



SIMONE CORREA DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO LIPÍDICA E
DA ETAPA DE RESFRIAMENTO NA
CRISTALIZAÇÃO E ESTABILIDADE FÍSICA
DE CHOCOLATE AMARGO**

CAMPINAS

2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

SIMONE CORREA DE OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO LIPÍDICA E DA ETAPA
DE RESFRIAMENTO NA CRISTALIZAÇÃO E
ESTABILIDADE FÍSICA DE CHOCOLATE AMARGO**

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

Orientadora: Profa. Dra. Priscilla Efraim

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA
SIMONE CORREA DE OLIVEIRA E ORIENTADA
PELA PROFA. DRA. PRISCILLA EFRAIM**



Profa. Dra. Priscilla Efraim

CAMPINAS

2015

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

OL4i Oliveira, Simone Correa de, 1984-
Influência da fração lipídica e da etapa de resfriamento na cristalização e estabilidade física de chocolate amargo / Simone Correa de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Priscilla Efraim.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Chocolate. 2. Manteiga de cacau. 3. Cristalização. 4. Resfriamento. I. Efraim, Priscilla. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of the lipid fraction and the cooling step at the crystallization and physical stability of dark chocolate

Palavras-chave em inglês:

Chocolate

Cocoa butter

Crystallization

Cooling

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Títuloção: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Priscilla Efraim [Orientador]

Ana Paula Badan Ribeiro

Élida Castilho Bonomi

Data de defesa: 24-09-2015

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora

Priscilla Efraim

Prof. Dra. Priscilla Efraim

Orientadora

[Signature]

Prof. Dra. Ana Paula Badan Ribeiro

Membro titular

FEA – Unicamp

Élida Bonomi

Dra. Élida Castilho Bonomi

Membro titular

Pesquisadora

Dr. Renato Grimaldi

Membro suplente

FEA – Unicamp

Valdecir Luccas

Membro suplente

Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL

RESUMO

Um dos principais fenômenos responsáveis pela perda de qualidade dos chocolates, o *fat bloom*, pode ser ocasionado pela composição da fase lipídica e cristalização inadequada. É conhecida a importância da etapa de pré-cristalização do chocolate para a sua qualidade, contudo, há formação de apenas 2-4% dos cristais, enquanto mais de 70% são formados na etapa de resfriamento. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência do tipo de gordura (manteiga de cacau em comparação com gordura vegetal equivalente (*cocoa butter equivalent*) - CBE) e avaliar o impacto da direção do fluxo de ar na cristalização de chocolate amargo durante a etapa de resfriamento. Foram estudadas cinco formulações de chocolate amargo: MC (100% manteiga de cacau na fase lipídica); MC/CBE1 e MC/CBE2 (50% manteiga de cacau e 50% de gordura vegetal CBE1 ou CBE2); CBE1 e CBE2 (100% de gordura CBE1 ou CBE2). Nos testes de resfriamento foi utilizado túnel de troca indireta, operando em fluxos contracorrente (cc), co-corrente (co) e misto (mi). Os chocolates foram analisados quanto à viscosidade plástica, limite de fluidez, teor de umidade, diâmetro máximo das partículas, distribuição do tamanho das partículas e eventos de fusão por DSC. Também foi avaliada a estabilidade dos chocolates pela determinação do índice de brancura, tensão de ruptura, polimorfismo e análise da superfície por MEV. Comparando-se a taxa de resfriamento dos chocolates nos diferentes fluxos, observou-se que no fluxo cc, a taxa não variou com a formulação dos produtos. No fluxo mi, os testes MC/CBE1 e MC/CBE2 apresentaram maiores taxas de resfriamento que os testes MC, CBE1 e CBE2, para os quais o fluxo co favoreceu um resfriamento mais rápido. Analisando-se as curvas de resfriamento, foi possível notar que nos testes com gordura CBE1 na formulação e fluxo cc, a cristalização foi mais lenta que nas demais formulações, o que já havia sido verificado nas análises de caracterização desta gordura. Em contrapartida, nos chocolates com CBE2 não foi observada diferença na taxa de resfriamento nos diferentes fluxos, provavelmente porque esta gordura apresentou velocidade de cristalização mais rápida que as demais frações lipídicas, independente do fluxo de ar utilizado. Ao fim do estudo de estabilidade, observou-se que os chocolates com gordura vegetal apresentaram

menores valores para o índice de brancura, indicando que o uso das CBEs avaliadas neste estudo retardou o aparecimento de *fat bloom*. De maneira geral, os chocolates com CBE2 em todos os fluxos de resfriamento exibiram menores valores para o índice de brancura e apresentaram-se mais duros que os demais chocolates. Isto pode ser explicado pelo fato da gordura vegetal CBE2 cristalizar-se mais rapidamente que as outras gorduras e conter maior teor de triacilgliceróis trissaturados (SSS), o que foi evidenciado nas análises de caracterização (curva de resfriamento, eventos de cristalização por DSC e perfil triacilglicérico) das frações lipídicas.

Palavras-chave: chocolate, manteiga de cacau gordura equivalente à manteiga de cacau, cristalização, resfriamento.

ABSTRACT

Fat bloom, one of the main factors responsible for the chocolate quality loss, can be caused by the lipid phase composition and inadequate crystallization. It is known the importance of the chocolate pre-crystallization step for its quality, however, only 2-4% crystals formation occurs at this step, while over 70% are formed in the cooling process. This study aimed, therefore, to evaluate the influence of the fat type and content (cocoa butter compared to cocoa butter equivalent - CBE) and the impact of the airflow direction in dark chocolate crystallization during cooling step. Five dark chocolate formulations were studied: MC (100% cocoa butter in the lipid phase); MC/CBE1 and MC/CBE2 (50% cocoa butter and 50% CBE1 or CBE2 vegetable fat); CBE1 and CBE2 (100% CBE1 or CBE2 vegetable fat). For the cooling tests was used an indirect exchange tunnel, operating in countercurrent (cc), concurrent (co) and mixed (mi) flows. The chocolates were analyzed by plastic viscosity, yield value, moisture content, maximum particle diameter, particle size distribution and fusion events by DSC. The chocolates stability was evaluated by the whiteness index, snap test, X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). Comparing the chocolates cooling rates at the different flows, it was observed that the cc flow did not vary with the products formulation. At the mi flow, MC/CBE1 and MC/CBE2 tests showed higher cooling rates than MC, CBE1 and CBE2 tests, for which the co flow favored a faster cooling rate. Analyzing the cooling curves, it was noticeable that in tests containing CBE1 fat and cc flow, crystallization was slower than in other chocolates, which had already been seen at the fat characterization analyzes. The results for the whiteness index suggest that the use of CBEs evaluated in this study may have delayed the fat bloom. At the snap test was verified greatest influence on the cooling flow of the chocolate containing CBE2 fat. After 240 days of storage, the differences between the tests intensified, suggesting that there were influence of the lipid fraction and cooling step at dark chocolate crystallization and stability.

Keywords: chocolate, cocoa butter, cocoa butter equivalent, crystallization, cooling.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Definição de chocolate	3
2.2. Composição da manteiga de cacau	4
2.3. Gorduras Alternativas.....	6
2.4. Temperagem.....	9
2.5. Resfriamento.....	12
3. Objetivos	16
4. Materiais e métodos	16
4.1. Processamento dos chocolates	16
4.1.1. Formulações	16
4.1.2. Processo de fabricação	18
4.1.3. Resfriamento	19
4.2. Caracterização das frações lipídicas.....	21
4.3. Análises dos chocolates.....	24
4.3.1. Viscosidade plástica e limite de fluidez.....	24
4.3.2. Teor de umidade.....	25
4.3.3. Diâmetro máximo das partículas (granulometria)	25
4.3.4. Distribuição do tamanho das partículas.....	25
4.3.5. Comportamento térmico via DSC	26
4.4. Avaliação da estabilidade dos chocolates.....	26
4.4.1. Índice de brancura (<i>White Index</i>).....	26
4.4.2. Tensão de ruptura (<i>snap test</i>)	27
4.4.3. Hábito polimórfico	27
4.4.4. Análise visual da superfície por microscopia eletrônica de varredura	28
4.5. Avaliação estatística dos resultados	28
5. Resultados e Discussões	29
5.1. Caracterização da fração lipídica	29
5.1.1. Composição em ácidos graxos e triacilgliceróis	29
5.1.2. Avaliação do comportamento de cristalização da fração lipídica.....	34
5.2. Processamento dos chocolates	40
5.2.1. Temperagem das massas de chocolate	40

5.2.2.	Resfriamento dos chocolates	42
5.3.	Caracterização das formulações de chocolate.....	46
5.3.1.	Granulometria, umidade, viscosidade e limite de fluidez	46
5.3.2.	Distribuição do tamanho das partículas.....	46
5.3.3.	Comportamento de fusão	48
5.4.	Avaliação da estabilidade dos chocolates.....	50
5.4.1.	Índice de brancura (<i>Whiteness Index</i>)	50
5.4.2.	Avaliação da tensão de ruptura (<i>snap test</i>)	53
5.4.3.	Hábito polimórfico	57
5.4.4.	Configuração visual da rede cristalina	60
6.	Conclusão	62
7.	Sugestões para trabalhos futuros	63
8.	Referências bibliográficas	64

*À minha família, em especial ao meu querido pai, Adenir Avelino de Oliveira,
meu exemplo de disciplina e dedicação aos estudos.*

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por sempre me iluminar e me guiar em minhas escolhas.

Agradeço muito à minha família, mamãe Luzia e Vivi, por todo o amor, suporte, incentivo e companheirismo de sempre. A ajuda de vocês foi fundamental para concretizar mais este desafio.

À minha orientadora Priscilla, pela confiança, disponibilidade, parceria, compreensão, amizade e por todo ensinamento durante estes anos de estudo.

À querida amiga Karla, por me incentivar a fazer mestrado e me acompanhar nesta caminhada, com diversos momentos de ansiedade, mas também de muitas alegrias.

À Arali e ao Adriano da Jafinox, pela disponibilização dos equipamentos e pela constante ajuda e colaboração, principalmente durante os fins de semanas intensos de testes.

Aos membros da banca examinadora, pelo auxílio nas discussões e contribuições valiosas para este trabalho.

Aos integrantes do laboratório de Óleos do DTA, em especial, Renato Grimaldi, Ingrid e Marcella por toda ajuda durante as análises.

À Cargill, por me proporcionar tempo e estrutura de laboratório para a execução deste estudo. Às minhas gestoras, Ligia e Daniella, pela confiança e suporte durante estes anos.

Aos meus queridos amigos, em especial à Virgínia, Ana Luiza, Lucas, Rhuane, Daniel e Clara, que me apoiaram e me ajudaram muito.

Ao Rui, pelo otimismo, companheirismo e compreensão, desde o início.

Enfim, muito obrigada a todos que fizeram parte desta jornada!

1. Introdução

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados, o Brasil é o terceiro maior produtor e quarto maior consumidor de chocolates do mundo (ABICAB, 2013).

Nos últimos 10 anos, o consumo de chocolate no país cresceu, em média, 11%. Em 2014, a produção de chocolates atingiu 781 mil toneladas (ABICAB, 2013).

Segundo dados da Euromonitor, o mercado de chocolates movimentou R\$12,5 bilhões no Brasil em 2012, mais do que o dobro do registrado há cinco anos. A projeção é que até 2018 o mercado cresça 10% ao ano, o que indica o grande potencial desta área (EUROMONITOR, 2013).

Devido à alta demanda de chocolate do mercado e ao custo elevado da manteiga de cacau, existe a necessidade de substituir este ingrediente na produção de chocolate por gorduras alternativas, como as gorduras equivalentes à manteiga de cacau, CBEs (LIPP & ANKLAM, 1998; SHUKLA, 2006). No Brasil, é permitido o uso de gorduras alternativas em chocolates, desde que a formulação do produto contenha o mínimo de 25% de sólidos de cacau (BRASIL, 2005).

Mesmo sendo o chocolate um produto estável a alterações químicas e microbiológicas, um dos principais fenômenos responsáveis pela perda de qualidade deste produto, o *fat bloom*, pode ser ocasionado pela cristalização inadequada da fase lipídica (BECKETT, 2009).

A temperagem é uma etapa fortemente relacionada com as formas polimórficas assumidas pela manteiga de cacau no chocolate. Por isso, diversos estudos demonstraram a importância dessa etapa de pré-cristalização para a qualidade do chocolate. Contudo, apenas 2 a 4% dos cristais são formados na temperagem, enquanto mais de 70% são formados na etapa de resfriamento (COHEN *et al.*, 2004).

Apesar da importância da etapa de resfriamento para a multiplicação dos cristais formados na temperagem, são escassos os trabalhos na literatura que tenham avaliado a sua influência na estabilidade dos chocolates, em associação com a formulação, com ênfase na cristalização lipídica.

Este trabalho visou, portanto, estudar os efeitos da fração lipídica e dos tipos de resfriamento na cristalização e estabilidade física de chocolate amargo. Assim sendo, foi avaliada a influência do tipo e teor de gordura (manteiga de cacau em comparação com gordura vegetal equivalente à manteiga de cacau - CBE) na cristalização de chocolate amargo durante a etapa de resfriamento. Além disso, o impacto da direção do fluxo de ar na cristalização dos chocolates e na eficiência energética do resfriamento em túnel também foi estudado.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Definição de chocolate

Segundo a legislação brasileira (RDC 264), o chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (massa de cacau, manteiga de cacau ou pó de cacau) com outros ingredientes, contendo no mínimo 25% de sólidos totais de cacau (BRASIL, 2005). Deve apresentar-se sólido a temperatura ambiente (20 a 25°C) e fundir completamente na boca durante a degustação (VISSOTTO *et al.*, 1999).

No Brasil, existem basicamente três tipos de chocolate: amargo, ao leite e branco. O chocolate amargo é composto por açúcar, licor de cacau, manteiga de cacau, emulsificante (lecitina de soja) e aroma de baunilha (BRASIL, 2005).

O processo convencional de fabricação do chocolate baseia-se primeiramente na mistura dos ingredientes em pó e parte da manteiga de cacau fundida, para a obtenção de uma massa plástica com aproximadamente 24% de gordura, seguida do refino em refinador de rolos, que geralmente é realizado em duas etapas (pré-refino e refino) para a diminuição do tamanho das partículas. A etapa seguinte é a conchagem, que consiste na homogeneização da massa refinada, conduzida em três fases (seca, plástica e líquida), para desenvolvimento do sabor e da reologia do chocolate. Na sequência, procedem-se as etapas de temperagem, moldagem, resfriamento, desmoldagem e embalagem do chocolate, conforme ilustra a **Figura 1** (BECKETT, 2009).

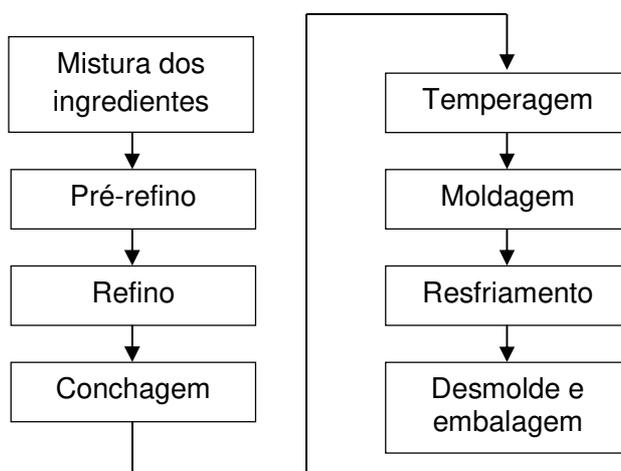


Figura 1. Processo convencional de fabricação do chocolate (BECKETT, 2009).

2.2. Composição da manteiga de cacau

A manteiga de cacau é um dos ingredientes mais importantes da formulação do chocolate, pois representa a fase contínua do produto, dispersando as partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. É responsável por diversas características de qualidade do chocolate como dureza e quebra à temperatura ambiente (*snap*), rápida e completa fusão na boca, brilho, contração no molde e rápido desprendimento de sabor durante a degustação (TIMMS, 2003).

Porém, apresenta a desvantagem de ter alto preço, correspondendo geralmente a 30% do custo do produto acabado (HINDLE; POVEY; SMITH, 2002).

A composição da manteiga de cacau pode variar de acordo com a sua origem. Três principais ácidos graxos são encontrados em sua composição: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1). Praticamente todo o ácido oléico encontra-se esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto os ácidos saturados são encontrados nas posições 1 e 3. Esta particularidade faz com que a manteiga de cacau apresente três principais triacilgliceróis simétricos, POP, POS e SOS, do tipo saturado-insaturado-saturado (SUS), os quais, somados, podem representar mais de 75% da composição em triacilgliceróis da gordura, ou cerca de 90% do total dos TAG monoinsaturados.

Em razão dessa simetria, a manteiga de cacau cristaliza-se em uma alta ordem estrutural, responsável pelas suas propriedades únicas de fusão e cristalização bem definidas (LIPP & ANKLAM, 1998; SCHENK & PESCHAR 2004; HAI-XIONG, 2005).

2.2.1. Polimorfismo da manteiga de cacau

A cristalização das gorduras determina importantes propriedades dos alimentos, como a consistência e plasticidade durante as etapas de produção e estocagem (manteiga, margarina e chocolates); propriedades sensoriais, como sensação de fusão na boca; estabilidade física e aparência visual, a exemplo do brilho em chocolates e coberturas (FOUBERT *et al.*, 2007).

Dependendo das condições de processo utilizadas, a manteiga de cacau pode cristalizar-se em diferentes formas cristalinas, sendo que cada uma delas

possui um determinado ponto de fusão e volume físico da massa sólida. Esta propriedade da manteiga de cacau é denominada polimorfismo.

Existem várias denominações para os cristais da manteiga de cacau, sendo empregadas Formas I a VI ou letras gregas (γ , α , β). BECKETT (2009) utiliza a nomenclatura combinada: γ , α , β' , βV e βVI , apresentada na **Figura 2**.

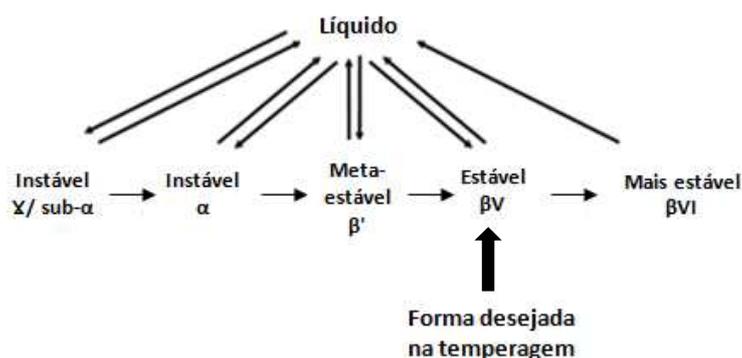


Figura 2. Transições polimórficas na manteiga de cacau (BECKETT, 2009).

As modificações cristalinas na manteiga de cacau, com exceção da forma βVI , podem ser obtidas diretamente a partir do estado líquido, em condições apropriadas de resfriamento. Este fato sugere que a transição de βV para βVI é mediada apenas pela transformação sólido-sólido, conforme ilustra a **Figura 2** (BECKETT, 2009).

O ponto de fusão das formas cristalinas da manteiga de cacau é indicativo de suas estabilidades. A forma γ , também conhecida como sub-alfa, é a menos estável e de menor ponto de fusão, formada quando a gordura é submetida a um rápido resfriamento até baixas temperaturas. As formas βV e βVI são as mais estáveis da manteiga de cacau (TALBOT, 1994).

Na temperagem do chocolate, é necessário cristalizar a manteiga de cacau na forma polimórfica estável βV . Esta é a forma preferida na fabricação de chocolate porque seu ponto de fusão é suficientemente elevado para que o sólido seja relativamente firme e brilhante à temperatura ambiente, mas baixo o suficiente para derreter na boca (TEWKESBURY *et al.*, 2000).

Durante o armazenamento pode ocorrer lenta transição para a forma β VI. Estudos indicam que a transição completa da forma β V para β VI pode levar 4 meses, podendo ser acelerada por flutuações de temperatura (WILLE & LUTTON, 1966, MARANGONI, 2005).

Esta transformação resulta em um empacotamento mais estreito de cristais na gordura e, conseqüentemente, em uma diminuição no volume. Isto pode se manifestar de várias maneiras, seja por uma contração global de gordura, com uma mudança na aparência física, ou pela recristalização visível, resultando no *fat bloom* (BECKETT, 2009).

Além do polimorfismo desejável durante a produção de chocolate, parâmetros como a proporção de gordura sólida presente, número e tamanho dos cristais, morfologia cristalina e microestrutura são fundamentais na qualidade do produto final (AFOAKWA *et al.*, 2009).

O teor de lipídeos determina as condições de processo, principalmente na etapa de temperagem e na cristalização final, que deve ocorrer no resfriamento e armazenamento do produto (PAJIN *et al.*, 2012).

2.3. Gorduras Alternativas

Por razões tecnológicas e econômicas, como a alta demanda, oferta limitada e custo elevado da manteiga de cacau, existe a necessidade de substituir parcialmente esta matéria-prima na produção de chocolate. Com isso, as gorduras alternativas têm sido amplamente utilizadas na fabricação de chocolates (LIPP & ANKLAM; 1998).

Gorduras alternativas à manteiga de cacau (*cocoa butter alternatives* - CBAs) é um termo genérico para as gorduras que desempenham parcial ou completamente a função característica da manteiga de cacau, sendo classificadas em três grupos:

- Gorduras substitutas à manteiga de cacau (*cocoa butter substitutes* - CBS): de fonte láurica (óleo de coco, palmiste, triacilgliceróis de cadeia média (TCM)), apresentam incompatibilidade com a manteiga de cacau, não sendo

recomendada a mistura de mais de 5% em relação ao teor de manteiga de cacau (NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).

- Gorduras substitutas não-láuricas de manteiga de cacau (*cocoa butter replacers* - CBR): são parcialmente compatíveis com a manteiga de cacau, no entanto, podem possuir alto teor de ácidos graxos *trans*. Suas fontes são: óleo de soja, colza, óleo de algodão, óleo de amendoim, oleína de palma. Estas gorduras são utilizadas principalmente na fabricação de recheios (SHUKLA, 2006; NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).

- Gorduras equivalentes à manteiga de cacau (*cocoa butter equivalents* - CBE): gorduras vegetais não láuricas, que possuem propriedades físico-químicas semelhantes à manteiga de cacau e miscíveis em qualquer quantidade sem alterar as propriedades da manteiga de cacau, pois possuem o mesmo perfil de ácidos graxos e os mesmos triacilgliceróis simétricos: POP, POS e SOS. São obtidas de óleo de palma, manteiga de *illipe*, manteiga de karité, manteiga de *Kokum*, sal (*Shorea robusta*) e frações médias da palma (HAI-XIONG, 2005).

Por exemplo, o óleo de palma contém POP, que pode ser separado dos outros triacilgliceróis por fracionamento. Os óleos de karité (*shea*) e sal contêm SOS, que também pode ser isolado por fracionamento. Já a manteiga de *illipe* contém principalmente POS e SOS. Assim, a **Figura 3** ilustra que, com o fracionamento adequado e a mistura apropriada dos triacilgliceróis, é possível a fabricação de gorduras CBE com propriedades muito próximas às da manteiga de cacau (BECKETT, 2009).

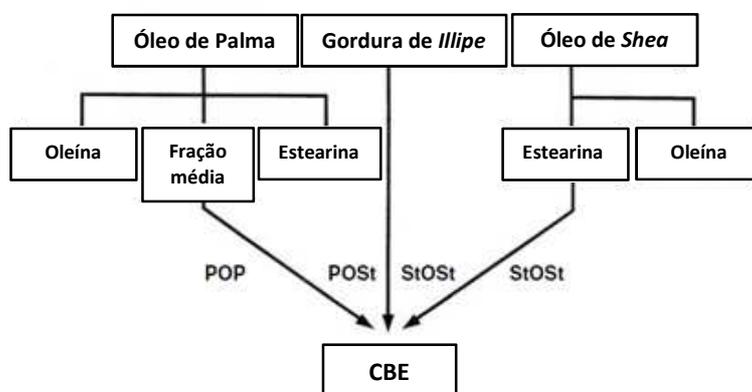


Figura 3. Esquema do processo de obtenção de CBE (BECKETT, 2009).

Na **Tabela 1** é demonstrada a comparação do teor de triacilgliceróis da manteiga de cacau e dos óleos mais utilizados na produção de CBE: palma, *illipe* e karité (*shea*). Observa-se que a manteiga de cacau tem maior teor de POS, enquanto o óleo de palma contém mais POP, a gordura de *illipe* tem predominância de POS e SOS e a manteiga de karité, maior teor de SOS.

Alguns autores recomendam a adição de 15 a 30% de CBE à manteiga de cacau para a melhoria da estabilidade térmica dos chocolates (NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).

Tabela 1. Comparação dos triacilgliceróis da manteiga de cacau e gorduras vegetais utilizadas na produção de CBE (BECKETT, 2009).

Triglicerídeos	Manteiga de Cacau	Óleo de Palma	Gordura de <i>Illipe</i>	Manteiga de karité (<i>shea butter</i>)
Saturados	2,2	8,5	3,1	3,7
Monoinsaturados				
MOP	0,9	1,2	-	-
MOST	1,3	-	-	-
POP	12,0	24,1	6,6	0,5
POS	34,8	7,0	34,3	6,4
StOSt	25,2	0,5	44,5	29,6
SOS Total	78,2	32,8	85,4	36,5
SSO Total	4,1	5,3	0,4	3,1
2 insaturações	16,0	25,0	9,0	38,7
3 insaturações	3,5	19,8	2,1	18,2
> 3 insaturações	-	0,5	-	-

Ácidos graxos: P – palmítico, M – mirístico, St – esteárico, O – oléico, S – saturado.

Segundo LEISSNER *et al.* (1993) e LUCCAS (2001), o teor de gordura sólida em temperaturas abaixo de 25°C representa a dureza de uma gordura. Um dos dados mais importantes e práticos utilizados na indústria para avaliação da qualidade da manteiga de cacau e gorduras alternativas é a diferença entre o teor de sólidos da gordura na faixa de 25 e 35°C, denominado ΔS_{25-35} , que representa o perfil de fusão da gordura na boca, o qual está associado diretamente com a sensação de frio e ao desprendimento de sabor. A presença de

sólidos em temperaturas próximas a 35°C é reconhecida sensorialmente por propiciar cerosidade, a qual é facilmente detectada durante a degustação.

Por isso, para que uma gordura possa ser utilizada como alternativa à manteiga de cacau na fabricação de chocolate, ela deve ser dura e quebradiça à temperatura ambiente, com teor de sólidos a 25°C superior a 50%, apresentar boas propriedades de fusão na boca, alto valor ΔS_{25-35} , além de não ter residual ceroso, com valores baixos ou inexistentes de sólidos acima de 35°C.

2.4. Temperagem

Devido à natureza polimórfica da manteiga de cacau, o chocolate deve ser temperado ou pré-cristalizado. A temperagem é um processo de cristalização controlada, que tem por objetivo induzir a formação de cristais estáveis, do tipo βV , na manteiga de cacau. Além disso, quando realizada adequadamente, pode retardar a migração da gordura e posterior recristalização na superfície do chocolate, causando o *fat bloom* (HARTEL, 1991; COHEN *et al.*, 2004; BECKETT, 2009).

Os principais objetivos da temperagem são: permitir rápida solidificação do chocolate no molde; induzir a um empacotamento adequado dos triacilgliceróis e, conseqüentemente, maior contração de volume, facilitando a desmoldagem; evitar a formação do *fat bloom* no resfriamento e no armazenamento; obter um produto final com boas características de brilho, tensão de ruptura (*snap*) e fusão (COHEN *et al.*, 2004).

Assim, a forma βV é produzida a partir de um processo de têmpera que envolve um complexo perfil de temperatura no qual as sementes de cristalização são produzidas. No entanto, outros polimorfos podem ser nucleados e crescer durante a moldagem e resfriamento, se a velocidade de resfriamento for excessiva (TEWKESBURY *et al.*, 2000).

As formas de empacotamento molecular da manteiga de cacau podem ser alteradas por meio da mistura com outras gorduras alternativas e com a gordura de leite, exigindo modificações nas condições de processo (LUCCAS, 2001).

Segundo TEWKESBURY *et al.* (2000), a presença de quaisquer polimorfos com temperatura de fusão mais baixa pode reduzir a qualidade do produto final de diversas maneiras:

- O chocolate sólido é muito mais macio à temperatura ambiente, derrete facilmente, afetando a tensão de ruptura e aceitabilidade do consumidor;
- Maior dificuldade para desmoldar, devido à maior maciez e à menor contração volumétrica que ocorre durante a solidificação;
- Os polimorfos menos estáveis podem se cristalizar posteriormente, de maneira desordenada, nas formas βV ou βVI , causando o *fat bloom*, que confere uma aparência inaceitável no produto.

O processo de temperagem mais comumente utilizado envolve as etapas apresentadas na **Figura 4**. Primeiramente, é realizado o aquecimento da massa de chocolate para completa fusão dos cristais de gordura, em temperaturas próximas a 45°C. A seguir, é realizado o resfriamento, de forma controlada e sob agitação, para induzir a cristalização da gordura, removendo o calor sensível e formando os cristais instáveis e estáveis. A taxa de resfriamento deve ser próxima de 2°C/min até a temperatura de aproximadamente 27°C. Por fim, realiza-se o reaquecimento da massa para fusão dos cristais instáveis, ao redor de 30-32°C (BECKETT, 2009).

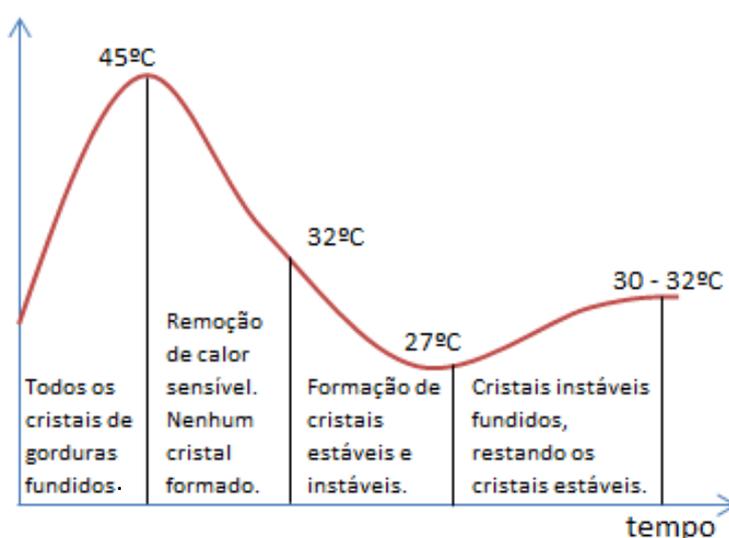


Figura 4. Etapas do processo de temperagem (BECKETT, 2009).

Na temperagem ocorre a cristalização de cerca de 2-4% da gordura presente na mistura, resultando no aumento da viscosidade da massa. A cristalização continua durante o resfriamento do chocolate alcançando aproximadamente 75% de cristais (TIMMS, 2003).

Chocolates com diferentes ingredientes na formulação frequentemente requerem protocolos de temperagem diferenciados. Adicionalmente, chocolates imprópriamente temperados ou cristalizados estão associados ao fenômeno do *fat bloom*, considerado o principal problema de qualidade na indústria de chocolates (DEPYPERE *et al.*, 2009).

O *fat bloom* pode ser definido pela migração da fração líquida da gordura e sua recristalização não controlada na superfície do chocolate (COHEN *et al.*, 2004).

O mecanismo específico pelo qual este fenômeno ocorre ainda é desconhecido, embora diversas teorias tenham sido propostas. A teoria mais aceita é a de que o *fat bloom* seja formado devido à transição polimórfica da manteiga de cacau de βV para βVI (LOHMAN & HARTEL, 1994; LONCHAMPT & HARTEL, 2004).

Além da temperagem mal conduzida, o armazenamento sob condições inadequadas também pode resultar em *fat bloom*, afetando adversamente os atributos de aparência e tensão de ruptura, uma vez que geralmente promove a formação de superfícies esbranquiçadas e não uniformes (SCHENK; PESCHAR, 2004).

O *fat bloom* também é verificado quando gorduras incompatíveis com a manteiga de cacau são adicionadas ao chocolate. Outra causa comum é o resfriamento incorreto dos chocolates temperados (LONCHAMPT & HARTEL, 2004).

2.5. Resfriamento

Os principais objetivos da etapa de resfriamento são formação do restante dos cristais da fase lipídica e solidificação do chocolate.

Os parâmetros de qualidade do chocolate, como brilho e *snap*, são influenciados tanto pela pré-cristalização correta quanto pelo processo de resfriamento. Assim, é possível obter um produto de baixa qualidade por condições de resfriamento inadequadas, mesmo que o chocolate tenha sido bem temperado (FRANKE, 1998).

Diferentes condições de processo afetam a cristalização e solidificação da fase gordurosa do chocolate, como a temperatura dos moldes e do ar de resfriamento, além da umidade relativa do ambiente (KEIJBETS *et al.*, 2010).

A temperatura do ar utilizado em túneis de resfriamento comerciais durante a fabricação de chocolate é geralmente 10-15°C, com fluxo de ar constante. Em média, é necessária uma redução de 10°C na temperatura do chocolate para a cristalização (KEIJBETS *et al.*, 2010).

O tempo necessário para o resfriamento e solidificação depende da taxa de transferência de calor a partir do chocolate para o ar, que depende da temperatura e da taxa de fluxo do ar utilizada.

Uma taxa de resfriamento muito alta pode induzir a nucleação esporádica e crescimento de polimorfos instáveis no chocolate, resultando em um produto de qualidade inferior. Ou seja, a necessidade de cristalizar a manteiga de cacau na forma β_V limita a taxa de resfriamento que pode ser aplicada. Baixas temperaturas ou curtos períodos de refrigeração podem gerar polimorfos menos estáveis, tais como a forma β' , e podem resultar numa falta de estabilidade e pouca contração do chocolate, causando problemas na desmoldagem e posterior armazenamento do produto (BECKETT, 2009; TEWKESBURY *et al.*, 2000).

Com uma baixa temperatura do ar, existe o risco de ocorrer o fenômeno conhecido como *sugar bloom*, que consiste na solubilização do açúcar e recristalização do mesmo na superfície do chocolate, devido à condensação de umidade sobre a superfície do produto na fase de resfriamento. Por isso, é recomendável manter a temperatura de resfriamento acima do ponto de orvalho

(temperatura na qual começa a condensar a umidade do ar ambiente) para prevenir este fenômeno (BECKETT, 2009; KEIJBETS *et al.*, 2010; TEWKESBURY *et al.*, 2000).

2.5.1. Mecanismos de resfriamento

Quando se resfria e cristaliza qualquer produto contendo gordura, ocorrem dois eventos: remoção do calor específico, para resfriar o produto, e liberação do calor latente, para a cristalização da gordura (BECKETT, 2009).

Os túneis empregam três mecanismos de transferência de calor: condução, através do contato direto dos componentes sólidos (produto, molde e esteira transportadora), convecção, pelas correntes de ar de refrigeração acima e abaixo do molde, e radiação, com placas de absorção refrigeradas a água (TEWKESBURY *et al.*, 2000).

O resfriamento por condução é o mais eficiente, devido ao contato direto com o produto. Já o resfriamento por convecção forçada é a forma mais utilizada industrialmente, sendo o segundo método mais eficiente, desde que a parte superior e as laterais do produto estejam na corrente de ar do túnel. A forma menos eficiente de resfriamento é a radiação, utilizada como complemento às outras formas de remoção de calor, por não ser capaz de fornecer a capacidade de resfriamento necessário em uma linha de produção (BECKETT, 2009; TEWKESBURY *et al.*, 2000).

2.5.2. Zonas de resfriamento

Os túneis comerciais mais comuns operam por convecção em fluxo contracorrente horizontal de resfriamento, com ar que flui da saída em direção à entrada do túnel (GREER, 1962; TEWKESBURY *et al.*, 2000).

Refrigeradores mais antigos não costumam ter zonas distintas de temperatura, possuindo uma fonte única de ar frio que deve ser orientada de tal forma a otimizar o resfriamento, enquanto os equipamentos mais modernos normalmente têm pelo menos três zonas de temperatura, sendo:

Zona 1 – na qual ocorre remoção do calor específico, operando geralmente com temperaturas entre 12-15°C;

Zona 2 – na qual grande parte do calor latente é removida, ocorrendo o início da cristalização. Operação em temperaturas típicas entre 7-10°C;

Zona 3 – o produto é aquecido até ligeiramente acima do ponto de orvalho da sala de embalagem antes de sair do túnel.

Este zoneamento visa permitir graus diferentes de resfriamento em secções separadas, de modo que a temperatura de secções individuais possa ser controlada.

Refrigeradores mais antigos, que usam placas frias para o resfriamento e têm baixo fluxo de ar, exigem maior gradiente de temperatura, o que pode resultar na condensação de umidade no interior do túnel (BECKETT, 2009).

A velocidade do ar em um refrigerador tem que ser elevada o suficiente para promover um fluxo turbulento através dos moldes. Além disso, o ar não deve soprar diretamente sobre o chocolate, pois pode causar ondulações no produto moldado (BECKETT, 2009).

A experiência dos fabricantes de chocolate indica que um resfriamento inicial lento resulta em um melhor brilho do que um resfriamento rápido. Ou seja, a taxa de cristalização da fase lipídica deve ser baixa. Por outro lado, um resfriamento lento requer maior tempo e túneis de resfriamento mais extensos para a obtenção de um produto com a solidificação necessária para o empacotamento adequado da fase gordurosa do produto (MUNTENER, 1988; EVAGELHO, 1993; ZIEGLER, 1995 citados por FRANKE, 1998).

Para realizar um resfriamento suave, adequado para que se obtenha o brilho desejado num curto espaço de tempo, os túneis de resfriamento são operados em duas ou mais etapas. No primeiro estágio, o resfriamento é realizado sem a convecção forçada (velocidade do ar é igual a zero), de modo que um resfriamento relativamente lento e a cristalização ocorram. Na segunda etapa, o resfriamento é intensificado por convecção forçada para obter a solidificação desejada da superfície do chocolate. Para uma mesma massa de chocolate, a configuração correta dos tempos de resfriamento para cada secção e as

condições de resfriamento adequadas (temperatura e velocidade) dentro das seções dependem da espessura do chocolate, tamanho, temperatura e capacidade calorífica. Esta decisão é comumente feita com base em experiências anteriores e, se necessário, por meio de testes de tentativa e erro na linha de produção, que geram altos custos para o fabricante (FRANKE, 1998).

O controle de temperatura é fundamental para o processo de moldagem. Contudo, poucos trabalhos estudaram o efeito da variação da temperatura do chocolate moldado durante o resfriamento (TEWKESBURY *et al.*, 2000).

A **Figura 5** apresenta a diferença entre os calores específicos de massa de chocolate ao leite temperado a diferentes velocidades de resfriamento (0,1; 2 e 10°C/min), obtida por experimentos de cristalização em DSC. É possível observar que o chocolate temperado apresenta grande variação na temperatura de pico nas diferentes taxas de resfriamento (TEWKESBURY *et al.*, 2000).

Como o crescimento de cristais é um processo mais lento no chocolate temperado do que em um produto não-temperado, mudanças nas taxas de resfriamento afetam mais intensamente o perfil de cristalização observado em DSC. Assim, com taxas mais altas de resfriamento, o pico de calor específico do chocolate temperado é muito similar ao do não-temperado, no qual as formas polimórficas mais instáveis são formadas. Por outro lado, taxas mais baixas de resfriamento propiciam maior tempo para a cristalização do produto em formas polimórficas mais estáveis (TEWKESBURY *et al.*, 2000; STAPLEY *et al.*, 1999).

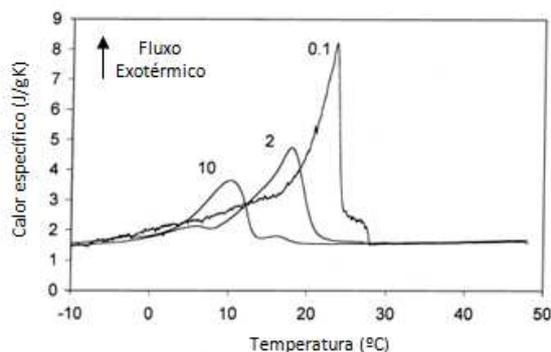


Figura 5. Diferença entre calores específicos de chocolate ao leite temperado submetido a taxas de resfriamento de 0,1, 2 e 10°C/min, obtida por experimentos de cristalização em DSC (STAPLEY *et al.*, 1999).

3. Objetivos

Objetivo geral:

Estudar a influência da fração lipídica e do fluxo de resfriamento na cristalização e estabilidade física de chocolate do tipo amargo.

Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da gordura vegetal equivalente à manteiga de cacau (CBE) na cristalização de chocolate amargo durante o resfriamento;
- Estudar o impacto da direção do fluxo de ar na cristalização dos chocolates e na eficiência energética do resfriamento em túnel.

4. Materiais e métodos

4.1. Processamento dos chocolates

4.1.1. Formulações

A **Tabela 2** apresenta as formulações de chocolate amargo que foram utilizadas neste estudo.

Como o Brasil não tem produção local de gorduras CBEs, as indústrias de chocolate compram esta matéria-prima de diversos fornecedores, dependendo da variação de preço durante o ano. Por este motivo, foram escolhidos dois fornecedores diferentes de CBE, para avaliar o impacto da utilização desta gordura em chocolate amargo.

O teor de gordura total foi padronizado em 33,60% e foram variados os teores de manteiga de cacau e CBEs, dos fornecedores A e B (denominadas como CBE1 e CBE2), sendo os testes:

- **MC**: com 100% de manteiga de cacau;
- **MC/CBE1**: com 50% manteiga de cacau e 50% de gordura vegetal CBE1;
- **CBE1**: com 100% de gordura vegetal CBE1;
- **MC/CBE2**: com 50% manteiga de cacau e 50% de gordura vegetal CBE2;
- **CBE2**: com 100% de gordura vegetal CBE2.

Tabela 2. Formulações de chocolate amargo utilizadas nos testes.

Ingredientes	Formulação (%)				
	MC	MC/ CBE1	CBE1	MC/ CBE2	CBE2
Açúcar cristal moído	47,18	47,18	47,18	47,18	47,18
Licor de cacau natural	40,00	40,00	40,00	40,00	40,00
<i>Manteiga de cacau desodorizada</i>	<i>12,00</i>	<i>6,00</i>	-	<i>6,00</i>	-
<i>Gordura vegetal CBE1</i>	-	<i>6,00</i>	<i>12,00</i>	-	-
<i>Gordura vegetal CBE 2</i>	-	-	-	<i>6,00</i>	<i>12,00</i>
Lecitina de soja padrão	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Poliricinoleato de poliglicerila (PGPR)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Vanilina	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Teor total de lipídeos	33,60	33,60	33,60	33,60	33,60

Segundo o fornecedor dos derivados de cacau, o licor de cacau é composto por um *blend* de amêndoas de diferentes origens, com 50% Bahia, 20% Pará e 30% Gana, e a manteiga de cacau 70% Bahia e 30% Gana, ambos com predominância de amêndoas Bahia, conhecida por apresentar maior maciez que as demais origens.

Os fornecedores e origens das matérias-primas estão listados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Informações das matérias-primas utilizadas nas formulações.

Ingredientes	Fornecedor	Origem	Código
Açúcar refinado extra fino amorfo	Usina São João	Brasil	-
Líquor de cacau natural LN700	Cargill Agrícola SA	Bahia, Pará e Gana	LC
Manteiga de cacau desodorizada	Cargill Agrícola SA	Bahia e Gana	MC
Gordura vegetal CBE 1	A	EUA	CBE1
Gordura vegetal CBE 2	B	Uruguai	CBE2
Lecitina de soja padrão	Imcopa	*	-
Poliricinoleato de poliglicerila (PGPR)	SGS	*	-
Vanilina	Rhodia	*	-

* não informada.

Para as análises de caracterização, a manteiga de cacau do licor (LC) foi extraída por prensagem, conforme Vieira *et al.* (*no prelo*), sendo que 200 g de licor foram aquecidos a 60°C, colocados em sacos de lona e prensados em prensa hidráulica manual Charlott (São Paulo, Brazil) até 40 t/cm² por um período total de 40 minutos. Após a prensagem, a manteiga de cacau obtida foi filtrada à vácuo e centrifugada a 3600 rpm por 15 minutos.

4.1.2. Processo de fabricação

A mistura dos ingredientes, com teor de gordura inicial de 24%, foi realizada em homogeneizador piloto horizontal Jafinox, com capacidade para 5 kg, até obtenção de uma massa plástica e homogênea.

O refino das massas de chocolate amargo foi conduzido em refinador piloto Jafinox de 5 rolos, até atingir 24 - 27 µm. O diâmetro máximo das partículas foi medido em micrômetro digital Digimess, com escala de 0 a 25 mm, com diluição da massa de chocolate amargo em óleo mineral na proporção de 1:1 (m/m).

Em seguida, a conchagem foi realizada em homogeneizador piloto horizontal Jafinox, com capacidade para 5 kg, sendo 6h de conchagem seca, 2h de conchagem plástica e 0,5h de líquida, com temperatura máxima de 65°C na massa de chocolate.

A etapa de temperagem foi realizada em temperadeira compacta Jafinox, com capacidade para 9 kg, com controle da taxa de resfriamento. A curva de temperagem utilizada foi padronizada em 42°C (fusão dos cristais), 27,7°C (resfriamento) e 30°C (reaquecimento), com duração total de 25 minutos.

O índice de temperagem foi avaliado em temperímetro Exotherm Smart e padronizado entre 4,0 e 6,0, para minimizar os efeitos de variação na pré-cristalização dos chocolates, já que o objetivo principal deste estudo é estudar o impacto do resfriamento.

4.1.3. Resfriamento

Para os testes de resfriamento dos chocolates, foi utilizado o túnel de resfriamento de troca indireta Jafinox, apresentado na **Figura 6**, com 10 m de comprimento de área fria, esteira de 0,6 m de largura e dois trocadores de calor.



Figura 6. Túnel de resfriamento de troca indireta Jafinox, utilizado para os testes deste estudo, visão frontal (a) e saída do túnel (b).

Foram estudados os fluxos contracorrente, co-corrente e misto (contracorrente até a metade do túnel seguido de co-corrente), conforme ilustra a **Figura 7**. Foram colocados termopares (*dataloggers*) em 6 pontos diferentes do túnel para medição da temperatura do ar no início, meio e fim do túnel, no compartimento superior (local de saída do ar, pontos 2, 4 e 6) e onde os moldes percorriam o túnel (pontos 1, 3 e 5).

Além disso, em cada teste, foi medida a eficiência energética, através de um medidor de consumo energético Kron Mult-K 30Wh.

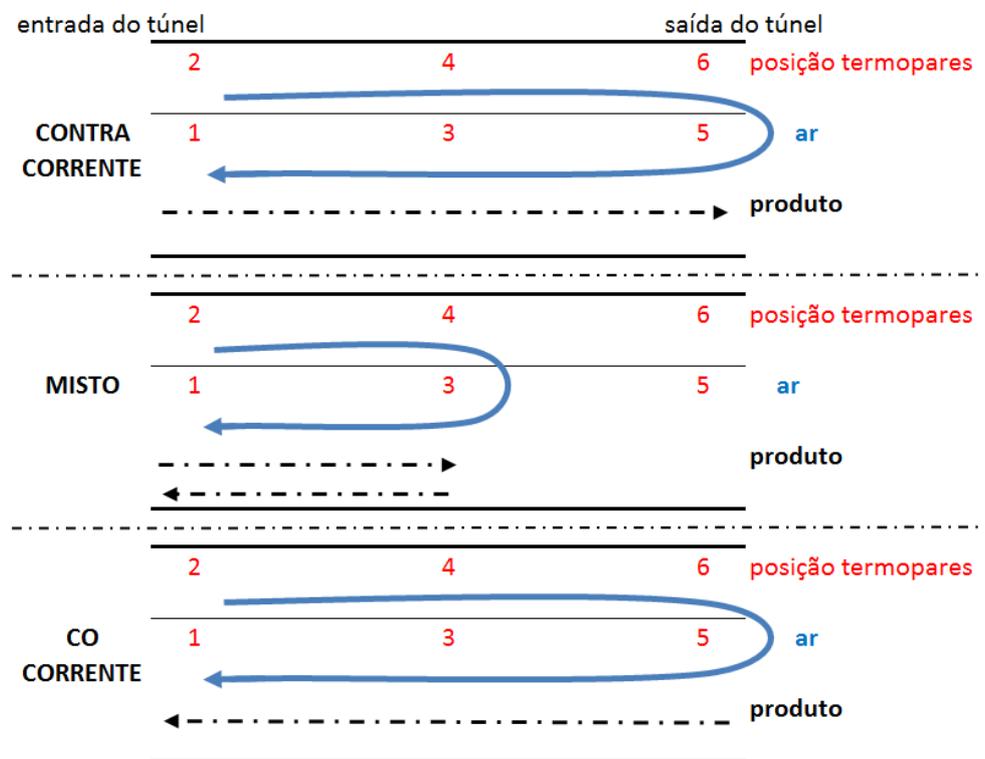


Figura 7. Diferentes fluxos de ar utilizados no túnel durante a etapa de resfriamento.

O processo de moldagem foi padronizado para todos os testes, sendo fixado o número de moldes de policarbonato por teste em 10 unidades, quantidade dosada de chocolate recém-temperado ao redor de 150 g por molde, raspagem e

batimento dos moldes para nivelar e tirar bolhas de ar antes de levá-los para o túnel de resfriamento.

Para determinação da temperatura dos chocolates nos moldes durante o processo de resfriamento, foram utilizados termopares presos nas cavidades dos moldes, ligados a um registrador de dados de 6 canais (Almemo Ahlborn, modelo 2390-5) com leituras a cada 1 minuto.

Após o resfriamento, os chocolates foram desmoldados, embalados em papel alumínio e armazenados em sala climatizada, com temperatura controlada de 20°C, para a estabilização da rede cristalina.

4.2. Caracterização das frações lipídicas

A avaliação experimental e metodologias analíticas associadas a este estudo foram realizadas conforme condições preconizadas pelos métodos oficiais da AOCS (AOCS, 2009) e metodologias consolidadas na literatura técnica para chocolates.

4.2.1. Ácidos graxos livres: A composição em ácidos graxos livres foi realizada segundo o método AOCS Ca 5a-40 (2009).

4.2.2. Índice de saponificação calculado: O índice de saponificação foi obtido teoricamente a partir da composição em ácidos graxos pelo método da AOCS Cd 3a-94 (2009).

4.2.3. Índice de iodo calculado: O índice de iodo foi obtido segundo o método AOCS Cd 1c-85 (2009), calculado a partir da composição em ácidos graxos.

4.2.4. Índice de peróxido: O índice de peróxido foi determinado pelo método AOCS Cd 8b-90 (2009).

4.2.5. Composição em ácidos graxos: Foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent 6850 Series GC System), após a esterificação realizada segundo o método de HARTMAN e LAGO (1973). Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram separados de acordo com o procedimento da AOCS Ce 1f-96 (2009) em coluna capilar DB-23 Agilent (50% Cyanopropyl – methylpolysiloxane), de dimensões: 60 m x 0,25 mm AE interno x 0,25 mm filme.

As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo da coluna = 1,0 mL/min; velocidade linear = 24 cm/s; temperatura do detector = 280°C; temperatura do injetor = 250°C; temperatura do forno = 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 24 min; gás de arraste – hélio; volume de injeção = 1,0 mL, split 1:50. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

4.2.6. Composição em triacilgliceróis (TAGs): Foi determinada segundo o método AOCS Ce 5-86 (2009), em cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent 6850 Series Gc System), utilizando as condições de análise e preparação das amostras conforme descrito por RIBEIRO *et al.* (2009). A coluna capilar utilizada foi DB-17 HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl – methylpolysiloxane), com dimensões de 15 m, Ø int: 0,25 mm e 0,15 μm filme. Split 1:50.

As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo coluna = 1,0 mL/min.; Velocidade linear = 40 cm/seg; Temperatura do detector: 375°C; Temperatura do injetor: 360°C; Temperatura Forno: 280 - 340°C – (2°C/min), 340°C – 40 minutos; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1,0 μL , split 1:100; Concentração amostra: 10 mg/mL tetrahidrofurano.

Os grupos de TAGs foram identificados por comparação dos tempos de retenção, segundo Antoniosi *et al.* (1995) e comparados com os dados de Andrikopoulos (2002).

4.2.7. Conteúdo de gordura sólida (SFC): Foi determinado utilizando Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) Bruker pc120 Minispec, com auxílio de banhos secos de alta precisão (0 – 70°C \pm 0,1°C) Tcon 2000

(Duratech, EUA), para acondicionamento das amostras nas temperaturas de leitura (10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40°C), seguindo o método AOCS Cd 16b- 93: método direto, leitura das amostras em série, com temperagem para manteiga de cacau e gorduras especiais (AOCS, 2009).

4.2.8. Ponto de fusão: O ponto de fusão foi obtido pela temperatura correspondente ao teor de sólidos de 4% encontrado na análise de perfil de sólidos realizada em RMN (Ressonância Magnética Nuclear) (KARABULUT *et al.*, 2004).

4.2.9. Curva de resfriamento pelo equipamento Linetronic: Amostra foi aquecida em estufa a 75°C, filtrada em papel-filtro nº15 e mantida por meia hora nesta temperatura. Transferiu-se 25g da amostra para o frasco de Shukoff, que foi colocado no banho a 0°C, para medição de temperatura a cada minuto até o final da cristalização pelo equipamento Linetronic Thermo Twin (Método Oficial GERKENS, 2005). Este procedimento é baseado no método referência: IOCCC 110/1988 (UIPAC 2.132), que descreve o processo de amostragem e teste. Através do gráfico obtido, no qual o eixo Y representa a temperatura e o eixo X, o tempo decorrido. Na manteiga de cacau, a curva de resfriamento normalmente apresenta um “primeiro estágio” (geralmente pela presença de triacilgliceróis trissaturados), uma temperatura mínima e uma máxima. O valor de ΔT provê informação acerca da capacidade de cristalização, podendo dizer o quão rapidamente a gordura se solidifica. Um alto valor de ΔT indica que grande quantidade da manteiga de cacau está cristalizada. O parâmetro Δt é o tempo de cristalização, o fator Q ($\Delta T / \Delta t$) é a taxa de resfriamento, sendo comumente interpretado em algumas fábricas de chocolate, em termos de comportamento de cristalização, como: $Q > 0,15$ indica manteiga de cacau com boa cristalização e $Q < 0,05$ indica que a manteiga de cacau não é aceitável (GERKENS, 2005).

4.2.10. Eventos de cristalização e de fusão por DSC: As curvas de cristalização e fusão foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) de acordo com os métodos AOCS Cj 1-94 e Cd 16b-93 (AOCS, 2009), no equipamento DSC Q 2000 (TA Instruments) juntamente com o Refrigerator Cooling System 90 (TA Instruments). As amostras (~10mg) foram fundidas e submetidas a resfriamento desde 80°C até -40°C à taxa de 10°C/min; em seguida, foram estabilizadas por 30 min a -40°C e posteriormente aquecidas a 5°C/min até 80°C.

Foram determinados os parâmetros de fusão e cristalização das amostras: temperatura de início (T Início), temperatura final (T Fim), T Início – T Fim (ΔT), temperatura máxima de pico (T máx de pico), em °C, altura de pico em W/g e entalpias de fusão e cristalização, em J/g.

4.2.11. Polimorfismo: As formas polimórficas foram determinadas por difração de Raios-X, segundo o método AOCS Cj 2-95 (AOCS, 2009). O equipamento utilizado foi o difratômetro Philips (PW1710), utilizando a geometria Bragg-Brentano (θ - 2θ) com um monocromador de grafite para o feixe difratado e tamanhos de passos de 0,03 graus (2θ) e tempo de aquisição de 2 segundos por ponto medido. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, tensão de 40KV e corrente de 30 mA). As amostras foram coletadas e analisadas na forma sólida (cristalizadas). As análises foram realizadas a 25°C e a identificação da forma polimórfica foi realizada a partir dos *shorts spacings* (distâncias entre os grupos acila paralelos no triacilglicerol) característicos dos cristais (AOCS, 2009; SCHENK & PESCHAR, 2004).

4.3. Análises dos chocolates

4.3.1. Viscosidade plástica e limite de fluidez

Foram determinadas a viscosidade plástica e o limite de fluidez das massas de chocolate amargo em viscosímetro Brookfield modelo RVDVII+ Pro com

adaptador para pequenas amostras, utilizando *spindle* SC4-28 e temperatura de $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$. As rotações utilizadas foram de 1, 2,5, 5, 10, 20, 40 e 60 RPM.

Para cálculo dos resultados, foi utilizado o programa Rheocalc, V3.3, com o modelo de Casson NCA-CMA, específico para aplicações que envolvam o comportamento reológico do chocolate, sendo a equação: $T = T_0 + HD$, onde: T = limite cisalhamento, T_0 = limite de fluidez, h = viscosidade plástica, D = taxa de cisalhamento (DHILLON, 2011).

4.3.2. Teor de umidade

O teor de umidade dos chocolates foi determinado segundo o método oficial 984.20 da AOAC (HELRICH, 1990 citado por LUCCAS, 2001), em equipamento Karl Fischer da marca Methrom Titroline.

4.3.3. Diâmetro máximo das partículas (granulometria)

O monitoramento da granulometria das massas de chocolate amargo foi obtido por meio de um micrometro digital, marca Digimess, com escala de 0 a 25 mm, com amostras das massas refinadas coletadas em diferentes posições do refinador de rolos (extremidades e meio) e dispersas em óleo mineral na proporção aproximada de 1:1 (m/m) (LUCCAS, 2001).

4.3.4. Distribuição do tamanho das partículas

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas foram determinados em Analisador de Distribuição de Tamanho de Partículas modelo Partica LA-950-V2 (Horiba Instruments, Kyoto, Japão) com sistema de difração de raios laser. As amostras foram dispersas em óleo mineral e analisadas em célula de pasta, com 3 repetições para cada amostra. Como diâmetro médio foi considerado o valor de D50 (valor mediano correspondente a 50% da distribuição das partículas) e a polidispersidade foi avaliada pelo índice *span*, calculado por $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$, correspondentes aos diâmetros de 10, 50e 90% da distribuição. O índice de polidispersidade indica a variação do tamanho das partículas (OLIVEIRA, 2005).

4.3.5. Comportamento térmico via DSC

As análises dos eventos de fusão das amostras de chocolate foram realizadas por calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC), seguindo metodologia proposta por AFOAKWA *et al.* (2008).

Todos os parâmetros foram calculados usando o software TA Universal analysis, sendo eles: temperatura de início de fusão (T_i), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), intensidade do pico (I), temperatura final de fusão (T_{ff}), entalpia de fusão (ΔH_f) e índice de fusão (I_f) dos chocolates submetidos aos diferentes testes de resfriamento.

4.4. Avaliação da estabilidade dos chocolates

A estabilidade dos chocolates foi avaliada durante 240 dias, com realização de análises após 10, 60, 120, 180 dias e 240 dias de armazenamento sob temperatura controlada a 20°C.

4.4.1. Índice de brancura (*White Index*)

O aparecimento de *fat bloom* foi avaliado por método colorimétrico, utilizando colorímetro CR 400 Minolta e sistema de leitura CieLab sendo:

L^* : luminosidade ou componente de brilho, com variação de preto a branco;

a^* : variação de verde a vermelho;

b^* : variação de azul a amarelo.

Os valores L^* , a^* e b^* foram obtidos diretamente do equipamento. A média de 10 determinações foi utilizada na obtenção do *White Index* (WI), calculado por meio da Equação 1 (LOHMAN & HARTEL, 1994; GRUNENVALDT, 2009).

$$W = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

Quanto mais alto o valor deste índice, mais branca é a cor da superfície e, portanto, maior o desenvolvimento de *fat bloom*. A cor foi avaliada em 3 amostras de cada chocolate e determinada em triplicata.

4.4.2. Tensão de ruptura (*snap test*)

A determinação da tensão de ruptura das barras de chocolate foi realizada em texturômetro TA.XT2i, Stable Micro System, com base SMS P/W e probe HDP/3PB – *Three Point Bed Ring*, de acordo com LUCAS (2001). Foram realizadas 5 repetições por amostra. O parâmetro avaliado foi a força de ruptura (kgf), aplicada no centro das barras em função da área de ruptura (dimensões: 8,2 x 2,6 x 0,9 cm). A tensão de ruptura foi expressa em kgf/cm².

4.4.3. Hábito polimórfico

Para a difração de Raios-X das amostras de chocolate foi necessário extrair o açúcar da matriz, para que seu padrão difractivo não dificultasse a interpretação do padrão de difração da fase gordurosa do chocolate, seguindo um procedimento adaptado de Cebula e Ziegler (1993). Deste modo, 2 barras (~50g) de chocolate, que estavam armazenadas a 20°C, foram submetidas à redução de tamanho de partículas para dimensões de aproximadamente 1 mm, utilizando facas. Após esta etapa, as partículas de chocolate foram transferidas para um béquer contendo 500mL de água gelada e submetidas a agitação de 400 rpm. Após 1h sob agitação, a suspensão era filtrada e a massa retida no filtro retornava ao béquer. O processo foi repetido mais 4 vezes com novo volume de água, sendo que a quinta lavagem foi efetuada no próprio filtro. No total, foram realizadas 5 lavagens em um intervalo de 4 h. A torta composta de manteiga e liquor de cacau foi submetida a uma filtração à vácuo por 10min para a retirada da água remanescente, usando filtros de papel (maioria dos poros com 14 µm) e um funil de Buchner conectado a um kitassato e uma bomba de vácuo. A torta seca foi colocada em recipientes de plástico contendo cloreto de cálcio anidro (Marca Ecibra) como dessecante. Os recipientes de plástico foram tampados e armazenados dentro de caixas de isopor, antes da realização das determinações de difração de Raios-X a 25°C. Seguiu-se o método AOCS Cj 2-95 (AOCS, 2009). A identificação da forma polimórfica foi realizada a partir do *short spacing* da difração de raio-X (CHAPMAN *et al.*, 1971).

4.4.4. Análise visual da superfície por microscopia eletrônica de varredura

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a superfície íntegra dos chocolates durante o armazenamento. O equipamento utilizado foi o microscópio do tipo de mesa, Hitachi High Technologies America, Inc., modelo TM-3000, conforme metodologia descrita por AFOAKWA *et al* (2009). As amostras foram seccionadas nas dimensões de 20 X 20mm antes do registro das micrografias. A rede cristalina foi observada a 15 kV, com aumentos de 120, 500 e 600 vezes.

4.5. Avaliação estatística dos resultados

Os resultados das determinações de índice de brancura e tensão de ruptura foram avaliados estatisticamente, através de Análise de Variância ANOVA e Teste de Tukey ao nível de significância de 5% para a comparação entre as médias, utilizando o pacote estatístico Statistica[®] (Data Analysis Software System).

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização da fração lipídica

5.1.1. Composição em ácidos graxos e triacilgliceróis

A composição em ácidos graxos das gorduras utilizadas nos testes de resfriamento está apresentada na **Tabela 4**.

Tabela 4. Composição* (%m/m) em ácidos graxos da manteiga de cacau (MC), manteiga contida no licor de cacau (LC) e CBEs.

Ácido Graxo	(%)			
	MC	LC	CBE 1	CBE 2
Palmítico C16:0	25,05	26,07	29,49	32,03
Palmitoléico C16:1	0,27	0,29	0,04	0,07
Margárico C17:0	0,22	0,21	0,13	0,12
Estearico C18:0	34,52	32,60	32,00	29,62
Oléico C18:1	35,21	35,58	34,95	33,63
Linoléico C18:2	3,47	3,99	2,40	3,50
Linolênico C18:3	0,02	0,07	0,02	0,05
Araquídico C20:0	1,04	0,99	0,49	0,69
Behênico C22:0	0,19	0,19	0,46	0,28

(*) Quantificação realizada por normalização dos resultados em % de cada ácido graxo sobre o total.

As amostras de manteiga e licor de cacau apresentaram teores de ácidos graxos semelhantes aos resultados encontrados por SILVA (2015). Já as amostras de CBE apresentaram perfil similar aos valores encontrados por OLIVEIRA (2103). Todas as amostras apresentaram os ácidos graxos majoritários C16:0 (palmítico), C18:0 (esteárico) e C18:1 (oléico), sendo que as CBEs apresentaram maiores teores do ácido graxo palmítico, quando comparadas a manteiga e o licor de cacau.

A partir da composição em ácidos graxos, foi possível calcular o Índice de Iodo (grau de insaturação) e o Índice de Saponificação (quantidade de KOH necessária para saponificar 1 g de óleo ou gordura) das amostras (AOCS, 2009). Assim, na **Tabela 5** estão apresentados estes índices e as demais análises de caracterização das gorduras utilizadas nos testes deste trabalho.

Tabela 5. Determinações realizadas para caracterização da manteiga (MC), licor de cacau (LC) e CBEs utilizadas nos testes de resfriamento.

Determinação	MC	LC	CBE 1	CBE 2
Ácidos graxos livres (% oleico)	1,32	0,88	0,09	0,04
Índice de iodo calculado (cg/g)	37	38	34	35
Índice de saponificação calculado (mg KOH/g)	195	197	195	190
Índice de peróxido (meq/kg)	3,19	3,24	0,93	0,58
Ponto de fusão (°C)*	32,0	31,6	33,2	33,5

*determinado pelo perfil de sólidos, por RMN.

Pode-se observar que a manteiga e o licor de cacau apresentaram maior acidez (porcentagem de ácidos graxos livres) quando comparados às CBEs, que são consideradas gorduras refinadas e devem apresentar máximo de 0,3% de acidez, de acordo com a RDC 270 para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal (BRASIL, 2005).

Todas as gorduras avaliadas apresentaram índice de iodo dentro dos limites da legislação brasileira (35 a 43 $\text{cgI}_2/100\text{g}$), assim como o índice de saponificação (188 a 200 mgKOH/g) e o índice de peróxido, inferior a 5,0 MeqO_2/kg , de acordo com os valores preconizados na RDC 270 (BRASIL, 2005).

Com relação ao ponto de fusão, ambas as CBEs apresentaram ponto de fusão ligeiramente mais elevado. Porém, isso não significa necessariamente que as CBEs sejam mais duras ou mais resistentes ao calor que a manteiga de cacau, já que estas propriedades estão mais relacionadas à curva de sólidos da gordura e serão discutidas mais adiante. Além disso, a variação entre eles foi pequena e está compreendida dentro da faixa de sensibilidade do equipamento ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Na **Tabela 6** está apresentada a composição em triacilgliceróis (TAGs) das amostras lipídicas, elencada por número de carbonos. Os TAGs encontrados em maior quantidade nas amostras foram POP (1-palmitil-2-oleoil-palmitina), SOS (1-estearil-2-oleoil-estearina) e POS (1-palmitil-2-oleoil-estearina), nos quais o ácido oléico ocupa preferencialmente a posição sn-2 da cadeia do glicerol, formando TAGs simétricos na conformação saturado-insaturado-saturado (BECKETT, 2009).

Tabela 6. Composição* (%m/m) em triacilgliceróis (TAG) das amostras de manteiga (MC), licor de cacau (LC) e CBEs utilizadas nos testes.

Grupo	TAG	%			
		MC	LC	CBE1	CBE2
C46	MPP	-	-	1,19	2,54
C48	PPP	-	-	1,15	1,24
C50	PPS	0,61	0,55	0,26	0,48
	POP	20,21	20,42	44,18	44,32
	PLP	1,53	1,48	2,80	2,86
C52	PSS	0,64	0,70	0,56	0,51
	POS	40,84	41,48	11,56	12,64
	POO	4,68	4,77	2,33	2,09
	PLS	2,27	2,25	0,48	0,68
	PLO	0,23	0,26	0,28	0,26
C54	SSS	0,37	0,18	0,64	0,55
	SOS	21,53	21,25	29,56	27,25
	SOO	4,81	4,53	3,75	2,68
	OOO+SLS	1,29	1,22	0,90	1,40
	SLO	0,34	0,30	-	-
C56	SOA+OOA	0,64	0,62	0,35	0,48

Ácidos graxos: P – palmítico, M – mirístico, S – esteárico, O – oléico, L – linoléico, A – araquídico
 (*) Quantificação realizada por normalização de área com resultados apresentados em % mássica de cada triacilglicerol sobre o total.

As amostras apresentaram composição triacilglicérica semelhante à encontrada na literatura, principalmente em seus triacilgliceróis majoritários (LIPP & ANKLAM, 1998; OLIVEIRA, 2013; SILVA, 2015).

Os TAG das gorduras podem ser divididos em quatro grupos principais: trissaturados (SSS), dissaturados (SUS), diinsaturados (SUU) e triinsaturados (UUU). A **Figura 8** apresenta a composição em TAG das gorduras deste estudo divididas nestes quatro grupos.

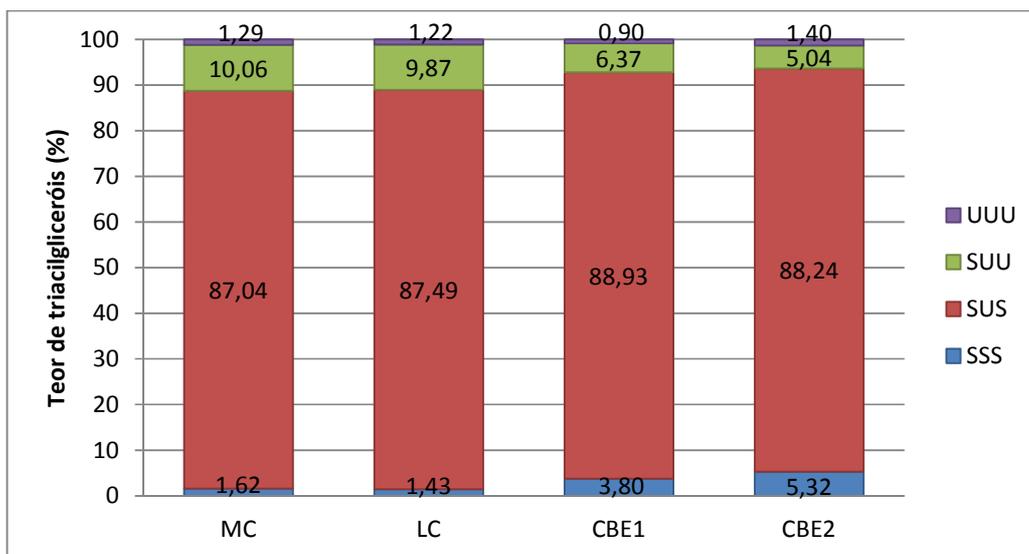


Figura 8. Teor de trissaturados (SSS), dissaturados (SUS) e monossaturados (SUU) e triinsaturados (UUU) (%m/m) nas amostras de manteiga (MC), licor (LC) e CBEs.

Pode-se observar que as amostras possuem majoritariamente TAGs do tipo SUS, com valores similares entre si. As gorduras CBEs apresentaram valores mais elevados de SSS (3,80% na CBE1 e 5,32% na CBE2) que a manteiga e o licor de cacau (1,62% na MC e 1,43% no LC). Segundo BASSO *et al.* (2010), altos teores de SSS podem acelerar a cristalização da gordura.

A **Figura 9** apresenta as proporções dos TAGs simétricos majoritários das gorduras. Estes TAGs (POP, POS e SOS) representam 82,6% (MC), 83,2% (LC), 85,3% (CBE1) e 84,2% (CBE2) do total de TAGs das gorduras avaliadas.

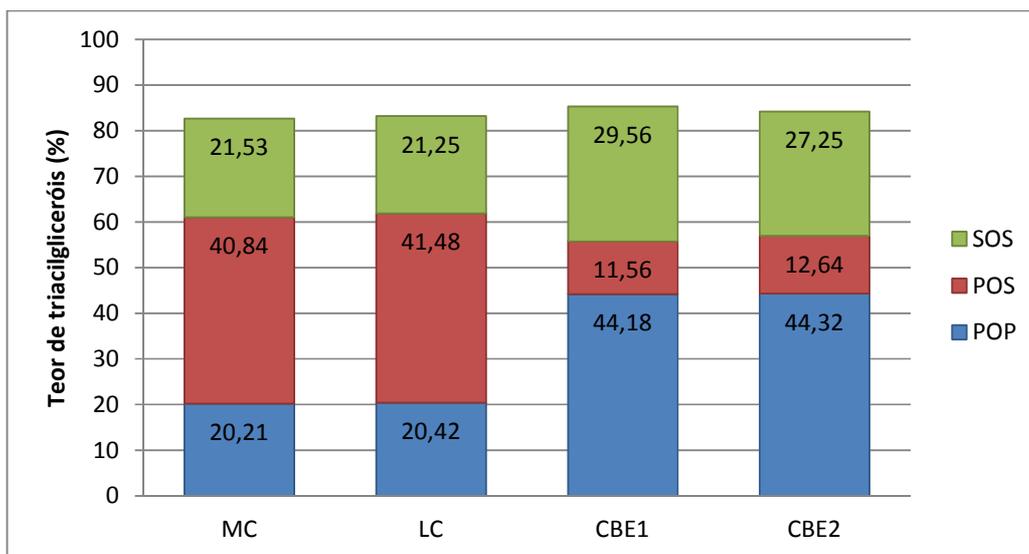


Figura 9. Composição em triacilgliceróis SUS (SOS, POS e POP) na manteiga (MC), licor de cacau (LC) e CBEs utilizadas nos testes.

Nota-se que as CBEs apresentaram composição em triacilgliceróis dissaturados (SUS) bem distinta da manteiga e licor de cacau, com maior quantidade de POP, enquanto que os derivados de cacau apresentaram teor de POS mais elevado. Esta composição diferenciada das gorduras pode ser explicada pelo processo de obtenção das CBEs, no qual é utilizada uma mistura de óleos exóticos (*illipe* e *shea*, por exemplo), provavelmente com quantidade elevada da fração média do óleo de palma, rica em POP (BECKETT, 2009).

Segundo OLIVEIRA (2013), um alto teor do triacilglicerol POS pode ajudar na elevação do teor de sólidos e diminuição da energia liberada no processo de cristalização da fase lipídica do chocolate. Teores elevados do triacilglicerol SOS podem aumentar o teor máximo de sólidos e sugerem a formação da forma polimófica β_V , favorecendo o aumento da resistência térmica do chocolate, enquanto que baixos teores desse triacilglicerol sugerem a formação da forma polimófica β . Já o triacilglicerol POP exerce menor influência no comportamento de cristalização.

5.1.2. Avaliação do comportamento de cristalização da fração lipídica

5.1.2.1. Perfil de sólidos

O conteúdo de gordura sólida em relação à massa total (CGS ou *Solid fat content* - SFC) das matérias-primas lipídicas em função da temperatura de avaliação está apresentado na **Tabela 7**.

Tabela 7. Conteúdo de gordura sólida (%) na manteiga, licor de cacau e CBEs estudadas em diferentes temperaturas.

Conteúdo de gordura sólida (%)							
Amostra	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	ΔS_{25-35}
MC	73,03	63,45	57,03	19,25	0,21	0,05	56,82
LC	74,63	64,73	57,41	18,12	0,38	0,30	57,03
CBE 1	81,83	69,59	64,46	34,82	2,92	0,37	61,54
CBE 2	81,62	69,74	63,16	35,76	3,66	0,05	59,50

É possível observar que as CBEs 1 e 2 possuem perfis muito similares entre si, apresentando maior conteúdo de gordura sólida do que a manteiga e o licor de cacau, com diferença mais pronunciada à 30°C.

Esta diferença entre as CBEs e os derivados de cacau se deve, provavelmente, à variação de origem das matérias-primas já citada anteriormente.

A **Tabela 7** também apresenta a diferença entre o teor de lipídeos no estado sólido a 25°C e 35°C (ΔS_{25-35}) das amostras. Pode-se observar que todas as gorduras apresentaram características de fusão desejáveis, ou seja, duras à temperatura ambiente, com teor de sólidos a 25°C maior que 50%, com boas propriedades de fusão na boca (alto valor ΔS_{25-35}) e sem residual ceroso, com baixo teor de sólidos acima de 35°C.

5.1.2.2. Curva de resfriamento

A **Figura 10** apresenta as curvas de resfriamento das gorduras.

Nota-se que somente as curvas de resfriamento das gorduras CBEs apresentam um “primeiro estágio”, que indica a presença dos triacilgliceróis trissaturados (SSS), já explicitados na análise do perfil de triacilgliceróis.

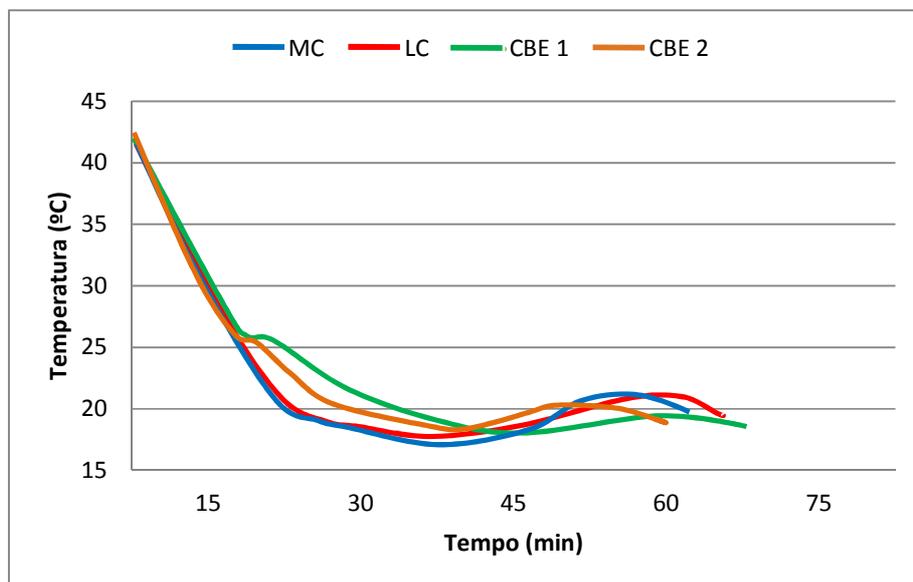


Figura 10. Curva de resfriamento das gorduras utilizadas nos testes.

É possível observar também que a CBE2 cristalizou mais rapidamente que as demais frações lipídicas, devido ao seu teor mais elevado de SSS constatado no perfil de triacilgliceróis desta gordura. Em contrapartida, a CBE1 apresentou maior tempo de resfriamento, provavelmente porque contém maior quantidade de triacilgliceróis insaturados (SUS, SUU e UUU) que a CBE2. Por fim, os derivados de cacau apresentaram perfis de resfriamento muito similares entre si.

Tabela 8. Temperatura mínima (T min), taxa de resfriamento (Q) e tempo total de cristalização das gorduras, obtidas nas curvas de resfriamento.

Amostra	T min (°C)	Q (°C/min)	Tempo total (min)
MC	16,47	0,15	66,39
LC	16,49	0,11	69,23
CBE 1	16,85	0,07	71,25
CBE 2	17,39	0,10	61,24

Complementarmente, na **Tabela 8**, os valores do fator Q ($\Delta T / \Delta t$), que representa a taxa de resfriamento, reforçam a afirmação que a CBE1 apresentou um resfriamento mais lento que as demais, com tempo total de cristalização de

71,25 minutos. Todas as gorduras apresentaram valor de fator Q superior a 0,05°C/min, sendo que a manteiga de cacau apresentou $Q = 0,15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o qual, segundo Gerkens (2005), indica uma boa cristalização.

5.1.2.3. Eventos de cristalização e de fusão por DSC

A **Figura 11** apresenta os termogramas de cristalização e fusão das gorduras utilizadas na produção dos chocolates amargos estudados quanto ao perfil de cristalização no resfriamento.

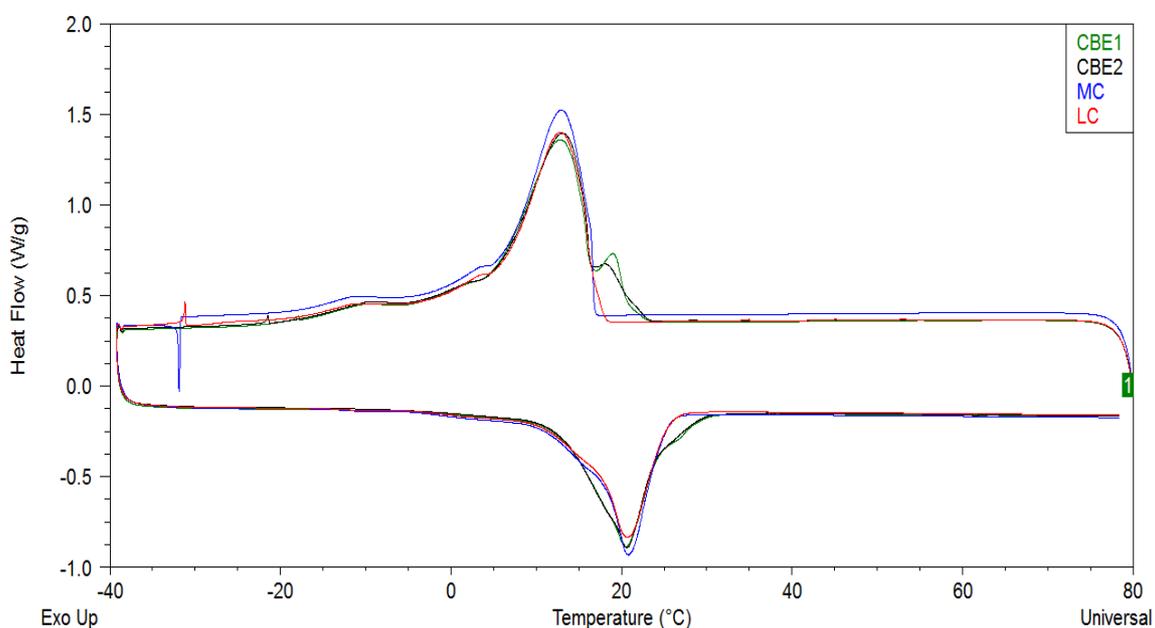


Figura 11. Termogramas de cristalização e fusão das gorduras utilizadas na produção dos chocolates amargos estudados quanto ao perfil de cristalização no resfriamento.

Os resultados obtidos das análises térmicas por DSC das gorduras estão apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Eventos de cristalização e fusão das gorduras.

Eventos de cristalização						
Amostra	T Início (°C)	T Fim (°C)	ΔT (T início – T fim) (°C)	T máx de pico (°C)	Entalpia (J/g)	Altura máx de pico (W/g)
MC	19,61	-19,92	39,53	12,90	67,86	1,130
LC	19,93	-25,67	45,60	12,84	67,10	1,047
CBE1	25,26	-20,03	45,29	12,88	72,92	1,007
CBE2	27,07	-21,84	48,91	13,16	73,00	1,038
Eventos de fusão						
MC	-3,08	27,93	-31,01	20,80	69,69	-0,774
LC	-10,65	30,27	-40,92	20,67	68,47	-0,692
CBE1	-3,83	34,53	-38,36	20,47	76,63	-0,735
CBE2	-0,74	33,57	-34,31	20,64	73,86	-0,741

Através dos parâmetros obtidos pela análise dos eventos de cristalização, verificou-se que a manteiga e o licor de cacau apresentaram menor temperatura de início de cristalização (T início). Em contrapartida, nota-se que a temperatura de início de cristalização das CBEs é mais elevada, de acordo com o teor de triacilgliceróis SSS (**Figura 8**), sendo que a CBE2 começou a cristalizar primeiramente, à 27°C. Resultado similar já havia sido observado na curva de resfriamento e confirmado em função do maior teor de SSS na composição de TAGs.

A altura máxima de pico, que indica a intensidade da reação exotérmica de cristalização, não demonstrou diferenças relevantes entre as gorduras, o licor e a manteiga de cacau.

A variação de temperatura total ($\Delta T = T \text{ início} - T \text{ fim}$) durante o evento de cristalização do licor de cacau e da CBE1 foram semelhantes (45,60°C e 45,29°C), enquanto que a manteiga de cacau apresentou menor variação (39,53°C) e a CBE2, a maior variação de temperatura total (48,91°C) neste evento. Essa diferença entre as amostras pode ser explicada através da análise de composição

triacilglicerólica, sendo que quanto maior a heterogeneidade de triacilgliceróis, maior a diversidade nas temperaturas de cristalização, e por isso, maior é a variação de temperatura total (ΔT) no evento de cristalização.

Na análise dos eventos de fusão das frações lipídicas, apresentados na **Figura 11** e **Tabela 9**, observou-se que, nas condições utilizadas de acordo com a metodologia empregada, não foi possível distinguir diferenças nas características de fusão das amostras, já que não houve estabilização das frações lipídicas por um período longo suficiente.

Com relação à entalpia de fusão, a manteiga e o licor de cacau apresentaram menores valores quando comparados às CBEs, ou seja, necessitaram menor energia para que os cristais se fundissem, o que pode estar relacionado ao menor ponto de fusão destes derivados de cacau. Observa-se que o maior valor de entalpia de fusão (em valores absolutos) foi o da CBE1, devido ao seu maior teor de triacilgliceróis monoinsaturados e maior teor de gordura sólida.

De acordo com ALI *et al.* (2001), a fusão da manteiga de cacau ocorre numa faixa estreita, de 27 a 33°C, estando completo a 35°C. Assim, as temperaturas de fusão (T_{Fim}) da manteiga de cacau e do licor de cacau obtidos neste trabalho (27,93°C e 30,27°C, respectivamente) estão muito próximas aos valores encontrados por ALI *et al.* (2001). Já as gorduras CBEs apresentaram temperaturas de fusão mais elevadas que as gorduras derivadas de cacau, validando os valores de pontos de fusão apresentados anteriormente.

É importante ressaltar que nos estudos de fusão ou cristalização realizados através do DSC, segundo NASSU (1994) citado por SILVA (2015), existe uma grande influência da taxa de resfriamento e aquecimento, além da extrema sensibilidade do equipamento e das condições de preparo da amostra. Todos estes fatores podem ter influenciado nos parâmetros de cristalização e fusão obtidos a partir das frações lipídicas avaliadas por DSC.

5.1.2.4. Polimorfismo das gorduras

A **Figura 12a** apresenta o difratograma de Raios-X das amostras de manteiga de cacau, licor de cacau e CBEs, armazenadas à temperatura ambiente, na forma cristalizada. Pode-se notar que todas as amostras exibiram 4 picos nos valores de 2θ de aproximadamente 19° , 22° , 23° e 24° , sendo o primeiro deles o pico de maior intensidade. Desta maneira, apresentaram o polimorfismo típico da manteiga de cacau na Forma β VI, conforme relatado na literatura (SCHENCK; PESCHAR, 2004) e ilustrado na **Figura 12b**.

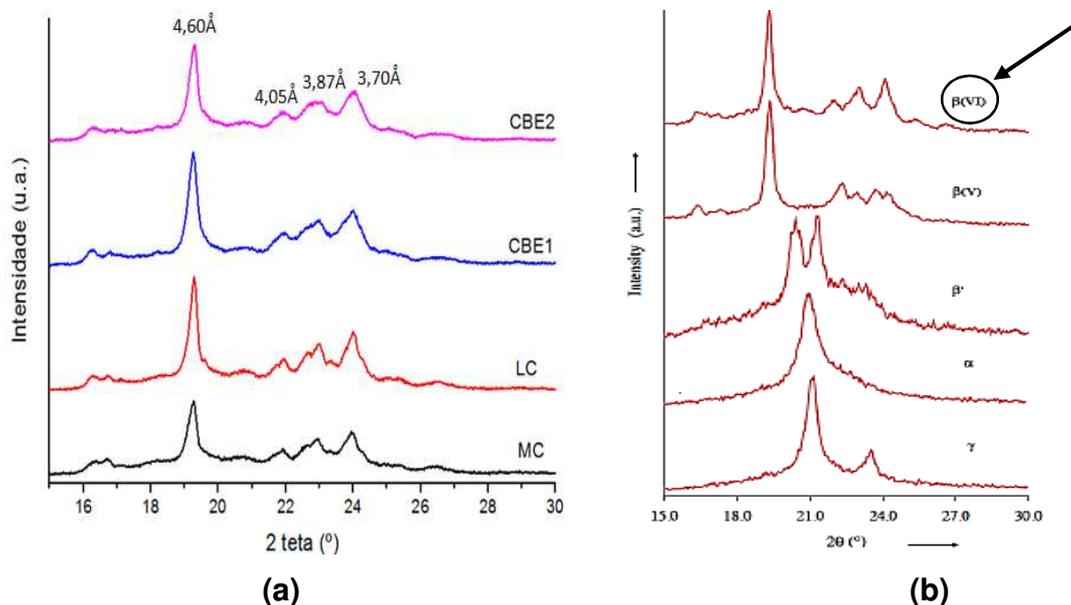


Figura 12. Difratograma de Raios-X das gorduras utilizadas nos testes (a) e das referências (b) das diferentes formas cristalinas da manteiga de cacau, segundo SCHENCK e PESCHAR (2004).

Segundo WILLE; LUTTON (1966), a Forma β VI da manteiga de cacau apresenta os seguintes *short spacing* característicos: 4,53; 4,01; 3,84 e 3,67Å. As gorduras utilizadas neste estudo apresentaram os *short spacings* 4,60; 4,05; 3,87 e 3,67Å, confirmando a forma cristalina destas amostras.

Esta conformação polimórfica mais estável das amostras era esperada, pois todas já estavam estabilizadas, permanecendo armazenadas cristalizadas, em temperatura controlada de 20°C .

5.2. Processamento dos chocolates

5.2.1. Temperagem das massas de chocolate

A curva padrão de temperagem está apresentada na **Figura 13**, na qual as temperaturas utilizadas nos três estágios foram 42°C (fusão dos cristais), 27,7°C (resfriamento) e 30°C (reaquecimento).

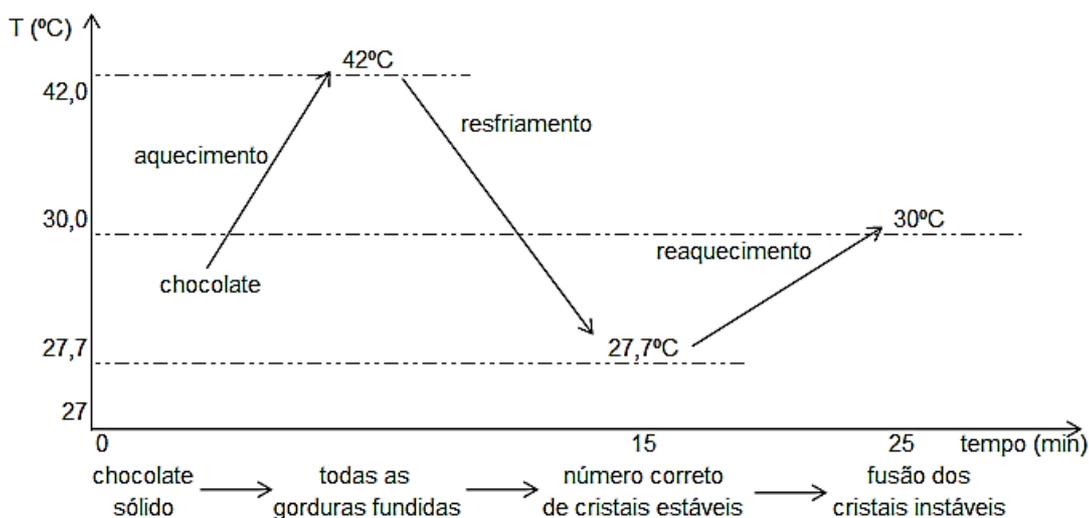


Figura 13. Curva de temperagem para a pré-cristalização dos chocolates.

Durante todos os ensaios, a umidade relativa (UR) e a temperatura do ambiente (T_{amb}) foram medidas por um termohigrômetro e estão listadas na **Tabela 10**, em conjunto com os dados da taxa de resfriamento e índice de temperagem (TI) obtidos.

Nota-se que as temperaturas de pré-cristalização, para a obtenção de TIs adequados, foram as mesmas em todos os testes, indicando que a presença de gordura alternativa à manteiga de cacau (CBE) na formulação teve baixo impacto nas condições de temperagem dos chocolates.

Tabela 10. Condições de temperagem e resfriamento dos chocolates submetidos a diferentes fluxos de resfriamento.

Chocolate	Código	Condições de temperagem				Condições de resfriamento			
		Taxa de resfriamento (°C/min)	TI*	T amb (°C)	UR (%)	Fluxo	Taxa resfriamento (°C/min)	ΔT (°C)	Consumo energético (kWh)
MC	MC cc	2,62	4,75	20,8	70	contracorrente	0,63	15,9	2
	MC mi	2,86	6,02	19,8	74	misto	0,51	12,8	3
	MC co	2,84	5,98	19,5	75	co-corrente	0,64	15,7	3
MC/CBE1	MC/CBE1 cc	2,84	6,02	22,0	65	contracorrente	0,63	16,5	3
	MC/CBE1 mi	2,86	5,89	21,8	66	misto	0,62	16,5	3
	MC/CBE1 co	2,86	5,95	22,3	64	co-corrente	0,47	12,8	2
CBE1	CBE1 cc	2,90	4,24	21,0	69	contracorrente	0,59	16,5	3
	CBE1 mi	2,82	4,85	21,0	69	misto	0,46	12,8	3
	CBE1 co	2,82	5,40	20,0	73	co-corrente	0,62	15,7	3
MC/CBE2	MC/CBE2 cc	3,22	5,93	22,2	65	contracorrente	0,58	14,7	2
	MC/CBE2 mi	2,86	5,09	18,0	71	misto	0,60	16,5	3
	MC/CBE2 co	2,90	5,13	18,3	66	co-corrente	0,53	14,3	3
CBE2	CBE2 cc	2,86	5,52	17,9	65	contracorrente	0,55	15,0	2
	CBE2 mi	2,72	4,59	18,3	63	misto	0,53	14,5	3
	CBE2 co	2,84	5,93	18,3	66	co-corrente	0,54	12,8	3

* Índice de temperagem (*Temper Index*).

5.2.2. Resfriamento dos chocolates

Para todos os testes, os parâmetros de resfriamento foram padronizados. Assim, a temperatura do *chiller* do túnel foi fixada em 5,5°C para obter 8°C na zona de resfriamento, por onde os moldes de chocolates passaram. Esta temperatura de 8°C do ar no túnel de resfriamento foi definida seguindo a faixa de valores (7-10°C) citados na literatura (BECKETT, 2009), para que a remoção de calor latente fosse eficiente, contribuindo para a cristalização adequada do chocolate.

A velocidade da esteira foi 0,478 m/min (frequência de 15 Hz), totalizando 20 minutos de tempo de residência dos moldes de chocolate dentro do túnel. O número destes moldes também foi padronizado em 10 unidades para todos os ensaios.

A taxa de resfriamento dos chocolates foi calculada e está apresentada na **Tabela 10**. Notou-se que no fluxo contracorrente, os valores ficaram muito próximos, ao redor de 0,6°C/min, não variando com a formulação dos produtos. Já no fluxo misto, os testes MC, CBE1 e CBE2 apresentaram menores taxas de resfriamento (0,5°C/min) que os testes com mistura de manteiga de cacau e gordura equivalente (MC/CBE1 e MC/CBE2), com taxa de 0,6°C/min. Nestes chocolates com mescla de gorduras, o fluxo co-corrente promoveu uma taxa de resfriamento mais lenta (0,5°C/min). Os testes com CBE2 não apresentaram variação na taxa de resfriamento nos diferentes fluxos, indicando que o fluxo de resfriamento para o chocolate com 100% de CBE2 não teve influência na taxa de resfriamento.

Em cada teste foi medida a eficiência energética do túnel, com um medidor de consumo energético, cujos valores também estão apresentados na **Tabela 10**. Nos testes MC_{cc}, MC/CBE1_{co}, MC/CBE2_{cc} e CBE2_{cc}, o consumo energético foi levemente menor, podendo indicar que o fluxo contracorrente pode ter sido mais eficiente que os demais fluxos, consumindo menos energia no resfriamento dos chocolates. Porém, como o número de moldes foi reduzido quando comparado à capacidade ótima do túnel, não é possível afirmar qualquer ganho energético em um fluxo específico.

As temperaturas dos chocolates durante o tempo de permanência dentro do túnel de resfriamento foram medidas a cada minuto através de 5 termopares, que foram fixados em posições distintas nos moldes (laterais e centro), conforme ilustra a **Figura 14**. Os dados foram armazenados em um registrador da marca Almemo modelo V2390-5.

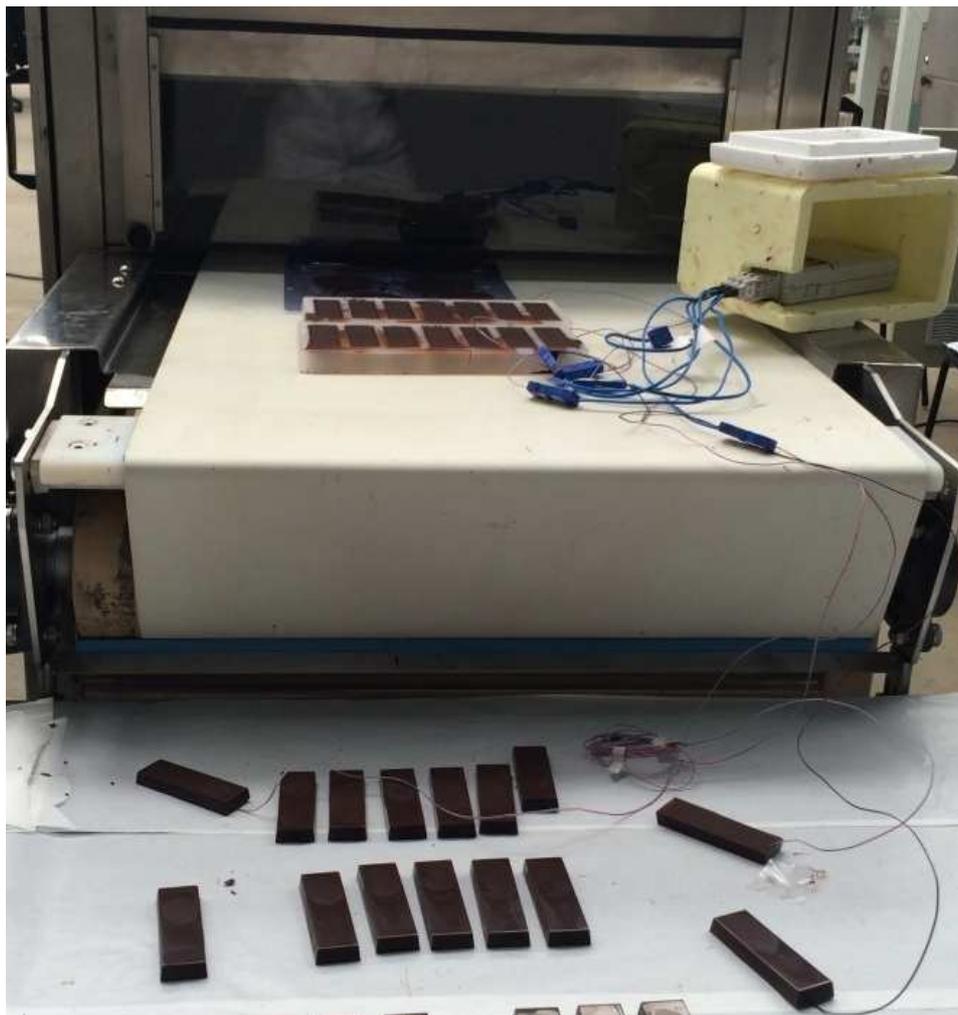
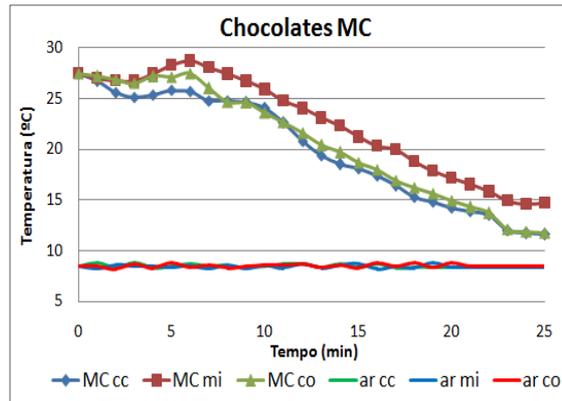
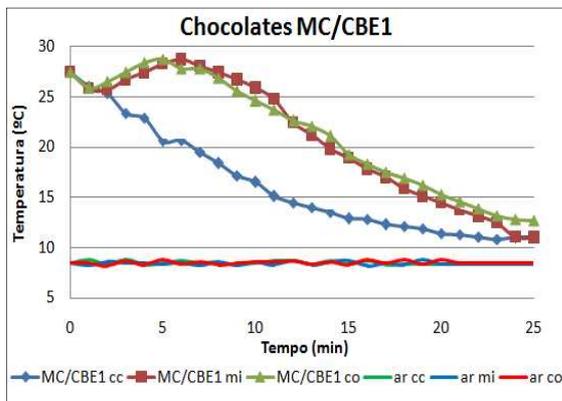


Figura 14. Barras cristalizadas de chocolate, com termopares para medições da temperatura a cada minuto durante o resfriamento.

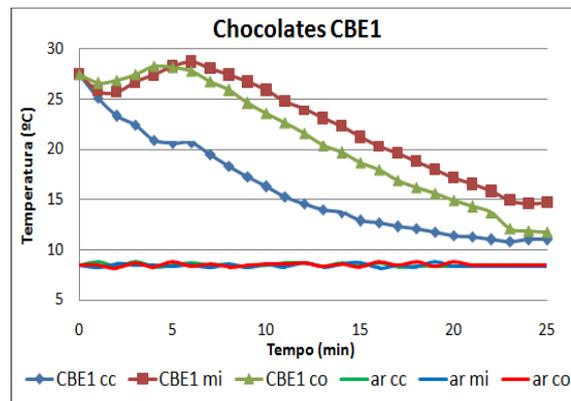
As curvas de resfriamento dos chocolates temperados de cada formulação testada, nos diferentes fluxos de ar durante a etapa de resfriamento, estão apresentadas na **Figura 15**.



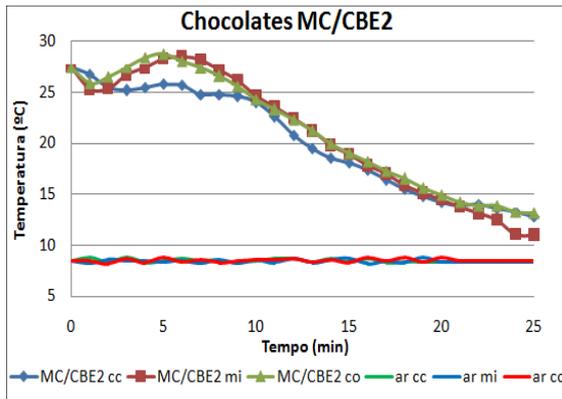
(a)



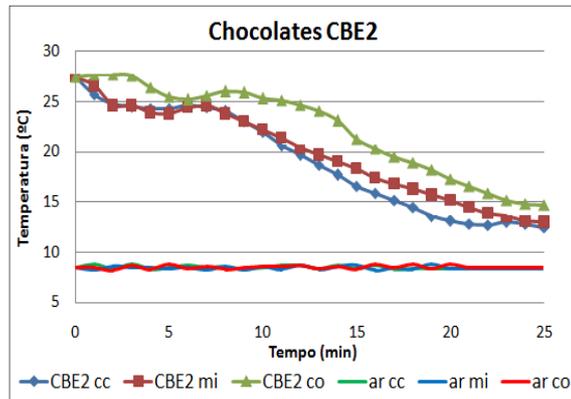
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 15. Curva de resfriamento dos chocolates testados elaborados com manteiga de cacau (a), manteiga de cacau e CBE1 (b), com CBE1 (c), com manteiga de cacau e CBE2 (d) e com CBE2 (e), nos três fluxos de ar utilizados, contracorrente (cc), misto (mi) e co-corrente (co).

É possível observar que nos testes MC/CBE1cc e CBE1cc, ambos com gordura CBE1 na formulação e fluxo contracorrente, a queda de temperatura foi mais acentuada, similar ao perfil citado na literatura (FRANKE, 1998). Esta queda acentuada na temperatura indica uma menor liberação de energia e, conseqüentemente, uma cristalização mais lenta que os demais chocolates. Esta cristalização mais lenta da gordura vegetal CBE1 já havia sido observada nas análises de caracterização da gordura, comprovando o impacto no resfriamento dos chocolates produzidos com esta matéria-prima. É interessante notar que o fluxo de resfriamento utilizado influenciou da mesma forma nas formulações que continham apenas CBE1 e mistura de CBE1 e MC.

Nos outros chocolates não se notou diferença no perfil de resfriamento entre os fluxos de ar utilizados. Segundo TEWKESBURY *et al.*, 2000, a curva de resfriamento do chocolate moldado é suave, sem grandes mudanças de inclinação durante o período de resfriamento principal.

Foi observado ainda que o uso de fluxo de ar contracorrente propiciou um resfriamento mais rápido das amostras. Segundo TEWKESBURY *et al.* (2000), os túneis comerciais mais comuns operam por convecção em fluxo contracorrente horizontal de resfriamento, provavelmente por promover este resfriamento rápido observado nos chocolates.

De acordo com KEIJBETS *et al.* (2010), em túneis de resfriamento comerciais para fabricação de chocolate, é necessária uma redução de 10°C, em média, na temperatura do chocolate para a sua cristalização. Sabendo disso, de acordo com os ΔT apresentados na **Tabela 10** e pelos gráficos da **Figura 15**, é possível verificar que esta redução na temperatura foi atingida em todos os testes.

Durante os ensaios de resfriamento, a temperatura do ambiente variou de 18 a 22°C, eliminando o risco de ocorrer o *sugar bloom* devido à condensação de umidade sobre a superfície do chocolate durante o resfriamento.

5.3. Caracterização das formulações de chocolate

5.3.1. Granulometria, umidade, viscosidade e limite de fluidez

Os resultados das determinações do tamanho máximo das partículas, umidade, viscosidade plástica e limite de fluidez dos chocolates estão apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11. Resultados das determinações físico-químicas dos chocolates.

Determinações	MC	MC/CBE1	CBE1	MC/CBE2	CBE2
Diâmetro máximo das partículas (μm)	26	27	26	26	27
Viscosidade plástica (Pa.s)	2,56	2,29	2,36	2,47	2,47
Limite de fluidez (N/m^2)	4,42	4,87	4,78	5,10	5,20
Umidade (%)	0,62	0,63	0,58	0,65	0,66

Os valores de viscosidade plástica e limite de fluidez dos chocolates foram semelhantes aos encontrados por STROPPIA, 2011 e GRUNENVALDT, 2009.

Nota-se que o uso de CBE não interferiu nas propriedades reológicas e demais características físico-químicas das massas de chocolate, já que todos os valores apresentaram-se muito próximos entre si.

5.3.2. Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas das formulações de chocolate estudadas está apresentada na **Figura 16**, na qual a linha vertical vermelha indica o limite de 30 μm . Abaixo desta granulometria, as partículas sólidas do chocolate não são percebidas durante degustação e derretimento na boca (BECKETT, 2009).

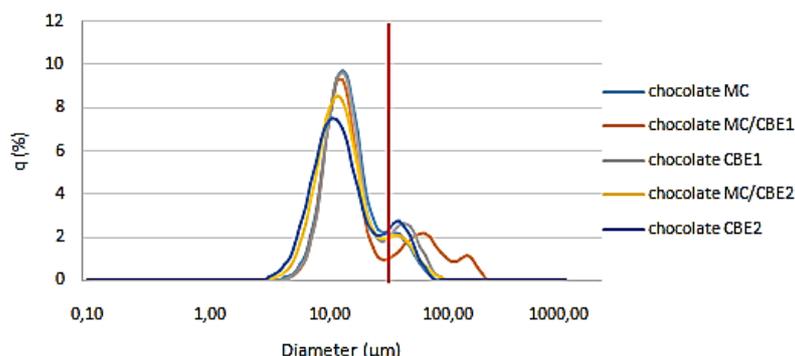


Figura 16. Distribuição dos tamanhos de partículas dos chocolates utilizados nos testes de resfriamento.

Na **Tabela 12** são exibidos os D10 e D90, correspondentes aos diâmetros de 10% e 90% da distribuição; porcentagem das partículas abaixo de 30 µm; D50 (diâmetro médio, correspondente a 50% da distribuição das partículas) e índice de polidispersidade (*Span*), calculado por $(D90 - D10)/D50$.

Tabela 12. Resultados da avaliação da distribuição do tamanho das partículas dos chocolates utilizados no estudo.

	MC	MC/CBE1	CBE1	MC/CBE2	CBE2
D10 (µm)	4,73	5,91	4,91	3,84	4,37
D90 (µm)	30,52	38,97	31,51	32,78	35,25
% < 30µm	89,68	76,02	84,04	88,62	86,81
D50 (µm)	9,26	8,30	9,48	8,22	9,84
Span	27,85	39,83	28,06	35,21	31,38

O índice de polidispersidade indica a variação do tamanho das partículas, em que um valor mais elevado refere-se a uma distribuição mais ampla, ou seja, quanto maior o *span*, mais polidisperso é o chocolate e os valores D10 e D90 estão mais distantes entre si. E quanto menor o índice *span*, mais perto de 50% estão as partículas do chocolate.

Observa-se que todos os chocolates apresentaram mais que 75% de partículas com valores abaixo de 30 µm e valores de D50 muito próximos entre si. O chocolate MC/CBE1 foi o único que apresentou o valor de *span* mais elevado, provavelmente devido a variações de parâmetros inerente ao processo, como uma

pequena dilatação dos rolos, ainda que, para todas as massas, foi utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições de refino, controlando o tamanho máximo de partículas.

É importante ressaltar que quanto menor o tamanho das partículas, mais gordura é necessária para envolver as partículas sólidas, diminuindo o teor de gordura disponível para possível migração, que pode resultar no indesejado *fat bloom*.

5.3.3. Comportamento de fusão

A avaliação do comportamento de fusão dos chocolates estudados via DSC possibilita entender sobre as características de derretimento durante a degustação (MASUCHI, 2014).

Na **Tabela 13** são apresentados os parâmetros termodinâmicos obtidos pelo DSC durante a fusão das diferentes amostras de chocolate.

Tabela 13. Parâmetros de fusão dos chocolates submetidos aos diferentes testes de resfriamento.

Teste	T _i (°C)	T _{pf} (°C)	I (W/g)	T _{ff} (°C)	ΔH _f (J/g)
MC cc	29,56	33,38	-0,500	38,91	35,61
MC mi	29,92	33,33	-0,530	38,07	35,01
MC co	28,09	33,63	-0,585	38,17	35,59
MC/CBE1 cc	27,96	33,63	-0,588	38,17	36,91
MC/CBE1 mi	32,40	33,58	-0,587	39,01	30,11
MC/CBE1 co	31,36	33,90	-0,520	38,29	24,17
CBE1 cc	30,56	33,56	-0,578	37,33	20,70
CBE1 mi	30,53	33,52	-0,500	38,35	23,62
CBE1 co	30,53	34,52	-0,382	39,57	22,06
MC/CBE2 cc	30,66	34,95	-0,398	39,29	20,15
MC/CBE2 mi	32,38	34,96	-0,483	38,42	19,74
MC/CBE2 co	31,73	33,70	-0,527	37,70	19,49
CBE2 cc	32,84	33,68	-0,545	37,64	15,32
CBE2 mi	32,10	34,20	-0,325	38,01	10,52
CBE2 co	31,93	34,59	-0,339	40,53	17,39

Sendo: Temperatura início de fusão (T_i), temperatura de pico de fusão (T_{pf}), intensidade do pico (I), temperatura final de fusão (T_{ff}) e entalpia de fusão (ΔH_f).

Na **Figura 17** estão apresentados os eventos de fusão obtidos por DSC dos chocolates utilizados neste estudo.

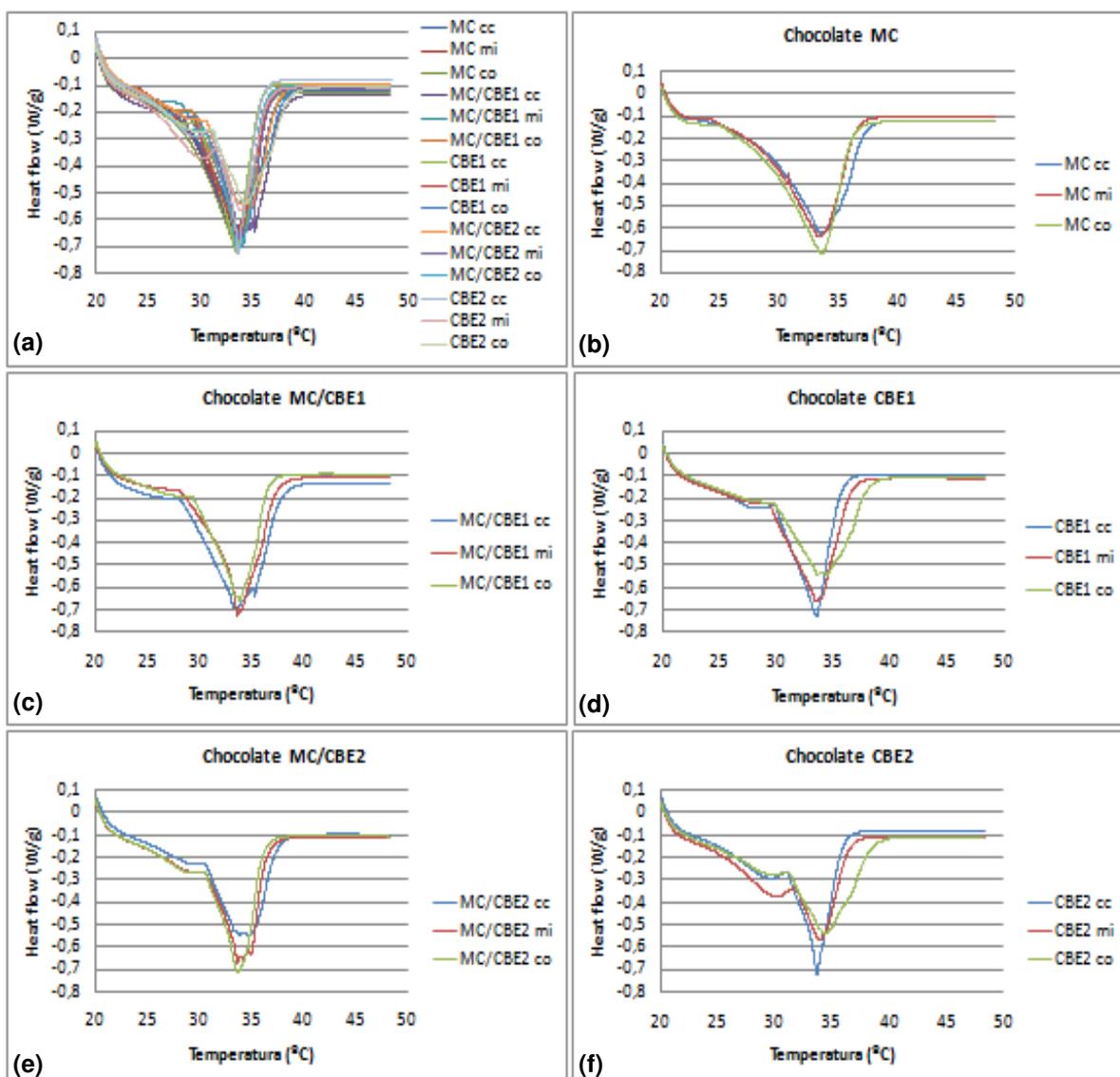


Figura 17. Eventos de fusão obtidos por DSC de todos os chocolates utilizados no estudo (a), chocolates elaborados com manteiga de cacau (b), manteiga de cacau e CBE1 (c), com CBE1 (d), com manteiga de cacau e CBE2 (e) e com CBE2 (f), nos três fluxos de ar utilizados, contracorrente (cc), misto (mi) e co-corrente (co).

É possível observar que o chocolate CBE2co apresentou a temperatura final de fusão (T_{ff}) mais elevada, podendo ser relacionada com presença de cristais de gordura termodinamicamente mais estáveis neste chocolate, os quais necessitam de uma maior temperatura para fusão (MASUCHI, 2014). Em contrapartida, o chocolate CBE1cc apresentou o menor valor de T_{ff} .

Nota-se também pela **Figura 17**, que o chocolate CBE2mi apresentou um deslocamento de pico, que indica a ocorrência de uma transição polimórfica.

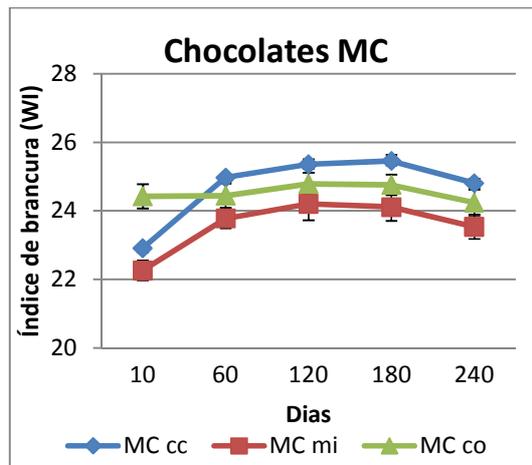
Outro fator importante a ser avaliado é a altura ou intensidade do pico de fusão (I). Quanto maior o valor de I , em módulo, mais rápido é o processo de derretimento e maior será a sensação de frescor causada pela fusão, devido à maior absorção de energia pelos cristais de chocolate na boca em um menor tempo. Assim, as amostras CBE1co, CBE2mi e CBE2co, apresentaram valor de altura de pico menor (em módulo) do que as demais, aumentando o tempo necessário para o derretimento completo do chocolate. Isso pode indicar que a presença de manteiga de cacau na formulação contribuiu para um menor tempo de derretimento do chocolate na boca, mais evidente quando o fluxo co-corrente foi empregado.

5.4. Avaliação da estabilidade dos chocolates

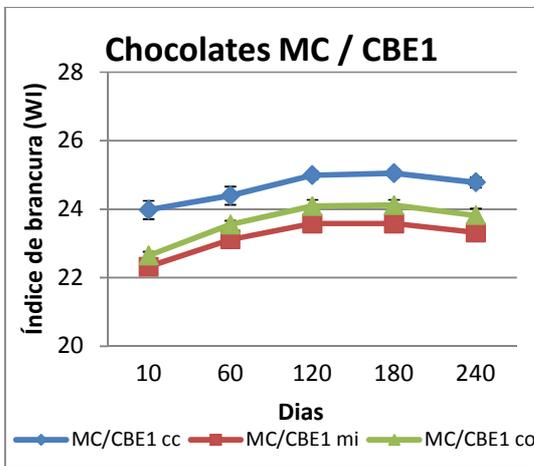
5.4.1. Índice de brancura (*Whiteness Index*)

O índice de brancura, que sugere o aparecimento de *fat bloom*, foi avaliado por método colorimétrico.

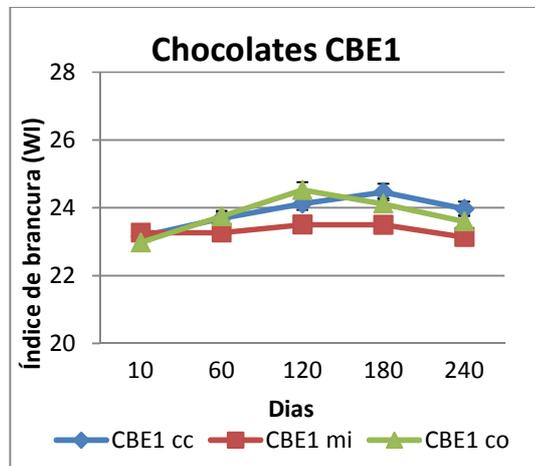
Os valores estão apresentados na **Figura 18** e **Tabela 14**.



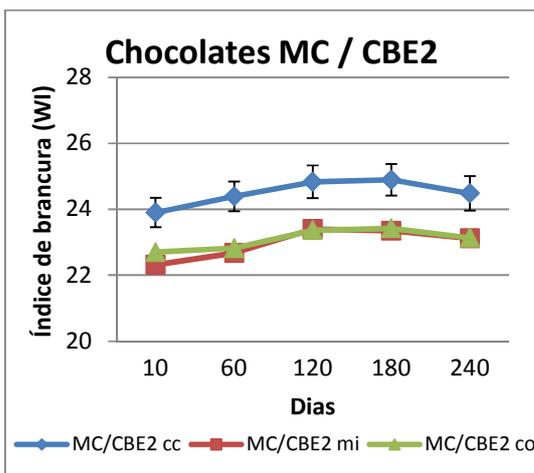
(a)



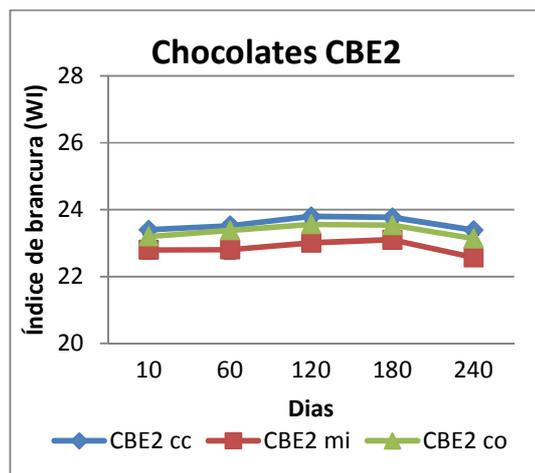
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 18. Índice de brancura dos chocolates submetidos aos testes de resfriamento e armazenados a 20°C, ao longo de 240 dias de armazenamento.

Tabela 14. Índice de brancura (*Whiteness index*) dos chocolates submetidos ao teste de resfriamento e armazenados a 20°C, calculado após 240 dias de estudo.

Teste	Índice de Brancura (WI)					*D.M.S
	10 dias	60 dias	120 dias	180 dias	240 dias	
MC cc	22,804 Ccd	24,968 Ah	25,354 Bf	25,454 Bf	24,819 Af	0,0205
MC mi	22,221 Ba	23,779 Adefg	24,203 Abcde	24,110 Abcd	23,537 Aabcd	0,1838
MC co	24,507 Ah	24,439 Agh	24,784 Adef	24,754 Adef	24,236 Acdef	0,1403
MC/CBE1 cc	23,926 Bg	24,394 BCfgh	24,990 Aef	25,048 Aef	24,779 Cef	0,0361
MC/CBE1 mi	22,306 Bab	23,112 Aabcd	23,582 Aabc	23,578 Aabc	23,320 Aabc	0,0391
MC/CBE1 co	22,616 Cbcd	23,553 Bcdef	24,087 Abcde	24,115 Abcd	23,828 ABbcde	0,0335
CBE1 cc	23,217 Cef	23,683 ACcdefg	24,122 ABbcde	24,459 Bcde	23,976 ABbcdef	0,0579
CBE1 mi	23,221 Aef	23,262 Aabcd	23,500 Aab	23,496 Aab	23,131 Aab	0,2013
CBE1 co	22,925 Cde	23,745 Adefg	24,524 Bcdef	24,115 ABbcd	23,594 Abcd	0,0382
MC/CBE2 cc	23,900 Ag	24,391 Aefgh	24,834 Aef	24,896 Adef	24,486 Adef	0,2855
MC/CBE2 mi	22,437 Bab	22,677 Ba	23,399 Aab	23,348 Aab	23,115 Aab	0,0195
MC/CBE2 co	22,533 Aabc	22,820 Aabc	23,364 Bab	23,420 Bab	23,136 ABab	0,0351
CBE2 cc	23,340 Af	23,524 ABabcde	23,800 Babcd	23,768 Babc	23,389 Aabc	0,0134
CBE2 mi	22,823 Acd	22,809 Aab	23,008 Aa	23,103 Aa	22,570 Aa	0,0468
CBE2 co	23,263 Af	23,381 ABabcd	23,562 Babc	23,539 Bab	23,139 Aab	0,0098
*D.M.S	0,1126	0,0835	0,1071	0,0915	0,1048	

*D.M.S.: diferença mínima significativa ao nível de erro de 5% pelo teste de Tukey. Valores em uma mesma linha, com a mesma letra maiúscula e valores em uma mesma coluna, com a mesma letra minúscula, não diferem significativamente entre si.

É possível observar que os testes MCmi, MC/CBE1mi, CBE1mi, MC/CBE2mi e CBE2mi, todos submetidos ao fluxo misto de resfriamento, apresentaram menores valores de índice de brancura.

Após 240 dias de estudo de estabilidade, os chocolates com CBE2 em todos os fluxos (CBE2cc, CBE2mi e CBE2co), apresentaram menores valores para o índice de brancura que os demais chocolates.

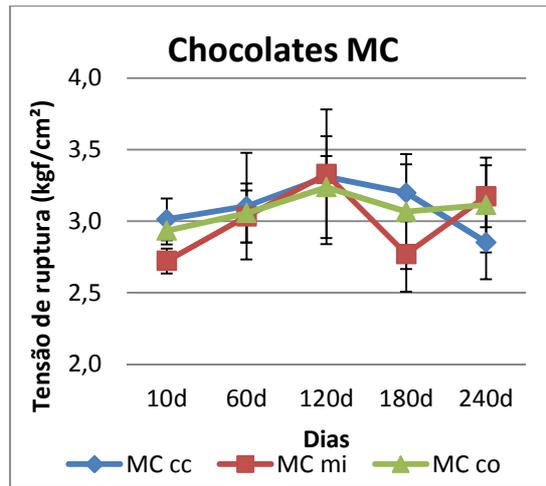
Os testes elaborados com 100% manteiga de cacau (chocolates MC) apresentaram maiores valores para o índice de brancura, a partir de 60 dias de armazenamento, indicando que o uso das CBEs avaliadas neste estudo retardou o aparecimento de *fat bloom*, conforme já verificado por SILVA, 2015.

Cabe destacar que as condições de armazenamento utilizadas (temperatura controlada a 20°C) podem não ter favorecido o *fat bloom*, influenciando nos resultados obtidos (ausência de coloração esbranquiçada nos tabletes de chocolate), ou seja, condições mais extremas de temperatura, incluindo uma ciclização das temperaturas de armazenamento poderiam ter acelerado a ocorrência de *fat bloom* nos chocolates estudados.

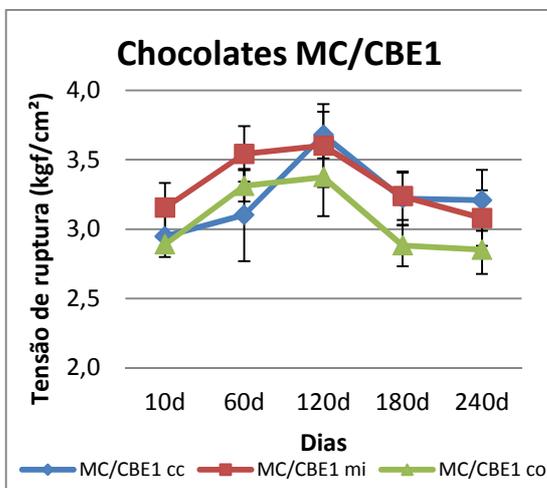
5.4.2. Avaliação da tensão de ruptura (*snap test*)

A força necessária para romper a estrutura de uma barra de chocolate em relação a sua área de seção transversal, denominada de tensão de ruptura ou *snap*, é um parâmetro importante na avaliação de chocolates.

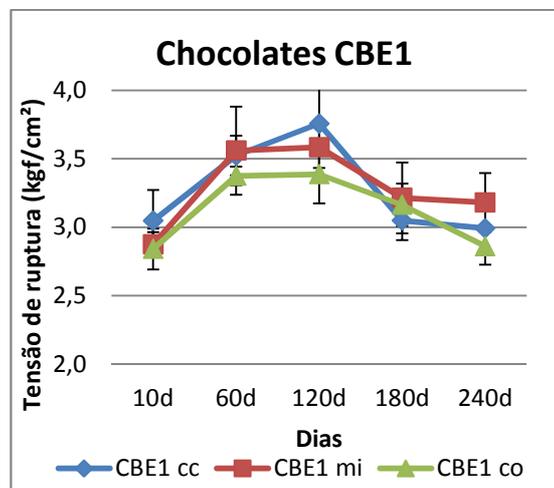
A **Figura 19** e a **Tabela 15** apresentam a tensão de ruptura das amostras de chocolate amargo, armazenadas à temperatura controlada de 20°C, durante o período de 240 dias para a avaliação de estabilidade.



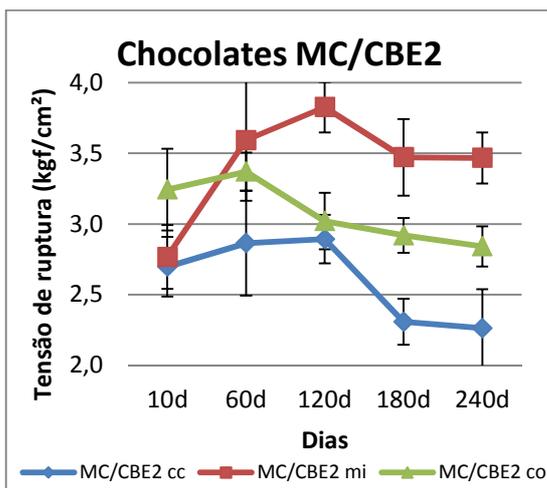
(a)



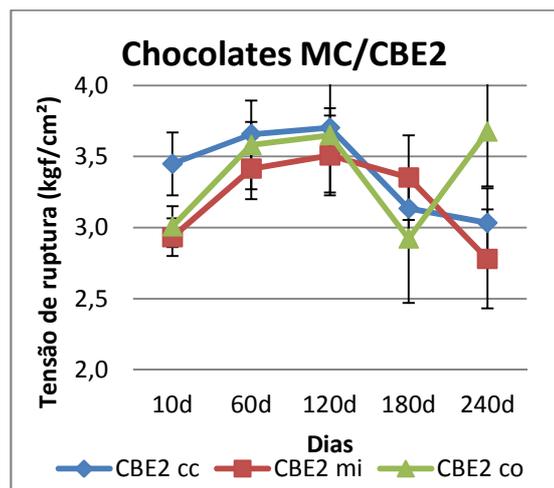
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 19. Tensão de ruptura (em kgf/cm²) dos chocolates submetidos aos testes de resfriamento e armazenados a 20°C, ao longo de 240 dias de armazenamento.

Tabela 15. Tensão de ruptura dos chocolates armazenados a 20°C durante 240 dias de armazenamento.

Teste	Tensão de ruptura (kgf/cm ²) durante armazenamento					*D.M.S.
	10 dias	60 dias	120 dias	180 dias	240 dias	
MC cc	3,013 Aab	3,105 Aab	3,311 Aab	3,198 Abc	2,852 Abc	0,1223
MC mi	2,721 Aab	3,034 Abab	3,329 Bab	2,770 Aac	3,174 Bcde	0,0432
MC co	2,934 Aab	3,057 Aab	3,238 Aab	3,067 Abc	3,113 Abcde	0,0836
MC/CBE1 cc	2,948 Aab	3,102 Bab	3,678 Aab	3,221 Abc	3,132 Abcde	0,0595
MC/CBE1 mi	3,154 Bab	3,542 Abc	3,602 ABab	3,237 Abbc	3,079 Abcd	0,0578
MC/CBE1 co	2,890 Aab	3,312 Babc	3,375 Aab	2,882 Aabc	2,851 Bbc	0,037
CBE1 cc	3,046 Aab	3,524 Cabc	3,758 Abab	3,049 ABbc	2,992 Cbc	0,0742
CBE1 mi	2,874 Bab	3,560 Abc	3,584 Abab	3,215 ABbc	3,181 Acde	0,0621
CBE1 co	2,842 Bab	3,375 Aabc	3,387 Bcab	3,164 ACbc	2,861 Abc	0,0287
MC/CBE2 cc	2,697 Aa	2,629 Aa	2,649 Aa	2,307 Aa	2,262 Aa	0,1844
MC/CBE2 mi	3,318 Aab	4,206 Ac	3,826 Ab	3,471 Ac	3,467 Ae	0,3295
MC/CBE2 co	2,995 Aab	3,370 Aabc	3,474 Aab	2,919 Aabc	2,842 Abc	0,306
CBE2 cc	3,449 Ab	3,837 Abc	3,428 Aab	3,135 Abc	3,035 Abc	0,1858
CBE2 mi	2,934 Aab	3,415 Babc	3,925 Ab	3,352 ABbc	2,781 Ab	0,1471
CBE2 co	3,223 Aab	3,756 Abc	3,736 Aab	2,923 Abc	3,433 Ade	0,3799
*D.M.S	0,1079	0,1605	0,275	0,0757	0,0909	

*D.M.S.: diferença mínima significativa ao nível de erro de 5% pelo teste de Tukey. Valores em uma mesma linha, com a mesma letra maiúscula e valores em uma mesma coluna, com a mesma letra minúscula, não diferem significativamente entre si.

A tensão de ruptura dos chocolates com manteiga de cacau (MCcc, MCmi e MCco) foi próxima à encontrada por GRUNENVALDT (2009) em chocolate amargo de formulação similar e pré-cristalizado na mesma temperatura utilizada neste estudo.

De maneira geral, os chocolates produzidos com CBE apresentaram-se mais duros, ou seja, com valores maiores de tensão de ruptura quando comparados com os demais testes com manteiga de cacau. Isto pode ser explicado pelo fato das gorduras CBEs apresentarem maior teor de triacilgliceróis SSS, responsáveis por induzir a cristalização mais rápida da fase lipídica.

Na análise após 10 dias de maturação, o chocolate com CBE2 no fluxo contracorrente (CBE2cc) foi o mais duro, apresentando a maior tensão de ruptura (3,449 kgf/cm²). Em contrapartida, o chocolate com a mistura de manteiga de cacau e CBE2 no fluxo contracorrente (MC/CBE2cc) apresentou-se mais macio, com a menor tensão de ruptura (2,697 kgf/cm²), indicando que a interação desta gordura vegetal com manteiga de cacau diminuiu consideravelmente a dureza do produto.

Ao longo do estudo de estabilidade, os testes MCcc e MCco, MC/CBE2cc, mi e co, CBE2cc e co não tiveram alteração significativa na dureza, comprovada por valores de tensão de ruptura estatisticamente similares ao longo do tempo.

No chocolate MC/CBE2, a diferença entre os fluxos contracorrente e misto foi intensificada ao longo do tempo. Após 240 dias de estudo, o teste MC/CBE2cc foi avaliado com o mais macio enquanto que o MC/CBE2mi o mais duro. Assim, foi verificada uma maior influência do tipo de fluxo de resfriamento somente nos chocolates contendo a gordura vegetal CBE2.

Analisando isoladamente os fluxos de resfriamento, no contracorrente só houve diferença significativa entre os chocolates CBE2cc, mais duro e o MC/CBE2cc, mais macio.

No fluxo misto, não houve diferença entre todos os chocolates após 10 dias de estudo. Após 60 dias, o chocolate com manteiga de cacau (MCmi) apresentou-se mais macio. E, ao final de 240 dias de estudo, o chocolate com CBE2 foi o mais macio e o MC/CBE2 o mais duro.

No fluxo co-corrente, ao final do estudo de estabilidade, o chocolate com CBE2 se diferenciou dos demais como o mais duro.

Foram observadas oscilações nos valores de índice de brancura (WI) e tensão de ruptura dos testes, o que demonstra a ocorrência de um arranjo na configuração da rede cristalina dos chocolates durante o período de avaliação.

De maneira geral, até 120 dias houve cristalização adicional dos chocolates, com aumento gradativo dos valores de WI e tensão de ruptura. Porém, após os 120 dias de estudo, notou-se uma queda nestes valores, possivelmente porque se deu início a uma diminuição da qualidade dos produtos.

No processo de deterioração dos chocolates, o produto tende a perder o brilho, ilustrado por maiores valores de WI. Além disso, a transição polimórfica da forma βV para a βVI pode ser caracterizada pela perda de dureza do produto moldado, aumentando a porosidade e a possibilidade de aparecimento de *fat bloom*, representado pela queda nos valores do *snap test*. Segundo MARANGONI (2005), esta transição ocorre ao redor de 120 dias de *shelf life*.

Assim sendo, esta queda nos valores após 120 dias de avaliação sugere a tendência dos chocolates estarem começando a migrar para a forma βVI .

5.4.3. Hábito polimórfico

A forma polimórfica dos cristais de gordura dos chocolates foi determinada por difração de Raios-X. Para definir o polimorfismo predominante nas amostras, foram calculados os valores de *short spacing* (distância interplanar) e comparado os difratogramas dos chocolates com o perfil típico já apresentado anteriormente no difratograma referência da **Figura 12b**.

Foram realizadas duas análises por difração de Raios-X ao longo do estudo de estabilidade dos testes, após 90 dias e após 240 dias.

Os difratogramas dos chocolates analisados após 90 dias de estudo, estão ilustrados na **Figura 20**. É possível notar que todos apresentaram a forma polimórfica βV , que teoricamente possui os seguintes *short spacing* característicos: 4,58; 3,98; 3,87; 3,73; 3,65Å (CHAPMAN, *et al.*, 1971).

Observou-se também que o teste MC/CBE2cc apresentou menor intensidade no pico principal, seguido dos testes MCmi, CBE1cc, CBE2cc e CBE2co.

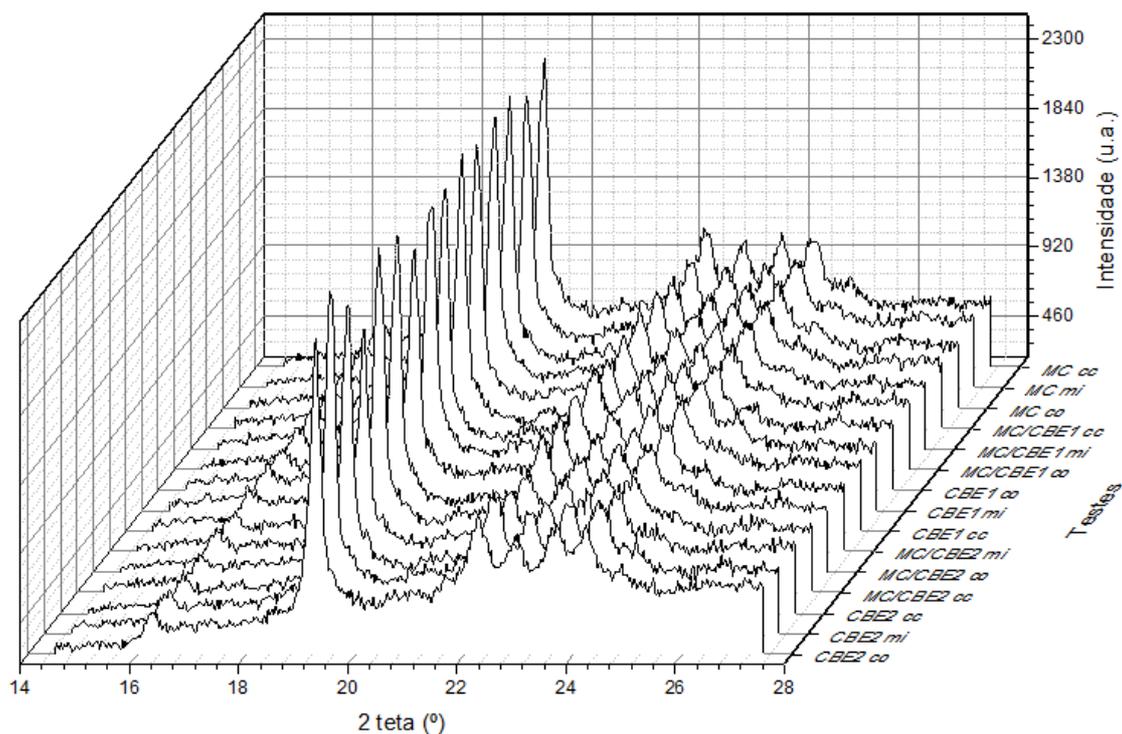


Figura 20. Difratogramas de Raios-X dos chocolates após 90 dias de estudo.

Todos os chocolates apresentaram 5 picos, com valores de *short spacing* muito similares entre si e os valores teóricos citados acima. A **Tabela 16** apresenta os valores obtidos para o chocolate MCcc, ilustrando esta afirmação.

Tabela 16. Valores de intensidade e *d spacing* do chocolate MCcc, comparado com os valores de *d spacing* teóricos da manteiga de cacau.

Pico	2θ	Intensidade	<i>d spacing</i>	<i>d spacing</i> teórico*
1	19,140	2228	4,63	4,58
2	22,100	1183	4,02	3,98
3	22,740	1089	3,91	3,87
4	23,440	1163	3,79	3,73
5	24,040	1176	3,70	3,65

* Valores teóricos obtidos por CHAPMAN *et al.*, 1971.

A **Figura 21** apresenta todos os difratogramas obtidos para os chocolates analisados após 240 dias de estudo.

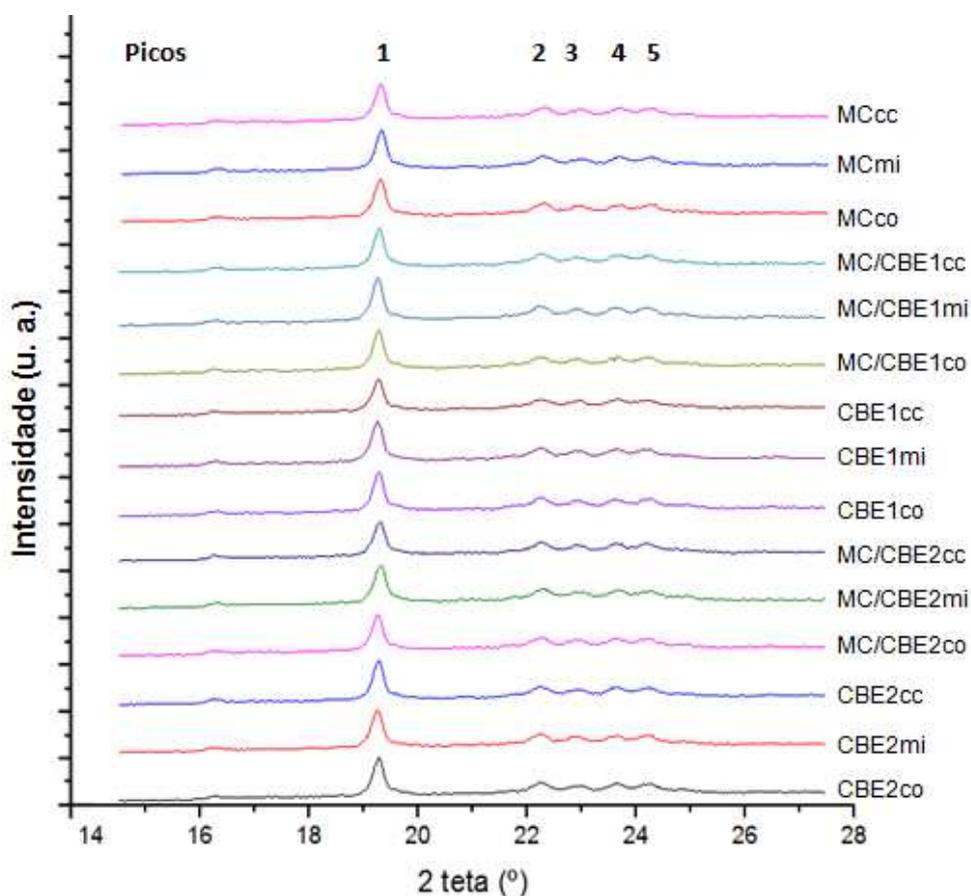


Figura 21. Difratogramas de Raios-X dos chocolates após 240 dias de estudo, com localização dos 5 picos observados, característicos da forma polimórfica β_V .

Como não foi observada nenhuma transição polimórfica dos chocolates, quando comparados os dados dos difratogramas obtidos no início e no final deste estudo, mesmo sendo constatada uma queda nos valores de tensão de ruptura e índice de brancura (WI) após 240 dias de avaliação dos chocolates, não foi possível comprovar a tendência de migração para a forma β_{VI} pela análise de difração de Raios-X dos chocolates.

5.4.4. Configuração visual da rede cristalina

Para analisar a configuração visual da rede cristalina dos chocolates, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conforme AFOAKWA *et al.* (2009).

Visualmente, os chocolates não apresentaram diferença de cor durante todo o estudo de estabilidade.

A **Figura 22** apresenta as imagens dos chocolates observadas a 15 kV, com aumento de 500 vezes.

Não foi constatada nenhuma alteração na superfície dos chocolates, já que as imagens obtidas no início e no fim do estudo foram similares. Isto reforça as informações obtidas pelos difratogramas de Raios-X discutidos acima.

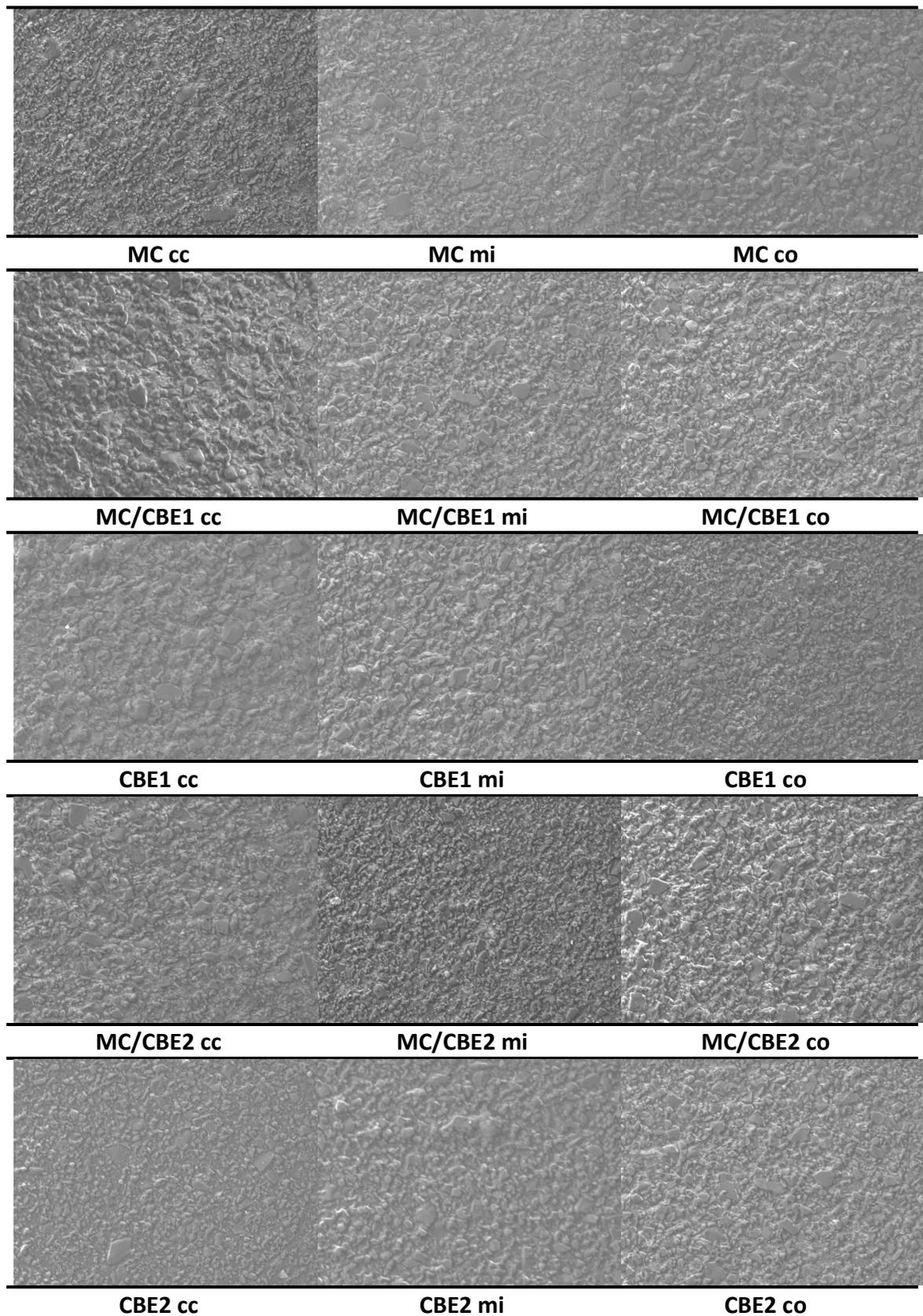


Figura 22. Micrografias dos chocolates analisados após 240 dias de armazenamento, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 500x.

6. Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo indicam que houve influência tanto da fase lipídica quanto do fluxo de resfriamento na cristalização e estabilidade de chocolate do tipo amargo.

O fluxo misto favoreceu uma taxa mais rápida de resfriamento para os chocolates com mescla de manteiga de cacau e gordura vegetal (CBE1 ou CBE2), enquanto que o fluxo co-corrente favoreceu um resfriamento mais rápido nos chocolates puros (com MC, CBE1 ou CBE2). Não houve influência do fluxo contracorrente na taxa de resfriamento das diferentes formulações de chocolate, já que os testes submetidos a este fluxo apresentaram velocidade similar de resfriamento, independente do tipo de gordura utilizada.

Com relação à eficiência energética, nos testes com fluxo contracorrente o consumo energético foi levemente menor, sugerindo que este fluxo pode ter sido mais eficiente que os demais. Porém, como o número de moldes utilizado foi reduzido quando comparado à capacidade ótima do túnel, não foi possível afirmar qualquer ganho energético em um fluxo específico.

Ao fim do estudo de estabilidade, observou-se que os chocolates com gordura vegetal apresentaram menores valores para o índice de brancura, indicando que o uso das CBEs avaliadas neste estudo retardou o aparecimento de *fat bloom*. De maneira geral, os chocolates com CBE2 não apresentaram diferença na taxa de resfriamento nos diferentes fluxos, exibiram menores valores para o índice de brancura e apresentaram maior tensão de ruptura que os demais chocolates. Isto pode ser explicado pelo fato da gordura vegetal CBE2 cristalizar-se mais rapidamente que as outras gorduras e conter maior teor de triacilgliceróis trissaturados (SSS), o que foi evidenciado nas análises de caracterização (curva de resfriamento, eventos de cristalização por DSC e perfil triacilglicerólico) das frações lipídicas.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se, para trabalhos futuros, estudar a variação da condição de armazenamento para acelerar as alterações nos chocolates, através da realização de ciclos de temperatura para induzir o *fat bloom*. Além disso, conduzir experimentos em escala industrial, utilizando a capacidade máxima do túnel, para confirmação da eficiência energética nos diferentes fluxos de resfriamento.

8. Referências bibliográficas

ABICAB. Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados. Disponível em <http://www.abicab.org.br/index_home.htm>. Acesso em: 18 de novembro de 2013.

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**. Scotland, v.41, p. 751–757, 2008.

AFOAKWA, E.O. *et al.* Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. **Food Research International**. Ontario, v.42, p. 200–209, 2009.

ANDRIKOPOULOS, N.K. Triglycerides species compositions of common edible vegetable oils and methods used for their identification and quantification. **Food Reviews International**, v. 18, p. 71–102, 2002.

ANTONIOSI FILHO, N.; MENDES, O.I.; LANÇAS, F.M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, v. 40, p. 557-562, 1995.

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. 5th ed. Champaign, 2009.

BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; MASUCHI, M. H.; GIOELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P. GRIMALDI, R. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallization of palm oil. **Food Chemistry**. v.122, n. 4, p. 1185-1192, 2010.

BECKETT, Stephen T. **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. 4.ed. York: Blackwell Publishing Ltd., 2009. 732 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. Resolução **RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005**. Aprova Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Chocolate e Chocolate Branco. Disponível em: <<http://legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18823&word=chocolate>>. Acesso em: 23 set. 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. Resolução **RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Aprova Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF. 23 setembro 2005.

CEBULA, D.J.; ZIEGLER, G. Studies of bloom formation using X-ray diffraction from chocolates after long-term storage. **Fat Science Technology**, v.95, n.9, p.340-343, 1993.

CHAPMAN, G. M.; AKEHURST, E. E.; WRIGHT, W. B. Cocoa butter and confectionary fats. Studies using programmed temperature X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.48, p.824-830, 1971.

COHEN, K. O.; LUCAS, V.; JACKIX, M. N. H. Revisão: Temperagem ou Pré-Cristalização do Chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas. v.7, n.1, p. 23-30, 2004.

DEPYPERE, F.; DE CLERCQ, N.; SEGERS, M.; LEWILLE, M.; DEWETTINCK, K. Triacylglycerol migration and bloom in filled chocolates: Effects of low-temperature storage. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.111, p. 280-289, 2009.

DHILLON, G. S. BRAR, S. K. KAUR, S. & VERMA, M. Rheological Studies During Submerged Citric Acid Fermentation by *Aspergillus niger* in Stirred

Fermentor Using Apple Pomace Ultrafiltration Sludge. **Food Bioprocess Technology**. Springer, 2011.

EUROMONITOR. Euromonitor International. Disponível em: <<http://www.euromonitor.com/>>. Acesso em: 18 de novembro de 2013.

FRANKE, K. Modelling the cooling kinetics of chocolate coatings with respect to final product quality. **Journal of Food Engineering**.v.36, p. 371-384, 1998.

FOUBERT, I.; VAN DE WALLE, D.; DEWETTINCK, K. Physical properties: structural and physical characteristics. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. (Eds). **The Lipid Handbook**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 471-534.

GERKENS, Labmanual Gerkens Cacao, part “Botermethode”, method B-27b, 2005. Método referência IOCCC 110/1988. **The International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery**. Determination of the Cooling Curve of Cocoa Butter and of other Fats used in Chocolate and Confectionery Products. (Método UIPAC 2.132 - Determination of the Cooling Curve of Fats).

Greer, F. W. Company, Wrimington, Mass, a corporation of Massachusetts (USA). Fred W. Greer, Lincoln, and Donald H. Louns'oury. **Chocolate confection cooling**. US 3.027.728, Ser. No. 852,448, 12, nov.1959, 3 abr. 1962.

GRUNENVALDT, F. **Avaliação das Propriedades Físicas e Sensoriais e do Desempenho Tecnológico de Chocolates Produzidos com Misturas de Manteiga de Cacao e Gorduras Low / Zero Trans**. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

HARTEL, R.W. Crystallization process. **The Manufacturing Confectioner**. v.71, n.8, p.61-66, 1991.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, p. 475-494, 1973.

HAI-XIONG, W.; HOU WU, CHI-TANG HO; XIN-CHU WENG. Cocoa butter equivalent from enzymatic interesterification of tea seed oil and fatty acid methyl esters. **Food Chemistry**. Elsevier, 97, p.661-665, 2005.

HINDLE, S. A.; POVEY, J. W.; SMITH, K. W. Characterizing cocoa butter seed crystals by the oil-in-water emulsion crystallization method. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.79, p.993-1002, 2002.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification in solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research and Technology**. v.218, p.224-229, 2004.

KEIJBETS, Esther L.; CHEN, Jianshe; VIEIRA, Joselio. Chocolate demoulding and effects of processing conditions. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, 98, p. 133-140, 2010.

LEISSNER, R. *et al.* **Cocoa butter alternatives**: handbook karlshamns oils & fats academy. [s.L]: [s.n.], 1993. 3v.

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

LOHMAN, M.H.; HARTEL, R.W. Effect of milk fat fractions on *fat bloom* in dark chocolate. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.71, p.267-275, 1994.

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

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas a manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate.** Campinas, 2001. Tese (Doutor em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

MARANGONI, A. G. Crystallization kinetics. In: MARANGONI, A. G. **Fat Crystal Networks.** New York: Marcel Dekker, p. 21-82, 2005.

MASUCHI, M. H. **Efeito da adição de monoésteres de sorbitana e de estearina da manteiga de cacau como modificadores de cristalização na produção de chocolates.** 2014. 128p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2014.

MCFARLANE, I. Instrumentation. In: **Industrial chocolate manufacture and use.** Ed. BECKETT, S. T. New York: Chapman & Hall, p.347-376, 1999.

MININ, V. P. R. CECCHI, H. M. Avaliação da composição em ácidos graxos de barras de chocolate ao leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos.** Campinas. v. 18, n. 01, 1998.

NORBERG, S. KARLSHAMNS, A. Chocolate and confectionery fats. In: Gunstone, F. (ed.) **Modifying lipids for use in food.** Oxford: Woodhead Publishing, p. 491-496, 2006.

OLIVEIRA, B. F., SANTANA, M. H. A., RÉ, M. I., Spray-dried chitosan microspheres crosslinked with D, L-glyceraldehyde as a potential drug delivery system: preparation and characterization. **Brazilian Journal Chemical Engineer,** 2005, 22, 353-360.

OLIVEIRA, I. F. **Avaliação e adequação do comportamento de gorduras equivalentes de manteiga de cacau para chocolates.** 2013. 102p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, 2013.

PAJIN, B. *et al.* Influence of low-melting milk fat fraction on crystallization and physical properties of chocolate. **British Food Journal**. Emerald Group Publishing, v.114(6), p. 868-879, 2012.

QUAST, L. B.; LUCCAS, V.; DEMIATE, I. M.; SANTOS, R. D.; QUAST, E.; KIECKBUSCH, T. G.; **Avaliação de propriedades térmicas de manteiga de cacau e gorduras alternativas**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR Campus Ponta Grossa - Paraná – Brasil. v. 05, suplemento: p. 387-397, 2011.

RIBEIRO, A.P.B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.P.; GONÇALVES, L.A.G. Thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of zero trans fats soybean oil and fully hydrogenated soybean oil. **Food Biophysics**, v. 4, p. 106-118, 2009.

SCHENK, H.; PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. **Radiation Physics and Chemistry**, Elsevier, 71, p. 829-835, 2004.

SILVA, T. L. T. **Gorduras alternativas no comportamento de cristalização da manteiga de cacau e do chocolate**. 2015. 142p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

STAPLEY, A. G. F., TEWKESBURY, H., & FRYER, P. J. The effects of shear and temperature history on the crystallisation of chocolate. **Journal of American Oil and Chemical Society**, 76, p.677-685, 1999.

STATSOFT, Inc. Statistica (data analysis software system), version 7, 2004. Disponível em: <www.statsoft.com>.

STROPPIA, V. L. Z. **Influência de lecitina e PGPR no processo de microestruturação de chocolate amargo**. 2011. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SHUKLA, V. K. S. Cocoa Butter, Cocoa Butter Equivalents, and Cocoa Butter Substitutes. In: AKOH, C. C. (Ed.) **Handbook of Functional Lipids**. New York: Taylor & Francis Group, p.285-286, 2006.

TALBOT, G. Chocolate temper. In: BECKETT, S.T. (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1994. cap. 11, p.156-166.

TEWKESBURY, H.; STAPLEY, A. G. F.; FRYER, P. J. Modelling temperature distributions in cooling chocolate moulds. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, 55, p.3123-3132, 2000.

TIMMS, R. E. **Confectionery Fats Handbook**. England: The Oily Press, 2003.

VISSOTTO F. Z. *et al.* Caracterização físico-química e reológica de chocolates comerciais tipo cobertura elaborados com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of Food Technology**. Preprint Serie, n.20, 1999.

WILLE, L. R.; LUTTON, S. E. Polymorphism of Cocoa Butter. **Journal of the American Oil Chemists'-Society**, v. 43, p. 491-496, 1966.