o estudo estatístico apresentado na Tabela 4.8 confirma que os emulsificantes interferiram na cinética de cristalização do chocolate. A Tabela 4.8 indica que a lecitina apresentou um efeito não significativo para o expoente de Avrami, diferentemente do resultado apresentado para a cristalização isotérmica do chocolate produzido com matérias primas fornecidas pela Barry Callebaut. Já o PGPR mostrou um efeito negativo mais proeminente do que o da cristalização isotérmica fato que também pode estar associado ao efeito nucleador deste emulsificante. Também é possível verificar um efeito de interação positivo significativo maior em módulo do que o efeito isolado do PGPR. Isto pode indicar que o uso da lecitina como único emulsificante no chocolate pode não alterar os parâmetros de cristalização, mas quando combinado com PGPR este efeito pode vir a ser significativo.

Os valores de conteúdo de gordura sólida apresentados na Figura 4.8 foram obtidos pela leitura direta corrigida. Segundo McFarlane (1994), a presença de açúcar reduz a sensibilidade na leitura de RMN do equipamento levando à errônea percepção de um decaimento do conteúdo de sólidos no início da cristalização, como aparece na Figura 4.8. O autor sugere levar em consideração a presença de açúcar, proteínas do leite e outros componentes sólidos como traços de cobre e ferro, por meio de uma calibração muito mais elaborada no procedimento e que neste trabalho foi denominado método indireto de determinação de sólidos (Item 3.6e).

A variação do conteúdo de gordura sólida determinada pelo método indireto obtidas com chocolates das Formulações F1 a F4 e a formulação correspondente ao ponto central em todo o processo está lançada na Figura 4.9.



**Figura 4.9.** Cristalização através da indução não-isotérmica de chocolates produzidos com amostras de matérias-primas da Cargill contendo diferentes teores de emulsificantes. A linha tracejada marca o início da cristalização isotérmica. Os dados experimentais foram calculados por meio do método indireto.

Os primeiros 14 minutos das curvas mostradas na Figura 4.9 correspondem ao período de simulação de temperagem. Durante este período, o conteúdo de sólidos variou muito pouco, mas é uma etapa importante para iniciar a nucleação. Após esse período, inicia-se a formação de uma estrutura cristalina, conseqüência do abaixamento de temperatura para 15°C.

Para poder quantificar a influência dos emulsificantes, os dados experimentais da etapa isotérmica da cristalização do chocolate foram modelados pela Equação de Avrami, e os parâmetros encontrados, juntamente com o coeficiente de regressão, estão apresentados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9.** Parâmetros de Avrami ajustados dos dados experimentais da etapa isotérmica.

Formulação	Lecitina (%)	PGPR (%)	n	k (min <sup>-n</sup> )	R <sup>2</sup>
1	0,20	0,10	1,44	6,45E-03	0,9918
2	0,80	0,10	1,49	5,44E-03	0,9918
3	0,20	0,50	1,41	8,21E-03	0,9817
4	0,80	0,50	1,68	4,18E-03	0,9865
5	0,50	0,30	1,52	4,74E-03	0,9925
6	0,50	0,30	1,54	4,41E-03	0,9961
7	0,50	0,30	1,60	3,67E-03	1,0000
Média do ponto central	0,50	0,30	1,56	4,27E-03	0,9962
Desvio Padrão	-	-	0,04	5,47E-04	-

Os resultados apresentados na Tabela 4.9 foram utilizados em uma análise estatística para determinar os efeitos lineares e de interação. Esses resultados e o julgamento estatístico a 95% de confiança estão apresentados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10.** Efeitos calculados dos emulsificantes nas características de cristalização de chocolates (leitura indireta) produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill.

Fatores	Expoente de Avrami n		Constante cinética k	
	Efeitos	Julgamento	Efeitos	Julgamento
Lecitina de soja	0,160	Significativo	-0,003	Não significativo
PGPR	0,080	Não significativo	0,000	Não significativo
Interação	0,110	Não significativo	-0,002	Não significativo
Desvio padrão do efeito		0,050		0,001
t (95%;3 g.l.)		2,353		2,353

g.l. graus de liberdade.

A análise apresentada na Tabela 4.10 indica que a lecitina de soja tem apenas efeito significativo no expoente de Avrami na cristalização não isotérmica. Isto deve estar associado ao aumento do tamanho cristalino favorecendo o crescimento em mais de uma dimensão. Essa conclusão obtida com uma determinação mais precisa da cinética de cristalização não confirma os dados obtidos pela leitura direta.

Esses ensaios preliminares com formulações de chocolates e as isotermas de cristalização das gorduras permitiram concluir que as amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill apresentam uma taxa de cristalização e um conteúdo final de gordura sólida inferior às amostras fornecidas pela Barry Callebaut. Esse comportamento decorre, sobretudo, pela composição mais rica em triacilgliceróis di-insaturados da manteiga de cacau contida na amostra de *liquor* fornecido pela Cargill. Desta maneira, nos ensaios definitivos deu-se preferência às amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut.

O estudo comparativo no qual a cinética da cristalização não-isotérmica foi monitorada tanto pela leitura direta como pela medida indireta do teor de sólidos apontou consideráveis diferenças na análise dos resultados. Considerando que a fundamentação científica do modo de correção do método de medidas indiretas é irrefutável, esse método foi sempre utilizado nos ensaios finais.

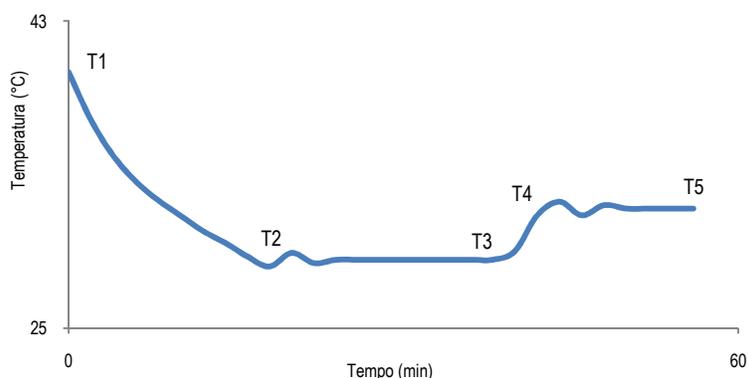
#### 4.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO

Para o processamento e caracterização dos produtos obtidos conforme formulações do delineamento experimental (Tabela 3.3), foi utilizada uma massa de chocolate produzida com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut. Foram produzidos aproximadamente 8,5kg de massa básica de chocolate sem emulsificantes. Aliquotas de 550g dessa massa receberam os emulsificantes e foram então submetidas à temperagem no sistema, composto por um recipiente encamisado e impelidor em escala de laboratório. As repostas do termômetro, no entanto, indicavam que essa massa de chocolate também não havia sido temperada adequadamente. Constatou-se que o cisalhamento promovido pelo agitador utilizado era insuficiente para promover adequada troca térmica e homogeneização da massa dificultando a nucleação de cristais. Devido a esta limitação desistiu-se do uso deste sistema e deu-se preferência à temperadeira Kettler Motor, modelo APMC (Estados Unidos), instalada na Planta Piloto do Cereal-Chocotec, ITAL.

A temperadeira Kettler consiste em um recipiente rotativo em aço inoxidável de parede fina, com capacidade para 1 litro de massa, acionado por um motor com velocidade constante. Uma pá reta que permanece estática divide o recipiente em duas partes de volumes iguais. A temperatura é controlada por duas resistências elétricas (lâmpadas de filamento de tungstênio) e um ventilador que direciona o fluxo de ar ambiente contra a parte externa do recipiente e um controlador de temperatura.

Com o uso da temperadeira, mantendo uma rotação do recipiente em 10 RPM foram ensaiadas diferentes condições de processo até se conseguir um índice de temperagem entre 4,0 e 6,0 usando amostras de 400g de chocolate. As quatro etapas esquematizadas na Figura 4.10 foram consideradas: abaixamento da temperatura de  $T_1$  até  $T_2$  em um tempo  $t_1$  para alcançar a

temperatura de formação das formas mais estáveis, maturação cristalina mantendo o cisalhamento e a temperatura entre  $T_2$  e  $T_3$  por um tempo  $t_2$ , para formação e crescimento dos núcleos estáveis aumentando sua estabilidade, reaquecimento de  $T_3$  a  $T_4$  e destruição dos cristais instáveis e maturação dos estáveis em temperatura entre  $T_4$  e  $T_5$  durante um tempo  $t_3$ . Os valores do índice de temperagem obtidos para as diferentes condições usadas estão lançados na Tabela 4.11.



**Figura 4.10.** Histórico de temperatura da massa de chocolate durante o processo de temperagem.

Analisando os valores na Tabela 4.11, é possível observar que a temperatura em que cada etapa é realizada influencia o Índice de Temperagem obtido. Outro fator importante a ser considerado é a temperatura ambiente, pois a temperatura da temperadeira é controlada, de uma forma precária por meio da circulação deste ar em torno do equipamento. As condições que conduziram à temperagem mais adequada, isto é, valores de *Temperindex* entre 4 e 6, estão salientadas em negrito na Tabela 4.11.

Após uma análise dos resultados escolheu-se fixar as seguintes condições: abaixamento de temperatura de 39,3 ( $T_1$ ) até 28,3°C ( $T_2$ ) em  $9 \pm 1$ min ( $t_1$ ); período de maturação cristalina de 20 minutos ( $t_2$ ) à temperatura constante de 28,3°C ( $T_2 = T_3$ ); reaquecimento até 31,3°C ( $T_4 = T_5$ ) em um tempo de 2 minutos ( $t_3$ ) e; manutenção desta temperatura por 15 minutos ( $t_4$ ). Durante todo esse procedimento, mantém-se uma agitação de 10 RPM. A temperatura ambiente durante todo o processo foi mantida nos limites de  $21 \pm 1,0^\circ\text{C}$ . Esse procedimento, obtido com a formulação do ponto central do delineamento experimental, foi aplicado a todas as outras formulações.

**Tabela 4.11.** Índice de Temperagem do chocolate obtido sob diferentes condições (tempo x temperatura) de pré-cristalização, usando a formulação do ponto central.

Temperatura Ambiente (°C)	Processo de temperagem									Índice de Temperagem
	Resfriamento		Maturação cristalina		Reaquecimento		Maturação dos estáveis		T <sub>5</sub> (°C)	
	T <sub>1</sub> (°C)	t <sub>1</sub> (min)	T <sub>2</sub> (°C)	t <sub>2</sub> (min)	T <sub>3</sub> (°C)	t <sub>3</sub> (min)	T <sub>4</sub> (°C)	t <sub>4</sub> (min)		
21,7±0,3	39,3	9	28,3	8	28,3	2	30,3	-	-	1,1
21,5±0,3	39,3	9	27,3	8	27,3	2	29,3	-	-	2,7
21,8±0,4	39,3	9	28,3	10	28,3	1	29,3	-	-	2,5
21,3±0,3	39,3	9	28,3	12	28,3	2	29,3	-	-	2,4
21,5±0,3	39,3	9	28,3	10	28,3	2	30,3	-	-	2,9
21,9±0,5	39,3	10	28,3	12	28,3	1	29,8	-	-	Indeterminado
21,1±0,7	39,3	9	28,3	14	28,3	1	29,3	-	-	Indeterminado
20,7±0,9	39,3	9	27,3	12	28,3	1	28,3	-	-	Indeterminado
21,7±0,6	39,3	12	27,3	12	27,3	-	-	-	-	3,2
21,1±0,7	39,3	11	27,3	14	27,3	-	-	-	-	2,7
21,3±0,9	39,3	12	27,3	13	27,3	1	28,3	1	28,3	2,6
20,9±0,6	39,3	8	28,3	20	28,3	1	30,3	-	-	3,2
<b>20,9±0,6</b>	<b>39,3</b>	<b>8</b>	<b>28,3</b>	<b>20</b>	<b>28,3</b>	<b>1</b>	<b>30,3</b>	<b>10</b>	<b>30,3</b>	<b>5,7</b>
<b>20,4±0,6</b>	<b>39,3</b>	<b>8</b>	<b>28,3</b>	<b>20</b>	<b>28,3</b>	<b>1</b>	<b>30,3</b>	<b>10</b>	<b>30,3</b>	<b>5,7</b>
20,4±0,6	39,3	8	28,3	20	28,3	1	30,3	21	30,3	6,3
20,4±0,6	39,3	8	28,3	20	28,3	1	30,3	31	30,3	6,8
22,0±1,0	39,3	9	28,3	18	28,3	1	30,3	5	30,3	3,0
22,0±1,0	39,3	9	28,3	18	28,3	1	30,3	15	30,3	3,7
21,4±0,8	39,3	9	28,3	19	28,3	1	30,3	-	-	3,0
21,4±0,8	39,3	9	28,3	19	28,3	1	30,3	10	30,3	6,1
<b>20,7±0,6</b>	<b>39,3</b>	<b>8</b>	<b>28,3</b>	<b>20</b>	<b>28,3</b>	<b>2</b>	<b>31,3</b>	<b>10</b>	<b>31,3</b>	<b>4,6</b>
<b>20,7±0,6</b>	<b>39,3</b>	<b>8</b>	<b>28,3</b>	<b>20</b>	<b>28,3</b>	<b>2</b>	<b>31,3</b>	<b>20</b>	<b>31,3</b>	<b>5,4</b>
23,6±0,7	39,3	8	29,3	20	29,3	2	30,3	-	-	Indeterminado
<b>23,6±0,7</b>	<b>39,3</b>	<b>8</b>	<b>29,3</b>	<b>20</b>	<b>29,3</b>	<b>2</b>	<b>30,3</b>	<b>10</b>	<b>31,3</b>	<b>5,4</b>
22,3±0,4	39,3	9	28,3	20	28,3	1	31,3	15	31,3	0,9
21,7±0,7	39,3	9	28,3	10	28,3	-	-	-	-	2,5
21,7±0,7	39,3	9	28,3	20	28,3	-	-	-	-	2,0
<b>21,7±0,7</b>	<b>39,3</b>	<b>9</b>	<b>28,3</b>	<b>20</b>	<b>28,3</b>	<b>2</b>	<b>31,3</b>	<b>15</b>	<b>31,3</b>	<b>4,0</b>
<b>21,6±0,7</b>	<b>39,3</b>	<b>9</b>	<b>28,3</b>	<b>22</b>	<b>28,3</b>	<b>2</b>	<b>31,3</b>	<b>15</b>	<b>31,3</b>	<b>4,4</b>
21,5±0,8	39,3	9	28,3	24	28,3	2	31,3	15	31,3	3,8

T<sub>1</sub> é a temperatura de fusão dos cristais, t<sub>1</sub> o tempo necessário para se atingir T<sub>2</sub>, T<sub>2</sub> e T<sub>3</sub> são as temperaturas de maturação cristalina (ou de pré-cristalização) e o respectivo tempo de permanência nestas condições é igual a t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub> é o tempo de reaquecimento da massa, T<sub>4</sub> e T<sub>5</sub> são as temperaturas de reaquecimento da massa e o tempo de permanência nesta condição é de t<sub>4</sub> (ver Figura 4.10).

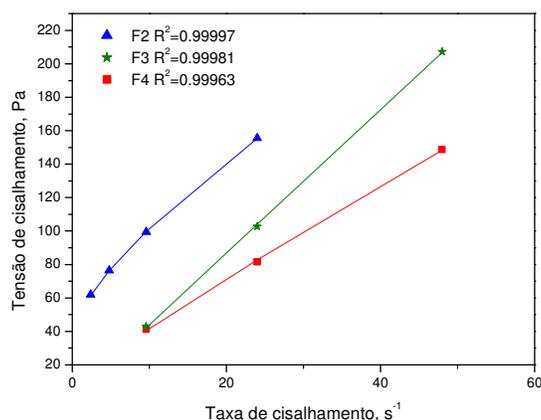
#### 4.4 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do produto durante o processo de produção é fundamental para chegar a conclusões relativas ao objetivo desta pesquisa. As determinações de propriedades físicas que não dependem da temperagem (como por exemplo, a reologia a 40°C) foram feitas com os chocolates produzidos com amostras de matérias-primas de ambos os fornecedores. As caracterizações dos

produtos após a temperagem foram realizadas apenas para os chocolates produzidos com amostras de matérias-primas da Barry Callebaut. O processo de estruturação do chocolate amargo produzido com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut foi qualificado pelo aumento do teor de sólidos sob a condição isotérmica pelo, índice de temperagem e pela tensão de ruptura.

#### a. Propriedades reológicas

As características reológicas das massas já contendo os emulsificantes foram determinadas antes da temperagem, a uma temperatura de 40°C. As medidas aqui apresentadas foram feitas com formulações contendo amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut. As propriedades reológicas das formulações feitas com as amostras de matéria-prima fornecidas pela Cargill estão apresentadas no ANEXO B. Os dados experimentais de tensão de cisalhamento em Pascal em função da taxa de cisalhamento da massa de chocolate produzida com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut de algumas formulações representativas estão lançados na Figura 4.11



**Figura 4.11.** Tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento das formulações F2, F3 e F4 de chocolates a 40°C.

Os valores de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento foram ajustados ao modelo de Casson (Equação (2.9)) e os parâmetros encontrados estão apresentados na Tabela 4.12. Os

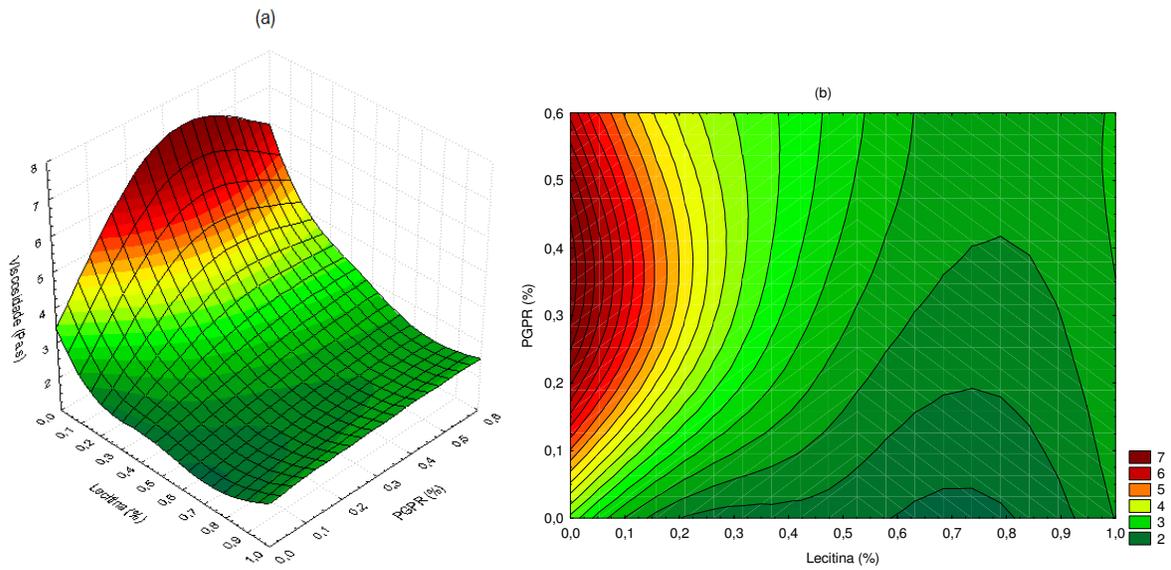
valores dos coeficientes de correlação superiores a 0,999 confirmam um excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo.

**Tabela 4.12.** Parâmetros reológicos das massas de chocolates determinados a 40°C.

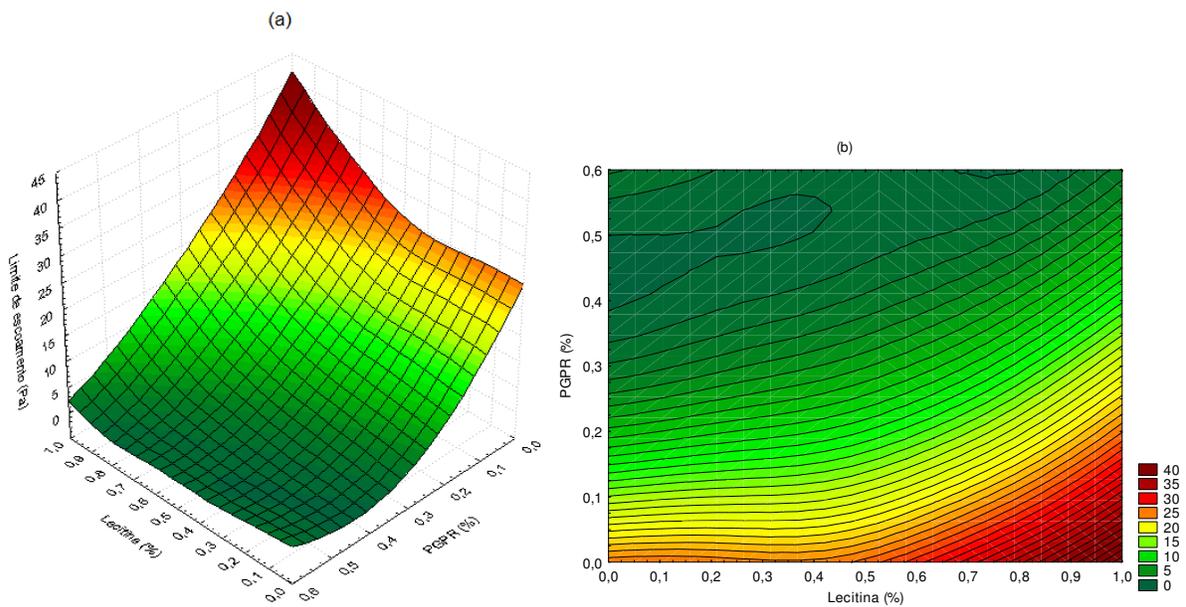
Formulação	Lecitina de soja (%)	PGPR (%)	Viscosidade plástica (Pa.s)	Limite de escoamento (Pa)	R <sup>2</sup>
F1	0,20	0,10	2,88±0,02	16,16±1,05	0,9991
F2	0,80	0,10	1,89±0,03	24,95±0,69	0,9997
F3	0,20	0,50	4,18±0,03	0,03±0,02	0,9998
F4	0,80	0,50	2,30±0,02	2,10±0,31	0,9996
F5	0,50	0,30	2,28±0,05	8,11±0,89	0,9995
F6	0,50	0,30	2,85±0,01	2,18±0,25	0,9996
F7	0,50	0,30	2,52±0,35	7,34±3,16	0,9992
F8	0,08	0,30	5,94±0,07	2,46±0,12	0,9989
F9	0,92	0,30	2,28±0,02	15,21±0,66	0,9993
F10	0,50	0,02	1,94±0,05	23,64±1,33	0,9991
F11	0,50	0,58	2,89±0,03	0,29±0,13	0,9996

Os valores de viscosidade de Casson apresentados na Tabela 4.12 variaram entre 1,89 e 5,94 Pa.s enquanto que o Limite de escoamento variou entre 0,03 e 24,95 Pa. Esses valores estão coerentes com a tendência apresentada por Chevalley (1994). A Formulação F2 possui a menor viscosidade plástica mas o maior limite de escoamento. Quando comparada com a Formulação F10 fica claro que a adição de um teor de lecitina acima de 0,5% não ajuda a reduzir a viscosidade plástica e ainda aumenta o limite de escoamento. A Formulação F11 sugere que elevados teores de lecitina de soja e PGPR resultam em propriedades reológicas balanceadas entre o limite de escoamento e viscosidade plástica. Contudo, considerando-se os limites estabelecidos por legislação, os resultados obtidos para a F6 parecem interessantes do ponto de vista tecnológico.

Os resultados apresentados na Tabela 4.12 foram lançados em forma de superfície de respostas e as curvas de níveis na Figura 4.12 e Figura 4.13. Essas figuras não foram modeladas e foram construídas apenas para a visualização nítida dos resultados.



**Figura 4.12.** Viscosidade plástica de Casson da massa de chocolate produzida com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut para diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta (dados não modelados); (b) curvas de níveis.



**Figura 4.13.** Limite de escoamento de Casson da massa de chocolate produzida com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut para diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta (dados não modelados); (b) curvas de níveis.

Os teores usuais dos emulsificantes no chocolate são em torno de 0,3% para a lecitina de

soja e 0,2% de PGPR. Seguindo as tendências apresentadas pela Figura 4.12 e Figura 4.13, o uso desse teor de emulsificantes geraria uma massa com viscosidade plástica de Casson entre 2 e 4 Pa.s e limite de escoamento entre 10 e 15 Pa. Esses valores estão de acordo com dados encontrados em literatura. Vissotto *et al.* (1997), por exemplo, estudaram as propriedades reológicas de 4 diferentes marcas de chocolates no mercado brasileiro e o valor da viscosidade de Casson encontrado estavam em torno de 2,8 Pa.s e do limite de escoamento em torno de 13,7 Pa.

Com os valores apresentados na Tabela 4.12 foram calculados os efeitos lineares, quadráticos e de interação dos emulsificantes para os chocolates. Estes valores juntamente com um julgamento estatístico a 95% de confiança estão apresentados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13.** Julgamento estatístico dos efeitos da adição de emulsificantes na reologia dos chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut.

Fatores	Barry Callebaut					
	Viscosidade plástica			Limite de escoamento		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja (linear)	-2,019	0,361	Significativo	7,250	1,787	Significativo
Lecitina de soja (quadrático)	1,349	0,433	Significativo	3,185	2,145	Não significativo
PGPR (linear)	0,768	0,361	Significativo	-18,098	1,787	Significativo
PGPR (quadrático)	-0,381	0,433	Não significativo	6,379	2,145	Significativo
Interação	-0,445	0,508	Não significativo	-3,360	2,514	Não significativo
t(95%;5gl)	2,015			2,015		

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 indicam que a lecitina mostrou uma capacidade de reduzir a viscosidade de Casson e de aumentar o limite de escoamento. O PGPR tem a capacidade de reduzir muito significativamente o limite de escoamento, mas não possui efeito significativo sobre o aumento da viscosidade plástica, contradizendo os resultados apresentados por Chevalley (1994). A Figura 4.12 confirma os dados estatísticos, pois existe um leve aumento do limite de escoamento quando o teor de PGPR aumenta. Esse comportamento é mais evidente quando o teor de lecitina de soja é pequeno.

A Figura 4.13 deixa evidente que o aumento do teor de PGPR diminui o limite de escoamento enquanto que o aumento do teor de lecitina aumenta esse valor. A Figura 4.13 (b) mostra que o limite de escoamento é mínimo para uma faixa de concentração de PGPR que vai de 0,38 a 0,55% e de lecitina fica entre 0 a 0,40%. A interferência dos emulsificantes nas propriedades reológicas se enquadra aos relatos de Chevalley (1994): teores superiores a 0,50% aumentaram

significativamente o limite de escoamento sem grandes reduções na viscosidade plástica.

Sobrepondo a Figura 4.12(b) na Figura 4.13(b) é possível concluir que os valores mais baixos dos parâmetros reológicos avaliados são referentes a massas de chocolates com concentração de lecitina entre 0,6 a 0,8% e PGPR entre 0,4 a 0,5%.

#### b. Índice de Temperagem

Fixado o processo conforme descrito no Item 4.3, procedeu-se à temperagem das formulações apresentadas na Tabela 3.3. Os índices de temperagem obtidos nestas condições estão apresentados na Tabela 4.14.

**Tabela 4.14.** Índices de temperagem das formulações do planejamento experimental.

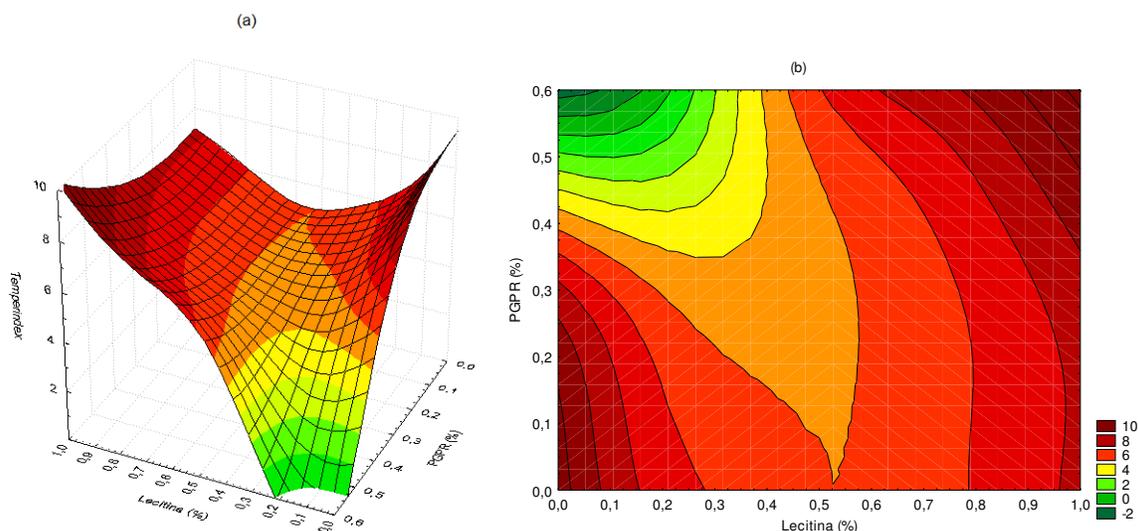
Formulação	Lecitina de soja (%)	PGPR (%)	T <sub>ambiente</sub> (°C)	Temperindex
F1	0,20	0,10	20,6±0,6	6,1
F2	0,80	0,10	20,6±0,5	6,1
F3	0,20	0,50	20,9±0,6	1,2
F4	0,80	0,50	20,8±0,7	7,2
F5	0,50	0,30	21,4±0,6	5,9
F6	0,50	0,30	21,3±0,7	2,9
F7	0,50	0,30	21,1±0,6	5,4
F8	0,08	0,30	21,5±0,8	6,3
F9	0,92	0,30	20,9±0,8	7,0
F10	0,50	0,02	20,8±0,3	5,0
F11	0,50	0,58	20,6±0,8	5,9
Média ponto central	0,50	0,30	-	4,7
Desvio padrão	-	-	-	1,6

Uma análise comparativa dos valores experimentais apresentados na Tabela 4.14 deixa em evidência dois valores de *Temperindex* poucos realistas. Considerando as formulações do ponto central pode-se observar que a Formulação F6 gerou um resultado de 2,9, muito diferente dos dois outros valores obtidos para esta mesma formulação, assim como vários outros em condições idênticas apresentados na Tabela 4.11. Da mesma forma, o valor do índice de temperagem igual a 1,2 não se justifica para uma formulação com valores intermediários dos dois emulsificantes (Formulação F3). Com todos os valores experimentais apresentados na Tabela 4.14 foram calculados os efeitos lineares e quadráticos e de interação. Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.15.

**Tabela 4.15.** Efeitos e julgamento estatístico dos emulsificantes no índice de temperagem dos chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecida pela Barry Callebaut.

Fatores	Temperindex		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja (linear)	1,763	1,152	Não significativo
Lecitina de soja (quadrático)	1,471	1,383	Não significativo
PGPR (linear)	-0,641	1,152	Não significativo
PGPR (quadrático)	0,246	1,383	Não significativo
Interação	3,000	1,621	Não significativo
t(95%;5gl)	2,015		

O julgamento estatístico indica não haver efeitos significativos a 95% de confiança. Quando se despreza os valores duvidosos das Formulações F3 e F6, o efeito quadrático da lecitina é significativo a 95% de confiança. Para uma melhor avaliação das tendências apresentadas na Tabela 4.14 os resultados foram locados em uma superfície apresentada na Tabela 4.14.



**Figura 4.14.** Índice de temperagem da massa de chocolate produzida com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut contendo diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta (dados não modelados); (b) curvas de níveis.

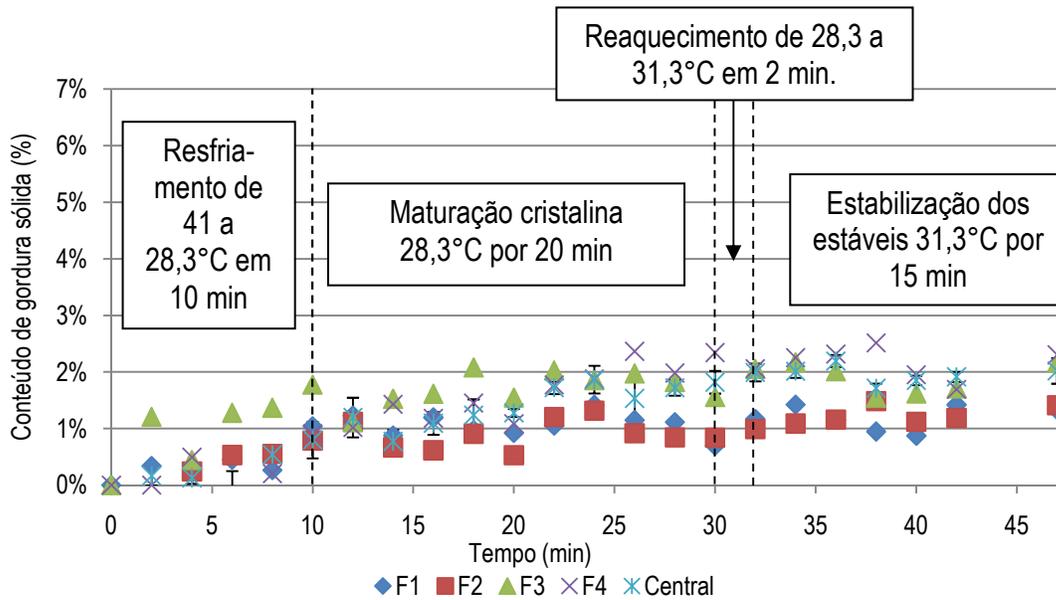
O formato dos contornos apresentados na Figura 4.14 indica que não houve uma tendência bem definida do índice de temperagem com o aumento do conteúdo de emulsificantes. As oscilações encontradas podem ser atribuídas a flutuações de temperaturas ou outros distúrbios que ocorreram durante o processo de temperagem uma vez que o equipamento utilizado é muito vulnerável à temperatura ambiente, o que certamente influencia na cinética de cristalização promovendo respostas diferentes. Como não se obteve uma tendência estatisticamente coerente do índice de temperagem com a variação do conteúdo de emulsificantes, estes ensaios foram

considerados inconclusivos.

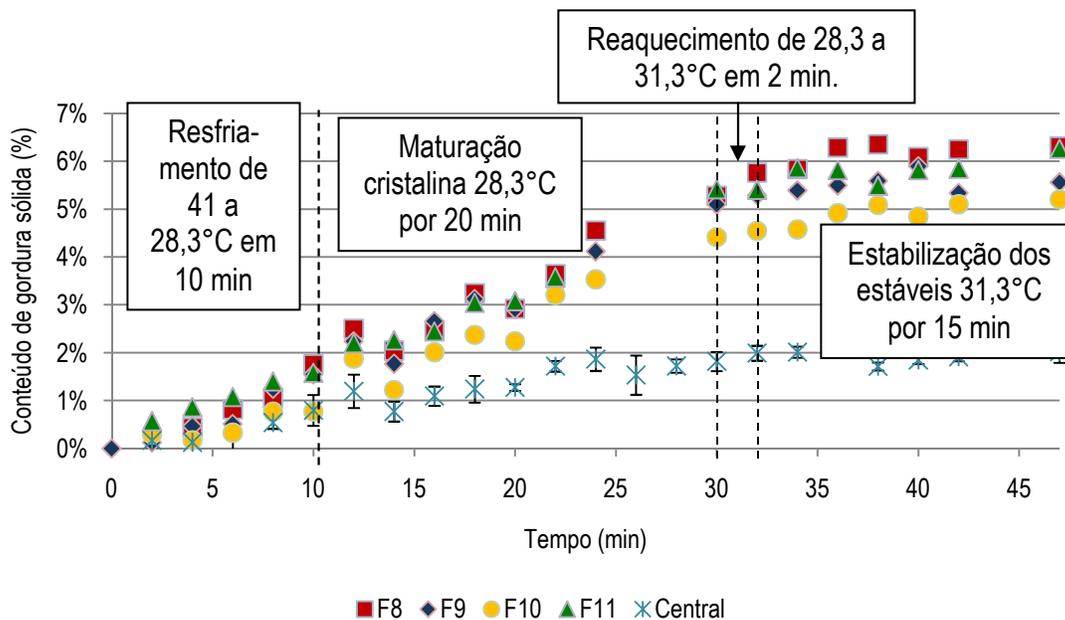
### *c. Cristalização não-isotérmica*

Para estimar de forma independente o conteúdo de sólidos formados durante a temperagem, procedeu-se à determinação da cinética de cristalização não-isotérmica seguindo as mesmas condições térmicas e temporais utilizadas no experimento em laboratório. Após essa indução as massas foram submetidas a uma cristalização isotérmica a 15°C para simular o resfriamento que ocorre em um túnel de resfriamento isotérmico. O conteúdo de lipídios sólidos foi determinado pelo método indireto de Ressonância Magnética Nuclear. Os pontos experimentais correspondentes a etapa não-isotérmica estão lançados na Figura 4.15 (Formulações de F1 a F4 e o Ponto Central) e na Figura 4.16 (Formulações de F8 a F11 e o Ponto Central).

A Figura 4.15 e a Figura 4.16 indicam que há uma tendência aproximadamente linear do aumento do conteúdo de gordura sólida até o final da maturação cristalina. Percebe-se que a 37 minutos a cristalização cessa e o conteúdo de gordura sólida permanece constante, estabilizando seu valor. Isso mostra que o tempo de 15 minutos é mais do que suficiente para a estabilização dos cristais estáveis. O nivelamento dos pontos experimentais obtido com a massa mantida a temperatura 31,3°C permite concluir que ela contém preponderantemente cristais das Formas IV e V em equilíbrio com a fase líquida (ver Tabela 2.1).



**Figura 4.15.** Conteúdo de gordura sólida em função do tempo na etapa de indução não-isotérmica de amostras das Formulações F1 a F4 e dos pontos centrais (média com barra de erros).



**Figura 4.16.** Conteúdo de gordura sólida em função do tempo na etapa de indução não-isotérmica das Formulações F8 a F11 e os pontos centrais (média com barra de erros).

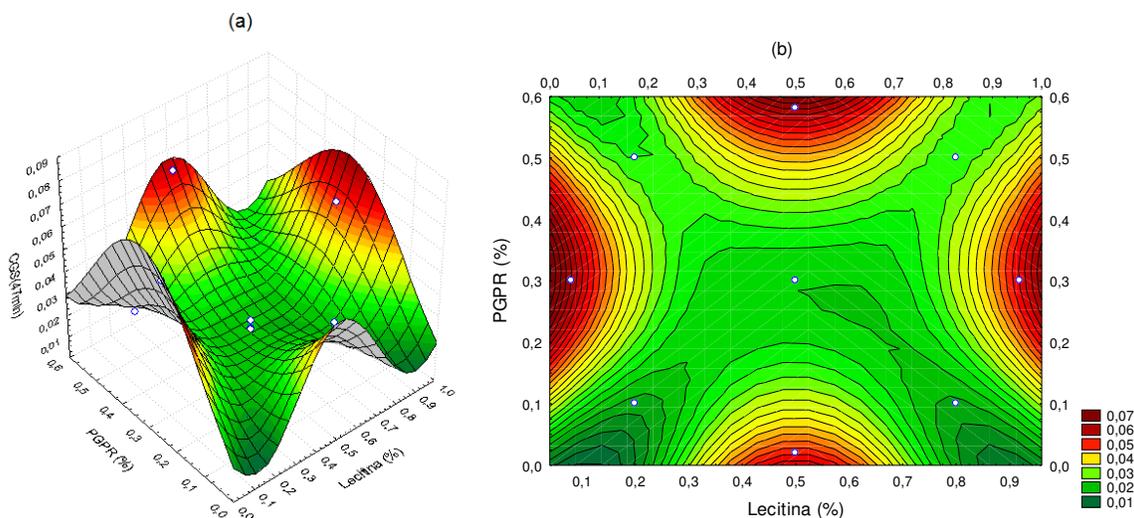
Pela Figura 4.15 pode-se constatar que a quantidade de gordura sólida das Formulações F1 a F4, ao final da temperagem é muito próxima entre si, apresentando valores em torno do valor obtido para a formulação do ponto central, isto é entre 1,0 a 2,0%. A Figura 4.16, por outro lado, indica que as Formulações F8 a F11 produzem uma quantidade superior de gordura sólida ao final

da temperagem, isto é, entre 5,0 e 6,5%. Como as determinações das Formulações F8 a F11 foram realizadas em data diferente das demais e o comportamento não seguiu uma tendência definida com a variação da concentração de emulsificantes, associou-se essa diferença a variações na operação ou controle do equipamento ou alterações do produto durante armazenamento.

Os efeitos dos emulsificantes no conteúdo de gordura sólida ao final da indução não-isotérmica foram submetidos a um julgamento estatístico utilizando o Teste *t-Student* a 95% de confiança (Tabela 4.16). Os valores de conteúdo de gordura sólida ao final da indução não-isotérmica (a 47min) em forma de superfície de resposta e curvas de níveis estão na Figura 4.17.

**Tabela 4.16.** Efeitos lineares, quadráticos e de interação dos emulsificantes no conteúdo de gordura sólida ao final da indução não isotérmica e julgamento dos efeitos a 95% de confiança.

Fatores	Conteúdo de Gordura Sólida		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja (linear)	-0,002	0,018	Não significativo
Lecitina de soja (quadrático)	0,018	0,022	Não significativo
PGPR (linear)	0,008	0,018	Não significativo
PGPR (quadrático)	0,016	0,022	Não significativo
Interação	0,000	0,026	Não significativo
t(95%;5gl)	2,015		

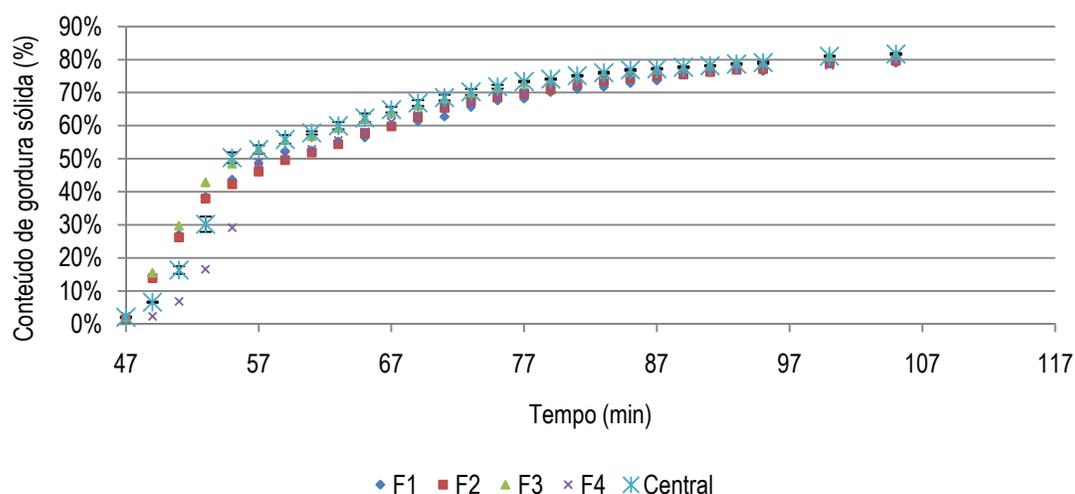


**Figura 4.17.** Conteúdo de Gordura Sólida ao final da indução não-isotérmica da massa de chocolate produzida com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut contendo diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta (dados não modelados); (b) curvas de níveis.

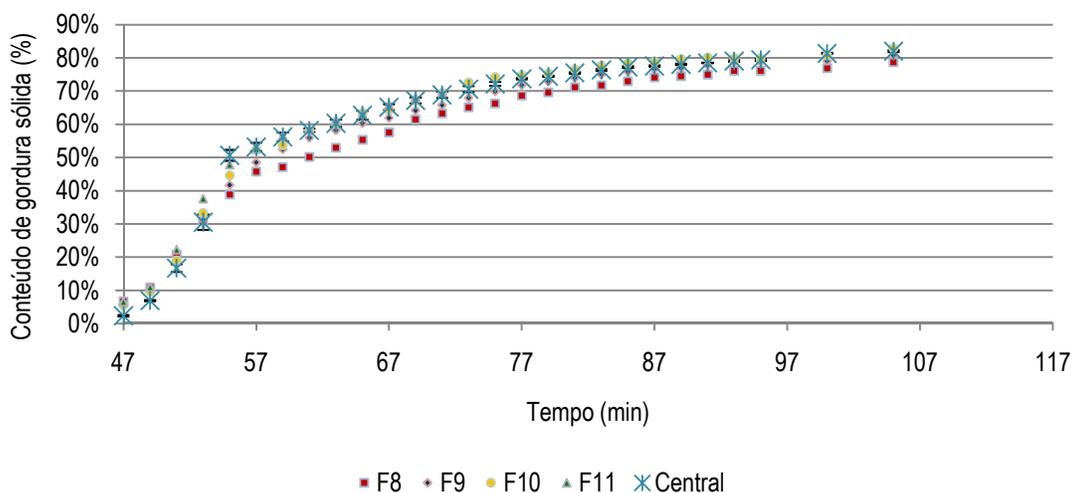
Os efeitos do conteúdo de gordura sólida ao final da indução apresentados e julgados na Tabela 4.16 foram não significativos. Visualmente, a Figura 4.17(a) e (b) mostram uma tendência

indefinida das Formulações F8 a F11, sugerindo que algum fator diferente da concentração dos emulsificantes interferiu nas determinações.

Para simular a cristalização em um túnel de resfriamento foi levantada a cinética de cristalização isotérmica da massa pré-cristalizada, isto é, a massa de chocolate que por 47 minutos havia sido submetida a uma simulação da têmpera. A temperatura da amostra foi reduzida a 15°C e os dados experimentais desta etapa isotérmica estão representadas na Figura 4.18 e na Figura 4.19.



**Figura 4.18.** Cristalização isotérmica a 15°C das Formulações F1 a F4 e o ponto central após a temperagem (média e barra de erros).



**Figura 4.19.** Cristalização isotérmica a 15°C das Formulações F8 a F11 e o ponto central após a temperagem (média e barra de erros).

Como o formato das curvas apresentados na Figura 4.18 e Figura 4.19 é semelhante à de uma cinética de Avrami e na falta de outro modelo, aplicou-se a Equação (2.4) aos pontos experimentais. Desta maneira foi possível proceder a uma análise mais quantitativa utilizando os parâmetros ajustados, que estão apresentados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17.** Parâmetros cinéticos da cristalização da massa de chocolate contendo diferentes teores de emulsificantes.

Formulações	Emulsificantes (%)		CGS( $\infty$ )	Parâmetros ajustados		
	Lecitina	PGPR		n	k (min <sup>-n</sup> )	R <sup>2</sup>
F1	0,20	0,10	79,03%	2,911	6,76E-06	0,9666
F2	0,80	0,10	79,60%	2,865	8,08E-06	0,9944
F3	0,20	0,50	81,48%	2,589	2,85E-05	0,9880
F4	0,80	0,50	81,06%	2,775	1,21E-05	0,9459
F5	0,50	0,30	81,46%	2,788	1,18E-05	0,9352
F6	0,50	0,30	81,96%	2,803	1,09E-05	0,9372
F7	0,50	0,30	81,62%	2,622	2,51E-05	0,9424
F8	0,08	0,30	78,41%	2,956	5,15E-06	0,9821
F9	0,92	0,30	80,37%	2,932	6,16E-06	0,9693
F10	0,50	0,02	82,43%	2,794	1,15E-05	0,9528
F11	0,50	0,58	82,72%	2,639	2,24E-05	0,9772
Média ponto central	0,50	0,30	81,68%	2,738	1,60E-05	-
Desvio Padrão	-	-	0,26%	0,101	7,96E-06	-

Os expoentes de Avrami, n, apresentados na Tabela 4.17 possuem uma média que pode ser aproximada a um valor inteiro, 3, o que permite classificar o processo, de acordo com a Tabela 2.2, como o de um crescimento de cristais nas três dimensões (formação de esferulitos). Mesmo com esta homogeneidade encontrada entre os parâmetros de Avrami, a confirmação deste comportamento só seria possível por meio de observações com microscopia de luz polarizada.

Com os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.17 foram calculados os efeitos lineares, quadráticos e de interação e foi feito um julgamento destes efeitos a 95% de confiança. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.18 e Tabela 4.19.

**Tabela 4.18.** Efeitos lineares, quadráticos e de interação dos emulsificantes nos parâmetros cinéticos da Equação (2.4) ajustados para a etapa isotérmica após indução não isotérmica.

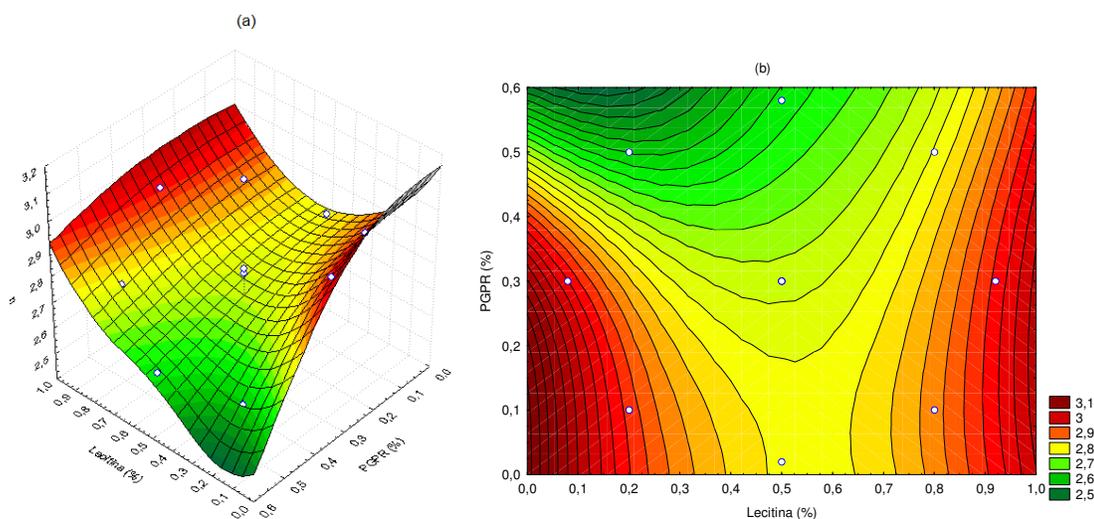
Fatores	Expoente n			Constante cinética k		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja (linear)	0,027	0,058	Não significativo	-3,44E-06	4,35E-06	Não significativo
Lecitina de soja (quadrático)	0,185	0,069	Significativo	-9,13E-06	5,22E-06	Não significativo
PGPR (linear)	-0,159	0,058	Significativo	1,04E-05	4,35E-06	Significativo
PGPR (quadrático)	-0,046	0,069	Não significativo	2,42E-06	5,22E-06	Não significativo
Interação	0,116	0,081	Não significativo	-8,84E-06	6,12E-06	Não significativo
t(95%;5gl)		2,015			2,015	

**Tabela 4.19.** Efeitos lineares, quadráticos e de interação dos emulsificantes no conteúdo de gordura sólida máximo durante o ensaio de cristalização não isotérmica.

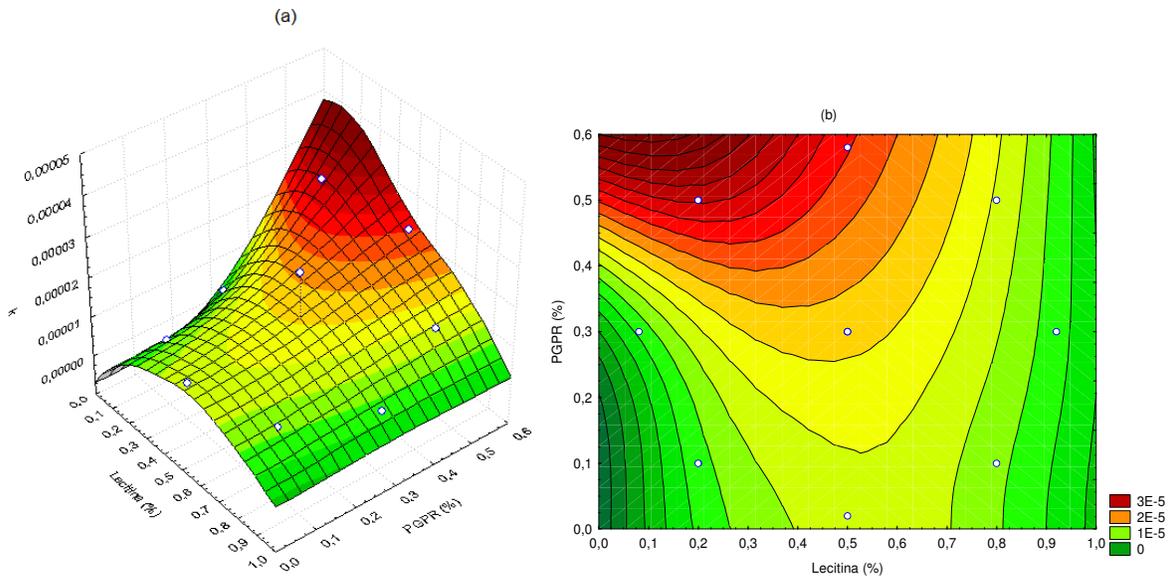
Fatores	CGS(máx)		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja (linear)	7,32E-03	5,88E-03	Não significativo
Lecitina de soja (quadrático)	-2,69E-02	7,05E-03	Significativo
PGPR (linear)	1,09E-02	5,88E-03	Não significativo
PGPR (quadrático)	5,61E-03	7,05E-03	Não significativo
Interação	-4,94E-03	8,27E-03	Não significativo
t(0,95;5g.l.)	2,015		

Os resultados apresentados na Tabela 4.18 indicam um efeito quadrático positivo significativo da lecitina de soja para o expoente de Avrami. Este efeito de aumento no expoente de Avrami evidencia a capacidade da lecitina de aumentar o volume dos cristais. O efeito linear do negativo do PGPR no expoente de Avrami está associado com a capacidade nucleadora do emulsificante favorecendo uma nucleação instantânea (WEYLAND e HARTEL, 2008). Para a constante cinética, a Tabela 4.18 mostra um efeito linear positivo do PGPR. A análise apresentada na Tabela 4.19 apresenta um efeito quadrático significativo da lecitina de soja no conteúdo máximo de gordura sólida. Não se encontrou relações deste efeito em literatura.

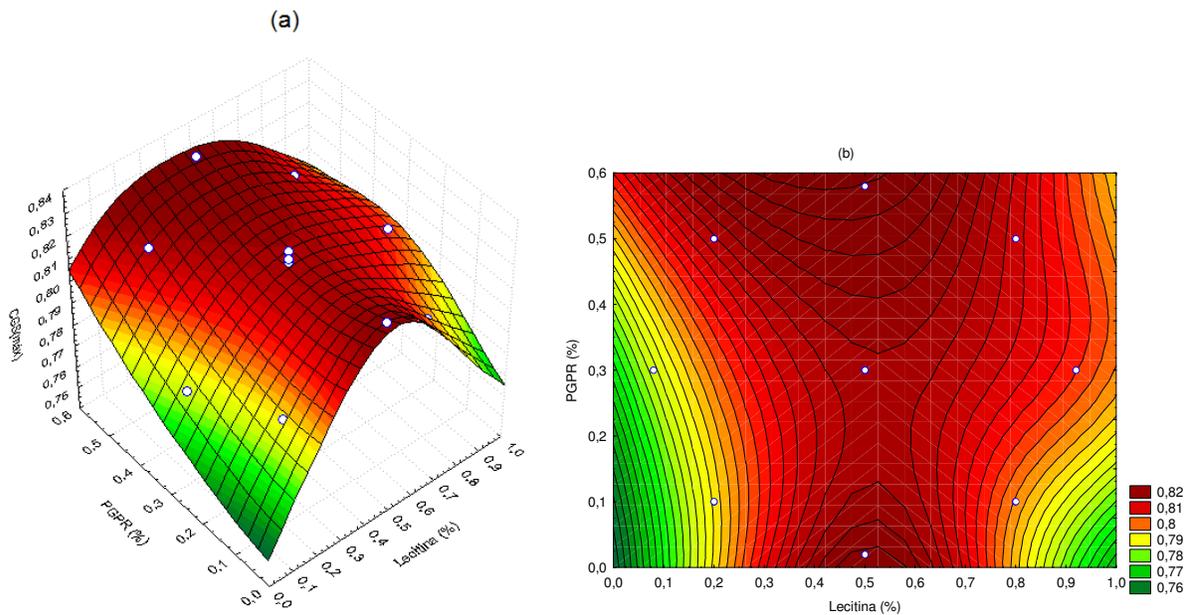
Para facilitar a visualização, o expoente, a constante de cinética e o conteúdo de gordura sólida ao final da etapa isotérmica foram locados na Tabela 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22, respectivamente.



**Figura 4.20.** Expoente de Avrami (n) para os diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta; (b) curvas de níveis.



**Figura 4.21.** Parâmetro cinético de Avrami ( $k$ ) para os diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta; (b) curvas de níveis.



**Figura 4.22.** Conteúdo de gordura sólida máxima para os diferentes teores de emulsificantes: (a) superfície de resposta; (b) curvas de níveis.

A forma da superfície de respostas para o expoente de Avrami (Figura 4.20) tem concavidade para cima enquanto a de conteúdo máximo de gordura sólida (Figura 4.22) tem

concauidade para baixo. Teoricamente, essas duas propriedades influenciam positivamente na resistência mecânica de massas gordurosas aumentando sua estruturação. Maiores informações quanto a esta influência devem ser determinadas, mas é possível pressupor por meio da combinação das superfícies de respostas, que os efeitos dos emulsificantes na resistência mecânica do material podem ser anulados pelo efeito dos emulsificantes no conteúdo de gordura sólida e no expoente de Avrami.

*d. Tensão de ruptura (snap)*

A massa de chocolate produzida e temperada foi vertida em moldes e submetida ao resfriamento em um túnel para complementar a cristalização. O desempenho da temperagem foi qualificado por meio da tensão de ruptura normal à barra. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.20.

**Tabela 4.20.** Tensão de ruptura (*Snap*) dos chocolates produzidos com diferentes teores de emulsificantes.

Formulação	Concentração de Lecitina (%)	Concentração de PGPR (%)	Temperindex	<i>Snap</i> (gf/mm <sup>2</sup> )
F1	0,20	0,10	6,1	28,34±2,01
F2	0,80	0,10	6,1	25,54±0,57
F3	0,20	0,50	1,2	31,93±1,67
F4	0,80	0,50	7,2	31,10±1,35
F5	0,50	0,30	5,9	28,60±2,55
F6	0,50	0,30	2,9	31,18±2,32
F7	0,50	0,30	5,4	28,67±2,36
F8	0,08	0,30	6,3	26,94±1,51
F9	0,92	0,30	7,0	27,33±2,53
F10	0,50	0,02	5,0	24,36±2,29
F11	0,50	0,58	5,9	26,69±1,93
Média ponto central	0,50	0,30	4,7	29,48
Desvio padrão	-	-	-	1,47

Os resultados encontrados de *snap* e *temperindex* e apresentados na Tabela 4.20 não eram esperados já que a prática mostra que índices de temperagem entre 4 e 6 resultam em amostras com boas tensões de ruptura (mais altas forças de fratura). Devido à complexidade da cristalização, novos estudos devem ser feitos para se obter resultados mais conclusivos.

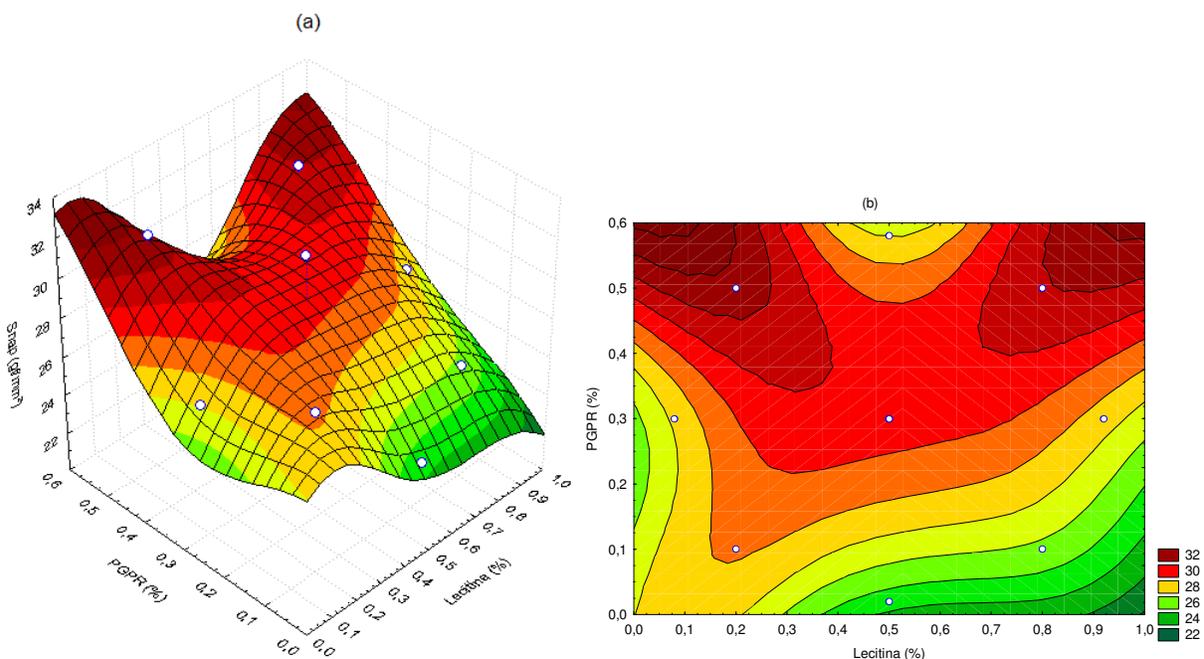
Na tentativa de se observar alguma influência dos emulsificantes na cristalização do

chocolate, os efeitos dos emulsificantes na tensão de ruptura foram calculados e julgados por um Teste *t-Student* a 95% de confiança. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.21.

**Tabela 4.21.** Efeitos lineares, quadráticos e de interação dos emulsificantes calculados na tensão de ruptura.

Fatores	Snap		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja (linear)	-0,706	1,682	Não significativo
Lecitina de soja (quadrático)	-0,808	2,020	Não significativo
PGPR (linear)	3,061	1,682	Não significativo
PGPR (quadrático)	-2,450	2,020	Não significativo
Interação	0,840	2,367	Não significativo
$t(0,95;5g.l.)$		2,015	

A análise estatística apresentada na Tabela 4.21 permite concluir que os emulsificantes não possuem interferência na tensão de ruptura das barras de chocolates. A tendência não definida dos dados experimentais fica mais evidente quando lançadas na Figura 4.23 na forma de superfícies de respostas e curvas de níveis não modeladas.



**Figura 4.23.** Tensão de ruptura dos chocolates para diferentes teores de emulsificantes.

Observando os valores na Tabela 4.20 e o formato da superfície na Figura 4.23 é possível concluir que, assim como os resultados de *Temperindex*, os valores de tensão de ruptura não

seguiram uma tendência definida com a variação do conteúdo de emulsificantes. É possível que esse comportamento reflita a falta de sensibilidade do controlador da temperadeira ao efeito da temperatura ambiente no processo de temperagem como explicitado no Item 4.4b. A inexistência de tendências bem definidas sugere que os emulsificantes não são conclusivos na tensão de ruptura do chocolate.

## Capítulo 5

### CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu concluir que além da grande influência dos emulsificantes lecitina e PGPR nas propriedades reológicas, estes aditivos influenciam no mecanismo de indução, da cristalização no volume dos cristais e, em consequência disso, na cinética de cristalização do chocolate. Esta ação não é perceptível quando os dados experimentais são lançados em gráficos e as curvas são comparadas. No entanto, uma análise estatística do comportamento dos parâmetros de ajuste à Equação de Avrami revela uma significativa influência dos emulsificantes na cristalização do chocolate.

Os emulsificantes apresentaram forte influência na reologia do chocolate. A lecitina, em teores superiores a 0,50%, teve influência comprovada estatisticamente na diminuição da viscosidade de Casson e no aumento do limite de escoamento de Casson. Já o PGPR teve o efeito estatisticamente comprovado de redução do limite de escoamento. A observação da superfície de resposta não modelada da viscosidade de Casson permite concluir ainda que existe um leve aumento deste parâmetro com o aumento da concentração de PGPR para qualquer concentração de lecitina de soja. É possível concluir que para teores baixos de lecitina de soja, o PGPR aumenta mais intensamente a viscosidade plástica do material. Uma sobreposição das curvas de níveis dos dados experimentais permitem concluir que as melhores propriedades reológicas são alcançadas quando o teor de lecitina está entre 0,59 a 0,81% e o teor de PGPR está entre 0,00 a 0,05%.

A presença de lecitina aumenta o expoente  $n$  (Equação de Avrami) e este fato é associado à tendência de aumentar o volume dos cristais. O PGPR diminui o expoente de Avrami e este fato está associado à propriedade deste emulsificante em formar núcleos. Ambos os emulsificantes mostraram a capacidade de reduzir a velocidade da cristalização refletida pelo parâmetro cinético  $k$ . Isto pode ser associado com a adsorção dos emulsificantes aos sítios polares das partículas, dificultando assim a nucleação heterogênea.

O índice de temperagem e a tensão de ruptura não seguiram uma tendência coerente com a variação do teor de emulsificantes adicionados. Apesar de estas propriedades serem dependentes dos parâmetros cinéticos de cristalização, os valores obtidos de *Temperindex* e *Snap* não seguiram uma correlação definida entre as quantidades de emulsificantes. Os resultados de tensão de ruptura não se mostraram como os esperados, pois as conclusões divergiram daquelas obtidas a partir do índice de temperagem. Será necessário um novo estudo, com um equipamento menos suscetível a interferências externas, para se obter resultados mais conclusivos sobre o assunto.

A comparação entre as características de cristalização dos chocolates feitos com as amostras de matérias-primas de diferentes fornecedores permite concluir que curvas de sólidos não devem ser utilizadas isoladamente para a seleção de uma fase gordurosa. É preciso levar em consideração, além da característica de fusão, o comportamento de cristalização da gordura uma vez que no processo industrial não se dispõe do tempo necessário para que o equilíbrio entre as fases sólidas e líquidas seja atingido. Isso mostra a necessidade em se caracterizar as matérias-primas antes de iniciar a produção ou a pesquisa com base em sistemas graxos.

O procedimento experimental de simulação da temperagem e resfriamento juntamente com a determinação das propriedades cinéticas de cristalização permitiu a obtenção de valores coerentes com os dados de literatura. Apesar de resultados divergentes, percebe-se que o conteúdo de gordura sólida não ultrapassou o valor de 6,5% durante a temperagem, níveis muito próximos aos encontrados em literatura (2-4%). Este aumento de gordura sólida pode ser evidenciado pelo aumento da viscosidade aparente que não foi possível ser registrado neste trabalho. No entanto, conclui-se que é necessário um maior empenho no desenvolvimento deste equipamento e assim conseguir um maior controle no processo de temperagem.

Os aspectos da Ressonância Magnética Nuclear para chocolates devem ser interpretados pelo método indireto, pois partículas de açúcar causam desvios na interpretação dos resultados.

A formação da fase cristalina que ocorre durante o processo de temperagem e o subsequente resfriamento em um túnel podem ser modelados por medidas rápidas em amostras colocadas no RMN e submetendo às mesmas condições temporais de temperatura.

Uma temperatura isotérmica média do túnel de resfriamento utilizado (15°C) foi escolhida com a finalidade de obter resultados da variação do conteúdo de gordura sólida ajustáveis ao modelo de Avrami. No entanto, um estudo de cristalização da massa de chocolate deve ser feito com monitoramento do crescimento dos cristais por Microscopia de Luz Polarizada para validar o Modelo de Avrami para os chocolates e assim poder correlacionar o expoente  $n$  com o tipo de nucleação e a direção do crescimento dos cristais.

As dificuldades encontradas na presente pesquisa reforçam as incertezas e incoerências que se manifestam ao se buscar reproduzir o processo de temperagem em diferentes equipamentos para diferentes matérias-primas. Isso confirma que o processo deve ser ajustado para cada equipamento e cada matéria-prima.

## REFERÊNCIAS

- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005**. Brasília. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 30 abril de 2009.
- ABICAB (Associação Brasileira da Indústria de Chocolate, Cacau, Balas e Derivados). Disponível em: <[http://www.abicab.org.br/index\\_home.htm](http://www.abicab.org.br/index_home.htm)>. Acesso em: 22 de junho de 2011.
- AFOAKWA E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Characterization of melting properties in dark chocolates from varying particle size distribution and composition using differential scanning calorimetry. **Food Research International**. v.41, p.751-757, 2008.
- AGUILERA, J. M.; MICHEL, M.; MAYOR, G. Fat migration in chocolate: diffusion or capillary flow in a particulate solid? – A hypothesis paper. **Journal of Food Science**. v. 69, n. 7, p. 167-174, 2004.
- ANTONIOSI FILHO, N.; MENDES, O.L.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**. v.40. n.9/10, p.557-562, 1995.
- AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5ed, Champaign, 2004.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 3ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006, 478p.
- BECKETT, S.T. **Industrial chocolate manufacture and use**. Chapman and Hall, 1994. 408p.
- BERGENSTHAL, B. Physicochemical aspects of an emulsifier functionality. In: HARTEL, R. W.; HASENHUETTL, G. L. (Eds). **Food emulsifiers and their applications**. 2ed. New York: Springer, 2008, p.173-194.
- CHAPMAN, G.M. Cocoa butter and confectionery fats studies using programmed temperature x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Chicago, v.48, p.824-830, 1971.
- CHEVALLEY, J. Chocolate flow properties. In: BECKETT, S.T (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994, 408p.
- COHEN, K.O.; LUCCAS, V.; JACKIX, M.N.H. Revisão: Temperagem ou pré-cristalização do chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.7, n.1, p.23-30, 2004.
- DHONSI, D; STAPLEY A.G.F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. **Journal of Food Engineering**. v.77, p.936-942, 2006.

EFRAIM, P. **Contribuição à melhoria da qualidade de produtos de cacau no Brasil, por meio da caracterização de derivados de cultivares resistentes à vassoura-de-bruxa e de sementes danificadas pelo fungo.** 2009. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FEDOTOVA, Y.; LENCKI R.W. The effect of phospholipids on milk crystallization behavior. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** v.85, p.205-212, 2008.

GRUNENVALDT, Fernanda L. **Avaliação do desempenho tecnológico e das propriedades físicas e sensoriais de chocolates produzidos com misturas de manteiga de cacau e gorduras low/zero trans.** 2009. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas.

HARTMAN, L.; LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice.** v.22, p.475-476, 1973.

HASENHUETTL, G.L.; HARTEL, R.W. Food emulsifiers and their applications. Capítulo 10: **Emulsifiers in Confectionery.** Springer, 2008.

HIMAWAN, C.; STAROV, V.M.; STAPLEY, A.G.F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. **Advances in Colloid and Interface Science.** Amsterdam, v.122, n.1-3, p. 3-33, 2006.

JOHANSSON D.; BERGENSTAHL B. The influence of food emulsifiers on fat and sugar dispersions in oils: adsorption, sedimentations. **Journal of American Oil Chemists' Society.** v. 69, p. 705-717, 1992.

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

JOVANOVIC, O.; KARLOVIC, D.J.; JAKOVLJEVIC, J. Chocolate pre-crystallization: a review. **Acta Alimentaria.** v.24, n.3. p.225-239, 1995.

KEIJBETS, E. L.; JIANSHE, C.; VIEIRA J. Chocolate demoulding and effects of processing conditions. **Journal of Food Engineering.** v. 98, p. 133-140, 2010.

KINTA, Y.; HARTEL, R.W. Bloom formation on poorly-tempered chocolate and effects of seed addition. **Journal of the American Oil Chemists' Society.** v. 87, p. 19-27, 2010.

LIPP, M.; ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry.** v.62, n.1, p. 73-97, 1998.

LONCHAMPT, P.; HARTEL R.W. Fat bloom in chocolate and compound coatings. **European Journal of Science and Technology**. v.106, p.241-274, 2004.

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

LUCCAS, Valdecir. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolates**. 2001. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MANZZANTI, K.F.; GUTHRIE, S.E.; SIROTA, E.B. MARANGONI, A.G.; IDZIAK, S.H.J. Orientation and phase transitions of fat crystals under shear. **Crystal Growth and Desing**. v.3, n.5, p.721-752, 2003.

MARANGONI, A. G. Crystallography. In: MARANGONI, A. G. (Ed.) **Fat crystal network**. New York: Marcel Dekker, 2005, p.1-20.

MARTIN JR, R.A. Chocolate. In: CHICHESTER, C.O. (Ed.) **Advances in Food Research**. Pennsylvania: Elsevier, v.31, p.213-342, 1987.

MARTY, S.; MARANGONI, A.G. Effects of cocoa butter origin, tempering procedure, and structure on oil migrate kinetics. **Crystal Growth & Design**. v. 9, p. 4415-4423, 2009.

McFARLANE, I. Instrumentation. In: BECKETT, S.T (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994, 408p.

McGAULEY, S.E., MARANGONI, A.G. Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure. In: MARANGONI, A.G.; NARINE, S.S. (Eds). **Physical Properties of Lipids**. C.C. CRC Press, Boca Raton, p.85-123, 2002.

NARINE, S.S.; HUMPHREY, K.L.; BOUZIDI, L. Modification of the Avrami model for application to the kinetics of the melt crystallization of lipids. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.83, n.11, p.913-921, 2006.

NELSON, R. B. Pumps and tempering. In: BECKETT, S.T (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994, 408p.

PADAR, S.; JEELANI, S. A. K.; WINDHAB, E. J. Crystallization kinetics of cocoa fat systems: experiments and modeling. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.85, p.1115-1126, 2008.

- PISKA, I.; ZÁRUBOVÁ, M.; LOUZECKÝ, T.; KARAMI, H.; FILIP, V. Properties and crystallization of fat blends. **Journal of Food Engineering**. v. 77, n. 3, p. 433-438, 2006.
- QUAST, Leda B. **Estudo do efeito da adição de gorduras alternativas na cristalização da manteiga de cacau**. 2008. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- RIBEIRO, A. P. B.; *et al.* Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. **Food Analytical Methods**. v. 2, p. 282-302, 2009.
- RUSCHEINSKY, Nirse. **Estudo da cristalização e fracionamento térmico a seco de gordura de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schumann*)**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**. v.56, p.2255-2265, 2001.
- SMITH, P. R. The effects of phospholipids on crystallization and crystal habit in triglycerides. **European Journal Lipid Science Technology**. Wiley-VCH, v.102, n.2, p.122-127, 2000.
- SUBRAMANIAM, P.J. Confectionery products. In: KILCAST, D. (Ed.). **The Stability and Shelf-life of Food**. CRC Press, Boca Raton, p.221-245, 2000.
- TALBOT, G. Chocolate temper. In: BECKETT, S.T (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994, 408p.
- TANABE, N.A.; HOFBERGER, R. Chocolate. In: HUI, Y.H. (Ed.). **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering**. CRC Press, Boca Raton, 2006, p.149-160.
- TORO-VAZQUEZ, J.F. *et al.* The Avrami index and the fractal dimension in vegetable oil crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.79, n.9, p.855-866, 2002.
- VANHOUTTE, B.; FOUBERT, I.; DUPLACIE, F.; HUYGHEBAERT, A.; DEWETTINCK, K. Effect of phospholipids on isothermal crystallization and fractionation of milk fat. **European Journal Lipid Science**. v.104, p.738-744, 2002.
- VISSOTTO, F. Z.; SOLER, M. P.; VITALLI, A. A.; LUCCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J. M.; SZUSTER, R. Propriedades reológicas de chocolates comerciais tipo cobertura. **Coletânea do ITAL**. v. 27, n. 1/2, p. 129-137, jan/dez 1997.
- WALSTRA, Pieter. **Physical Chemistry of Foods**. Marcel Dekker Inc., New York, 2003, 807p.

WEYLAND, M.; HARTEL, R. Emulsifiers in Confectionery. In: HASENHUETTL, G.L., HARTEL, R.W. (Eds.) **Food Emulsifiers and their Applications**. Springer, New York, p. 285-304, 2008.

WRIGHT, A.J. *et al.*. The effect of minor components on milk fat crystallization. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.77, n.5, p.463-475, 2000.

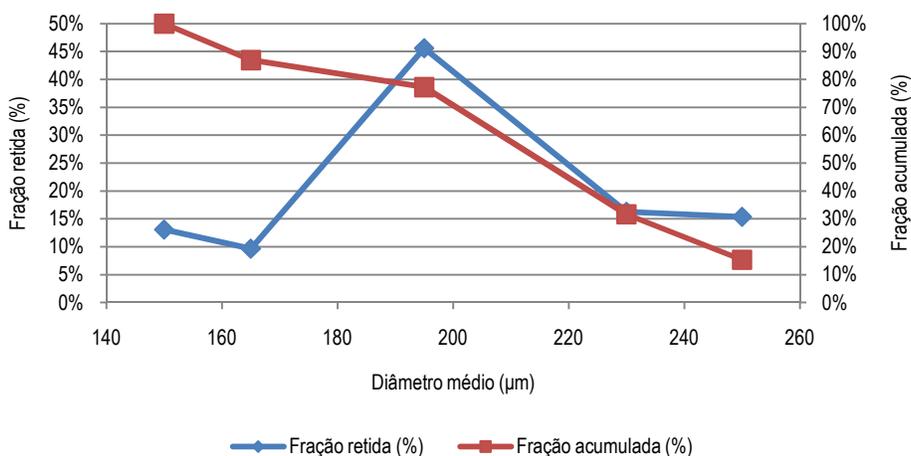
## ANEXO A

### Distribuição granulométrica do açúcar

Açúcar cristal do Tipo 3 foi moído em moinho de martelos dotado de peneiras com abertura de 3,2mm. Este procedimento foi necessário uma vez que partículas grandes de açúcar poderiam dificultar o processo de refino utilizado. A moagem foi realizada pouco tempo antes da produção dos chocolates, pois a diminuição da granulometria aumenta a área superficial e pode acelerar a sorção de vapor d'água. Os resultados da análise granulométrica do açúcar, representados na Tabela A.1 e Figura A.1, foram determinados em peneiras com aberturas de 125, 150, 180, 210 e 250 $\mu$ m usando um vibrador PRODUTEST (Brasil) por um período de 20 minutos com grau de agitação 9.

**Tabela A.1.** Distribuição granulométrica do açúcar moído

Faixa ( $\mu$ m)	Diâmetro médio – $d_i$ ( $\mu$ m)	Massa (g)	Fração retida - $x_i$ (%)	Fração acumulada (%)
Maior	250	250	15,37%	15,37%
250	210	230	16,26%	31,62%
210	180	195	46,60%	77,23%
180	150	165	9,68%	86,91%
150	fundo	150	13,09%	100,00%



**Figura A.1.** Distribuição granulométrica do açúcar moído.

Pode-se observar pela curva da Figura A.1 que a distribuição de tamanho de partículas é

monomodal na faixa de diâmetros entre 150 e 250 $\mu\text{m}$ . Com os valores da Tabela A.1 foram calculados algumas medidas de tendência central segundo alguns modelos e estes resultados estão apresentados na Tabela A.2, assim como a equação correspondente.

**Tabela A.2.** Medidas de tendência central para o diâmetro das partículas de açúcar e modelos.

Modelo	Linear	Sauter	Volumar	Areolar	Moda	Mediana
Equação	$\bar{d}_i = \sum d_i \cdot x_i$	$\bar{d}_i = \sum \frac{1}{x_i/d_i}$	$\bar{d}_i = \left( \sum d_i^3 \cdot x_i \right)^{\frac{1}{3}}$	$\bar{d}_i = \left( \sum d_i^2 \cdot x_i \right)^{\frac{1}{2}}$	-	-
Diâmetro - $\bar{d}_i$ ( $\mu\text{m}$ )	200,34	195,32	190,33	187,88	195,00	209,11

$x_i$  é a fração mássica retida entre duas peneiras com diâmetro de abertura média  $d_i$ .

As medidas de tendência central apresentadas Tabela A.2 convergem para um valor bem definido característico de uma distribuição monomodal.

## ANEXO B

### *Propriedades reológicas dos chocolates produzidos com matérias-primas Cargill*

Os chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill tiveram as propriedades reológicas determinadas à temperatura de 40°C. As concentrações de emulsificantes utilizados foram o do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> e três repetições do ponto central. Os valores de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento foram ajustados ao modelo de Casson (Equação (2.9)) e os parâmetros encontrados estão apresentados na Tabela B.1.

**Tabela B.1** Parâmetros reológicos a 40°C das massas de chocolates produzidas com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill.

Formulação	Lecitina de soja (%)	PGPR (%)	Viscosidade plástica (Pa.s)	Limite de escoamento (Pa)	R <sup>2</sup>
F1	0,20	0,10	3,13±0,05	21,38±0,26	0,9995
F2	0,80	0,10	1,43±0,04	34,43±0,63	0,9989
F3	0,20	0,50	4,59±0,12	0,27±0,06	0,9989
F4	0,80	0,50	1,52±0,01	8,86±0,34	0,9991
F5	0,50	0,30	1,84±0,11	15,12±1,29	0,9989
F6	0,50	0,30	1,93±0,02	13,92±0,22	0,9993
F7	0,50	0,30	1,82±0,04	16,46±0,69	0,9990

Assim como os valores encontrados para os chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut, os coeficientes de correlações foram superiores a 0,99 refletindo um excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Os valores de viscosidade de Casson apresentados na Tabela B.1 variaram entre 1,52 e 4,59 Pa.s enquanto o Limite de escoamento variou entre 0,27 e 34,43 Pa. Se comparado com os chocolates produzidos com as amostras de matérias-primas fornecidas pela Barry Callebaut, pode-se concluir que as massas produzidas com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill possuem em média viscosidade plástica inferior, mas o limite de escoamento superior. Esta variação é associada a variações ocasionadas no processo de refino e/ou na umidade. No entanto, é possível notar uma tendência semelhante dos emulsificantes: a Formulação 2 possui a menor viscosidade

plástica mas o maior limite de escoamento; a adição de um teor de lecitina acima de 0,5% não ajuda a reduzir a viscosidade plástica e ainda aumenta o limite de escoamento. Os dados de reologia apresentados na Tabela B.1 também são coerentes com a tendência de apresentada por Chevalley (1994): teores superiores a 0,50% aumentaram significativamente o limite de escoamento sem grandes reduções na viscosidade plástica.

Foram calculados os efeitos lineares e de interação dos emulsificantes nas propriedades reológicas dos chocolates com os valores apresentados na Tabela B.1. Estes valores juntamente com um julgamento por meio de um Teste *t-Student* a 95% de confiança estão apresentados na Tabela B.2.

**Tabela B.2.** Julgamento estatístico dos efeitos da adição de emulsificantes na reologia dos chocolates produzidos com amostras de matérias-primas fornecidas pela Cargill.

Fatores	Viscosidade plástica			Limite de escoamento		
	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento	Efeitos	Desvio Padrão	Julgamento
Lecitina de soja	-2,385	0,610	Significativo	10,820	1,315	Significativo
PGPR	0,775	0,610	Não significativo	-23,340	1,315	Significativo
Interação	-0,685	0,610	Não significativo	-2,230	1,315	Não significativo
t(95%;3gl)	2,353			2,353		

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 indicam a lecitina mostrou uma capacidade de reduzir a viscosidade de Casson e aumentar o limite de escoamento. O PGPR tem a capacidade de reduzir muito significativamente o limite de escoamento. Neste ensaio, não foi possível a visualização do aumento da viscosidade plástica com o aumento no conteúdo de PGPR.