

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

GABRIELA EMILIANA RENISZ

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL
EM AMOSTRAS DE CHOCOLATE PARA DETERMINAR PONTO DE FUSÃO E
CRISTALIZAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CAMPO MOURÃO
2017**

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

GABRIELA EMILIANA RENISZ

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL
EM AMOSTRAS DE CHOCOLATE PARA DETERMINAR PONTO DE FUSÃO E
CRISTALIZAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Roberta de Souza Leone.

CAMPO MOURÃO
2017



TERMO DE APROVAÇÃO

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL EM AMOSTRAS DE CHOCOLATE PARA DETERMINAR PONTO DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO

por

GABRIELA EMILIANA RENISZ

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado as 13 horas e 50 minutos do dia 28 de novembro de 2017 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profª Drª Roberta de Souza Leone

Profª Drª Ângela Maria Gozzo

Profª Drª Ailey Aparecida Coelho

Nota: O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se no Departamento de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão.

RESUMO

RENISZ, G. E. **Aplicação da técnica de calorimetria exploratória diferencial em amostras de chocolate para determinar ponto de fusão e cristalização**. 50 f. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

O processamento térmico é uma das principais operações na indústria de alimentos, por este motivo, é muito importante conhecer os efeitos do calor nos vários constituintes presentes nos alimentos a fim de minimizar a perda de qualidade inerente ao produto ou otimizar condições de processo. A manteiga de cacau é o ingrediente de maior custo e extremamente importante na formulação do chocolate, pois é responsável por fatores de qualidade do produto, como dureza, resistência mecânica suficiente para gerar uma quebra ruidosa (*snap*), brilho e fusão completa e rápida à temperatura corporal, com desprendimento de aroma e sabor durante a degustação. O ponto de fusão das formas cristalinas da manteiga de cacau indica sua estabilidade, devido a isso, viu-se a necessidade de um estudo para conhecimento do ponto de fusão de diferentes chocolates e coberturas sabor chocolate, e também um comparativo com o chocolate antes e depois da recristalização adequada, para conhecer o comportamento térmico do chocolate. Uma das técnicas utilizadas para a caracterização física e térmica da manteiga de cacau e do chocolate inclui a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para quantificar variações entálpicas com a temperatura. A partir das curvas térmicas obtidas pela técnica foi possível observar a semelhança entre o comportamento térmico dos chocolates e da manteiga de cacau. O mesmo comportamento foi observado nos chocolates cobertura, evidenciando que as gorduras substituintes, total ou parcial, da manteiga de cacau, conferem características físicas semelhantes aos produtos com ela formulados.

Palavras-Chave: chocolate, manteiga de cacau, DSC, estabilidade térmica.

ABSTRACT

RENISZ, G. E. **Application of differential scanning calorimetry technique in chocolate samples to determine melting point and crystallization.** 50 f. 2017. CourseCompletionWork (Bachelor in FoodEngineering), TechnologicalUniversity Federal of Paraná. Campo Mourão, 2017.

Thermal processing is one of the main operations in the food industry, so it is very important to know the effects of heat on the various constituents present in food in order to minimize the inherent quality loss of the product or to optimize process conditions. Cocoa butter is the most costly and extremely important ingredient in chocolate formulation as it is responsible for product quality factors, such as hardness, mechanical strength sufficient to generate a snap, shine and complete and rapid melting body temperature, with aroma and flavor detachment during the tasting. The melting point of the crystalline forms of cocoa butter indicates its stability, therefore, a need was found for a melting point study of different chocolates and chocolate flavored toppings, and also a comparative with the chocolate before and after appropriate re-crystallization, to know the thermal behavior of the chocolate. One of the techniques used for the physical and thermal characterization of cocoa butter and chocolate includes Differential Exploration Calorimetry (DSC) to quantify enthalpy variations with temperature. From the thermal curves obtained by the technique it was possible to observe the similarity between the thermal behavior of the chocolates and the cocoa butter. The same behavior was observed in the chocolates coverage, evidencing that the total or partial substitute fats of the cocoa butter, confer physical characteristics similar to the products formulated with it.

Keywords: chocolate, cocoabutter, DSC, thermalstability.

AGRADECIMENTO

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus e Sua Mãe Maria que me permitiram que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitária, mas que em todos os momentos são os maiores Mestres que alguém pode ter na vida.

Gostaria de seguir agradecendo meu pai Ivo Renisz e minha mãe Marcia Cristina SantAna Sampaio Renisz, que se dedicaram junto comigo durante minha vida acadêmica, por serem os maiores incentivadores deste sonho e por trabalharem tanto para que este se tornasse possível, agradeço de modo mais que especial cada conselho dado, toda a sabedoria compartilhada e todo amor que me deram toda a vida.

A minha irmã e melhor amiga, Mariana Helena Renisz, que foi o melhor presente que já ganhei na vida, lhe agradeço por todo amor, pela paciência que teve comigo e pela compressão sempre que necessário.

As minhas avós Ilda Schumoski e Iracema Laureano e minha madrinha Maria de Lourdes, por todo amor, toda preocupação e oração que sei que fizeram e me ajudou tanto nesta etapa da minha vida.

A toda minha família, que participou desta etapa junto comigo e se alegrou com as minhas alegrias e se entristeceram com as minhas tristezas, meus mais profundos agradecimentos, sem vocês, eu não seria nada. De modo muito especial, a minha prima Yasmin Drewnoski *inmemorian*, que em vida se fez muito presente, e que do céu zela tanto por mim, a conclusão desta etapa é dedicada a você também.

As minhas amigas, que entenderam minha ausência e se fizeram presente apesar da minha correria para conclusão desta etapa, de modo muito particular meus amigos da faculdade, que partilharam seus conhecimentos comigo, e me ajudaram em cada fase que vivemos juntos para esta conclusão.

Agradecer de modo muito especial minha orientadora professora Roberta Leone e a Valquiria Maeda, por todo conhecimento que me passaram e todo o tempo que cederam para que este trabalho fosse elaborado da melhor maneira.

Gostaria de agradecer também a professora Ângela Maria Gozzo e a professora Ailey Aparecida Coelho por aceitarem ser minha banca examinadora e pela colaboração com seus conhecimentos para melhoria deste estudo.

Enfim, obrigada a todos que participaram direta ou indiretamente de minha formação!

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Lista de amostras e ingredientes.....	30
Tabela 2 Amostras e suas temperaturas de fusão e cristalização	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Polimorfos da manteiga de cacau, suas nomenclaturas segundo diferentes autores e seus respectivos pontos de fusão (Retirado de Garti; Widlak, 2012)	18
Figura 2 Etapas de temperagem do chocolate	19
Figura 3 Fluxograma geral de processamento de chocolate	22
Figura 4 Refinadeira de cinco rolos	23
Figura 5 Curva DSC para uma amostra genérica	29
Figura 6 Curva DSC – amostra 23 – manteiga de cacau (temperatura de fusão: 38,72°C – ΔH : 128,04 J.g ⁻¹)	35
Figura 7 Curva DSC – amostra 11 – chocolate ao leite	36
Figura 8 Curva DSC – amostra 11 – chocolate ao leite (F1 – primeira fusão; F2 – segunda fusão; F1 - re.cris. – primeira fusão após chocolate re-cristalizado)	37
Figura 9 Curva DSC comparativa entre chocolate ao leite e cobertura sabor chocolate ao leite	38
Figura 10 a. Curva DSC amostras 13, 14 e 20 (chocolate) b. curva DSC amostras 15, 18 e 21 (cobertura)	39
Figura 11 Curva DSC amostra 1 – cobertura hidrogenada sabor chocolate ao leite; amostra 15 cobertura fracionada sabor ao leite; amostra 11 – chocolate ao leite	40
Figura 12 Curva DSC comparação das amostras ao leite e a manteiga de cacau ...	40
Figura 13 Curva DSC - amostra 1 - sem re-cristalização	48
Figura 14 Curva DSC - amostra 3 - sem re-cristalização	48
Figura 15 Curva DSC - amostra 4 - sem-recristalização	49
Figura 16 Curvas DSC - chocolate – sem re-cristalização - amostras 5 e 9	49
Figura 17 Curva curvas DSC - chocolate meio amargo – sem re-cristalização - amostras 12 e 14	50
Figura 18 Curvas DSC - chocolate branco - primeira fusão - amostras 19 e 20	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Chocolate	15
3.1.1. Produção e consumo de chocolate Brasil	15
3.1.2 Tipos de chocolate	16
3.1.3. Ingredientes principais	17
3.1.3.1. Massa de cacau	17
3.1.3.2. Manteiga de cacau	17
3.1.3.3. Gorduras substitutas.....	19
3.1.3.4. Sacarose	20
3.1.3.5. Leite em pó.....	21
3.1.3.6. Emulsificantes	21
3.1.3.7. Aromatizantes ou aromas.....	21
3.1.4. Processamento	22
3.1.4.1. Mistura.....	22
3.1.4.2. Refino	23
3.1.4.3. Conchagem	24
3.1.4.4. Temperagem	25
3.1.4.4.1. Parâmetros do processo de temperagem	26
3.1.4.5. Resfriamento, desmoldagem, embalagem e estocagem.....	26
3.2. Fusão e cristalização	27

3.3. DSC	27
3.3.1. Aplicação de DSC na área de alimentos	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. Amostras	30
4.2. Determinação do ponto de fusão e cristalização.....	32
4.3. Re-cristalização do chocolate	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1. Ponto de fusão em diferentes variedades de chocolate.....	38
5.2. Influência das gorduras substitutas na variedade de chocolate	39
6. CONCLUSÃO.....	42
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	43

1. INTRODUÇÃO

Chocolate é um produto obtido por processo tecnológico adequado, a partir da mistura de massa de cacau, manteiga de cacau e açúcar (sacarose). Leite e derivados lácteos são incluídos na produção de chocolate ao leite (COHEN, 2004).

De acordo com RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005, chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobromacacao L.*), massa (ou pasta ou *liquor*) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % (g/100 g) de sólidos totais de cacau. E o chocolate branco é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 20 % (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. Ambos os produtos podem apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados.

Definido como uma suspensão, o chocolate é caracterizado por apresentar uma fase contínua formada por manteiga de cacau, a qual contém uma dispersão de sólidos, compostos essencialmente por açúcar e cacau (GONÇALVES; LANNES, 2010; NACANO, 2013). Para o chocolate ao leite, são adicionados compostos lácteos, dentre eles gordura, proteína e lactose (LANNES; MEDEIROS; AMARAL, 2002). O produto final pode adquirir formatos e consistência variada, bem como recheio e cobertura (CARNEIRO et al., 2011).

A manteiga de cacau é um dos ingredientes mais importantes na formulação do chocolate. Juntamente com a gordura do leite, representa a fase contínua do produto, dispersando as partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. Pode constituir até mais de 1/3 da formulação, sendo responsável por diversas características de qualidade como dureza e quebra à temperatura ambiente (snap), rápida e completa fusão na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processo e está diretamente ligada à estabilidade do produto, durante o armazenamento (GUNNERDAL, 1994; LIPP; ANKLAM, 1998).

Segundo COHEN et al. (2004) as etapas de processamento do chocolate são: mistura, que consiste em homogeneizar os ingredientes, nas proporções corretas da formulação, até a obtenção de uma massa uniforme; refino, onde se

realiza a redução de granulometria da massa, de modo que 90% das partículas atinjam dimensões em torno de 20 μ ; conchagem, na qual o produto refinado é submetido por várias horas à agitação e cisalhamento, sob temperatura controlada (60°C a 70°C), removendo voláteis indesejáveis, promovendo a redução da umidade e da viscosidade e desenvolvendo sabor; temperagem ou pré-cristalização, etapa responsável pela indução da cristalização da manteiga de cacau na forma mais estável, ou forma beta (β); moldagem e resfriamento, onde o chocolate líquido é depositado em moldes e resfriado até a fase gordurosa atingir um grau de cristalização adequado. Posteriormente, o produto segue para as etapas de desmoldagem e embalagem. Dentre todas essas etapas, a temperagem é indispensável para a obtenção de um chocolate de alta qualidade, pois afeta significativamente suas propriedades físicas e sensoriais.

As propriedades físicas, comportamento reológico e sensorial perceptíveis do chocolate são influenciados em grande parte pela sua transformação técnica, distribuição de tamanho de partícula e composição de ingredientes (AFOAKWA et al., 2007).

A análise dos eventos de fusão da manteiga de cacau é de suma importância, uma vez que impacta na qualidade do produto final, chocolate. Um dos itens relacionados com a qualidade do produto é a estabilidade dos cristais de gordura frente às oscilações térmicas, por exemplo, tendo em vista que há necessidade de transporte dos chocolates produzidos até os consumidores, e existe exposição desses produtos a diferentes ambientes de varejo (OLIVEIRA, 2013).

A técnica DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) possibilita acompanhar os efeitos de calor associados às alterações físicas ou químicas da amostra, que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos, mudanças na capacidade calorífica como transições de fase e reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, dentre outros (LEIVA; CRNKOVIC; SANTOS, 2006; EPAMINANDAS, 2009). Segundo Escrivá (2002), os resultados da DSC permitem classificar os tipos de gordura segundo seu comportamento térmico (cristalização e fusão), durante resfriamento ou aquecimento controlado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi determinar com a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) quais são os pontos de fusão e cristalização de diferentes variedades de chocolate e de manteiga de cacau.

2.2. Objetivos específicos

Determinar os pontos de fusão e cristalização de diferentes variedades de chocolate e coberturas sabor chocolate, para conhecimento de sua estabilidade térmica.

Comparar o tipo de gordura presente na formulação das amostras com o ponto de fusão determinado por DSC.

Utilizar quatro amostras de chocolate, fundir, realizar a re-cristalização por processo adequado de temperagem, moldar e avaliar o ponto de fusão no DSC.

Comparar os pontos de fusão dos chocolates re-cristalizados com os resultados obtidos no DSC das amostras comerciais, para validar a necessidade do processo de temperagem.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Chocolate

O chocolate pode ser definido como uma suspensão de partículas sólidas (açúcar, sólidos de cacau e sólidos de leite) em uma fase gordurosa contínua, que também contribui para o aroma, sabor, cor, além de promover forma ao produto final. Deve fundir rápido e completamente em temperatura próxima a do corpo humano, caso contrário, poderá promover um pobre desprendimento de aroma/sabor e, provavelmente, um residual ceroso (MARTINS, 2007).

3.1.1. Produção e consumo de chocolate Brasil

O Brasil é o quarto maior consumidor de chocolate do mundo. Atração principal durante a Páscoa, o chocolate já é considerado um dos doces preferidos dos brasileiros. A cada ano cresce o consumo do produto no País. De acordo com o último balanço da Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), o Brasil é o terceiro maior produtor e quarto maior consumidor de chocolate do mundo, teve sua produção em 2014 de 781 mil toneladas, com consumo aparente de 775 mil toneladas, exportando 29 mil toneladas gerando receita de US\$ 166 milhões e importando 23 mil toneladas, 17,8 % a mais que em 2013 (ABICAB, 2017).

No ano de 2011, a indústria brasileira do setor de confeitos, no qual o chocolate se encontra, teve um faturamento real de US\$ 12,6 bilhões, garantindo mais de 50% do faturamento em toda a América Latina, que foi de US\$ 24,9 bilhões. (ABICAB, 2012).

No Brasil, houve uma taxa de crescimento de 2,1% sobre as 78,3 mil toneladas consumidas no mesmo período de 2010. (ABICAB, 2012). O país ainda possui a maior rede de chocolates finos do mundo, segundo a Associação Franquia Sustentável (AFRAS, 2009), empresa esta que do ano de 2009 para o ano de 2013 passou de 1100 franquias da marca (AFRAS, 2009) para 1300 (CACAU SHOW, 2013).

3.1.2 Tipos de chocolate

A CNNPA - Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, em conformidade com o artigo nº 64, do Decreto-lei nº 986, de 21 de outubro de 1969 classifica os tipos de chocolate de acordo com a sua composição, sendo classificados da seguinte forma:

- a) chocolate em pó - produto obtido pela mistura de cacau em pó com açúcar;
- b) chocolate em pó parcialmente desengordurado e chocolate em pó solúvel - produto obtido pela mistura de cacau em pó parcialmente desengordurado ou cacau solúvel, com açúcar;
- c) chocolate ao leite produto preparado com pasta de cacau, açúcar e leite, leite em pó evaporado ou condensado;
- d) chocolate fantasia ou composto - produto preparado com mistura, em proporções variáveis, de chocolate, adicionado ou não de leite e de outros ingredientes, tais como amêndoa, avelã, amendoim, nozes, mel e outras substâncias alimentícias, que caracterizam o produto; sua denominação estará condicionada ao ingrediente com que foi preparado.
- e) chocolate "fondant" e chocolate tipo suíço - produto contendo no mínimo 30% de gordura de cacau, o que abaixa o seu ponto de fusão;
- f) chocolate recheado moldado - produto contendo um recheio de substâncias comestíveis, completamente recoberto de chocolate. O recheio deve diferir nitidamente da cobertura, em sua composição. No mínimo 40% do peso total do produto, deve consistir de chocolate. O produto deve ser denominado chocolate com recheio, seguido da denominação recheio. Ex.: "chocolate com recheio de geleia de frutas";
- g) chocolate amargo - produto preparado com cacau, pouco açúcar adicionado ou não de leite;
- h) chocolate cobertura - produto preparado com menor proporção de açúcar e maior proporção de manteiga de cacau, empregado no revestimento de bombons e outros produtos, de confeitaria.

3.1.3. Ingredientes principais

Uma formulação de chocolate é basicamente formada por massa de cacau, manteiga de cacau, açúcar, emulsificante (geralmente lecitina de soja) e em alguns casos leite em pó (GARTI; WIDLAK, 2012).

3.1.3.1. Massa de cacau

De acordo com a RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005, massa (ou pasta ou *liquor*) de cacau é o produto obtido das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao L.*) por processo tecnológico considerado seguro para a produção de alimentos.

O cacau é um fruto muito popular, pois a partir de suas sementes é obtido o chocolate. Seu sabor é condicionado não apenas a atributos genéticos do cacau (variedade), como também às modificações que ocorrem durante seu beneficiamento. Basicamente, após a colheita do cacau, são efetuadas as operações de abertura dos frutos, fermentação das sementes junto à polpa que as envolve, secagem e torração para obtenção da massa de cacau, que será utilizado na obtenção de manteiga e pó de cacau, para posterior uso na fabricação de chocolates e produtos análogos (BECKETT, 1994). A massa de cacau é um dos ingredientes do chocolate, do qual pode-se extrair a manteiga de cacau por prensagem e, da torta resultante, produzem-se os achocolatados (COHEN, 2004).

3.1.3.2. Manteiga de cacau

A manteiga de cacau é o ingrediente de maior custo e extremamente importante na formulação do chocolate, pois é responsável por fatores de qualidade do produto, como dureza, resistência mecânica suficiente para gerar uma quebra ruidosa (*snap*), brilho e fusão completa e rápida à temperatura corporal, com despreendimento de aroma e sabor durante a degustação (LUCCAS e KIECKBUSCH, 2006).

A manteiga de cacau é a principal gordura utilizada como fase contínua nos chocolates, servindo como seu principal dispersante. A manteiga de cacau é formada por diferentes ácidos graxos, sendo sua composição distinta para cada região geográfica (LIPP, 2010). Os mais importantes compostos encontrados na

manteiga de cacau são os triacilgliceróis *Cis*-mono-insaturados (TAG), sendo estes os principais responsáveis pela percepção do sabor (PESCHAR *et al.*, 2004).

De acordo com Luccas (2001) o polimorfismo da manteiga de cacau é muito discutido na literatura técnica devido à sua grande influência nas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. Existe uma grande discrepância nos dados apresentados com relação ao número de formas cristalinas presentes e seus respectivos pontos ou faixas de fusão.

Os TAGs, sob diferentes pontos de fusão, podem possuir polimorfos distintos, como demonstrado na Figura 1. (RAY *et al.*, 2011). A diferença entre algumas destas estruturas é perceptível tanto visualmente no chocolate quanto no paladar.

Figura 1 Polimorfos da manteiga de cacau, suas nomenclaturas segundo diferentes autores e seus respectivos pontos de fusão

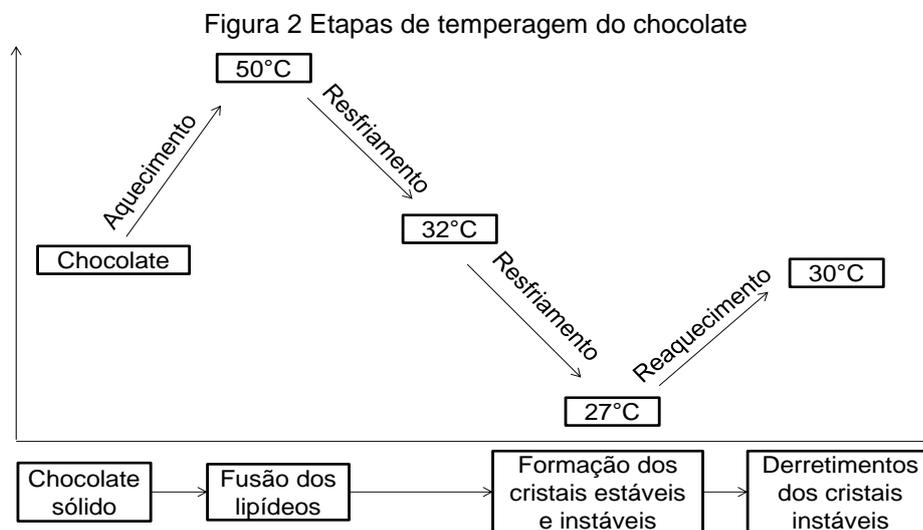
Willie e Lutton (1996)	Larsson (1966)	Van malssen et al (1999)	Ponto de fusão (°C)
I	β'_3	Γ	17,3
II	α -2	A	23,3
III	β'_{2-2}	β'	25,5
IV	β'_{1-2}		27,5
V	β'_{2-3}	β -V	33,8
VI	β'_{1-3}	β -IV	36,4

(Retirado de Garti; Widlak, 2012)

O ponto de fusão das formas cristalinas indica sua estabilidade, sendo: II, quando as formas são instáveis; III as de estabilidade intermediária e beta (β) ou V, as de alta estabilidade (COHEN, et al. 2004). A forma V é a mais desejada, por suas características de ser estável em temperatura ambiente, se tornar líquida na temperatura da boca e possuir propriedades mecânicas excelentes. A forma V pode ser facilmente convertida para a forma VI, com o passar do tempo de armazenamento, esta, por sua vez, é menos estável, sendo a responsável pelo *fatbloom* (migração da gordura e posterior recristalização na superfície do chocolate) em chocolates e deve ser evitada (JAMES; SMITH, 2009). Já a forma I é muito instável e se transforma facilmente na forma II, que por sua vez tem a tendência de se passar para a forma III e IV (AFOAKWA, 2010).

Em virtude dessas simetrias e das condições de temperagem do chocolate, a manteiga de cacau se cristaliza em seis diferentes formas polimórficas de acordo

com a Figura 1, responsáveis por suas propriedades de fusão e cristalização, o processo de temperagem da manteiga de cacau pode ser observado na Figura 2 (SOUZA, 2010).



Fonte: SOUZA, 2010. (adaptação)

O sistema lipídico da manteiga de cacau é composto por 75% de TAGs do tipo POS, SOS e POP (P = palmítico, O = oleico e S = esteárico), que podem se cristalizar em formas bem definidas, dependendo de sua composição, das condições da cristalização e da temperagem durante o processo e o armazenamento (RIBEIRO et al., 2012).

O sabor, a textura e o derretimento na boca são influenciados pela estrutura cristalina que é formada durante a temperagem do chocolate (PESCHAR *et al.*, 2004).

Técnicas importantes utilizadas para a caracterização física e térmica da manteiga de cacau incluem a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para determinação do teor de gordura sólida, a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) para quantificar variações entálpicas com a temperatura (LUCCAS, 2001).

3.1.3.3. Gorduras substitutas

Desde os anos 30 existe um interesse maior no uso de gorduras que não sejam a manteiga de cacau na produção de confeitos, devido à incerteza de

suprimentos e aos custos da manteiga de cacau, que são diretamente dependentes do mercado flutuante do grão de cacau (LANNES, GIOIELLI, 1998).

Para substituí-la de maneira total ou parcial, a indústria e pesquisadores (DEMAN, DEMAN, 1994; LANNES, 1993; LANNES, GIOIELLI, 1998; LIPP, ANKLAM, 1998; TIMMS, 2001) trabalham no desenvolvimento de produtos ou substâncias que possam apresentar o mais próximo possível as mesmas propriedades da manteiga de cacau, produzindo gorduras com características que atendam às exigências dos consumidores. Estes são classificados como:

- Substitutos (CBS – “cocoa butter substitutes” e CBR – “cocoa butter replacers”) – similares à manteiga de cacau em suas propriedades físicas, mas não totalmente compatíveis para misturas. Podem se dividir em láuricas (CBS) e não-láuricas (CBR);
- Equivalentes (CBE – “cocoa butter equivalents”) – similares em suas propriedades físicas e químicas, sendo compatíveis para misturas em qualquer proporção, pois contêm quase os mesmos ácidos graxos e acilgliceróis da manteiga de cacau.

Os substitutos de gorduras ideais devem ser compostos de reconhecida segurança para a saúde e que apresente todas as propriedades funcionais e sensoriais (Calorie Control Council, 2005).

3.1.3.4.Sacarose

A sacarose tem grande importância no sabor do chocolate, principalmente do chocolate ao leite, compensando o amargor dos sólidos de cacau (BECKETT, 1988).

A sacarose é um dissacarídeo formado por uma molécula de glicose em uma molécula de frutose, sendo responsável pelo sabor doce e pelo agente de corpo dos produtos. Muitos produtos de confeitaria utilizam as propriedades especiais de solubilidade e cristalização da sacarose, sozinha ou combinada com outros “açúcares” (CHERLEY, WEAVER, 1998). O açúcar utilizado deve ser livre de açúcar invertido e possuir uma baixa umidade para não prejudicar as etapas de refino e a conchagem no processamento do chocolate (BECKETT, 1988).

3.1.3.5. Leite em pó

O leite em pó é utilizado no chocolate para agregar sabor e valor nutricional ao produto. O chocolate ao leite é um dos mais consumidos no Brasil (ABICAB, 2014). O leite é geralmente composto por caseína e proteínas do soro, que atuam como surfactantes no chocolate, modificando sua viscosidade e textura. (AFOWAKA; PATERSON; FOWLER, 2007).

A utilização de leite em pó auxilia na redução a formação da forma VI na cristalização da manteiga de cacau, evitando o *fatbloom*, sendo este o defeito mais comum que pode ocorrer no chocolate. Este fenômeno ocorre quando há a migração da gordura para a superfície do chocolate, deixando-o com uma película branca e alterando sabor, brilho e textura (LONCHAMPT; HARTEL, 2004).

3.1.3.6. Emulsificantes

Schantz e Rohm (2005) relatam que os emulsificantes são usados para modificar as propriedades de fluidez das massas de chocolate devido a estrutura das moléculas que abaixam a tensão na interface entre os sólidos e a fase contínua formada por manteiga de cacau e gordura do leite, quando contiver.

A lecitina de soja é o emulsificante mais aplicado na manufatura do chocolate e sua utilização pode reduzir em 10 vezes a quantidade de manteiga de cacau nas formulações com o objetivo de reduzir a viscosidade, diminuindo os custos produtivos gerais pela economia em manteiga de cacau (SCHANTZ; ROHM, 2005). Atuando ainda na interface entre sólido e a gordura reduzindo a tensão superficial e assim melhorando a dispersão dos sólidos na fase gordurosa, atingindo propriedades reológicas importantes para a produção e aceitação sensorial (DHONSI, STAPLEY, 2006; RICHTER; LANNES, 2007).

3.1.3.7. Aromatizantes ou aromas

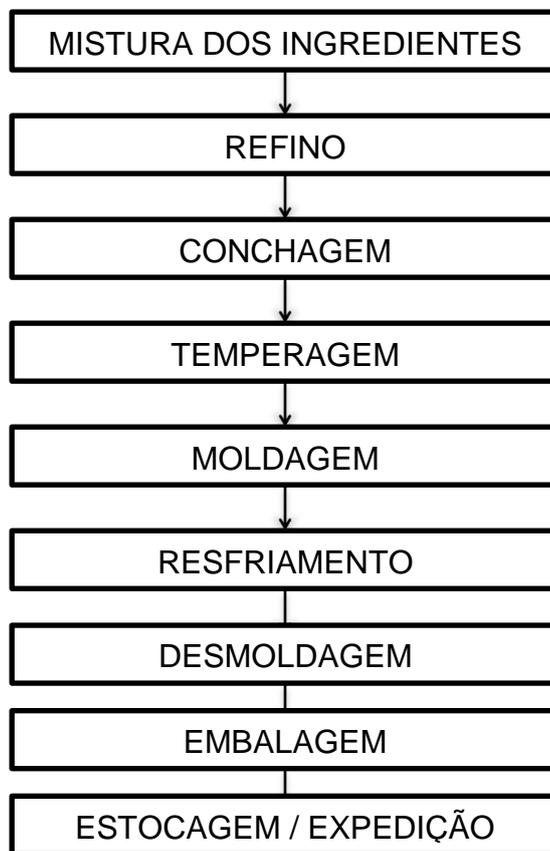
São substâncias ou misturas de substâncias com propriedades odoríferas e ou sápidas, capazes de conferir ou intensificar o aroma e ou sabor dos alimentos. Para efeitos do Regulamento Técnico RDC nº 2, de 15 de janeiro de 2007, os aromatizantes classificam-se em naturais ou sintéticos (Brasil, 2007). Na produção

de chocolates é bastante utilizada a vanilina em pó e para recheios são utilizados aromas líquidos sintéticos.

3.1.4. Processamento

O chocolate ao leite, o amargo e o branco possuem em seu processamento as mesmas etapas (Figura 3), consistem em: mistura de ingredientes, refino, conchagem e temperagem.

Figura 3 Fluxograma geral de processamento de chocolate



3.1.4.1. Mistura

A etapa de mistura consiste na homogeneização dos ingredientes em pó (açúcar, leite em pó) com os ingredientes líquidos e semi-líquidos (manteiga de cacau e massa de cacau fundidos), por tempo suficiente para se transformarem em uma massa plástica adequada para o refino. Essa etapa é feita, em geral, em tachos

encamisados a 40°C, para garantir que a manteiga de cacau permaneça fundida. (MARTINS, 2007).

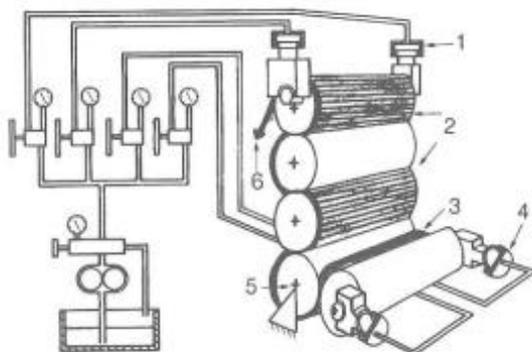
A massa obtida a partir da mistura deve ter consistência adequada para aderir ao sistema de rolos que normalmente compõe as máquinas responsáveis pela redução da granulometria, as chamadas refinadeiras (BECKETT, 1994).

3.1.4.2. Refino

O padrão para tamanho de partículas vai depender do tipo de chocolate a ser elaborado e dos ingredientes. As refinadeiras mais utilizadas possuem cinco rolos como pode ser observado na Figura 4 em que a massa passa como um fino filme por entre eles. A regulagem da distância entre os rolos e as velocidades de rotação podem definir o tamanho médio das partículas do refinado. A temperatura entre os rolos deve ser controlada para permitir a formação de uma película contínua entre eles. No rolo de alimentação e no seguinte a temperatura deve ser mantida entre 26 e 35°C, no terceiro entre 29 e 40°C, no quarto entre 38 e 48°C e no último novamente entre 26 e 35°C (ALAMPRESE et al., 2007. MINIFIE, 1989).

Figura 4 Refinadeira de cinco rolos

Pontos de controle: (1) pressão entre os rolos; (2) película de chocolate; (3) alimentação da massa de chocolate; (4) pressão entre os rolos de alimentação; (5) rolo fixo; (6) chocolate refinado separado pelo raspador.



Fonte: Beckett (1994)

O teor de gordura influencia esta etapa, sendo que massas muito secas (com menores teores de gordura) são refinadas mais rapidamente, porém, apresentam tamanho de partículas mais elevado que o ideal. Por outro lado, um teor elevado de gordura faz com que a massa fique muito fluida, deslizando lentamente nos cilindros de refino (MARTINS, 2007).

A maioria das partículas da massa refinada deve ter até 40 μm , mas na prática, tamanhos maiores que 25 μm proporcionam arenosidade na boca ao degustar o chocolate, e por outro lado, tamanhos inferiores a 20 μm podem causar problemas tecnológicos, uma vez que levam ao aumento da viscosidade e do limite de escoamento, dificultando os processos posteriores (BECKETT, 1988). A etapa de refino é muito importante no processamento, pois confere a textura do chocolate que é uma condição essencial para a qualidade do mesmo. A granulometria, ou tamanho das partículas, chega ao limite de percepção das partículas sólidas pelo palato (HERMÉ, 2006).

3.1.4.3. Conchagem

O produto refinado é colocado dentro de máquinas chamadas conchas. O processo de conchagem consiste na mistura intensa de ingredientes com adição de parte da manteiga de cacau da formulação mediante aquecimento. A conchagem tem a função de remover umidade e voláteis indesejáveis desenvolvendo ao longo do processo sabores desejáveis. Nesta etapa as inúmeras superfícies expostas durante o refino são recobertas por gordura melhorando a fluidez da massa (ALAMPRESE et al. 2007).

A conchagem é normalmente constituída de 3 fases, sendo a primeira denominada de fase seca, que ocorre em mais altas temperaturas e tem objetivo de eliminar voláteis, onde a umidade da massa final é considerada aceitável com valores próximos a 0,4 e 0,6% (BOLENZ et al., 2005).

A fase intermediária, fase pastosa, mantém a função de liberar água e ácidos residuais, intensifica a homogeneização (BECKETT, 1994). Geralmente é adicionada nesta fase a quantidade final de manteiga de cacau que compõe a formulação.

Na última etapa da conchagem são adicionados emulsificantes que, além de afetar significativamente a reologia das massas, influenciam também na sensibilidade do produto à luz e à temperatura, solidificação, migração de gordura e oxidação dos chocolates (SHANTZ; ROHM, 2005). Na fase final, fase líquida, as partículas sólidas devem estar cobertas de gordura de forma homogênea e devem ser tomados cuidados com a temperatura para adição de emulsificantes (BOLENZ et al., 2005).

A quantidade de gordura utilizada, o tamanho de partícula, a quantidade de umidade, os emulsificantes utilizados, o tempo de conchagem e a temperatura, são fatores descritos por Sokmen e Gunes (2007) como fatores que afetam diretamente a reologia do produto e a validação da etapa de conchagem.

3.1.4.4. Temperagem

O processo de temperagem do chocolate é essencialmente uma cristalização controlada em que, por meio de tratamentos térmicos e mecânicos, se produz uma porcentagem específica de cristais na forma mais estável da manteiga de cacau (HARTEL, 1991).

Os principais objetivos da temperagem são: permitir rápida solidificação do chocolate no molde; induzir a um empacotamento adequado dos triglicerídeos e, conseqüentemente, maior contração de volume, facilitando a desmoldagem; evitar a formação do *fatbloom* no resfriamento e no armazenamento; obter um produto final com boas características de brilho, textura (*snap*) e fusão (BARNA, et al, 1992).

Após o completo derretimento sem nenhuma forma cristalina presente (temperatura entre 45°C e 50°C), inicia-se o processo de pré-cristalização (temperagem) com resfriamento lento e gradual, com movimentação constante, induzindo a formação dos cristais V estáveis de maneira homogênea (MCGAULEY, MARANGONI, 2002; SCHENK, PESCHAR, 2004).

A pré-cristalização ocorre em 2 a 4% da manteiga de cacau, causando aumento da viscosidade. No final da temperagem, o chocolate apresenta viscosidade duas vezes maior quando comparada com o chocolate derretido inicialmente. A temperatura adequada para o final de temperagem varia de acordo com o tipo de chocolate, sendo por volta de 28 °C, 29 °C e 31 °C, para os chocolates branco, ao leite e meio amargo, respectivamente (Schenk, Peschar, 2004). A cristalização continua durante o resfriamento do chocolate alcançando, no final do processo, aproximadamente 75% de cristais (ITAL, 1998).

3.1.4.4.1. Parâmetros do processo de temperagem

Existem três parâmetros de processo que devem ser controlados simultaneamente para se obter boa temperagem: temperatura, tempo de cristalização e velocidade de agitação (HARTEL, 1991).

A temperatura de cristalização varia em função da composição da fase gordurosa presente no chocolate. A presença de gordura de leite, por exemplo, retarda a cristalização e diminui o ponto de fusão das formas polimórficas da manteiga de cacau, já que possui uma tendência em se cristalizar nas formas II e III. Assim, chocolates com altas concentrações de gordura de leite requerem temperaturas mais baixas e maiores tempos de temperagem (CHAPMAN, 1971; JEFFERY, 1991; BARNA et al., 1992; LOHMAN; HARTEL, 1994; WEYLAND, 1998).

O tempo de cristalização deve ser suficiente para que haja a formação e a multiplicação dos cristais estáveis formados, permitindo o amadurecimento dos cristais (HARTEL, 1991). O tempo de cristalização depende do tempo de retenção da massa dentro da temperadeira, o qual varia em função do tipo de equipamento utilizado e, principalmente, da formulação do produto.

Segundo NELSON (1994), a velocidade de agitação ou taxa de cisalhamento do chocolate afeta a mistura e a taxa de transferência de calor e de massa em um equipamento de temperagem. Portanto, existem limites para a intensidade de cisalhamento que pode ser aplicada para o chocolate na fase de temperagem. Muito cisalhamento produzirá calor e o possível rompimento dos cristais já formados; pouco cisalhamento ocasionará uma insuficiente transferência de calor e de massa no produto (NELSON, 1994; HARTEL, 1991).

3.1.4.5. Resfriamento, desmoldagem, embalagem e estocagem

Após a etapa de têmpera, o produto deve ser moldado e resfriado. No resfriamento (após a modelagem), acelera-se a multiplicação dos cristais VI, formando uma rede cristalina compacta e estável. Entre a temperatura de resfriamento (túnel ou geladeira, de 8 a 10 °C) e o ambiente de trabalho (20 a 22 °C) não deve haver uma diferença superior a 10 °C, para evitar a condensação de umidade sobre o produto (STAPLEY ET AL., 1999; MCGAULEY, MARANGONI, 2002).

Em processos industriais geralmente utilizam-se túneis de resfriamento de três zonas de temperatura. Na primeira zona, a temperatura deve estar entre 15 e 17°C, contribuindo assim para a formação de cristais estáveis. Na segunda zona a temperatura deve ser menor, entre 10 e 13 °C. Na última zona, há um reaquecimento para que o produto saia do túnel com uma temperatura próxima a 20°C, para não ocorrer condensação de umidade sobre a superfície do chocolate, com posterior aparecimento de manchas esbranquiçadas (*sugar bloom*). Em seguida, os produtos são resfriados e embalados (EMBRAPA, 2003).

3.2. Fusão e cristalização

As propriedades de cristalização e fusão são as de maior interesse e estão relacionadas com o polimorfismo da gordura e com o conteúdo de gordura sólida (LANNES, MEDEIROS, GIOIELLI, 2003), sendo o processo de cristalização simplificado por alguns autores, que o dividem em duas fases: nucleação e o crescimento dos cristais. Na primeira etapa há uma formação de agregados moleculares que ultrapassam um determinado tamanho e atingem a estabilidade sob resfriamento. Uma vez formados os núcleos, inicia-se a etapa de crescimento, onde os mesmos crescem e se desenvolvem em cristais (CERDEIRA, CANDAL, HERRERA, 2004).

A fusão na manteiga de cacau ocorre juntamente com liberação de aroma, proporcionando sensação característica, enquanto que a existência de um sólido a temperaturas superiores a 36°C é considerado como sensação cerosa na boca. (QUAST *et al.*, 2011)

O comportamento de cristalização das gorduras depende da composição química e também das condições de processamento, como temperatura, taxa de resfriamento e cisalhamento. O controle da cristalização é fundamental para a obtenção de qualidade em chocolates (AWAD e MARANGONI, 2006).

3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontra-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês "*Differential Scanning Calorimetry*"), na qual se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência. A nomenclatura

e a abreviação segue o padrão sugerido por Ionashiro e Giolito (2017), para a língua portuguesa, segundo recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC.

Durante anos, a DSC vem sendo usada na caracterização da manteiga de cacau e outras gorduras, para controle de qualidade das mesmas (ESCRIVÁ, 2002).

Em um experimento de Calorimetria Exploratória Diferencial, mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento. Diferentes arranjos de construção utilizam o mesmo nome para o equipamento. O termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela empresa norte-americana *Perkin-Elmer*. Atualmente tem-se definido:

- DSC com Compensação de Potência: arranjo no qual a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico.
- DSC com Fluxo de Calor: o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes de amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco. Para uma condição de fluxo de calor de estado estacionário, o sinal medido T (diferença de temperatura entre a amostra e a referência).

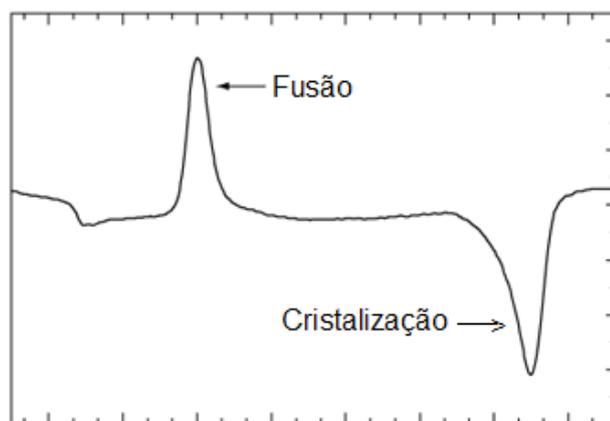
Para análise dos picos levamos em consideração que quando ocorre um processo de absorção de calor, endotérmico, surge um pico podendo ele ser positivo ou negativo, indo de acordo com o equipamento utilizado, e sempre deve ser representado na curva DSC (já que o aquecedor da amostra deve dissipar calor para manter a temperatura igual à referência), enquanto no processo de emissão de calor, exotérmico, o pico é negativo. Isto torna necessário marcar o sentido dos processos no gráfico resultante.

Os fenômenos térmicos que ocorrem na amostra se apresentam na forma de desvios da linha de base na direção exotérmica ou endotérmica. Na compensação de energia do DSC as respostas endotérmicas são apresentadas como sendo

positivas, isto é, acima da linha de base, correspondendo a um aumento de transferência de calor à amostra em relação à referência (BROWN, 1988).

Em uma curva DSC, o formato das curvas e a faixa de fusão de uma gordura estão diretamente relacionados com a sua composição química, história térmica e polimorfismo (NASSU, 1994). Uma curva DSC típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica é representada na Figura 5.

Figura 5 Curva DSC para uma amostra genérica



3.3.1. Aplicação de DSC na área de alimentos

O processamento térmico é uma das principais operações na indústria de alimentos, por este motivo, é muito importante conhecer os efeitos do calor nos vários constituintes presentes nos alimentos a fim de minimizar a perda de qualidade inerente ao produto ou otimizar condições de processo (WRIGHT, 1986).

A técnica do DSC pode fornecer muitas informações sobre o comportamento de proteínas, carboidratos, lipídeos e água, principais componentes dos alimentos. Tanto transições de primeira ordem como de segunda ordem pode ser detectadas, sendo que em alimentos, transições de primeira ordem são principalmente relacionadas com desnaturação de proteínas, gelatinização do amido e fusão de gorduras (RAEMY & LAMBELET, 1991).

Desta forma, este trabalho propõe estudar as diferentes temperaturas de ponto de fusão e cristalização de 21 amostras de chocolates comerciais, por meio da técnica de análise térmica DSC.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Neste trabalho foram utilizadas 15 amostras sendo chocolates e 6 coberturas sabor chocolate e uma amostra de manteiga de cacau.

As amostras de chocolate e cobertura foram adquiridas no comércio local da cidade de Campo Mourão – Paraná, as diferentes variedades utilizadas nas análises estão apresentadas da Tabela 1.

A manteiga de cacau foi cedida pela empresa Cargill, localizada em Ilhéus-BA.

Tabela 1 Lista de amostras e ingredientes

Amostra	Caracterização do chocolate	Lista de ingredientes
1	Cobertura hidrogenada	Açúcar, gordura vegetal hidrogenada, cacau em pó, soro de leite em pó, leite em pó desnatado, emulsificante lecitina de soja e aromatizante.
2	Chocolate - 34% de cacau	Açúcar, leite integral em pó, manteiga de cacau, massa de cacau, creme de leite em pó, emulsificantes lecitina de soja, ésteres de ácido ricinoleicointeresterificados com poliglicerol e aromatizante.
3	Chocolate - 28% de cacau	Açúcar, leite integral em pó, manteiga de cacau, massa de cacau, creme de leite em pó, emulsificantes lecitina de soja e ésteres de ácido ricinoleicointeresterificados com poliglicerol e aromatizante.
4	Chocolate - 41% de cacau	Açúcar, massa de cacau, manteiga de cacau, leite integral em pó, creme de leite em pó, emulsificantes lecitina de soja, ésteres de ácido ricinoleicointeresterificados com poliglicerol e aromatizante.
5	Chocolate - 55% de cacau	Açúcar, massa de cacau, manteiga de cacau, emulsificante lecitina de soja e aromatizante.
6	Chocolate - 70% de cacau	Massa de cacau, açúcar, manteiga de cacau, cacau em pó, emulsificante lecitina de soja e aromatizante.

7	Chocolate - 85% de cacau	Massa de cacau, cacau em pó, açúcar, manteiga de cacau, emulsificante lecitina de soja e aromatizante.
8	Chocolate - 35% de cacau	Açúcar, leite em pó, manteiga de cacau, massa de cacau, emulsificante lecitina de soja.
9	Chocolate - 53% de cacau	Açúcar, massa de cacau, manteiga de cacau e emulsificante lecitina de soja.
10	Chocolate - 70% de cacau	Massa de cacau, açúcar, manteiga de cacau e emulsificante lecitina de soja.
11	Chocolate - ao leite	Açúcar, massa de cacau, manteiga de cacau, gordura vegetal, leite em pó integral, leite em pó desnatado, soro de leite, emulsificantes: lecitina de soja (INS322) e poliglicerolpolirricinoleato (INS 476) e aromatizante sintético idêntico ao natural.
12	Chocolate - meio amargo	Açúcar, massa de cacau, gordura vegetal, emulsificantes: lecitina de soja (INS322) e poliglicerolpolirricinoleato (INS 476) e aromatizante sintético idêntico ao natural.
13	Chocolate - ao leite	Açúcar, leite em pó integral, manteiga de cacau, liquor de cacau, gordura vegetal, emulsificantes lecitina de soja e poliglicerolpolirricinoleato e aromatizante.
14	Chocolate - meio amargo	Açúcar, liquor de cacau, gordura vegetal, leite em pó integral, manteiga de cacau, emulsificantes lecitina de soja e poliglicerolpolirricinoleato e aromatizante.
15	Cobertura - sabor chocolate ao leite	Açúcar, gordura vegetal fracionada, cacau em pó, soro de leite em pó, leite em pó integral, emulsificante lecitina de soja, polirricinoleato de poliglicerol e aromatizantes.
16	Cobertura - sabor chocolate meio amargo	Açúcar, gordura vegetal fracionada, cacau em pó, emulsificante lecitina de soja, polirricinoleato de poliglicerol e aromatizantes.
17	Cobertura - sabor chocolate ao leite	Açúcar, gordura vegetal, cacau em pó, soro de leite em pó, emulsificantes: lecitina de soja (INS 322), polirricinoleato de poliglicerol (INS 476) e aroma idêntico ao natural.

18	Cobertura - sabor chocolate meio amargo	Açúcar, massa de cacau, gordura vegetal, emulsificantes: lecitina de soja (INS322) e poliglicerol polirricinoleato (INS 476) e aromatizante sintético idêntico ao natural. NÃO CONTÉM GLÚTEN.
19	Chocolate branco	Açúcar, manteiga de cacau, leite integral em pó, soro de leite em pó, emulsificantes lecitina de soja e ésteres de ácido ricinoléico interesterificado com poliglicerol, extrato de malte e aromatizante.
20	Chocolate branco	Açúcar, leite em pó integral, manteiga de cacau, lactose, gordura vegetal, emulsificantes lecitina de soja e poliglicerol polirricinoleato e aromatizante.
21	Cobertura - sabor chocolate branco	Açúcar, gordura vegetal fracionada, soro de leite em pó, leite em pó integral, emulsificante lecitina de soja, polirricinoleato de poliglicerol e aromatizantes.
22	Chocolate - ao leite - após re-cristalização	Amostra 13 após re-cristalização
23	Chocolate - ao leite - após re-cristalização	Amostra 11 após re-cristalização
24	Chocolate - meio amargo - após re-cristalização	Amostra 14 após re-cristalização
25	Chocolate - meio amargo - após re-cristalização	Amostra 12 após re-cristalização
26	Manteiga de cacau	

4.2. Determinação do ponto de fusão e cristalização

Para a determinação da temperatura de fusão e cristalização das amostras, foi utilizado a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial, em DSC (Perkin Elmer 4000), com fluxo de calor, com fluxo de nitrogênio gasoso de 50 mL.min⁻¹ em uma taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹.

Para determinação do primeiro ponto de fusão a faixa de temperatura foi de 0°C a 60°C (rampa de aquecimento); para determinação do ponto de cristalização a faixa de temperatura foi de 60°C a 0°C (rampa de resfriamento) – permanecendo na

temperatura de 0°C por 5 min; para determinação do segundo ponto de fusão a faixa de temperatura foi de 0°C a 60°C (rampa de aquecimento).

Entre 5 e 10 mg de amostra foram pesadas e acondicionadas em porta-amostras de alumínio fechadas.

4.3. Re-cristalização do chocolate

Duas amostras de chocolate ao leite e duas amostras de chocolate meio amargo foram submetidas ao teste de re-cristalização, que foi realizado da seguinte forma: cerca de 500g do produto foram fundidos em banho maria até atingir à temperatura de 40°C e despejadas na bancada de mármore (laboratório de análise sensorial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Campo Mourão – bloco C), estando esta a uma temperatura inferior a do chocolate; ao se colocar todo o conteúdo da massa, iniciou-se constante movimentação com auxílio de uma espátula, até atingir a temperatura desejada (chocolate ao leite 28°C; meio amargo 30°C).

Os chocolates foram moldados em fôrmas de policarbonato.

Após o preenchimento das fôrmas, realizou-se vibração manual para acomodar a massa nos moldes e expulsar bolhas de ar, retirando, em seguida, o excesso do produto com o auxílio de uma espátula.

As fôrmas foram colocadas em refrigerador à temperatura de 10°C, durante aproximadamente 30min.

A desmoldagem foi realizada pela inversão das fôrmas em mesa de mármore e os produtos foram armazenados em recipientes plásticos tampados, até a análise no DSC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os pontos de fusão e cristalização que foram obtidos a partir das análises do DSC, estão apresentados na Tabela 3.

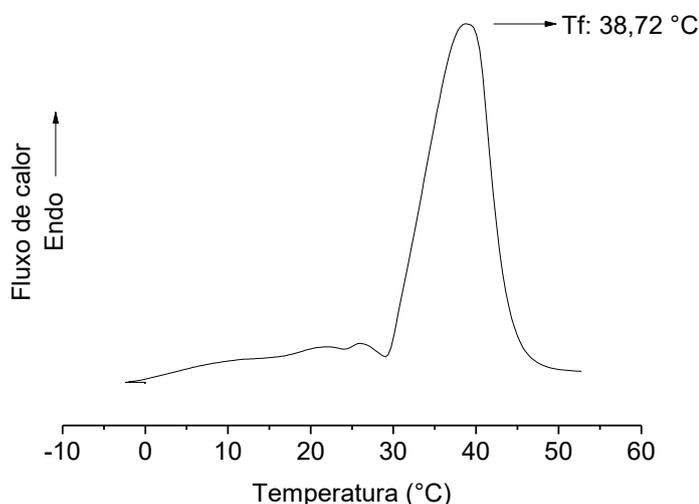
Tabela 2 Amostras e suas temperaturas de fusão e cristalização

Amostra	Caracterização da amostra	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de cristalização (°C)
1	Cobertura hidrogenada	34,09	14,86
2	Chocolate - 34% de cacau	33,66	10,41
3	Chocolate - 28% de cacau	32,44	9,98
4	Chocolate - 41% de cacau	33,6	10,18
5	Chocolate - 55% de cacau	35,59	10,75
6	Chocolate - 70% de cacau	34,21	10,89
7	Chocolate - 85% de cacau	35,06	10,88
8	Chocolate - 35% de cacau	33,91	10,14
9	Chocolate - 53% de cacau	33,37	10,5
10	Chocolate - 70% de cacau	34,39	10,6
11	Chocolate - ao leite	34,08	9,99
12	Chocolate - meio amargo	33,89	10,44
13	Chocolate - ao leite	32,42	10,41
14	Chocolate - meio amargo	34,38	10,55
15	Cobertura - sabor chocolate ao leite	33,34	13,48
16	Cobertura - sabor chocolate meio amargo	34,25	14,20
17	Cobertura - sabor chocolate ao leite	33,09	16,05
18	Cobertura - sabor chocolate meio amargo	34,13	13,04
19	Chocolate branco	33,16	10,09
20	Chocolate branco	33,30	10,21
21	Cobertura - sabor chocolate branco	33,92	10,65
22	Chocolate - ao leite –re-cristalizado	32,61	10,84
23	Chocolate - ao leite –re-cristalizado	33,28	10,47
24	Chocolate - meio amargo –re-cristalizado	35,63	10,49
25	Chocolate - meio amargo –re-cristalizado	34,13	10,59
26	Manteiga de cacau	38,72	10,64

A partir dos dados obtidos foi possível realizar diferentes análises e comparações entre as amostras.

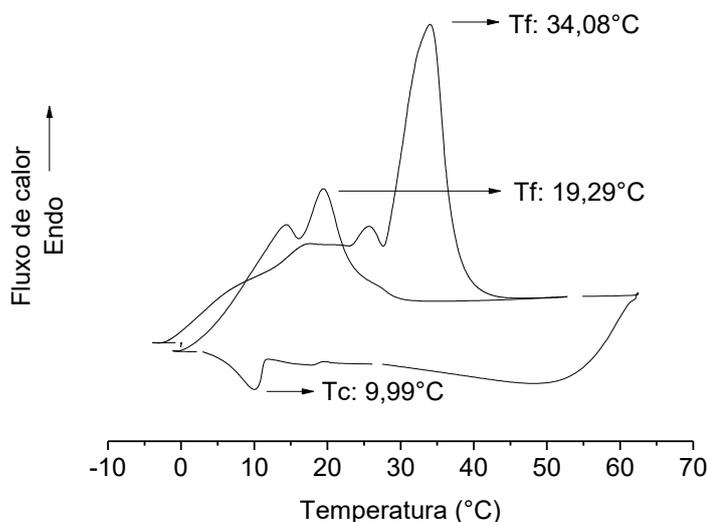
A amostra de manteiga de cacau foi analisada como referência para comparação com as demais amostras. Sua curva DSC esta apresentada na Figura 6, e pode ser observado um pico curto entre a faixa de temperatura de 22 °C e 28 °C caracterizando a fusão de cristais na forma II, III e IV, como citado na revisão, já o pico de interesse é o que apresenta o maior ponto de fusão, sendo ele de 38,72 °C, caracterizando a fusão de cristais da forma V, sendo esta a forma mais estável.

Figura 6 Curva DSC – amostra 23 – manteiga de cacau (temperatura de fusão: 38,72°C – ΔH : 128,04 J.g⁻¹)



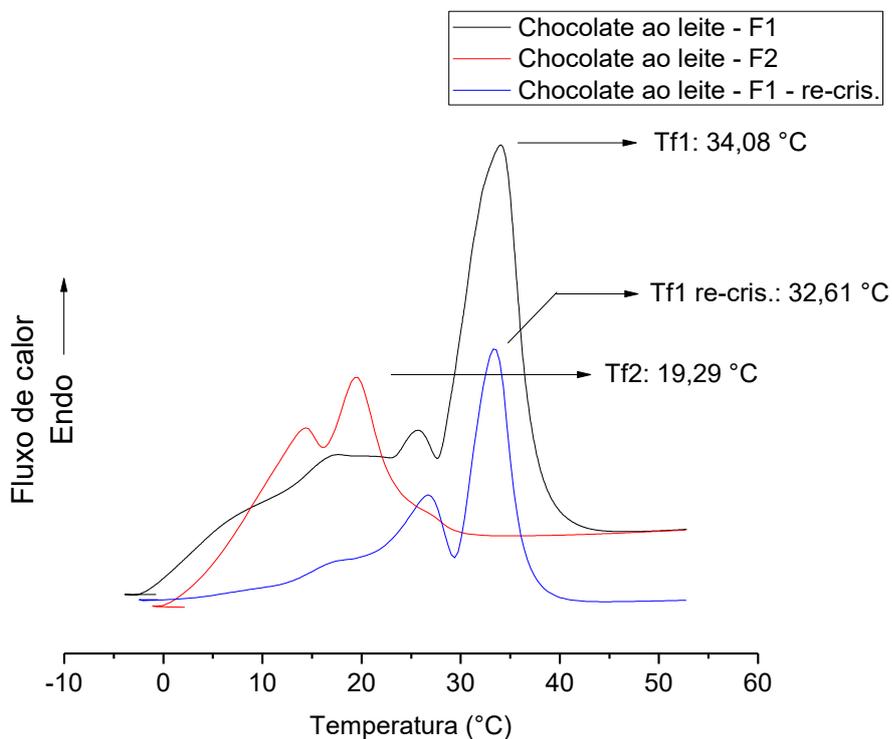
Todas as amostras foram analisadas e apresentaram uma curva DSC semelhante ao da Figura 7, que apresenta o ciclo de aquecimento-resfriamento-aquecimento da amostra 11 (chocolate ao leite). A primeira etapa caracterizada como aquecimento indo de 0°C até 60°C, apresentando o ponto de fusão em 34,08°C, a segunda etapa caracterizada como resfriamento retornando de 60°C para 0°C, apresentando o ponto de cristalização em 9,99°C, e a terceira etapa caracterizada como reaquecimento indo novamente de 0°C até 60°C, apresentando um novo ponto de fusão em 19,29°C. Esta diferença nos pontos de fusão acontece, pois o chocolate não passou pela etapa de re-cristalização adequada, ou seja, os cristais da manteiga de cacau não se rearranjaram de forma que a estabilidade térmica do mesmo fosse restabelecida da forma desejada, provocando deslocamento da temperatura de fusão do chocolate, evidenciando a etapa de temperagem.

Figura 7 curva DSC – amostra 11 – chocolate ao leite



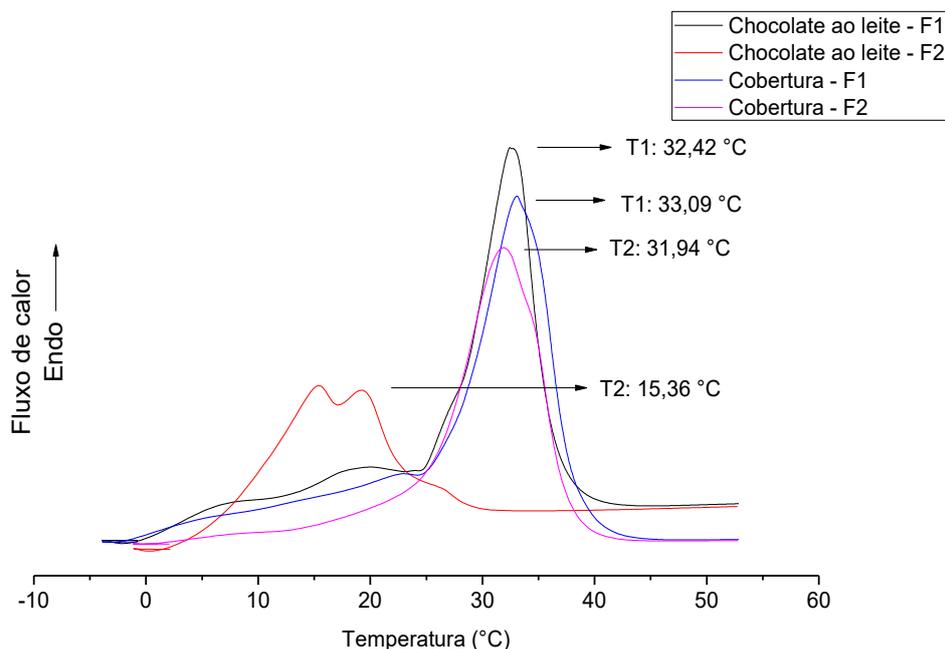
Quatro amostras de chocolate, sendo elas amostra 11, 12, 13 e 14, foram re-cristalizadas de forma adequada para que os cristais da manteiga de cacau das amostras fossem rearranjados. Na Figura 8 é possível observar as três curvas de fusão do mesmo chocolate, a primeira fusão é referente ao chocolate comercial, sendo sua temperatura de fusão igual 34,08 °C, o chocolate passou por processo térmico inadequado, sofrendo apenas queda de temperatura sem movimentação constante, apresentando então a segunda fusão, que obteve deslocamento do seu pico de fusão, tendo a temperatura de fusão igual a 19,29 °C, ou seja, não atingindo a estabilidade térmica ideal necessária. A terceira curva de fusão, que foi obtida a partir do chocolate re-cristalizado de forma adequada apresentou a temperatura de fusão de 32,61 °C, retornado seu pico ao redor da estabilidade necessária. Ainda na mesma curva DSC é possível observar diferença no fluxo de calor entre as curvas F1 e F1 re-cris, que é representado como a variação de entalpia (J/g), sendo esta a quantidade de energia absorvida para fundir os cristais, portanto quanto maior a quantidade de massa a ser fundida, maior será o fluxo de calor necessário, sendo que a curva que necessitou de maior fluxo de calor utilizou a massa de 7,9 mg contrapartida a curva que necessitou de menor fluxo de calor utilizou a massa de 5,4 mg.

Figura 8 curva DSC – amostra 11 – chocolate ao leite (F1 – primeira fusão; F2 – segunda fusão; F1 - re.cris. – primeira fusão após chocolate re-cristalizado)



Na comparação da curva DSC do chocolate ao leite (amostra 13) e da cobertura sabor chocolate ao leite (amostra 17), mostrada na Figura 9, é possível observar, que o ponto de fusão do segundo aquecimento da amostra 17 (cobertura F2) variou cerca de 1 °C, enquanto que essa variação foi maior que 15 °C para a amostra 13 (chocolate F2). Este resultado evidencia a utilização de quantidade adequadas de gorduras substitutas à manteiga de cacau na amostra 17 (gordura vegetal fracionada), demonstrando a não necessidade do processo de temperagem no caso de derretimento e re-cristalização. Esta informação consta na embalagem da amostra 17: “Não necessita temperagem ou choque térmico, garantindo mais praticidade e agilidade no preparo das receitas”. Em contrapartida o chocolate ao leite (amostra 13), apresentou grande deslocamento do seu ponto de fusão, evidenciando a necessidade de re-cristalização adequada, pela presença de grande quantidade de manteiga de cacau, em relação à gordura vegetal, indicadas na lista de ingredientes da embalagem.

Figura 9. Curva DSC comparativa entre chocolate ao leite e cobertura sabor chocolate ao leite

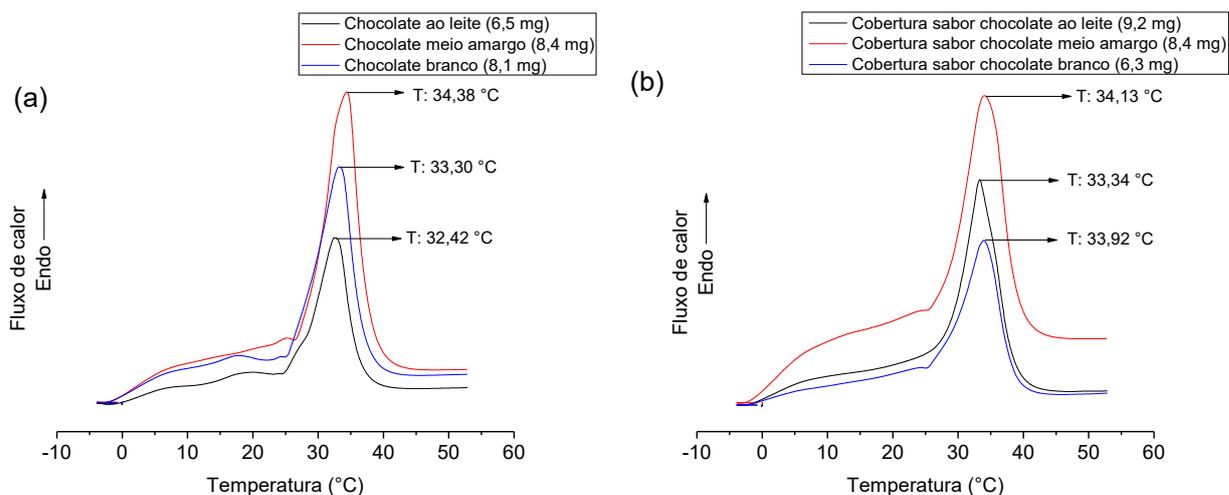


5.1. Ponto de fusão em diferentes variedades de chocolate

Três diferentes variedades de chocolate (de mesma marca) foram submetidas a análise calorimétrica, sendo elas: ao leite – amostra 13, meio amargo – amostra 14 e branco – amostra 20. Foi possível observar, que as três amostras apresentaram o ponto de fusão próximo a 33°C, também apresentam um pequeno pico de fusão - devido à pequena quantidade de cristais I, II e III na gordura deste chocolate (FURLAN, 2017.) - antes do pico de fusão efetiva como apresenta a Figura 10-a, tendo variação apenas do fluxo de calor que foi aplicado na amostra, que está relacionado a quantidade de amostra que foi submetida a análise.

A mesma análise foi feita com as coberturas fracionadas, que apresentaram o ponto de fusão também próximo a 33°C, mostrando variação somente no fluxo de calor, porém, como na cobertura fracionada é permitida a adição de gorduras substitutas da manteiga de cacau, não conseguimos estabelecer uma ligação direta com a variação de entalpia da manteiga de cacau, mesmo que ainda apresente grande semelhança. Na Figura 10-b, é possível observar a curva DSC obtida para as amostras 15, 18 e 21.

Figura 10 a. curva DSC amostras 13, 14 e 20 (chocolate) b. curva DSC amostras 15, 18 e 21 (cobertura)

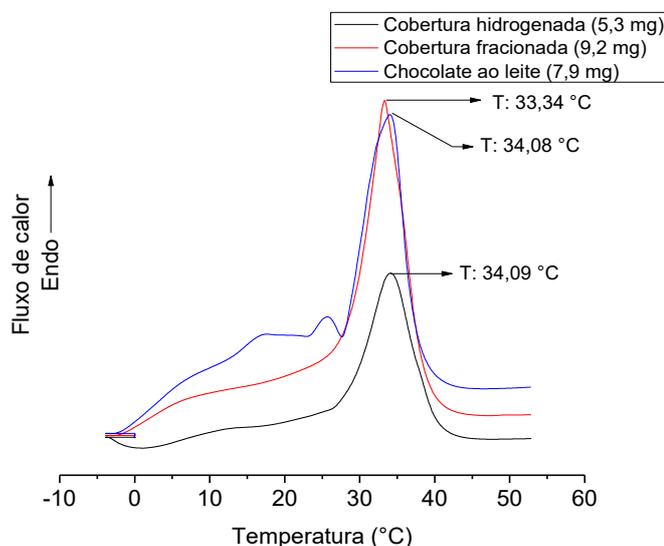


5.2. Influência das gorduras substitutas na variedade de chocolate

A Figura 11 apresenta as curvas do chocolate ao leite – amostra 11, da cobertura fracionada sabor chocolate ao leite – amostra 15 e da cobertura hidrogenada sabor chocolate ao leite – amostra 1.

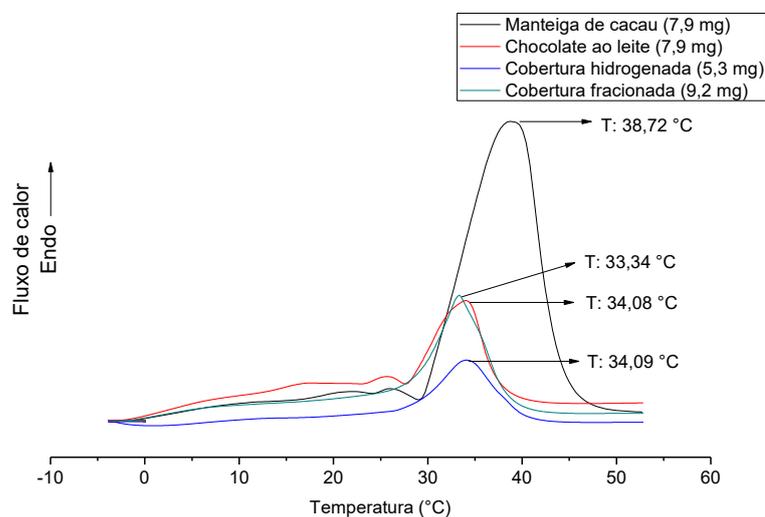
Na curva é possível observar como as amostras de cobertura hidrogenada e fracionada tem o comportamento de fusão semelhante, pois as duas contém gordura substituta da manteiga de cacau em sua formulação, o chocolate ao leite, também apresenta gordura substituta em sua formulação, porém em menor quantidade, desta forma, não obtendo influência em seu comportamento térmico. Porém a curva da amostra 11 apresenta um pico antes da efetiva fusão, este fato ocorre devido a conformação dos cristais da manteiga de cacau.

Figura 11 curva DSC amostra 1 – cobertura hidrogenada sabor chocolate ao leite; amostra 15 cobertura fracionada sabor ao leite; amostra 11 – chocolate ao leite



Seguindo a comparação entre as amostras ao leite, na Figura 12 podemos observar as mesmas amostras analisadas na situação anterior, agora comparadas com a curva da manteiga de cacau. A semelhança entre a curva do chocolate ao leite e a manteiga de cacau é evidenciada pelo pequeno pico antes do pico efetivo de fusão, pico este que a cobertura hidrogenada e fracionada não apresentaram.

Figura 12 curva DSC comparação das amostras ao leite e a manteiga de cacau



Segundo Luccas (2001), a entalpia de fusão ou fluxo de calor, de uma gordura corresponde ao seu calor latente, ou seja, é a energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra uma completa fusão da gordura. Constata-se que os maiores valores de entalpia de fusão (em valores absolutos) ocorrem devido ao seu maior teor de triacilglicerídeos monoinsaturados e maiores teores de gordura sólida. Na Figura 12 podemos observar que a entalpia de cada pico está relacionada

ao tipo de gordura e à quantidade desta na massa da amostra. Na curva da manteiga de cacau, onde temos 100 % de gordura, a entalpia de fusão registrada foi de $128,0459 \text{ J.g}^{-1}$, enquanto que na amostra de chocolate ao leite, de mesma massa que a amostra de manteiga de cacau (7,9 mg) a entalpia foi de $26,906 \text{ J.g}^{-1}$. A cobertura fracionada, que possui grande parte da manteiga de cacau substituída por outra gordura vegetal, mesmo com massa maior que do chocolate, teve entalpia de $30,7460 \text{ J.g}^{-1}$ e o chocolate hidrogenado, que não possui gordura advinda do cacau, precisou da menor energia para fundir os cristais de gordura $27,3614 \text{ J.g}^{-1}$.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho mostrou que os pontos de fusão das amostras de chocolate e de cobertura sabor chocolate são próximos e ficam em torno de 33°C.

Foi possível observar que as coberturas não necessitam de temperagem para atingir a estabilidade térmica, por apresentarem gordura substituta em sua formulação, cristalizam e fundem sempre com a mesma temperatura.

Em contrapartida o chocolate apresenta comportamento de fusão e cristalização semelhante ao comportamento da manteiga de cacau, necessitando de re-cristalização de forma adequada com temperatura, movimentação e tempo controlados, para que assim os cristais se reorganizem de forma correta.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABICAB, 2017. Pesquisas e estatísticas: Chocolate: produção, consumo aparente, exportação e importação. Disponível em: <http://www.abicab.org.br/estatisticas/>. Acesso em 20 de novembro de 2017.

AFOWAKA, E.O.; PATERSON, A.; FOWLER, M. Factor influencing rheological and textural qualities in chocolate - a review. **Trends in Food Science & Technology**, v.18, n.6, p.290-298, 2007.

AFOAKWA, E.O. **Chocolate Science and technology**. Oxford: Wiley- Blackwell, 2010. p.1-2, 12-13, 41-51.

AFRAS – **Associação de Franquia Sustentável** – Cacau Show, a história da maior rede de chocolates finos do mundo, 2009. Disponível em: <<http://www.franquiasolidaria.com.br/portal/index.php?cacau-show-a-historia-da-maior-rede-de-chocolates-finos-do-mundo>> Acesso em 17 de novembro de 2017.

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

AWAD, T. S.; MARANGONI, A. G. Ingredient interactions affecting texture and microstructure of confectionery chocolate, em McPherson A, Gaonkar AG (Eds.) **ingredient Interactions: Effect on Food Quality**. CRC Press, Boca Raton, págs. 424-471. 2006.

BARNA, C.M.; HARTEL, R.W.; MARTIN, S. **Incorporation of milk fat fractions in milk chocolate**. *Manufacturing Confectioner*, Chicago, v.72, p.107-116, 1992.

BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman and Hall, 1994. 408.

BECKETT, S.T. **Fabricación y utilización industrial de chocolate**. 1. ed. Zaragoza. Ed. Acríbia, S. A. Trad. Gonzalez, 432p. 1988

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. Resolução RDC n. 264, de 22 de setembro de 2005. Aprova "**REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU**". Disponível em: http://www.aeap.org.br/doc/resolucao_rdc_264_de_22_de_setembro_2005.pdf Acesso em: 30 out. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Legislação. Resolução RDC n. 2, de 15 de janeiro de 2007. Aprova "**REGULAMENTO TÉCNICO SOBRE ADITIVOS AROMATIZANTES**". Disponível em: http://www.aeap.org.br/doc/resolucao_rdc_2_de_15_de_janeiro_2007.pdf Acesso em: 30 out. 2017.

BOLENZ, S.; AMTSBERG, K.; LIPP, E. New concept for fast continuous conching of milk chocolate. **European Food Research and Technology**, 220, 47-54, 2005.

CACAU SHOW – Nossas lojas. Página oficial da empresa, 2013. Disponível em: <<http://www.cacaushow.com.br/lojas>> Acesso em 17 de novembro de 2017.

CALORIE CONTROL COUNCIL. Fat Replacers: foodingredients for healthy eating.

CARNEIRO, Alessandra P. de G. *et al.* Parâmetros de textura em barras de chocolate ao leite. **Alim. Nutr.** Araraquara, v. 22, n. 2, p. 259-264, abr-jun. 2011.

CHAPMAN, G.M.
Cocoabutterandconfectioneryfatsstudiesusingprogrammedtemperature x-raydiffractionanddifferentials scanningcalorimetry. **Journalofthe American OilChemistsSociety**, Chicago, v.48, p.824-830, 1971.

CHARLEY, H.; WEAVER, C. Sugar, alternativesweetenersandconfections. **Foods: a scientific approach**. UpperSaddle River: Merrill Prentice Hall, 1998. cap.8, p.119-135.

COHEN, Kelly de Oliveira; LUCCAS, Valdecir; JACKIX, Marisa de Nazaré Hoelz. Revisão: Temperagem ou Pré- Cristalização do Chocolate. **BrazilianJournalOfFood Technology**. Belém, p. 23-30. jun. 2004.

DEMAN, J. M.; DEMAN, L. **SpecialtyFatsBasedOn Palm OilAnd Palm KernelOil**.Malaysian: Malaysian Palm OilPromotionCouncil, 1994. 16p.

DHONSI, D.; STAPLEY, A.G.F. The effectofshear rate, temperature, sugar andemulsifieronthetemporingofcocoabutter. **JournalofFoodEngineering**, v.77, p.936-942, 2006.

ESCRIVÁ, M. V. G. **Caracterização e seleção de gorduras de sementes do gênero *Theobroma* para aplicação tecnológica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002, 197p.

GARTI, N.; WIDLK, N. R., **Cocoabutterandrelatedcompounds**. Urbana: AOCS Press, 2012. 540p.

GONÇALVES, Estela V.; LANNES, Suzana C. da S. Chocolate rheology. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 30, n. 4, p. 845-851, out-dez. 2010.

GUNNERDAL, J. Cocoabutteralternatives in confectionaryproduction. **AgroFood-Industry**, Milano, v.3/4, p.28-32, 1994.

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

HERMÉ, P. **Larousse do Chocolate**. Editora Larousse. 1 ed. São paulo. 2006.

ITAL. Desenvolvimento de recheios para bombons: ingredientes e parâmetros de controle. Campinas. Novembro, 1998. Instituto de Tecnologia de Alimentos.

IONASHIRO, M. e GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Disponível em: http://abratec.lugar.com.br/download/nomenclatura_anal_termica.pdf. Acesso em: 20 de novembro de 2017.

JAMES, B.J.; SMITH, B.G. Structure of surfaces and composition of extracted chocolate with chocolate, analyzed, spectroscopic radiography, cryoanalysis, electron microscopy and vascular environments, electron microscopy . **LWT - Food Science and Technology**, v.42, n.5, p.929–937, 2009.

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.

LIPPI, D. **Chocolate in health and disease**. *Maturitas*, v.67, n.3, p.195– 196, 2010.
LANNES, S. C. S. **Estudo comparativo entre manteiga de cacau e seus sucedâneos comerciais**. São Paulo, 1993. 101p. [Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo].

LANNES, S. C. S.; GIOIELLI, L. A. **Uso de gorduras vegetais hidrogenadas na indústria de chocolates**. *Óleos Grãos*. São Caetano do Sul, v.8, p.44-46, 1998.

LANNES, Suzana C. da S.; MEDEIROS, Magda L.; AMARAL, Renata L. Formulação de “chocolate” de cupuaçu e reologia do produto líquido. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. São Paulo, v. 38, n. 4, out-dez. 2002.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, v.29, n.5, p.940-946, 2006.

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. Surface bloom on improperly tempered chocolate. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Malden, v. 108, n. 2, p. 159-168, 2004.

LUCCAS, Valdecir. **FRACIONAMENTO TÉRMICO E OBTENÇÃO DE GORDURAS DE CUPUAÇU ALTERNATIVAS À MANTEIGA DE CACAU PARA USO NA FABRICAÇÃO DE CHOCOLATE**. 2001. 201 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

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

MARTINS, Renata. **DOSSIÊ TÉCNICO: Processamento de Chocolate**. Rio de Janeiro: Redetec Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2007.

McGAULEY, S. E.; MARANGONI, A. G. Static Crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure. In: MARANGONI A.G.; NARINE, S.S., eds. **Physical Properties Of Lipids**. New York: Marcel Dekker, 2002. cap.4, p.85-123.

MINIFIE, B. W. **Chocolate, cocoa and confectionery: science and technology**. 3. ed. New York: Chapman & Hall, 1989. 904 p.

NELSON, R.B. Pumps and tempering. In: Industrial Chocolate Manufacture and Use. Editado por Beckett, 2.ed. **England: Clays Ltd.**, p.167-209, 1994.

OLIVEIRA, Ingrid Franco de. **AVALIAÇÃO E ADEQUAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE GORDURAS EQUIVALENTES DE MANTEIGA DE CACAU PARA CHOCOLATES**. 2013. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

PESCHAR, R.; POP, M.M.; DE RIDDER, D.J.A.; VAN MECHELEN, J.B.; DRIESSEN, R.A.J.; SCHENK, H. Crystal structures of 1,3-distearoyl-2-oleoylglycerol and cocoa butter in the $\beta(V)$ phase reveal the driving force behind the occurrence of fat bloom on chocolate. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.40, p.15450–15453, 2004.

RAY, J.; MACNAUGHTAN, W.; CHONG, P.S.; VIEIRA, J.; WOLF, B. The effect of limonene on the crystallization of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.89, n.3, p.437–445, 2011.

RIBEIRO, A. P. B.; SILVA, R. C.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, M. I. A.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; KIECKBUSCH, T. G. Physico-chemical properties of Brazilian cocoa butter and industrial blends. Part I - chemical composition, solid fat content and consistency. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v. 63, n. 1, p. 79-88, 2012.

RICHTER, Marissol; LANNES, Suzana Caetano da Silva. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. São Paulo, p. 359-367. set. 2007.

SCHANTZ, B. ; ROHM, H. Influência de mistura de lecitina-PGPR nas propriedades reológicas do chocolate. **LebensmittelWissenschaft und Technologie** , v. 38, p. 41-45, 2005.

SCHENK, H.; PESCHAR, R. **Understanding The Structure Of chocolate. Radiation Physics and Chemistry**, v.71, n.3/4, p.829–835, 2004.

SOUZA, Aline da Silva Lima de. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de chocolates amargos**. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

SOKMEN, A.; GUNES, G. Influence of some bulk sweeteners on rheological properties of chocolate. **LWT Food Science and Technology**, Amsterdam, v.39, n.10, p.1053-1058, 2006.

QUAST, L.; QUAST, E.; DEMIATE, I.M. Avaliação de Propriedades Térmicas de Manteiga de Cacau e Gorduras Alternativas. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*. Dezembro\2011.

WEYLAND, M. **Shelflife of chocolate and compound coatings**. *Manufacturing Confectioner*, Chicago, v.78, n.9, p.121-140, 1998.

ANEXO

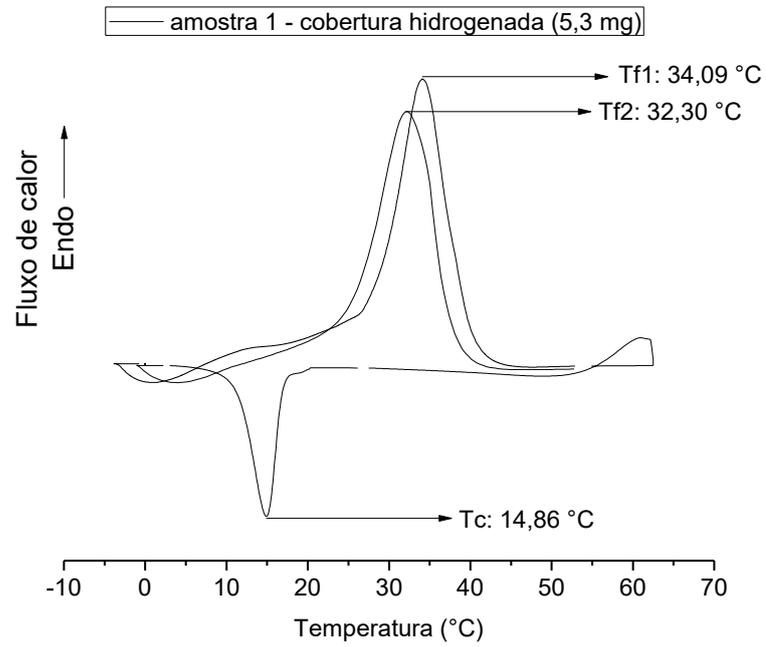


Figura 13 curva DSC - amostra 1 - sem re-cristalização

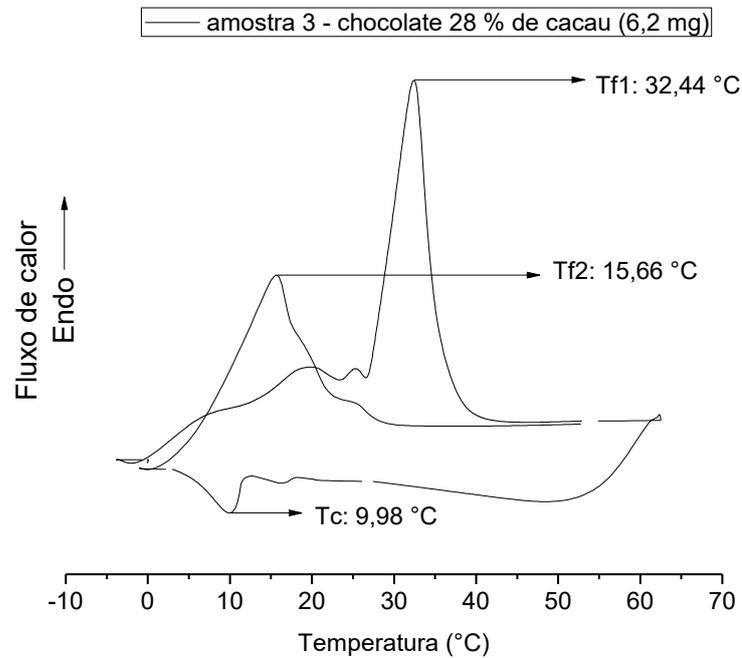


Figura 14 curva DSC - amostra 3 - sem re-cristalização

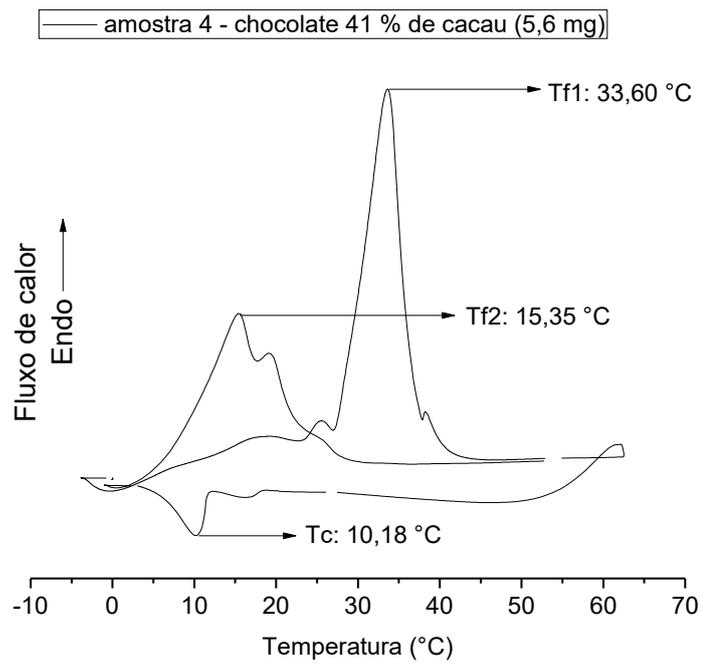


Figura 15 curva DSC - amostra 4 - sem-recristalização

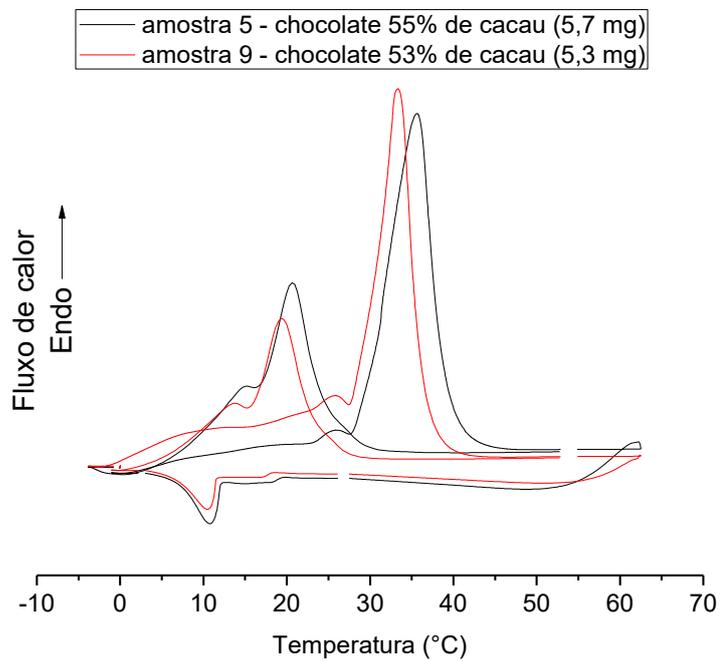


Figura 16 curvas DSC - chocolate – sem re-cristalização - amostras 5 e 9

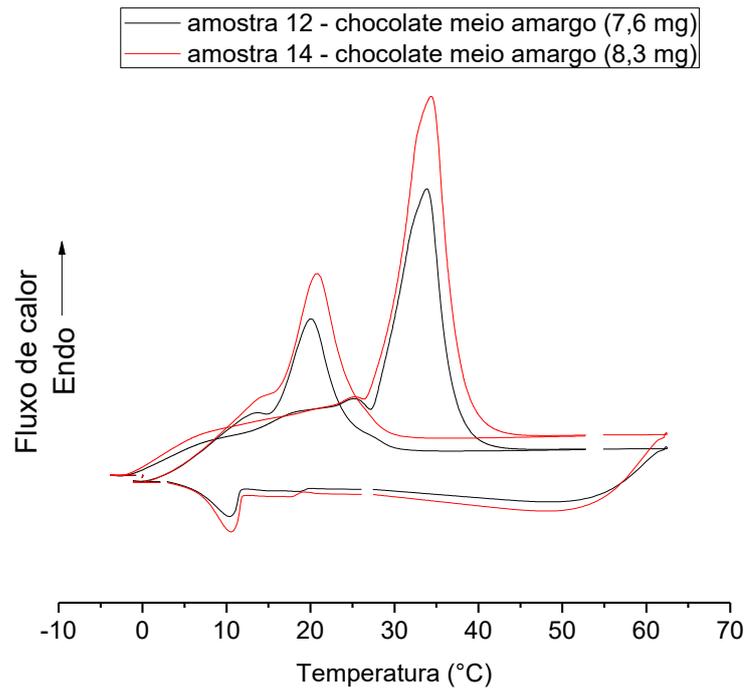


Figura 17 curva curvas DSC - chocolate meio amargo – sem re-cristalização - amostras 12 e 14

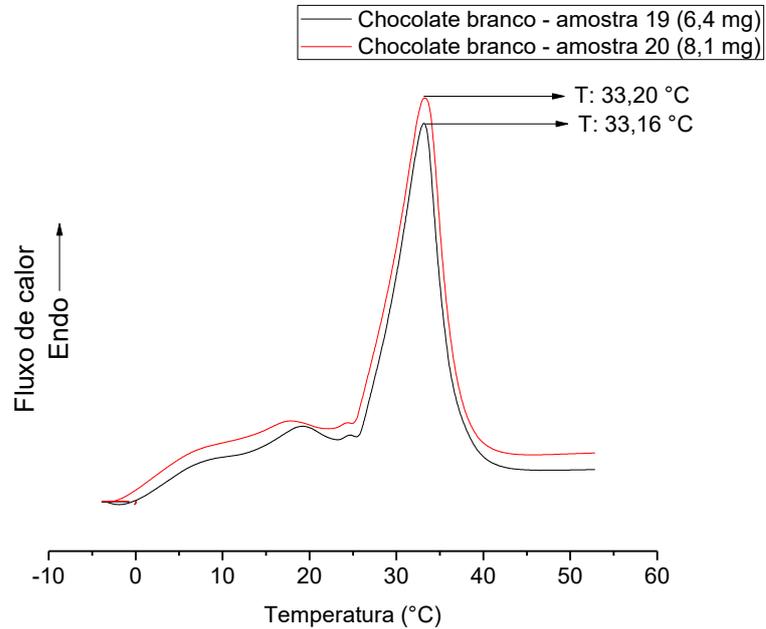


Figura 18 curvas DSC - chocolate branco - primeira fusão - amostras 19 e 20