

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS SAÚDE E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

JAMAYLE SILVA TELES

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE AMOSTRAS DE
CHOCOLATE COMERCIAL, SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES
DE ARMAZENAMENTO.**

IMPERATRIZ

2013

JAMAYLE SILVA TELES

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE AMOSTRAS DE
CHOCOLATE COMERCIAL, SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES
DE ARMAZENAMENTO.**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Maranhão para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador (a): Prof^a. Dra. Luzeli Moreira da Silva.

Orientador Prof^a. Dr^a.Luzeli Moreira da Silva.

Imperatriz

2013

Teles, Jamayle Silva.

Avaliação das propriedades estruturais de amostras de chocolate comercial, submetidas a diferentes condições de armazenamento / Jamayle Silva Teles. - Imperatriz, 2013.

56f: il.

Orientador: Prof. Dr. Luzeli Moreira da Silva.

Monografia (Graduação em Engenharia de Alimentos) – Curso de Bacharelado em Engenharia de Alimentos, Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia de Imperatriz Maranhão (CCSST) / Universidade Federal do Maranhão (UFMA), 2013.

1. Chocolates - Armazenamento. 2. Processo de temperagem. 3. Avaliação sensorial. 4. Qualidade do chocolate. 5. Manteiga de cacau - Cristalização 6 Difração de raios-X (DRX). I. Título.

CDU 663.91:664

T269a.

JAMAYLE SILVA TELES

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE AMOSTRAS DE
CHOCOLATE COMERCIAL, SUBMETIDAS A DIFERENTES CONDIÇÕES
DE ARMAZENAMENTO.**

Monografia apresentada ao curso de
Engenharia de Alimentos da Universidade
Federal do Maranhão para a obtenção do grau
de Bacharel em Engenharia de Alimentos.
Orientador (a): Prof.^a. Dra. Luzeli Moreira da
Silva.

Aprovada em : 06/03/2013

Banca examinadora

Luzeli M. da Silva

Prof.^a. Dr.^a. Luzeli Moreira da Silva (Orientadora)

Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Ana Lúcia Fernandes Pereira

Prof.^a. Dr.^a. Ana Lúcia Fernandes Pereira

Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Adenilson Oliveira dos Santos

Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos

Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

À Deus, fonte de vida.

Aos meus pais e irmãos que sempre
me apoiaram.

Ao meu amor e amigos, que sempre
estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que nunca me abandonou mesmo nos momentos mais difíceis sendo minha base meu sustento.

Aos meus pais, que tanto me amam e me apoiam, aos meus dois irmãos, Jarlony e Jaenes por me fazerem feliz e a toda minha família que, contribuiu para esta conclusão de uma das etapas de minha vida.

Aos professores do curso de Engenharia de Alimentos da UFMA, em especial à Prof^a. Luzeli por todas as informações e lições de vida que me transmitiu, agradeço muito de coração, por me aturar desde o 2º período.

Aos meus queridos amigos, os conquistados em Carolina-Ma (meus SMA's), e os daqui de Imperatriz (UFMA), em especial ao quarteto (Lo, Ju e Dja).

Ao meu grande amor, que desde a primeira semana de faculdade me incentivou e me apoiou, te agradeço muito Geilson.

À Fapema e ao CNPq pelos três anos de iniciação científica.

Enfim, para todos que contribuíram para o meu crescimento intelectual, muito obrigada!

“De tudo ficaram três coisas: A certeza de que estamos sempre começando... A certeza de que precisamos continuar... A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar... Portanto devemos: Fazer da interrupção, um caminho novo... Da queda, um passo de dança... Do medo, uma escada... Do sono, uma ponte... Da procura, um encontro...”.

(Fernando Sabino)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos realizar a caracterização das propriedades estruturais de chocolates obtidos comercialmente na cidade de Imperatriz-MA, submetidos a diferentes formas de armazenamento, bem como demonstrar a importância do armazenamento correto dos chocolates desde o transporte até o consumidor final. Para isso, utilizamos a técnica de difração de raios-X (DRX), que permite a identificação das fases cristalográficas presentes nas amostras. Na primeira etapa, realizou-se um estudo comparativo entre grupos de amostras coletados em diferentes pontos de venda. Posteriormente, na segunda etapa, determinados tipos de chocolate foram submetidos a uma variação de temperatura controlada em laboratório. Durante este processo observou-se o comportamento das propriedades estruturais em função do tempo de armazenamento. A análise dos resultados obtidos na primeira etapa mostra grandes alterações nos padrões de difração de raios-X de dois tipos de chocolates mais vendidos no comércio local, dentre os quatro tipos de chocolate analisados. O chocolate, com maior concentração de lactose, fornecido pelo fabricante X e o chocolate branco fornecido pelo fabricante Y apresentaram alterações importantes nas suas propriedades estruturais. Isso indica que as condições de armazenamento destes chocolates não foram adequadas, principalmente nos pontos de coleta onde os chocolates são colocados em baleiros ou mesmo colocados em recipientes transparentes de outros produtos estando sujeitos a variações bruscas de temperatura. Os resultados obtidos na segunda etapa com chocolate ao leite fornecido por dois fabricantes distintos, mostram que no primeiro caso, após 15 dias na estufa ($37\pm 3^{\circ}\text{C}$) observamos a separação de gordura e após 22 dias inicia-se a separação de fases da massa de chocolate. Já os difratogramas da segunda marca de chocolates não mostraram variações significativas mesmo após 90 dias na estufa, indicando que este chocolate se manteve estável em relação às condições de armazenamento. Outro tipo de chocolate analisado foi o chocolate amargo o qual foram analisadas amostras de dois fabricantes. Os resultados mostram que o chocolate E apresentou efeito *fat bloom* após 50 dias na estufa, enquanto que o chocolate I se mostrou bastante instável quanto às condições de armazenamento. Este último, após 60 dias na estufa apresentou separação de fase, mostrando uma fase sólida contendo açúcar e gordura e outra líquida contendo essencialmente gordura. Com a realização deste trabalho foi possível mostrar que, alguns tipos de chocolate ofertados no comércio local

apresentam defeitos em suas características sensoriais. Além disso, algumas das amostras que foram mantidas em temperatura controlada de $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ também foram afetadas pelas condições de armazenamento permitindo o acionamento de defeitos sensoriais em maior ou menor grau, dependendo do tipo e composição do chocolate. A técnica empregada permitiu obter resultados importantes, sem a necessidade de remoção do açúcar do chocolate.

Palavras-chaves: Chocolate, Difração de Raios-X e Armazenamento.

ABSTRACT

In this work we study the structural properties of commercial chocolate samples obtained in the Imperatriz city. The main objective of this study is characterize the chocolate structural properties under different storage form, as well as demonstrating the importance of the chocolate correct storage from transportation to the end consumer. For this purpose we used X-ray diffraction (XRD) technique, which provide the identification of the crystalline phases present in the samples. In the first step of this work, we performed a comparative study between groups of samples collected at different sale points. Subsequently, in the second step, certain types of chocolate were submitted to a controlled temperature variation. During this process we observed the structural properties behavior as a function of storage time. The results obtained, in the first step of this work, shows significant changes in X-rays diffraction patterns of the two chocolates types most sold in the local market, among the four chocolate types analyzed. Chocolate with higher concentration of lactose, supplied by the manufacturer X and white chocolate provided by the manufacturer Y showed significant changes in their structural properties. This results indicates that the storage conditions of these chocolates are not suitable, mainly in the sale points where the chocolates are stored in containers for candies or in transparent containers of other products, being subjected to temperature sudden changes. The results obtained in the second step, with milk chocolate provided by two different manufacturers (E and G chocolate) show fat separation after 15 days and phase separation of the chocolate mass after 22 days with the chocolate kept in controlled temperature of $37\pm 3^{\circ}\text{C}$, respectively, for the E chocolate. On the other hand, the XRD patterns of the G chocolate does not show significant variations even after 90 days kept in controlled temperature, indicating that this chocolate remained stable for storage conditions. Another studied chocolate-type was the dark chocolate provided by two different manufacturers (E and I chocolate). The results show that the E chocolate present fat bloom effect after 50 days kept in $37\pm 3^{\circ}\text{C}$, while the chocolate I proved to be quite unstable regarding the storage conditions. This latter, after 60 days kept in $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ showed phase separation, a solid phase containing mainly sugar and fat and a liquid phase containing essentially fat. With this work it was possible to show that some types of chocolate, sold in the local market, displays defects in their sensory characteristics. Furthermore, some of the samples that were kept in

37±3°C controlled temperature were also affected by the storage conditions allowing the sensory defects activation in greater or lesser degree, depending of the type and composition of chocolate. The employed technique provides important results even without removing chocolate sugar.

Keywords: Chocolate, X-Ray Diffraction and storage.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
3. REVISÃO	18
3.1 Chocolate	18
De acordo com CNNPA nº 12 (1978) o chocolate pode ser classificado quanto:	18
3.1.1 Produção e consumo de chocolate	19
3.2. Cadeia produtiva do cacau	20
3.2.1. Cacau: da amêndoa ao pó	20
3.2.2. Pó de cacau	21
3.2.3. Manteiga de cacau	21
3.3. Processamento do chocolate	22
3.4. Processo de temperagem: etapa crítica de processo	23
3.4.1. Temperagem ou pré-cristalização do chocolate	23
3.4.2. Parâmetros do processo de temperagem	24
3.4. Avaliação Sensorial do chocolate	25
3.5. Qualidade do chocolate	26
3.5.1. Efeito Fat Bloom	27
3.5.2. Efeito Sugar Bloom	28
3.5.3. Armazenamento	28
3.6. Cristalização da manteiga de cacau	29
3.7 Tipos de Cristais de chocolate	29
3.8. Polimorfismo	30
3.9. Difração de Raios-X	31
4.0 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	37
4.1 Metodologias empregadas	37
4.1.1 Procedimento 1	37
4.1.2 Procedimento 2	38
4.2 Medidas de Difração de Raios-X	38

5.0 RESULTADOS	40
5.1- Resultados obtidos com a 1ª etapa do trabalho.....	40
5.1- Resultados obtidos com a 2ª etapa do trabalho.....	46
6.0 CONCLUSÃO.....	51
7.0 REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

O chocolate é um alimento largamente consumido no mundo todo, principalmente pelo seu sabor agradável e pelas sensações prazerosas. Nos últimos anos, a produção do chocolate tem crescido devido ao consumo frequente. (BRAGANÇA, 2013).

Segundo dados estatísticos da Associação Brasileira de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados (ABICAB), desde 2008 até 2011 ocorreu um aumento da produção e consumo de chocolate no Brasil. Mesmo com esse crescimento, o consumo per capita do Brasil é de apenas 1,88 Kg/ano (ANUÁRIO DA PANIFICAÇÃO BRASILEIRA 2011/2012). Este valor ainda é considerado muito baixo, se comparado com o valor especificado pelos estudos da University of Cambridge, que aponta um consumo de 7,20 Kg/ano.

Produzir chocolates requer que o fabricante entenda o consumidor, pois os tipos preferidos de chocolate variam em cada país. Com isso, se faz necessário que os fabricantes invistam cada vez mais em novas técnicas de fabricação, inovações tecnológicas e pesquisas de mercado e laboratorial, para tentar descobrir o que exatamente o consumidor deseja e espera encontrar nesses produtos, para então aumentar o consumo per capita (LANNES; RICHTER, 2007).

Os ingredientes utilizados na produção de chocolates e de seus produtos têm importante papel na aceitação pelo consumidor e na apresentação do produto (LANNES; RICHTER, 2007). Muitos chocolates disponíveis no mercado são elaborados com ingredientes similares, porém apresentam sabores distintos. Isto ocorre porque muitos fatores podem influenciar a qualidade e o sabor do chocolate, como por exemplo: a escolha da variedade genética do cacau, o clima e as condições do solo onde é cultivado, bem como as técnicas de fabricação empregadas (MERSE, 2013).

O chocolate é formado a partir do processamento dos grãos de cacau. A semente de cacau é fermentada e torrada para formar o licor de chocolate. O pó e a manteiga de cacau são obtidos a partir do licor de chocolate, que é processado e então separado para obter estes dois produtos. Cacau em pó e manteiga de cacau juntamente com açúcar e/ou leite são usados para fazer chocolate doce ou ao leite (CLARK; WHEELER, 2007).

A manteiga de cacau, apresenta seis estruturas cristalinas possíveis (I, II, III, IV, V, VI). A estrutura V é a estrutura ideal para se obter um chocolate firme, brilhante, e que derrete em temperaturas próximas a do corpo humano. Esta estrutura não é formada facilmente, portanto, um processo de têmpera e sementeira é usado para auxiliar a formação da estrutura V (CLARK e WHEELER, 2007 *apud* FRANCIS, 1999).

A têmpera é realizada com o aquecimento do chocolate a 50 °C para a fusão de todas as seis formas de cristais de manteiga de cacau. Posteriormente é arrefecido até aproximadamente 27°C e submetido a um processo de agitação mecânica o qual induz uma taxa de cisalhamento do líquido favorecendo assim a formação de cristais com estrutura IV e V. A maior parte dos cristais da forma IV é eliminada aquecendo-se novamente o chocolate até cerca de 31°C e resfriando-o de forma natural até a temperatura ambiente (CLARK ; WHEELER, 2007 *apud* FRANCIS, 1999).

Por outro lado, se a temperagem for feita de forma incorreta também podem ocorrer diversos defeitos como manchas acinzentadas (formação de cristais de gordura na superfície do chocolate), amolecimento rápido quando em contato com as mãos, contração inadequada e, conseqüentemente, não desprendimento dos moldes.

A temperagem proporciona ao chocolate várias propriedades desejáveis como fusão à boca, textura agradável, cor, brilho, dureza, boa contração e facilidades de quebra. Estas propriedades são determinadas tanto pela manteiga de cacau como pelo correto processamento (CLARK ; WHEELER, 2007).

A cristalização das estruturas V e VI são também afetadas pela memória da cristalização prévia da manteiga de cacau. Se a manteiga de cacau estiver inicialmente meio derretida e for esfriada, ela retém a memória da cristalização anterior e recristaliza-se em suas formas anteriores (LANNES; RICHTER , 2007).

Mesmo com um processo de produção rigoroso, ainda é possível perceber diferenças no sabor de um chocolate de uma determinada marca, produzido em lotes diferentes. Isso ocorre devido a uma variação na cristalização das gorduras bem como de outros ingredientes do chocolate, além das alterações que são provocadas pelo mau acondicionamento do produto.

Dentre as técnicas que possibilitam a determinação dos defeitos do chocolate, temos a Difração de Raios-X (DRX) que é amplamente usada para determinar a estrutura cristalina dos componentes do chocolate (manteiga de cacau,

açúcar e outros). Entre os diferentes métodos, apenas a difração de raios-X fornece informações estruturais diretas. A técnica foi aplicada para determinar as posições dos picos das estruturas cristalinas de até sete diferentes formas polimórficas de manteiga de cacau (GUTHRIE; MAZZANTI; IDZIAK, 2005 *apud* CHAPMAN et al; 1971).

A produção de chocolate no Brasil está concentrada principalmente nas regiões Sudeste e Sul (de clima mais ameno), de onde são distribuídos para outras regiões que apresenta temperaturas mais elevadas. Desta forma, a fim de se evitar modificações decorrentes do armazenamento de forma inadequada, é necessário que haja um planejamento eficiente no decorrer do percurso entre a unidade de produção e o consumidor final.

Na nossa cidade é comum comprarmos chocolates, que apresentam manchas acinzentadas ou até mesmo brancas e com alterações no sabor. A observação destas alterações motivou um estudo sobre a qualidade das propriedades estruturais, de chocolates do comércio local, utilizando a técnica de difração de raios-X. A maior parte dos chocolates comercializados aqui são provenientes de outras regiões de clima mais ameno (Sul e Sudeste), os quais são transportados e armazenados por longos períodos, muitas vezes em condições desfavoráveis, permitindo alterações bruscas de temperatura. Em função disso, estão sujeitos a alterações das suas propriedades físico-químicas e características sensoriais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Utilização da técnica de Difração de Raios-X para estudar a degradação dos chocolates de diferentes marcas e concentrações de cacau através da caracterização estrutural dos mesmos.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Estudo comparativo das propriedades estruturais, usando a técnica de Difração de Raios-X (DRX), em amostras de uma determinada marca de chocolates, obtidas em diferentes estabelecimentos do comércio local, da cidade de Imperatriz - MA.
- b) Desenvolvimento de uma metodologia para induzir a degradação dos chocolates em laboratório.
- c) Observar os efeitos da variação da temperatura, induzida em laboratório, sobre as propriedades estruturais de amostras de chocolate comercial.
- d) Demonstrar a importância que se deve dar ao armazenamento correto dos chocolates.

3. REVISÃO

3.1 Chocolate

Segundo a ANVISA (1978) chocolate é o produto preparado com cacau, obtido por processo tecnológico adequado, e açúcar, podendo conter outras substâncias alimentícias aprovadas. O produto é denominado "chocolate" seguido de sua classificação, podendo ser acrescentado o nome da forma de apresentação comercial, como por exemplo: chocolate em pó, chocolate em tablete, chocolate com amendoim, etc.

De acordo com CNNPA nº 12 (1978) o chocolate pode ser classificado quanto:

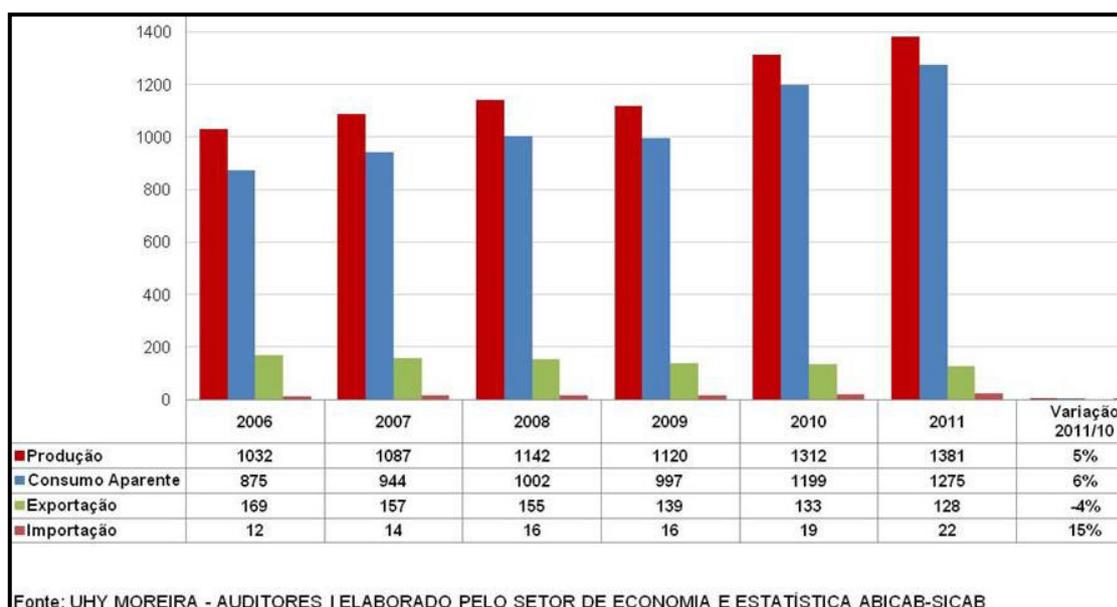
- a) chocolate em pó - produto obtido pela mistura de cacau em pó com açúcar;
- b) chocolate em pó parcialmente desengordurado e chocolate em pó solúvel - produto obtido pela mistura de cacau em pó parcialmente desengordurado ou cacau solúvel, com açúcar;
- c) chocolate ao leite produto preparado com 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 manteiga 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, devem consistir de chocolate. O produto deve ser denominado chocolate com recheio, seguido da denominação recheio, como por exemplo: 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 (BRASIL - ANVISA, 1978).

3.1.1 Produção e consumo de chocolate

Conforme pesquisas e estatísticas realizadas pela Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados – ABICAB, o Brasil é o quinto maior produtor de chocolate, ficando atrás dos Estados Unidos, Alemanha, Reino Unido e França (ABICAB, 2003; *apud* COHEN, 2004). A Figura 1 mostra a evolução na produção, consumo, exportação e importação de chocolates no período de 2006 a 2011. Podemos observar que tanto a produção como o consumo de chocolates vem aumentando significativamente. Por outro lado, a taxa de exportação reduziu sensivelmente enquanto que a importação mostra um pequeno aumento no período.

Figura 1-Produção, consumo, expo/importação do chocolate no Brasil.



Fonte: ABICAB, 2012.

Estes dados mostram que o brasileiro está aumentando o consumo de chocolate, principalmente do produto de fabricação nacional. Isto é principalmente, resultado do esforço que as empresas tem feito para conseguir melhores produtos e conseqüentemente um maior número de consumidores.

3.2. Cadeia produtiva do cacau

3.2.1. Cacau: da amêndoa ao pó

Todos os produtos que possuem cacau tem como matéria-prima a semente de cacau. O cacauzeiro é produzido em trinta locais diferentes ao redor do mundo, suas árvores tendem a prosperar em regiões de clima quente e em sombras de árvores maiores (CLARK,1999).

A colheita das vagens de cacau é realizada a partir do cacauzeiro, onde os grãos são removidos das vagens. Os grãos de cacau são fermentados durante vários dias, dependendo do fabricante. É a partir da fermentação que começa a se desenvolver o sabor de chocolate, pois ele não existe naturalmente nos grãos de cacau, sendo resultado de uma série de reações, que ocorrem desde o tratamento pós-colheita do fruto (fermentação e secagem) (MARTINS, 2007).

É nesta etapa também que se desenvolvem nas amêndoas os óleos essenciais que oferecem ao cacau o aroma que lhe é característico e suavizam o sabor amargo natural; permite a liberação da teobromina, substância que dá ao cacau suas propriedades tônicas e estimulantes; evita a germinação por meio da morte da radícula (raiz pequena); e elimina parte da umidade da amêndoa, aumentando seu teor de gordura (MARTINS, 2007).

Quando a fermentação está completa, os grãos de cacau são secos, usando a luz solar ou por meios mecânicos. O processo de secagem é feito em até uma semana e através deste, remove-se de 40 a 50% da umidade do grão. Na sequência, os grãos são limpos e submetidos a um processo de torrefação, que permite mudanças importantes como a diminuição dos ácidos voláteis indesejáveis (como o acético), a inativação das enzimas que podem degradar a manteiga de cacau, o desenvolvimento do aroma e da cor típica do chocolate e a perda de água (MARTINS, 2007).

Quando a torrefação está concluída, as amêndoas passam por resfriamento rápido para evitar a queima interna das sementes e as cascas dos grãos são removidas, restando apenas o cotilédone (*nib*) (CLARK,1999).

Em seguida os *nibs* são moídos, por meio da passagem pelos rolos de diversos tamanhos até se obter uma massa de partículas finas (20 a 30 μm) chamada de pasta, massa, ou licor de cacau. Essa massa pode ter dois destinos diferentes: a

fabricação de chocolate em pó ou a produção de chocolate. Na obtenção do chocolate em pó, a massa passa por uma prensagem hidráulica (350 a 530 bars), que resulta de um lado a manteiga de cacau, e de outro uma torta de cacau (MARTINS, 2007).

3.2.2. Pó de cacau

Depois que a manteiga de cacau é removida do licor de chocolate, permanece a parte sólida que é o pó de cacau. A linha de produção do pó compreende geralmente martelo-e-disco ou moinhos de pinos, que pulverizam partículas do bolo de cacau no nível definido de granulométrica do pó de cacau. Em seguida, o pó é arrefecido após trituração de modo que a gordura cristalize na sua forma estável. Dessa forma evita-se qualquer descoloração e formação de grumos, que são causados por cristalização insuficiente da gordura durante o processo de embalagem (AFOAKWA, 2010).

3.2.3. Manteiga de cacau

Na formulação do chocolate, a manteiga de cacau é um dos ingredientes mais importantes. Ela representa juntamente com a gordura do leite, a fase contínua do produto, dispersando as partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. Pode compor até mais de um terço da formulação, sendo responsável por diversas características de qualidade como dureza e quebra à temperatura ambiente (termo conhecido como *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 (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004; *apud* GUNNERDAL, 1994; LIPP; ANKLAM, 1998).

A manteiga de cacau presente no chocolate é composta principalmente de três ácidos graxos, esteárico, palmítico, e oleico. Ela é a gordura preferida para produtos de chocolate, devido o seu baixo ponto de fusão. Em torno de 25°C a manteiga de cacau é sólida, em 30 °C começa a amolecer e em 37 °C está completamente derretida. A vida útil é de até cinco anos, pois sua estrutura favorece uma maior estabilidade dentre as gorduras conhecidas. Assim, a manteiga de cacau se torna altamente desejável na produção de alimentos, produtos farmacêuticos, e pomadas (CLARK, 1999).

3.3. Processamento do chocolate

Segundo Dewes e Schlatter (2009) na fabricação do chocolate misturam-se diversos produtos, tais como liquor, manteiga, leite e açúcar e outros ingredientes podem ainda ser adicionados no caso do chocolate composto.

No chocolate ao leite, a massa de cacau (ou liquor) e a manteiga de cacau recebem açúcar e leite, formando a massa do chocolate tradicional. O chocolate meio amargo leva todos esses ingredientes, menos o leite. O branco é feito apenas com manteiga de cacau, açúcar e leite (DEWES; SCHLATTER, 2009).

Na etapa de mistura, os ingredientes são aquecidos e secos em cilindros, de modo a deixar a composição homogênea. Seja qual for o tipo de chocolate, a massa resultante passa pelos cilindros de refinação, onde os cristais de açúcar da mistura são triturados formando partículas microscópicas. Esse processo melhora a textura da mistura, deixando-a mais macia. É esse processo que determina a “fineza” das marcas de chocolate mais cobiçadas (DEWES; SCHLATTER, 2009).

Após o processo de refinação, a massa é então colocada em agitadores que movimentam a mistura sob temperatura superior a 50 °C durante algumas horas (processo de conchagem). Em chocolates mais refinados este processo pode durar até quatro dias. Normalmente, mais manteiga de cacau é adicionada à mistura nesse estágio (AFOAKWA, 2010, *apud* BECKETT, 2000).

Este processo contribui para o desenvolvimento da textura, viscosidade final e sabor do chocolate. No início desta etapa, a umidade é reduzida, juntamente com a remoção de alguns compostos voláteis de sabor indesejável, como o ácido acético, subsequentemente ocorrem interações entre a fase contínua e dispersa. Além de umidade e de remoção de ácido volátil, o processo de conchagem promove o desenvolvimento de sabor devido à mistura prolongada a temperaturas elevadas, dando um sabor caramelizado (MINIFIE, 1989; BECKETT, 2000; AWUA, 2002).

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 (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004). Ela é a última etapa na produção do chocolate. Este processo consiste em submeter o chocolate por diversas trocas de temperatura para cristalizar a manteiga de cacau e deixar a pasta na consistência ideal

para ser moldada. Concluída essa fase, o chocolate é moldado em formas com o aspecto final desejado. Também é nessa fase final que os recheios de castanhas, flocos ou frutas são adicionados (DEWES; SCHLATTER, 2009).

3.4. Processo de temperagem: etapa crítica de processo

3.4.1. Temperagem ou pré-cristalização do chocolate

O processo de temperagem é essencialmente uma cristalização controlada do chocolate no qual, por meio de tratamentos térmicos e mecânicos, se produz uma porcentagem específica de cristais na forma mais estável da manteiga de cacau (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* HARTEL, 1991).

Este processo segundo Clark, Wheeler (2007, *apud* WILEY, 1999), se dá pelo aquecimento do chocolate a 50 °C para derreter todas as seis formas de cristais de manteiga de cacau. O chocolate é depois arrefecido até aproximadamente 27 °C para permitir que cristais de estrutura IV e V se formem. O chocolate é então agitado através de meios de agitação mecânica para formar cristais pelo chocolate. O chocolate é depois novamente aquecido a cerca de 30 °C para eliminar a maioria dos cristais de estrutura IV.

A temperagem é a etapa para se obter um chocolate de boa qualidade, seus objetivos são (CLARK, WHEELER, 2007):

- Permitir rápida solidificação do chocolate no molde;
- Induzir a um empacotamento adequado dos triglicerídeos e, consequentemente, maior contração de volume, facilitando a desmoldagem;
- Evitar a formação do florescimento de gordura na superfície (*fat Bloom*) no resfriamento e no armazenamento;
- Obter um produto final com boas características de brilho, textura (*snap*) e fusão.

A recristalização realizada no processo de temperagem é caracterizada como uma transição polimórfica de uma fase menos estável para outra mais estável. A temperagem inicia-se com o aquecimento do chocolate até que ocorra a fusão completa dos cristais de gordura. Isto é alcançado com temperaturas na faixa de 40-45°C, não havendo necessidade de temperaturas mais altas, não só devido aos custos, mas,

principalmente, devido a problemas técnicos (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* TALBOT, 1994).

Em seguida, é realizado um resfriamento lento, sob movimentação constante da massa, até a temperatura de cristalização, que deve ser adequada para o crescimento de cristais estáveis, do tipo beta (β). Nesta etapa, também se formam cristais instáveis, ou metaestáveis. Finalmente, realiza-se um novo aquecimento para que somente as formas cristalinas instáveis sejam fundidas. Este aquecimento influencia positivamente na fluidez da massa, facilitando as etapas posteriores de moldagem ou recobrimento (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* TALBOT, 1994).

3.4.2. 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 (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* HARTEL, 1991).

A temperatura de cristalização varia em função da composição das gorduras presentes no chocolate. A presença de gordura de leite 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 alfa (α) ou beta prima (β'). Assim, chocolates com altas concentrações de gordura de leite requerem temperaturas mais baixas e maiores tempos de temperagem (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* CHAPMAN, 1971; JEFFER Y, 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 (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* 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. Quando o chocolate é temperado em período de tempo prolongado, ocorre a formação de maior número de cristais estáveis, com ponto de fusão maior (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* NELSON, 1994).

Assim, há mais flexibilidade para se aumentar a temperatura de trabalho, melhorando as características de fluidez da massa, especialmente para finalidades de

timbragem decorativa em chocolates com alto teor de gordura de leite e presença de aditivos *anti-bloom*, os quais requerem tempo mais prolongado de cristalização durante a temperagem. No entanto, deve-se tomar um cuidado especial no aquecimento para não derreter as formas estáveis já formadas. Outras vantagens da temperagem em tempos maiores são (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* NELSON, 1994; HARTEL, 1991):

- Obtenção de camadas finas e homogêneas em figuras ocas, inclusive aquelas com muitos contornos;
- Menor tempo de resfriamento;
- Melhores propriedades de contração na desmoldagem;
- Maior resistência ao calor devido à presença de cristais mais estáveis, resultando em menores defeitos durante a etapa de embalagem, como aderência e manchas.

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 nas fases de temperagem. Muito cisalhamento produzirá calor e o possível rompimento dos cristais já formados. Por outro lado, pouco cisalhamento ocasionará uma insuficiente transferência de calor e de massa no produto (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* NELSON, 1994; HARTEL, 1991).

3.4. Avaliação sensorial do chocolate

O chocolate deve ser avaliado a partir de cinco itens: apresentação, aroma, tato, percepção e sabor.

- a) Apresentação: a cor deve ser uniforme e não necessariamente escura. A superfície deve ser homogênea e brilhante. O chocolate deve ser fácil de partir, mas se estilhaçar é sinal que está muito seco. Se, ao contrário, resistir ao ser partido, significa que é gorduroso.
- b) Aroma: deve ser levemente adocicado, mas não excessivamente doce.
- c) Tato: o chocolate de boa qualidade já começa a derreter quando segurado com as mãos.
- d) Percepção na boca: o chocolate de melhor qualidade deve ficar bem fino na boca, liso (sem sinal de granulidade) e deve derreter rapidamente.

e) Sabor: o sabor básico é um amargor e um resíduo (bem longe) de ácido. Uma pequena pitada de sal é percebida, o que ajuda a liberar os aromas de cacau (MARTINS, 2007).

3.5. Qualidade do chocolate

Segundo Martins (2007), a perda da qualidade do chocolate deve-se a processos físicos desencadeados, principalmente pela exposição do produto ao calor, alteração de umidade, danos mecânicos e absorção de odores do ambiente e/ou da embalagem.

A qualidade do produto também é reduzida quando seus aromas são perdidos para o ambiente. O efeito de variações de temperatura na perda de qualidade do chocolate é bastante significativo. Temperaturas superiores à temperatura de fusão do produto (cerca de 37°C) podem ser facilmente alcançadas durante o transporte e estocagem do chocolate em algumas regiões do país, o que compromete suas propriedades organolépticas (MARTINS, 2007).

Se ocorrer fusão e subsequente solidificação do chocolate, a textura superficial torna-se rugosa. Quando a temperatura do chocolate oscila logo abaixo do seu ponto de fusão, também se observa perda de qualidade do produto em decorrência de sua descoloração.

A umidade relativa do ambiente é outro fator importante para a vida útil do chocolate. Por exemplo, o chocolate ao leite quando exposto a um ambiente com umidade relativa de 80% apresenta o fenômeno conhecido como *sugar bloom*, ou seja, a formação de fina camada de cristais de açúcar na superfície do produto (MARTINS, 2007).

Dentre os fatores causadores da perda de qualidade do chocolate, o sistema de acondicionamento tem pouca influência sobre as alterações decorrentes da flutuação de temperatura. Entretanto, está diretamente relacionado ao ganho de umidade, danos mecânicos e alteração de odor e sabor do produto (MARTINS, 2007).

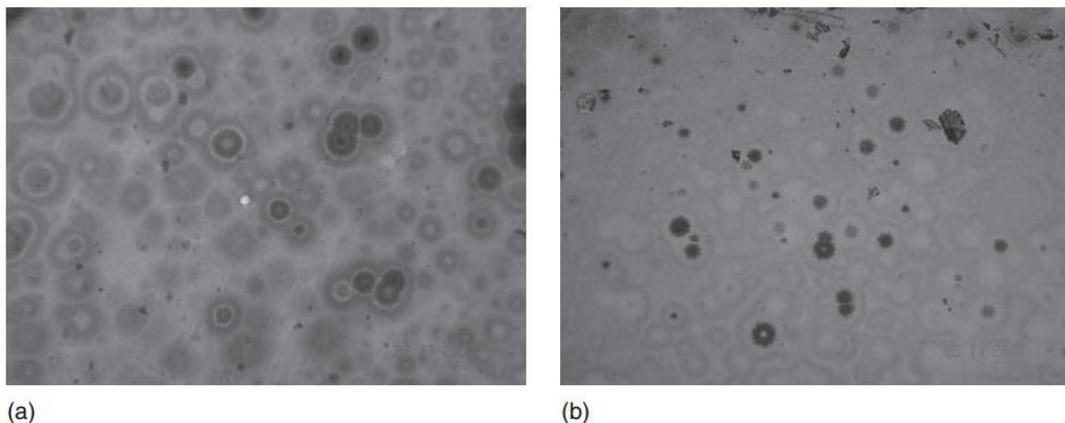
A qualidade do produto depende de alguns fatores como: qualidade da matéria prima, da formulação aplicada, do método de preparo e do equipamento. Geralmente não se pode dar o mesmo tratamento para pequenas quantidades de cacau como ocorre nas linhas industriais, mas é importante que fatores como as temperaturas e

o tempo de cada operação sejam controlados, pois pequenas diferenças podem influenciar na parte física (textura) e química (oxidação e/ou volatilização) do produto final (MARTINS, 2007).

3.5.1. Efeito fat bloom

O *fat bloom* ocorre quando aparecem cristais de gordura na superfície do chocolate, estes perturbam a reflexão da luz visível podendo ser visualizados como uma película esbranquiçada de gordura, geralmente cobrindo toda a superfície. A Figura 2 mostra a superfície de uma amostra de chocolate ao leite e de chocolate escuro (parte (a) e (b), respectivamente) com a presença de *bloom* de gordura. Essa característica do chocolate torna o produto pouco atraente e inaceitável para a comercialização e consumo (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* LOISEL et al.1997).

Figura 2-Imagens fotográficas típicas da gordura na superfície de chocolate ao leite (a) e chocolates escuros (b).



Fonte: Afoakwa (2010).

O mecanismo de formação do efeito fat bloom ainda não está claramente entendido, embora esteja relacionado com as formas cristalinas da manteiga de cacau. É considerado como efeito da migração da fração líquida da gordura dentro da matriz do chocolate e sua gradual recristalização não controlada na superfície (COHEN; LUCCAS; JACKIX, 2004, *apud* LOISEL et al.1997).

Segundo Afoakwa (2010) o *fat bloom* pode ser causado por:

1. Cristalização insuficiente durante a têmpera;
2. Recristalização sem têmpera adequada;

3. Falta de homogeneidade do chocolate;
4. As diferenças de temperatura entre a superfície e o centro do produto;
5. Condições incorretas de resfriamento;
6. Migração de gordura;
7. Condições inadequadas de armazenamento, ou seja, variações de umidade e temperatura.

3.5.2. Efeito sugar bloom

A cristalização de açúcar na superfície do chocolate ocorre, devido a condições de armazenamento indevidas (umidade alta) ou quando submetido a uma transição rápida de baixa para alta temperatura. Ambas as condições resultam em sudorese do chocolate, o qual se dissolve o açúcar. Isso pode ocorrer, porque a água presente na amostra tende a condensar-se na superfície, e durante este processo ocorre dissolução dos açúcares presentes formando uma solução açucarada na superfície e posteriormente com o aumento da temperatura desta amostra essa solução é evaporada, restando apenas os compostos sólidos, como o açúcar. Os cristais de açúcar depositados na superfície do chocolate produz um aspecto caracterizando o efeito *sugar bloom* (AFOAKWA, 2010).

Este fenômeno é muitas vezes confundido com o *fat bloom*, mas é completamente diferente. A diferença pode ser estabelecida microscopicamente ou de forma mais simples. Aquecendo-se o chocolate a 38°C, o efeito *fat Bloom* desaparece enquanto que o *sugar bloom* permanece visível (AFOAKWA, 2010).

3.5.3. Armazenamento

O chocolate é muito sensível às variações de temperatura e umidade. Temperaturas de armazenagem ideais são entre 15 e 17 °C, com uma umidade relativa inferior a 50%. Vários tipos de efeitos *blooming* podem ocorrer se o chocolate é armazenado ou servido de forma inadequada (BAU, 2011).

O *fat bloom* é causado pela temperatura de armazenamento flutuante ou superior a 24 °C, enquanto o *sugar bloom* é causado pela temperatura abaixo de 15 °C,

ou o excesso de umidade. Para distinguir entre os diferentes tipos de florescimento, pode-se esfregar a superfície do chocolate levemente, e se a flor desaparecer é *fat bloom*. Pode-se livrar da flor por re-temperagem do chocolate ou usando-o para qualquer coisa que requer derretimento do chocolate (BAU, 2011).

O chocolate deve ser armazenado longe de outros alimentos, uma vez que pode absorver diferentes aromas. Idealmente, chocolates são embalados ou embalados e colocados em armazenagem adequada com a umidade e temperatura correta. Além disso, o chocolate é frequentemente armazenado num local escuro ou protegido da luz por papel de embrulho, em um lugar fresco e seco, com temperatura variando de 15-24 ° C. Se a temperatura de armazenagem for superior a 24 °C, uma parte da manteiga de cacau pode aparecer na superfície, fazendo com que o chocolate apresente-se esbranquiçado (GHIRARDELLI, 2013).

3.6. Cristalização da manteiga de cacau

Os diferentes estados cristalinos da manteiga de cacau já foram extensivamente estudados, sendo que alguns trabalhos declaram existir seis enquanto outros declaram existir cinco formas distintas. Os diferentes polimorfos podem ser identificados usando Difração de Raios-X (DRX) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Estes podem ser resumidos como se seguem: (LE RÉVÉREND; FRYER; COLES; BAKALIS, 2009).

- Forma I: é o polimorfo mais instável e tem ponto de fusão em torno de 14 ° C;
- Forma II: funde a cerca de 20 °C;
- Forma III: é um polimorfo formado da mistura das formas II e IV, e funde a cerca de 22 ° C;
- Forma IV: funde a cerca de 24 ° C;
- Forma V: funde a cerca de 30 ° C;
- Forma VI: funde a cerca de 32 ° C.

3.7 Tipos de Cristais de chocolate

A Tabela 1 mostra informações básicas e temperaturas de fusão para as seis formas da manteiga de cacau no chocolate.

Tabela 1- Tipos de cristais formados no chocolate.

Formas	Ponto de fusão	Características do chocolate
I	17°C	macio, quebradiço, derrete muito facilmente
II	21°C	macio, quebradiço, derrete muito facilmente
III	26°C	firme, <i>snap</i> pobres, derrete muito facilmente
IV	28°C	firme, <i>snap</i> bom, derrete muito facilmente
V	34°C	firme, brilhante, o melhor encaixe, derrete perto da temperatura corporal (37 ° C)
VI	36 °C	difícil, leva semanas para se formar

Fonte: Clark e Wheeler (1999).

3.8. Polimorfismo

A maioria das gorduras (ácidos graxos e triglicerídeos) podem apresentar múltiplos pontos de fusão dependendo das condições em que foi solidificada. Este fenômeno é conhecido como polimorfismo e está relacionado com as mudanças de fases e modificações estruturais dos compostos sólidos. Os polimorfos de um material correspondem as diferentes formas cristalinas ou arranjos moleculares que este pode apresentar.

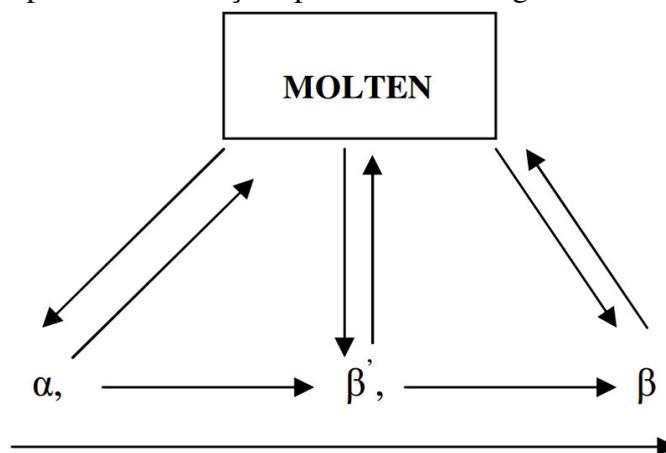
O polimorfismo afeta significativamente as propriedades físicas dos produtos finais e tem especial relevância na compreensão do comportamento biológico de vários sistemas lipídicos (GARTI, 1988). Analisando o comportamento da cristalização das gorduras e dos lipídeos destacam-se duas principais aplicações industriais: (a) o processo dos produtos finais, tais como o chocolate, a margarina, a gordura, o creme *chantilly*, etc; (b) a separação dos óleos e das gorduras animais e vegetais (GORGA, 2007, *apud* SATO, 2001).

De acordo com Gorga (2007) possivelmente existem três formas polimórficas nos sistemas graxos: a forma instável chamada de alfa (α); a forma beta-prima (β') que apresentam estabilidade intermediária; e a forma beta (β) altamente estável.

A forma cristalina α , tem baixo ponto de fusão e, por ser menos estável, tende a se transformar nas formas mais estáveis com pontos de fusão mais altos. O processo de transformação das formas polimórficas instáveis para as mais estáveis é irreversível. As taxas de resfriamento empregadas na cristalização podem ser controladas para que sejam obtidas todas as formas polimórficas diretamente na fase líquida. O uso de taxas de resfriamento muito rápidas favorece a cristalização da forma α , enquanto que taxas mais lenta tendem a cristalizar o composto na forma β (GORGA, 2007).

A figura 3 mostra um diagrama da transformação das três formas polimórficas nos ácidos graxos e triglicerídeos. As três formas α , β' e β são cristalizadas diretamente do líquido. A forma α quando aquecida até a sua fusão se recristaliza irreversivelmente na forma β' , que ao se fundir recristaliza-se irreversivelmente na forma β . A forma α também pode se recristalizar diretamente e irreversivelmente para a forma β , dependendo do produto e das condições do processo utilizado (GORGA, 2007).

Figura 3- Caminho para transformações polimórficas em gorduras.



Fonte: Gorga (2007).

3.9. Difração de Raios-X

Compreender o processo de cristalização é fundamental para se produzir um chocolate de boa qualidade. Uma cristalização pobre fará com que a textura e sabor sejam prejudicados, bem como propicia uma menor resistência à formação da gordura na superfície do chocolate (CLARK; WHEELER, 2007).

A difração de raios-X é uma técnica amplamente utilizada para o estudo das estruturas cristalinas de diferentes fases e transformações em chocolate. O comprimento de onda (λ) dos raios-X (entre 10^{-10} a 10^{-8} Å) é da ordem das distâncias interatômicas dos cristais e isto propicia a visualização precisa da estrutura cristalina e fornece informações únicas sobre esta.

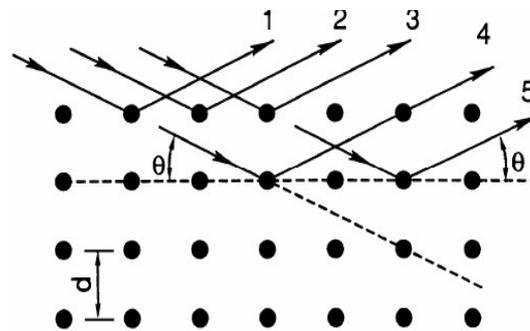
O princípio básico de funcionamento da DRX consiste em incidir um feixe de raios-X sobre o material e monitorar a radiação difratada pelos planos cristalinos da amostra. O funcionamento do tubo de raios-X consiste em direcionar um feixe de elétrons de alta energia (~50kV) sobre um alvo metálico refrigerado. A maior parte da energia do feixe é perdida em colisões que colocam os átomos em movimento e produzem calor. Parte da energia dos elétrons interage com o campo elétrico do átomo alvo e quando os elétrons são desacelerados é reemitida como raios-X, formando um espectro contínuo de energia (CULLITY, 1978).

Uma porção menor, porém significativa do feixe de elétrons colide com os elétrons dos átomos do alvo. Alguns elétrons são removidos de seus orbitais, levando os átomos a um estado excitado. O tempo do estado excitado é curto, e a energia armazenada é emitida quando elétrons de outros orbitais preenchem o orbital vazio. Estes elétrons de transição têm energia quantizada, e a radiação emitida tem comprimentos de onda específicos do átomo alvo. Este tipo de radiação é denominado de radiação característica e esta é utilizada na técnica de DRX (CULLITY, 1978).

A difração de raios-X pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente (CULLITY, 1978).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios-X dependem da diferença entre o caminho percorrido pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ como pode ser observado na Figura 4 onde, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro (corresponde a ordem de difração), d é a distância interplanar para o conjunto de planos ou hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Figura 4- Difração de raios-X pelos planos cristalinos do material, representando a Lei de Bragg.



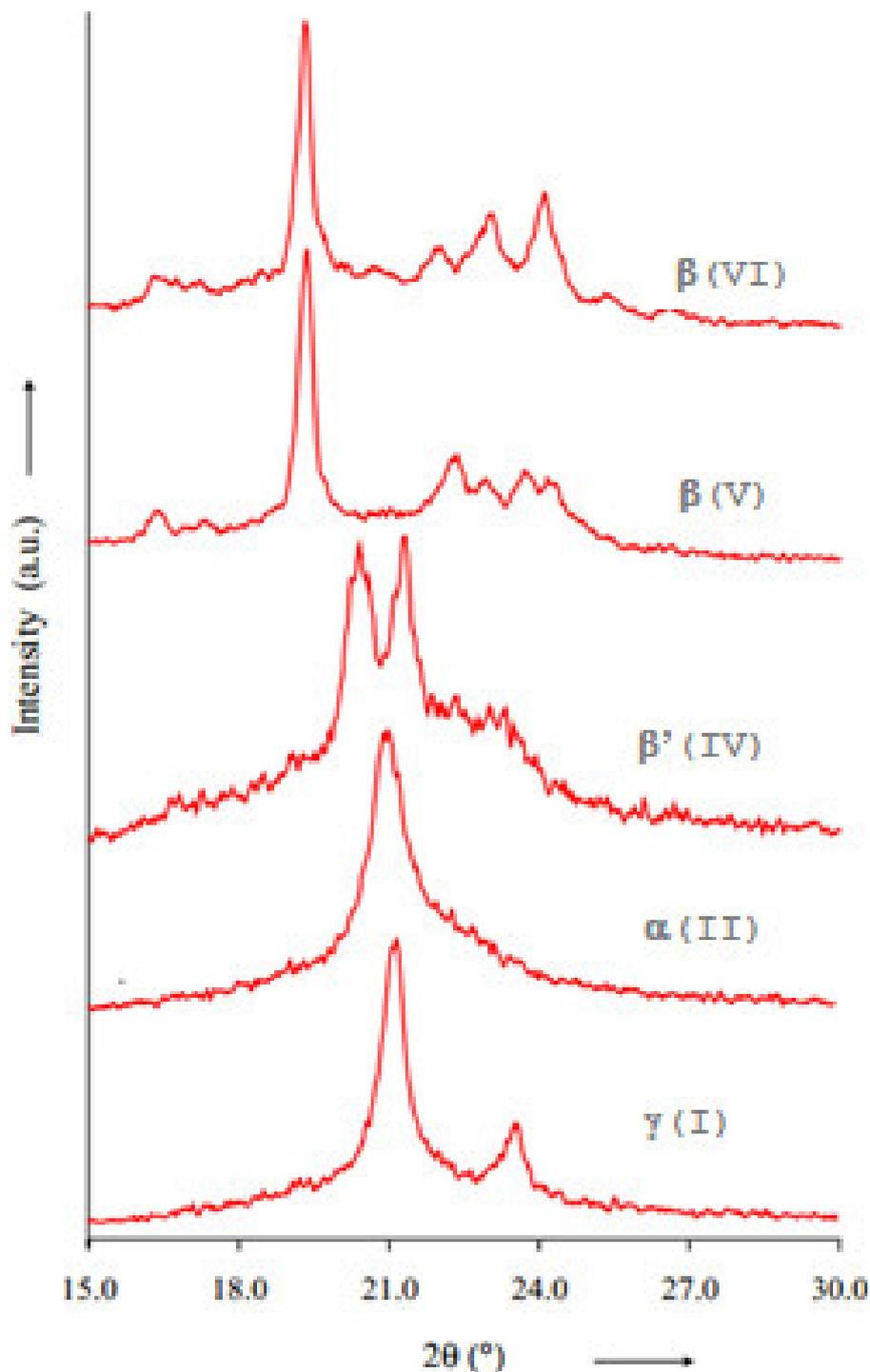
Fonte: Cullity (1978).

Um feixe de raios-X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina permitindo assim caracterizar as fases cristalográficas presentes na amostra (CULLITY, 1978).

Como todos os polimorfos da manteiga de cacau têm padrões de difração distintos, com esta técnica pode-se identificar a região característica ($d= 3.0- 6.0\text{\AA}$) das fases da manteiga de cacau. A Figura 5 mostra o padrão de difração de raios-X para cinco formas polimorfas da manteiga de cacau. Os difratogramas das fases γ , α e β' foram obtidas a partir da manteiga de cacau de Camarões após cristalização isotérmica a 10°C , 0°C e 20°C , respectivamente (SCHENK; PESCHAR, 2004 *apud* MALSSSEN et al., 1999). As fases β (V) e β (VI) foram obtidas da manteiga de cacau provenientes da Bahia (Brasil), após cristalização isotérmica a 22°C .

A Tabela 2, mostra os valores de 2θ para os principais picos dos seis polimorfos da manteiga de cacau.

Figura 5- Padrão de difração de raios-X da região entre $15^\circ < 2\theta < 30^\circ$ de várias fases de manteiga de cacau. As fases γ , α e β' foram obtidas a partir da manteiga de cacau de Camarões após cristalização isotérmica a 10°C , 0°C e 20°C , respectivamente. As fases β (V) e β (VI) foram obtidas da manteiga de cacau provenientes da Bahia (Brasil), após cristalização isotérmica a 22°C .



Fonte: Schenk; Peschar (2004) *apud* Malssen et al., (1999).

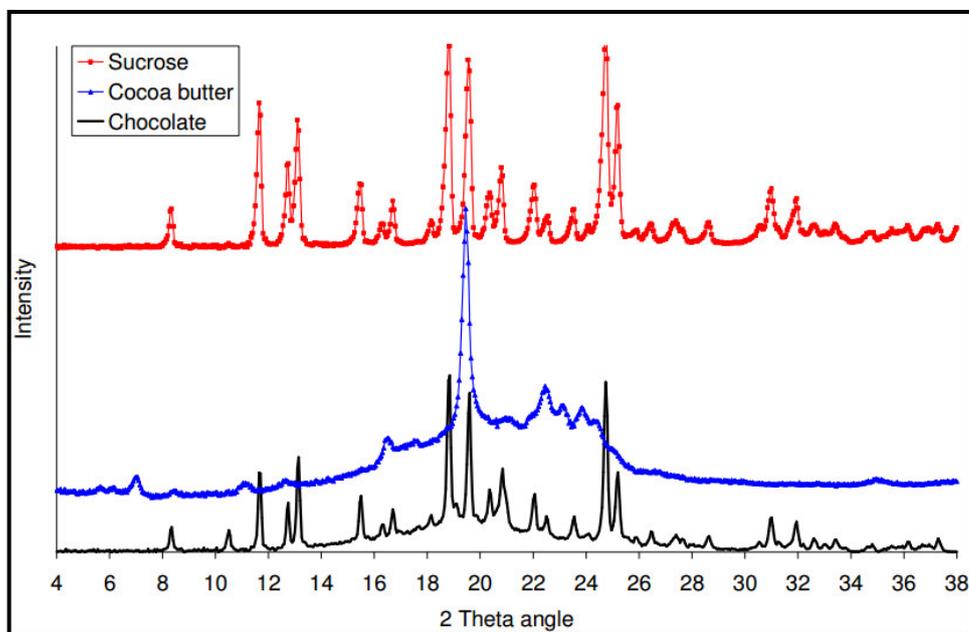
Tabela 2-Padrões de difração de Raios - X das formas polimórficas de cacau manteiga.

Polymorphic form (Wille and Lutton, 1966, Larsson, 1994)	Peak at 2θ (Wide angle range)	d- spacing (Å)
Form I (γ form or sub- α)	21.18°	4.19 Å
	24.02°	3.70 Å
Form II (α)	20.93°	4.24 Å
Form III (β_2')	20.9°	4.24 Å
	20.88°	4.25 Å
	23.01°	3.86 Å
Form IV (β_1')	20.39°	4.35 Å
	21.39°	4.15 Å
Form V (β_2)	19.36°	4.58 Å
	22.31°	3.98 Å
	22.95°	3.87 Å
	23.70°	3.75 Å
	24.22°	3.67 Å
Form VI (β_1)	19.31°	4.59 Å
	21.97°	4.04 Å
	23.01°	3.86 Å
	24.02°	3.70 Å

Fonte: Baichoo (2007) *apud* Wille e Lutton (1966); Larsson (1994).

A Figura 6 mostra a comparação entre os espectros de difração de raios – X do açúcar, da manteiga de cacau e do chocolate. Podemos observar que as reflexões características da manteiga de cacau ocorrem em posição distinta em relação à sacarose (ingrediente presente em grandes quantidades no chocolate) viabilizando a identificação destas reflexões numa amostra de chocolate.

Figura 6- Padrão de difração de raios-X obtido para o chocolate (em preto), manteiga de cacau (azul) e sacarose (vermelho).



Fonte: Baichoo (2007).

A técnica de difração de raios-X apresenta vantagens sobre a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) na caracterização das fases polimorfos do chocolate, pois esta fornece informação não ambígua da fase cristalográfica presente na amostra. É importante mencionar que a utilização da técnica DSC para identificar as fases da manteiga de cacau nem sempre fornece resultados óbvios, em comparação com os padrões de DRX (SCHENK; PESCHAR 2004, *apud* MALSSSEN et al., 1994; LANGEVELDE et al., 2001).

4.0 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

A metodologia empregada no desenvolvimento deste trabalho foi realizada seguindo duas etapas; a primeira etapa foram adquiridos (durantes os meses de janeiro a dezembro) em diferentes pontos do comércio local (Imperatriz- Ma) amostras de determinadas marcas de chocolate. Foram realizadas medidas de difração de raios-X e feito um estudo comparativo entre as amostras. Na segunda etapa submeteram-se amostras de diferentes marcas de chocolates a um armazenamento em temperatura controlada. Posteriormente, foram realizadas medidas de difração de raios-X visando monitorar as características das propriedades estruturais durante este processo. Os difratogramas obtidos foram confrontados entre si bem como foram comparados com os respectivos padrões de difração do açúcar e da forma V da manteiga de cacau visando observar eventuais efeitos de degradação induzidos por variação da temperatura.

4.1 Metodologias empregadas

4.1.1 Procedimento 1

Na primeira etapa deste trabalho foram adquiridas amostras de determinados tipos de chocolates em diferentes pontos do comércio local. O critério para seleção dos pontos de coleta das amostras foram os diferentes estabelecimentos comerciais que distribuem o produto para o consumidor final (hipermercados, mini-mercados, bares e mercearias). Após a aquisição, as amostras foram codificadas levando-se em consideração o tipo e marca de chocolate. Por exemplo, a amostra A corresponde a um determinado chocolate de um fabricante, este tipo de chocolate foi comprado em diferentes locais e para cada local de compra foi atribuído uma numeração (A-1, A-2, etc). Após a aquisição, as amostras foram caracterizadas usando DRX. Posteriormente, foi feito uma análise comparando-se os dados do mesmo tipo de chocolate adquirido nos diferentes locais do comércio com o padrão de difração da sacarose e da forma V da manteiga de cacau.

4.1.2 Procedimento 2

Para a segunda etapa deste trabalho, utilizou-se amostras de chocolate com diferentes percentuais de cacau e/ou leite visando estudar eventuais efeitos do processo de armazenagem sobre as características estruturais do chocolate. Inicialmente, foi desenvolvida uma metodologia para simular o processo de armazenagem em laboratório. Para isso, foram realizados testes sobre a influência da ciclagem de temperatura bem como sobre a ação de determinadas temperaturas, em função do tempo, sobre o chocolate. Após a fase de testes, determinou-se uma metodologia na qual as amostras seriam armazenadas sob temperatura controlada ($37\pm 3^{\circ}\text{C}$) simulando a temperatura ambiente ($\sim 35^{\circ}\text{C}$) por determinados períodos de tempo e, durante este processo seria monitorado eventuais variações nas propriedades estruturais das mesmas.

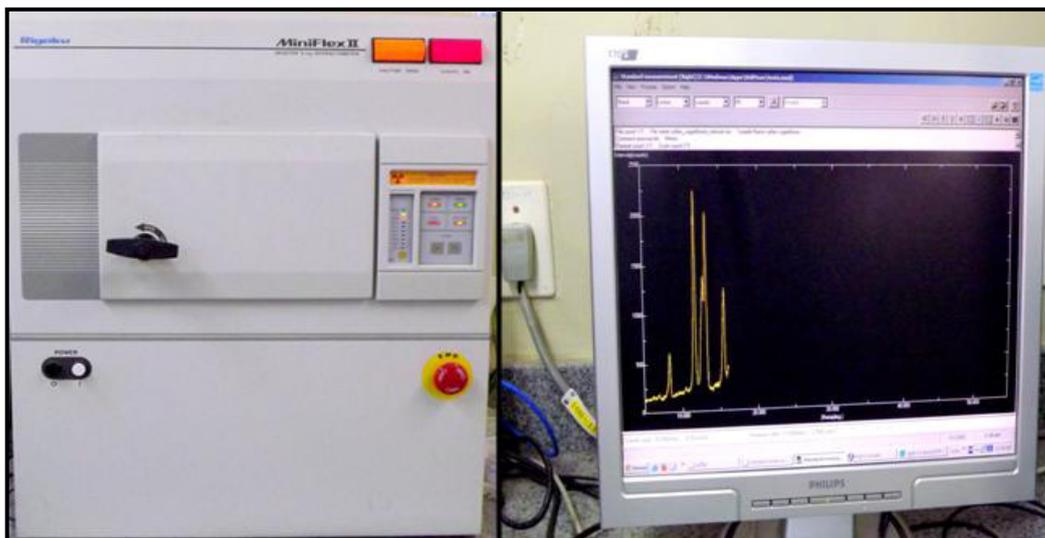
Desta forma, aplicando a metodologia descrita acima, as amostras foram colocadas na estufa sob temperatura controlada de $37\pm 3^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, após um certo período foram arrefecidas em temperatura ambiente ($\sim 35^{\circ}\text{C}$) e em refrigeração, posteriormente foram novamente aquecidas. Esse ciclo foi realizado até o momento em que pode ser observada alteração visual na amostra. As alterações visuais observadas foram aparecimento de cristais de gordura ou de açúcar na superfície, não cristalização na temperatura entre 27°C e 30°C , separação da gordura da massa do chocolate, alterações na textura e na cor, etc. Durante o desenvolvimento da metodologia descrita acima foram realizadas medidas de difração de raios-X para monitorar eventuais variações nas propriedades estruturais. Posteriormente, foi feita a análise dos dados comparando-se os difratogramas obtidos com o padrão de difração da sacarose e da forma V da manteiga de cacau, que são os principais constituintes dos chocolates (amargo, meio amargo, ao leite e branco).

4.2 Medidas de Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X das amostras utilizadas neste trabalho foram realizadas usando o difratômetro Rigaku, modelo Mini Flex II (FIGURA 7) com alvo de Cu ($\lambda=1,54056\text{\AA}$) e monocromador de grafite. Os difratogramas das amostras de chocolate foram obtidos com varredura na região de 2θ entre 5 e 40 graus, com passo de 0,02 graus e tempo de contagem de 2 s./passo.

Para a realização das medidas, as amostras de chocolates foram colocadas em um porta amostra de vidro e resfriada até 8°C por 10 minutos para estabilização da fase. Posteriormente foram realizadas as medidas em temperatura ambiente (~25°C).

Figura 7- Difratorômetro de Raios-X da Rigaku e microcomputador- mostrando o momento da realização de uma das medidas das amostras.



Fonte : Autor (2013).

Para a conversão dos dados obtidos com as medida de difração de raios-X, utilizou-se o software Jade da Rigaku, que permite visualizar o gráfico na extensão Raw e exportar o arquivo de dados na extensão asc, para assim elaborar os gráficos no software OriginPro 7.0.

O difratograma do açúcar (sacarose) foi obtido por meio da medida do açúcar cristal . Já o da manteiga foi obtido por meio da amostra de manteiga de cacau (forma V), disponibilizada pelo laboratório de óleos e gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) - UNICAMP. O da lactose foi obtido por meio do banco de dados do The International Centre for Diffraction Data (ICDD).

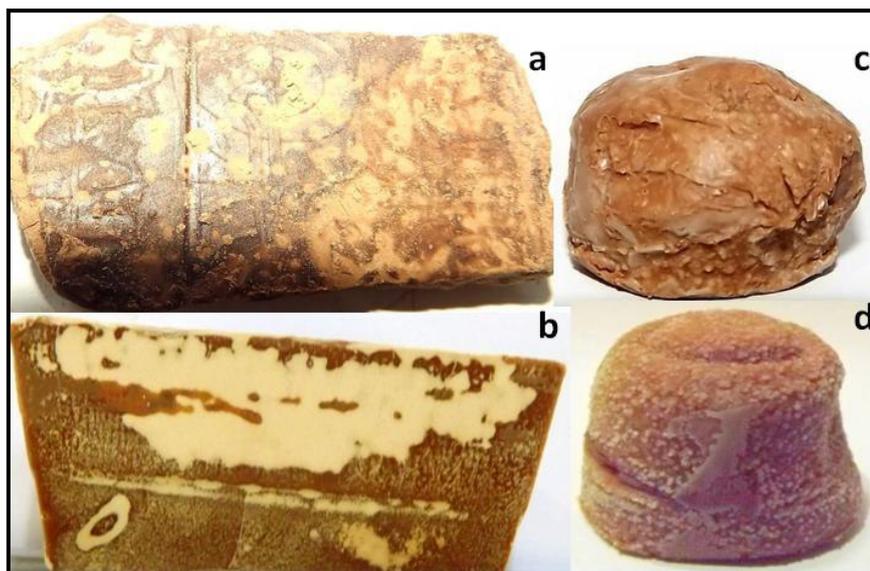
5.0 RESULTADOS

5.1- Resultados da 1ª etapa do trabalho

Após terem suas características sensoriais avaliadas visualmente, realizaram-se as medidas de difração de raios-X para caracterização estrutural. Para isso, foi retirada uma pequena porção da região mais externa da amostra, onde se observa alterações significativas no chocolate.

A Figura 8 mostra imagens de quatro destas amostras. A presença de manchas na superfície destes chocolates é claramente visível mesmo sem a ajuda de nenhum equipamento de ampliação de imagem.

Figura 8-Imagens de quatro amostras de chocolate adquiridas comércio local.



Fonte: Autor (2013).

Nos gráfico há o padrão de difração do açúcar (sacarose), lactose e manteiga de cacau para permitir comparação com o padrão de difração dos chocolates. O difratograma da lactose foi colocado apenas nos gráficos que apresentaram variações quanto a presença dessa substância.

A Tabela 3 mostra o tipo de chocolate, fabricante e nome atribuído para cada conjunto de amostras de chocolate.

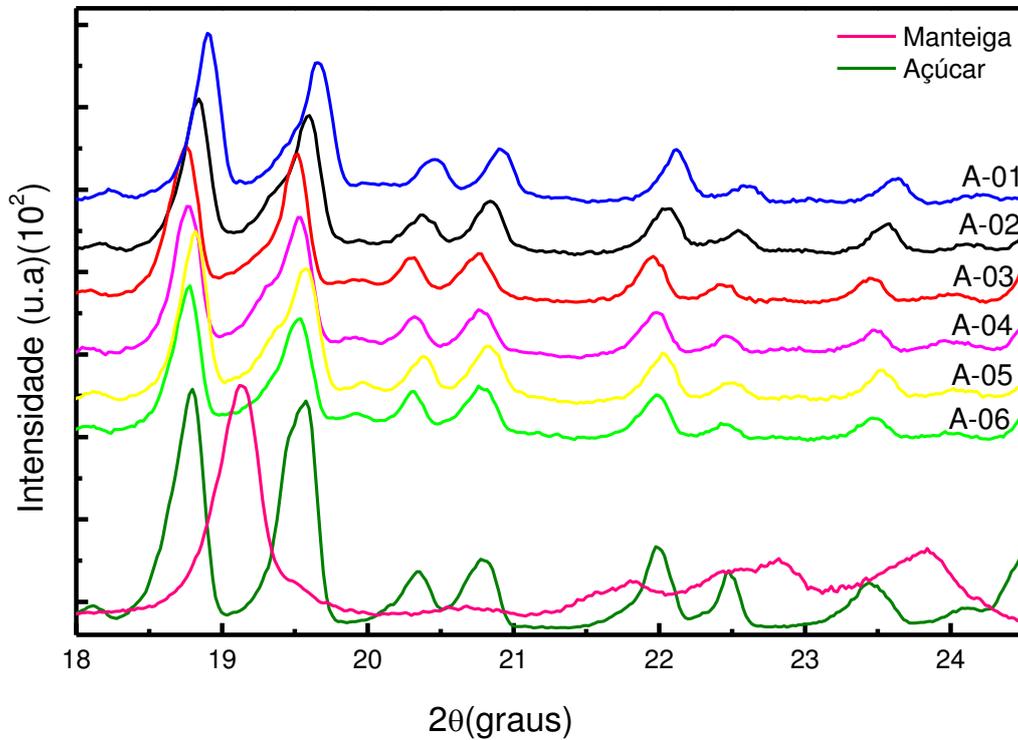
Tabela 3-Tipo, fabricante e nome do chocolate.

Tipo chocolate	Fabricante	Nome
Ao leite	X	Chocolate A
Ao leite	X	Chocolate B
Ao leite	Y	Chocolate C
Branco	Z	Chocolate D

Fonte: Autor (2013).

Para o grupo de amostras A, correspondente a uma respectiva marca de chocolate ao leite do fabricante X, foram compradas amostras em seis locais diferentes (A1 a A6). A Figura 9 mostra os difratogramas de raios-X para o conjunto de amostras do grupo A, na região de 2θ ente 18° e $24,5^\circ$, comparado com os difratogramas da sacarose e da forma polimórfica V manteiga de cacau. Podemos observar que o padrão de difração de raios-X do chocolate apresenta característica muito semelhante ao da sacarose, isso ocorre porque além de ser bastante cristalino o açúcar é um constituinte majoritário no chocolate comparado com a manteiga de cacau. Porém, os dois picos principais da região de 22 a 24° estão mais alargados devido à presença da manteiga de cacau, na estrutura do chocolate. Comparando-se as respectivas amostras deste grupo podemos observar que não houve variação entre os padrões de difração de raios-X. Isto indica que este chocolate se manteve estável independente das condições distintas de armazenamentos nos diferentes pontos de coleta.

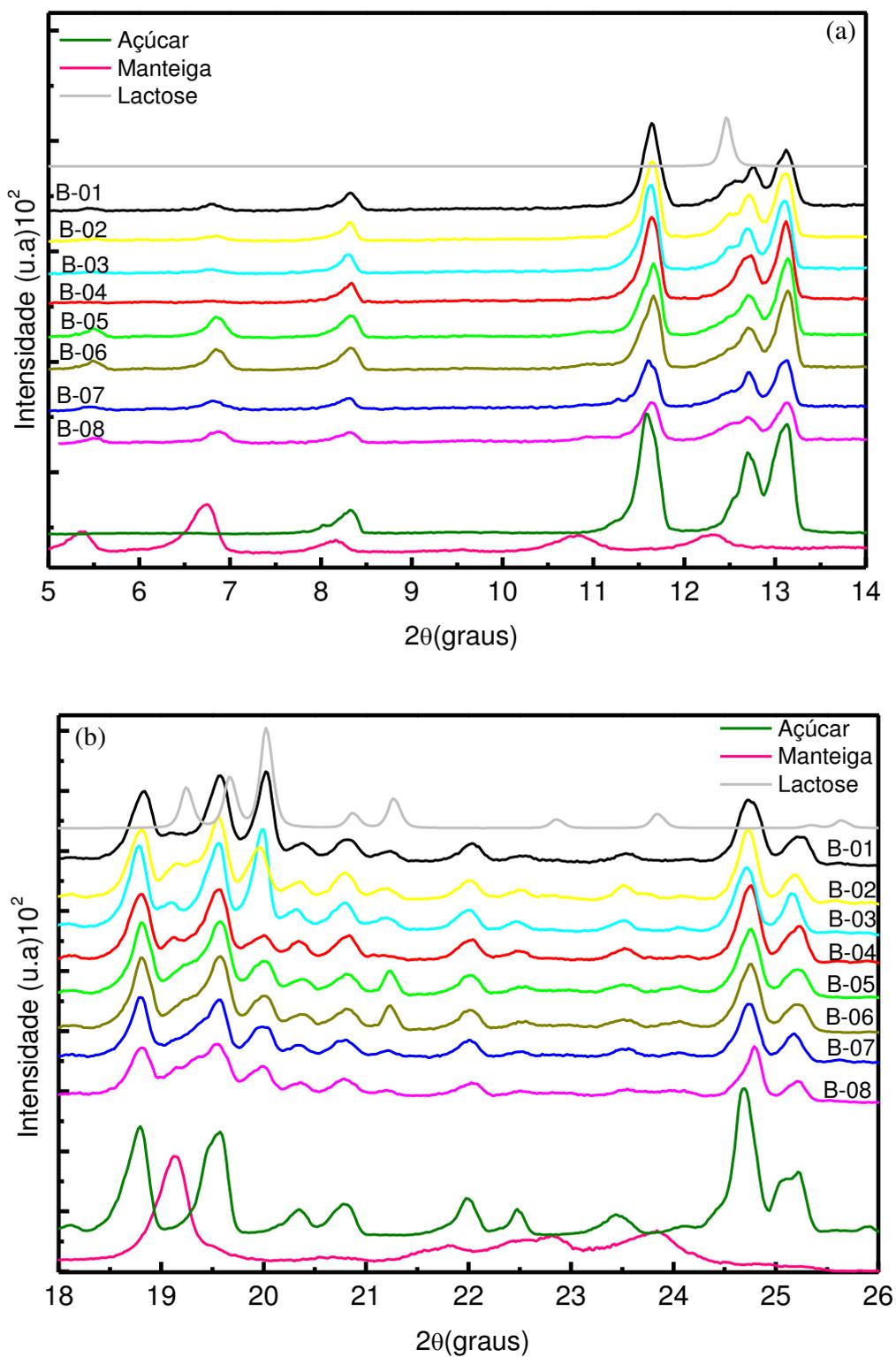
Figura 9-Difratograma de raios-X do conjunto de amostras A. Cada linha corresponde a uma amostra obtida em diferentes pontos da cidade.



Fonte: Autor (2013).

A Figura 10 (parte (a) e (b)) mostra os difratogramas de raios-X das amostras do grupo B. Para este grupo também foram compradas, em oito locais diferentes, amostras de um segundo tipo chocolate ao leite do fabricante X. Neste tipo de chocolate a quantidade de leite é bem superior ao do grupo A. Isto pode ser observado pela presença dos picos característicos da lactose em $2\theta = 12.5^\circ$ e 19.9° .

Figura 10-Difratograma de Raios-X do conjunto de amostras B, em duas regiões do espectro. Cada linha corresponde a uma amostra obtida em diferentes pontos da cidade.



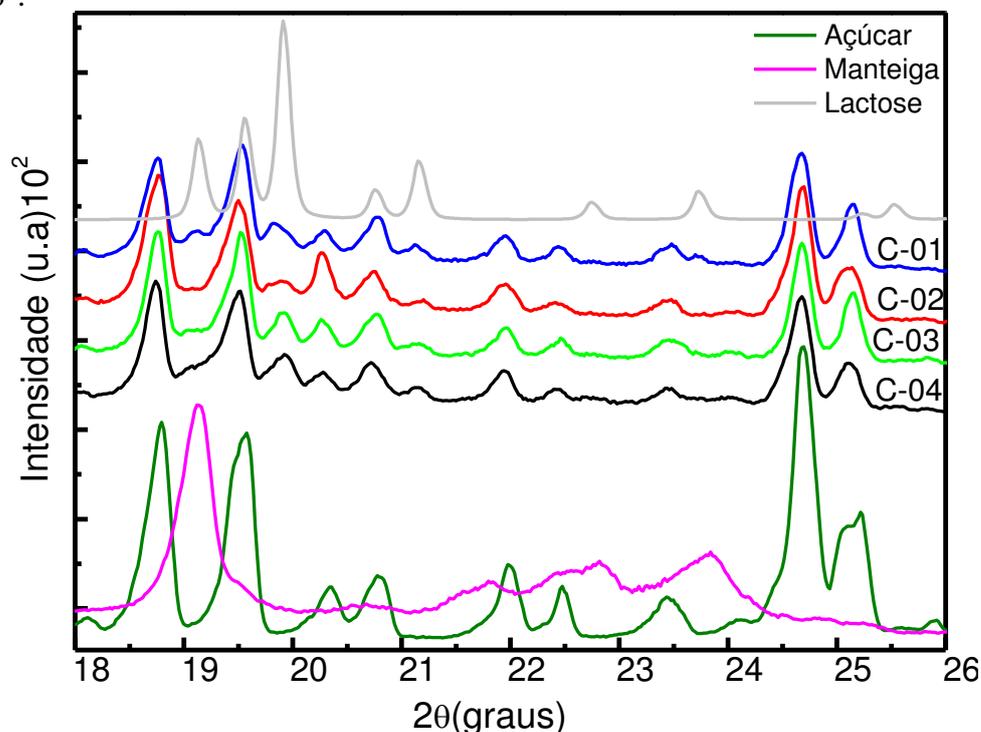
Fonte: Autor (2013).

Comparando-se as diferentes amostras deste grupo podemos perceber que nas amostras B1, B2, B3 e B4 os picos característicos da manteiga de cacau em 5.4° e 6.7° diminuem sua intensidade (FIGURA 10) enquanto que o pico mais intenso na região de $19,2^\circ$ apresenta-se bem definido e com maior intensidade. A presença bem evidente do pico em $19,2^\circ$ é devido maior contribuição da gordura, isso é característico do efeito *fat bloom* onde ocorre a migração da gordura para a superfície do chocolate. Já o fato de se observar redução na intensidade dos picos em 5.4° e 6.7° pode ser tanto devido à mudança de fase da manteiga de cacau como eventual direção preferencial induzida durante o processo de preparação da amostra para análise.

Pode-se observar também aumento na intensidade dos picos da lactose para as amostras B1, B2 e B3 comparadas com as demais amostras. Estas alterações nos picos da manteiga de cacau e da lactose indicam que correu a separação de fases da massa destas três amostras, com conseqüente degradação do chocolate.

Os difratogramas de raios-X das amostras do grupo C, de um determinado tipo de chocolate ao leite de um segundo fabricante (fabricante Y), são mostrados na Figura 11. Neste grupo foram coletadas apenas quatro amostras devido ao fato de este produto não ter sido encontrado em alguns dos pontos de coleta.

Figura 11-Difratograma de raios-X das amostras do grupo C, na região de 2θ entre 18° e 26° .



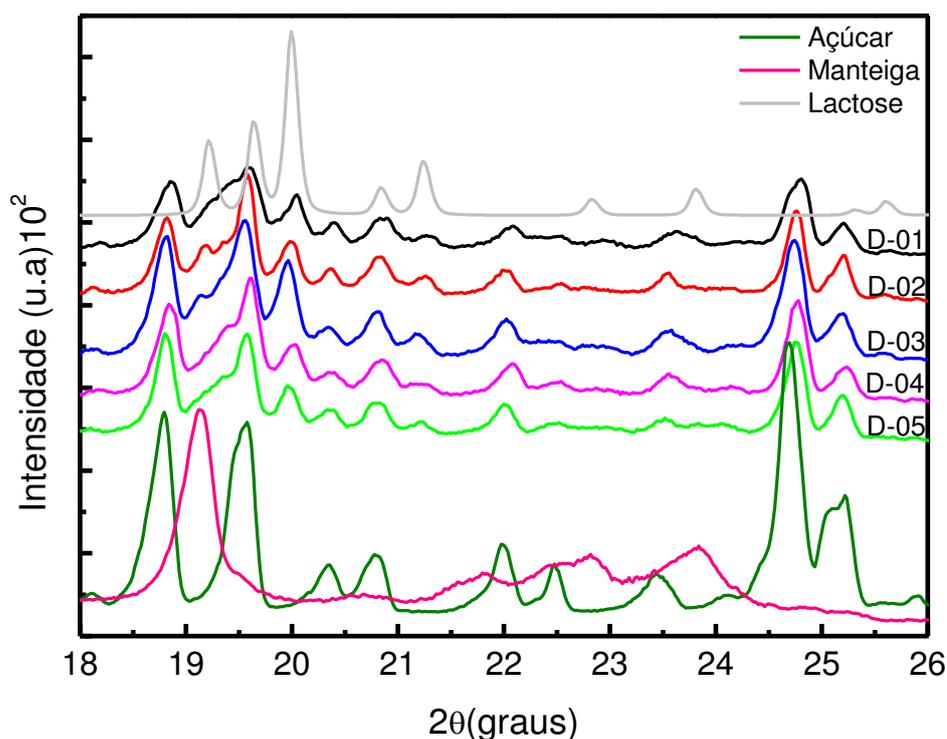
Fonte: Autor (2013).

Nos difratogramas das amostras do grupo C pode-se observar os picos da manteiga de cacau, do açúcar e também, em menor intensidade, picos da lactose.

Comparando-se os difratogramas entre as amostras deste grupo pode-se perceber que não houve alterações significativas nos padrões de difração indicando que este chocolate se manteve estável independente das distintas condições de armazenamento.

O grupo D corresponde a cinco amostras de chocolate branco do fabricante Y, também coletas em diferentes pontos. No padrão de difração de raios-X deste chocolate, além do açúcar e da manteiga de cacau também observamos contribuição da lactose.

Figura 12-Difratograma da amostra D. Cada linha corresponde a uma amostra obtida em diferentes pontos da cidade.



Fonte: Autor (2013).

No grupo D observamos que as amostras D1, D2 e D3 apresentam alterações nos picos da manteiga de cacau e da lactose comparado com as demais amostras deste grupo. Na amostra D2 observa-se um aumento na intensidade do pico da manteiga de cacau (19.15°) indicando que ocorreu o efeito *flat bloom*. Este mesmo efeito também ocorre na amostra D3. Já na amostra D1 observa-se que a separação de gordura ocorreu de forma muito intensa formando um pico bem alargado na região entre

19° e 19.5°. Entre as possíveis causas deste pico alargado está o fato de que este chocolate contém outros tipos de gordura, além da manteiga de cacau, que também podem ter migrado para a superfície da amostra. A alteração mais significativa é observada para a amostra D3, na qual se observa que a intensidade do pico da lactose em 19.9° aumenta significativamente indicando separação de fases da massa com consequente degradação do chocolate.

5.1- Resultados da 2ª etapa do trabalho

Na segunda etapa deste trabalho simulou-se as condições de armazenamento em laboratório. Para isso diferentes marcas de chocolate foram mantidas em uma temperatura controlada ($\sim 37 \pm 3^\circ\text{C}$) semelhante à temperatura média da região por determinados períodos de tempo. Durante o processo foram realizadas medidas de difração de raios-X visando acompanhar eventuais mudanças nas propriedades estruturais destes chocolates.

A Tabela 4 mostra o tipo de chocolate, fabricante e nome atribuído para cada conjunto de amostras de chocolate.

Tabela 4- Tipo, fabricante e nome do chocolate.

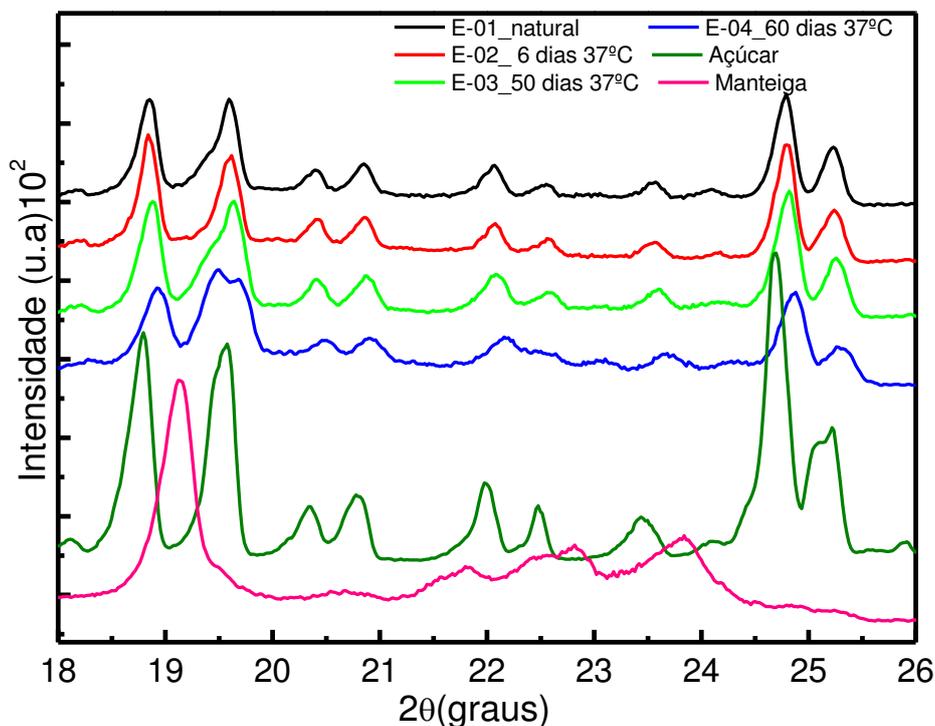
Tipo chocolate	Fabricante	Nome
Meio amargo	X	Chocolate E
Ao leite	Z	Chocolate F
Ao leite	W	Chocolate G
Meio amargo	U	Chocolate I

Fonte: Autor (2013).

A Figura 13 mostra os difratogramas de raios-X de um determinado tipo de chocolate amargo do fabricante X (chocolate E), antes e após ter sido mantida em temperatura controlada por várias semanas. A amostra E01-natural corresponde à amostra controle, não mantida em $37 \pm 3^\circ\text{C}$. Outra parte deste chocolate foi mantida em temperatura controlada de $37 \pm 3^\circ\text{C}$ durante certo período de tempo na seguinte

sequência: 6 dias na estufa (amostra E-02); 50 dias na estufa (amostra E03) e 60 dias na estufa (amostra E04) sob temperatura de $37\pm 3^\circ\text{C}$.

Figura 13-Difratogramas de Raios-X, na região de 2θ entre 18° e 26° , do chocolate E após ter sido submetido a uma variação de temperatura de $37\pm 3^\circ\text{C}$, por vários dias.

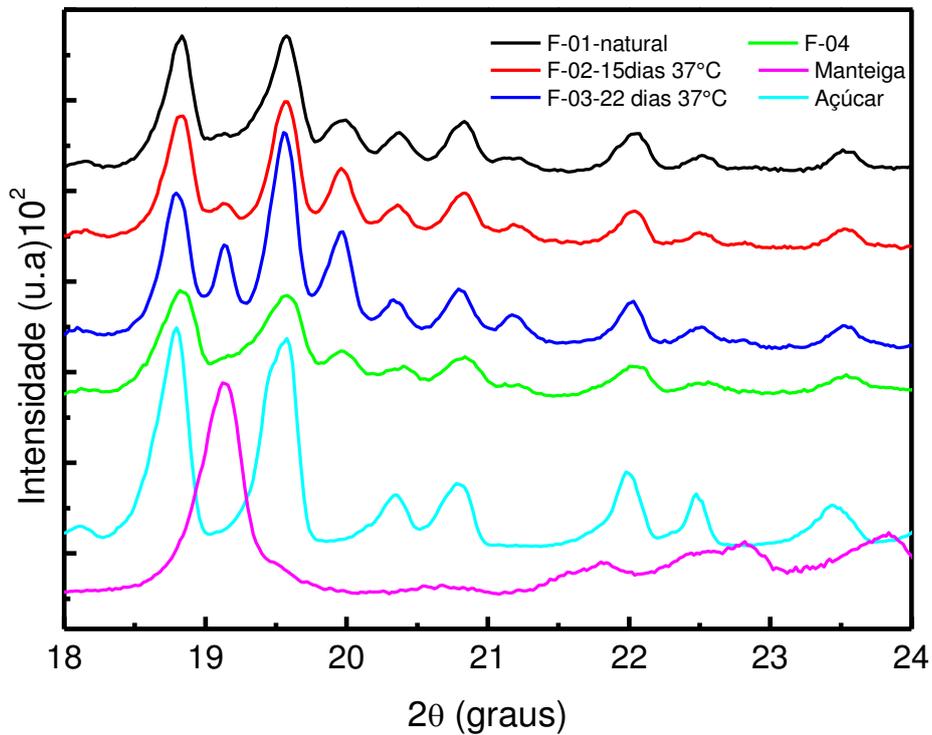


Fonte: Autor (2013).

Após 50 dias na estufa pode-se observar que este tipo de chocolate começou apresentar alterações no padrão de difração. A separação da gordura pode ser claramente observada na amostra E-04 obtida após manter o chocolate E por 60 dias na estufa. Este efeito pode ser visualizado pelo aumento significativo na intensidade do pico da manteiga de cacau ($19,2^\circ$) indicando a ocorrência do efeito *fat bloom*.

A Figura 15 mostra os padrões de difração de raios-X para um determinado tipo de chocolate ao leite do fabricante Z (denominada de chocolate F). Na amostra controle (F01-natural) além do padrão de difração do açúcar e da manteiga de cacau pode-se observar picos da lactose. Após 15 dias na estufa já se verifica mudanças na intensidade dos picos da manteiga de cacau e da lactose. Estas mudanças são ainda mais significativas após 22 dias na estufa, indicando início do processo de separação de fases deste chocolate.

Figura 14- Difrátogramas de raios-X do chocolate F antes e após ter sido submetida a uma variação de temperatura de $37\pm 3^{\circ}\text{C}$, por várias semanas.

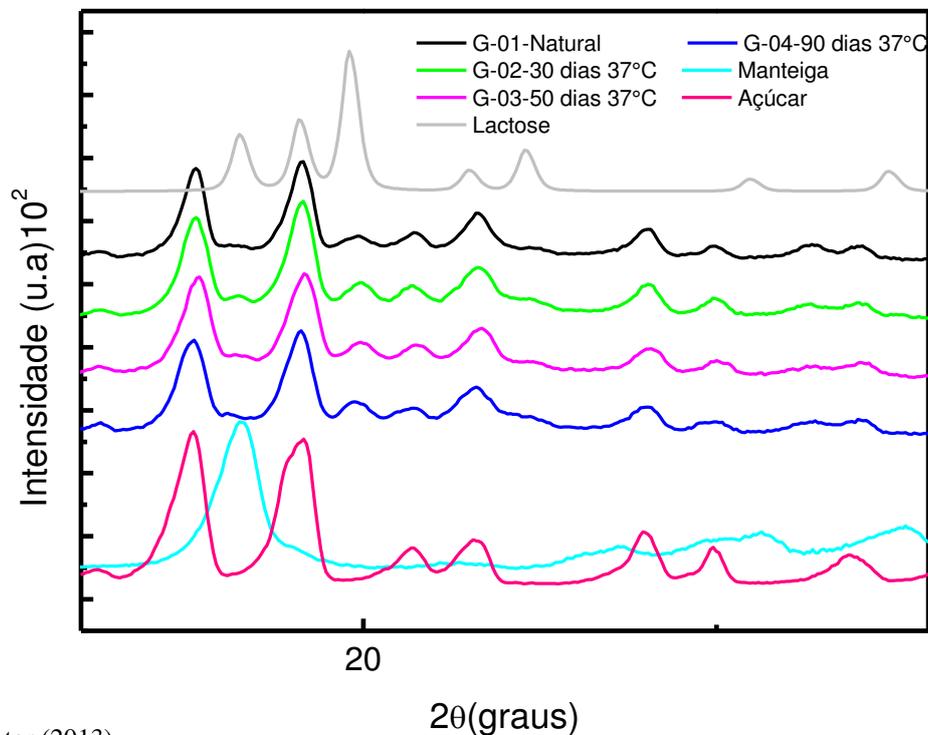


Fonte: Autor (2013).

A amostra F04 foi comprada já apresentando indícios de degradação e também foi utilizada para comparação com as demais amostras deste tipo de chocolate. Pode-se perceber que esta amostra sofreu alterações devido às condições de armazenamento, mostrando alterações equivalentes às obtidas submetendo a amostra a temperatura controlada de 37°C , por tempo superior a 15 dias.

Os difratogramas de raios-X de determinado tipo de chocolate ao leite do fabricante W são mostrados na Figura 15. Esta marca de chocolate é amplamente ofertada no comércio da região por se tratar de um chocolate com preços mais acessível. Analisando o padrão de difração da amostra controle (G01-Natural) com as amostras submetidas à temperatura controlada (G01 a G06) observa-se que este chocolate se mostrou bastante estável quanto às condições de armazenamento, tendo mantido suas características estruturais mesmo após 90 dias na estufa.

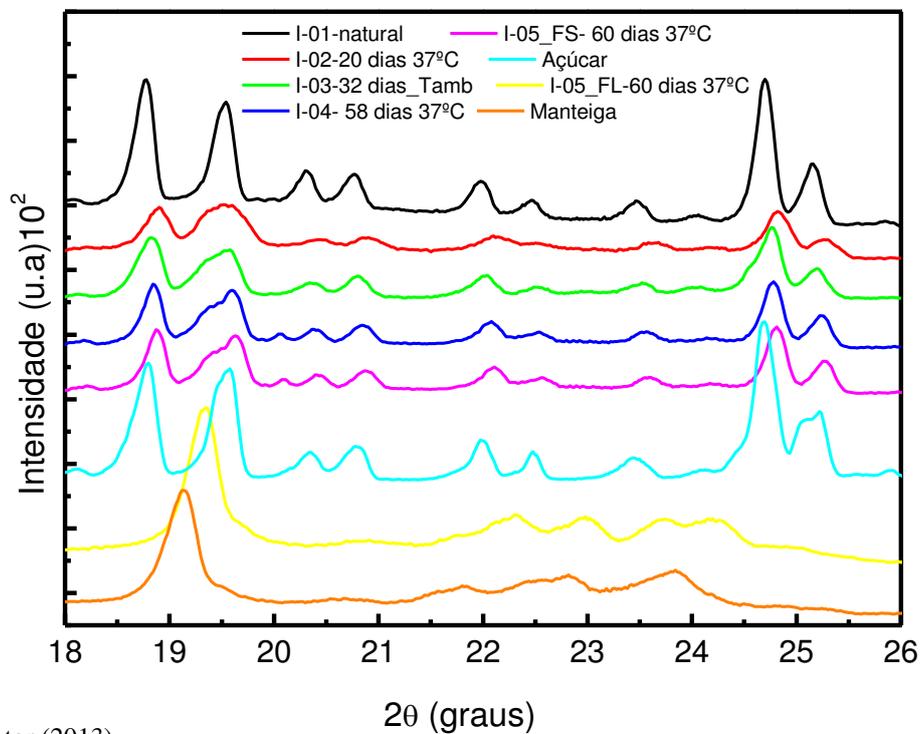
Figura 15- Difratoograma da amostra G. Algumas amostras foram submetidas a uma temperatura de $37 \pm 3^\circ\text{C}$ na estufa, por várias semanas.



Fonte: Autor (2013).

A Figura 16 mostra os difratogramas de raios-X de determinado tipo de chocolate amargo do fabricante U (chocolate I). Este chocolate se mostra bastante instável quanto às condições de armazenamento. Após 20 dias na estufa já se observa mudança no padrão de difração das amostras. Na região de $2\theta = 20^\circ$ pode-se verificar um pico alargado indicando maior contribuição da gordura na amostra I02 comparado com a amostra controle (I01). Após 60 dias na estufa houve uma separação do chocolate em uma fase sólida e outra líquida. O difratograma de raios-X da fase sólida (amostra I05FS) mostra essencialmente contribuição do açúcar e da manteiga de cacau enquanto que a fase líquida (amostra I05FL) apresenta padrão de difração compatível com a manteiga de cacau indicando que esta fase da amostra é composta essencialmente de gordura. Pequenas diferenças entre os difratogramas da amostra I05FL e da manteiga de cacau pode ser devido ao fato de que a gordura utilizada neste chocolate seja mistura de manteiga de cacau e outras gorduras.

Figura 16-Difratograma da amostra I. Algumas amostras foram submetidas a uma temperatura de $37 \pm 3^\circ\text{C}$ na estufa, por várias semanas.



Fonte: Autor (2013).

6.0 CONCLUSÃO

O chocolate possui uma estrutura complexa devido os seus constituintes, principalmente a manteiga de cacau, que apresenta seis formas polimórficas, e isso possibilita diversas mudanças na estrutura do chocolate devido variações bruscas de temperatura ou até mesmo devido a longos períodos de armazenamento. Várias alterações podem ser observadas, quando a amostra é aquecida e resfriada de forma aleatória como a formação de cristais de gordura ou acúmulo de açúcar na superfície ou até mesmo dependendo da temperatura formação de formas polimórfica da manteiga de cacau. Em algumas regiões onde as temperaturas médias são mais altas é comum encontrarmos no comércio chocolates com alterações nas características sensoriais (visão da superfície do chocolate e paladar). Dependendo do grau de alteração, pode acarretar mudanças na estrutura do chocolate.

Os resultados obtidos com a primeira etapa deste trabalho mostram que, dentre os conjuntos de amostras de chocolate ao leite do fabricante X, não se observou alterações no padrão de difração das amostras com pequena quantidade de lactose (conjunto de amostras A). Já no caso do chocolate com maior teor de lactose (conjunto de amostras B), observou-se um aumento na intensidade dos picos da manteiga de cacau, indicando separação de gordura (efeito *fat bloom*). Ainda neste conjunto foi observado que três amostras (B1, B2 e B3) também apresentaram aumento na intensidade dos picos da lactose indicando separação de fases deste chocolate.

O terceiro tipo de chocolate analisado corresponde ao chocolate ao leite produzido pelo fabricante Y. Todas as amostras analisadas mostraram padrão de difração semelhante, indicando que este chocolate se manteve estável independente das diferentes condições de armazenamento praticadas por cada fornecedor. Isto pode estar relacionado tanto ao fato de que este chocolate é bastante procurado, ou seja, seu fluxo de venda é maior, bem como porque não foi possível obter amostras dos pontos onde a armazenagem é mais crítica.

O quarto grupo de amostras analisado corresponde a um determinado tipo de chocolate branco fornecido pelo fabricante Y. As análises mostraram que este chocolate apresentou alterações importantes em praticamente todas as amostras. Estas alterações incluem aumento na intensidade dos picos da manteiga de cacau e/ou lactose.

Nas amostras D1 e D2 observou-se migração da gordura para a superfície da amostra enquanto que na amostra D3 além da gordura observou-se aumento no pico da lactose indicando separação de fases da massa de chocolate.

A análise dos resultados obtidos nesta etapa deste trabalho mostram grandes alterações nos padrões de difração de raios-X de dois tipos de chocolates mais vendidos no comércio local, dentre um universo de quatro tipos de chocolate analisados. O chocolate, com maior concentração de lactose (B), fornecido pelo fabricante X e o chocolate branco fornecido pelo fabricante Y apresentaram alterações importantes nas suas propriedades estruturais. Isso indica que as condições de armazenamento destes chocolates não foram adequadas, principalmente nos pontos de coleta onde os chocolates são colocados em baleiros ou mesmo colocados em recipientes transparentes de outros produtos estando sujeitos a variações bruscas de temperatura.

Na segunda etapa deste trabalho analisou-se eventuais mudanças nas propriedades estruturais de chocolates mantidos em temperatura controlada de $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ por várias semanas. Os resultados obtidos para dois tipos de chocolate ao leite (chocolate F- fabricante X e chocolate G – fabricante W) mostraram características distintas. O chocolate F quando mantido em temperatura controlada apresentou propriedades estruturais relativamente instáveis, após 15 dias na estufa observamos um aumento na intensidade do pico da manteiga de cacau, indicando efeito *fat bloom*. A degradação deste chocolate evolui rapidamente com o tempo sendo que após 22 dias na estufa ocorre o início de separação de fases.

As análises mostram que o chocolate G se manteve estável mesmo após 90 dias da estufa. Esta marca de chocolate é vendida no comércio da região com preços mais acessível comparada com outras marcas. A estabilidade das propriedades estruturais pode estar ligada ao fato de que este chocolate deve conter na sua composição maior quantidade de açúcar e outros tipos de gordura mais estáveis que a manteiga de cacau.

As análises dos chocolates meio amargo (chocolate E - fabricante X) e chocolate amargo (chocolate I - fabricante U) também apresentaram dependência com as condições de armazenamento. O chocolate E apresentou mudanças significativas, após 50 dias na estufa, observou-se migração da gordura para a superfície, ou seja, efeito *fat bloom*. Já o chocolate I se mostrou bastante instável quanto às condições de armazenamento. Após 20 dias na estufa já se observa mudança no padrão de difração

das amostras indicando separação da gordura. Após 60 dias na estufa houve uma separação do chocolate em uma fase sólida e outra líquida. Sendo que a fase sólida contém açúcar e gordura enquanto que a fase líquida contém essencialmente gordura.

Com a realização deste trabalho foi possível analisar as propriedades estruturais do chocolate submetidos a diferentes condições de armazenamento no comércio e também avaliar os efeitos da variação controlada de temperatura em laboratório.

A degradação provocada mantendo-se as amostras em estufa com temperatura $37\pm 3^{\circ}\text{C}$ de fato ocorre, visto que as condições ideais para que a maioria dos chocolates não altere suas características são, armazenamento em temperatura entre 15 e 17 °C com uma umidade que seja menor do que 50% (FOOD EDITORIALS, 2013). Observa-se também que quanto maior a taxa de manteiga de cacau e de lactose no chocolate mais suscetível ele estará às alterações decorrentes das condições inadequadas de armazenamento.

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível comprovar que, para alguns tipos de chocolate ofertados no comércio local, embora tenham passado por um controle rigoroso em sua produção nas suas unidades processadoras, não são estabelecidas normas rigorosas durante o transporte ou mesmo de armazenamento nos estabelecimentos comerciais de venda do produto. O que acaba por gerar defeitos sensoriais e conseqüentemente desapareço do produto pelo consumidor. A técnica empregada permitiu obter resultados significativos, mesmo não removendo o açúcar do chocolate.

7.0 REFERÊNCIAS

AFOAKWA, E. O. **Chocolate Science and Technology**. Edition first. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2010. 259 p.

AKOH, C. C.; MIN, D. B. **Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2002, 1014 p.

AWUA, P. K. **Cocoa Processing and Chocolate Manufacture in Ghana**. Essex, UK, 2002: David Jamieson and Associates Press Inc.

BAICHO, N. **The effect of rapid cooling on the fat phase of chocolate**. Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy. Nottingham, UK, February 2007.

BAICHO, Nameeta. **The effect of rapid cooling on the fat phase of chocolate**. Reino unido (UK), 2007. Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy.

BAU, F. **Cooking With Chocolate: Essential Recipes and Techniques**. Paris: Flammarion(2011), p. 147.

BECKETT, S. T. **The Science of Chocolate**. London, 2000: Royal Society of Chemistry Paperbacks.

BRASIL. Agência Nacional de vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução - CNNPA nº 12, de julho de 1978. **Dispõe sobre NORMAS TÉCNICAS ESPECIAIS, do Estado de São Paulo, revistas pela CNNPA, relativas a alimentos (e bebidas), para efeito em todo território brasileiro**. Resoluções CNNPA. DOU nº12, p. 28.

BRAGANÇA, C. de M. **Benefícios do consumo de chocolate**. Disponível em: <<http://www.revistasaudefininterativa.com.br/artigos/ed54/05_Beneficios_do_consumo_de_chocolate.pdf>>. Acessado em: 20 de janeiro de 2013.

CLARK, Laura; WHEELER, Melissa. **Effect of shear on the crystallization of chocolate**. EUA, 2007, 1 p. (Relatório de Projeto Principal de qualificação: submetido a Faculdade do Worcester Polytechnic Institute (WPI) em cumprimento parcial dos requisitos para o Grau de Bacharel em Ciências).

CLARK, Laura; WHEELER, Melissa. **Effect of shear on the crystallization of chocolate**. Apud F. Francis, (1999) *Chocolate and Cocoa*, Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology.

COHEN, K.O. LUCAS, V. JACKIX, M.N.H. **Review: Tempering or precrystallization of chocolate**. *Brazilian Journal of Food technology*, Campinas, v.7, n.1, p.23-29,2004.

CULLITY, B. D. **Elementos of X-ray diffraction**. 2ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1987.

DEWES F.; SCHLATTER G. **A fábrica de chocolate**. Escola Superior de Propaganda e Marketing (ESPM). Porto Alegre-RS,2009. Disponível em: <https://professores.faccat.br/moodle/pluginfile.php/12709/mod_resource/content/1/FABRICADECHOCOLATE.pdf> Acessado 18 de dezembro de 2012.

DUARTE, R. C. F. et al. **Viabilidade Financeira da Agroindústria Artesanal de Chocolate com e sem recheios no Distrito Federal**. UPIS- Faculdades Integradas, Departamento de Agronomia. Planaltina - Distrito Federal, Novembro de 2005.

GHIRARDELLI. **Chocolate Q&A**. Disponível em: <http://www.ghirardelli.com/recipes-tips/chocolate-qa.>>. Acessado em : 02 de fevereiro de 2013.

GORGA, R. C.P. **Investigação da formação de solução sólida de misturas binárias de ácidos graxos através de difração de raios-x**. 2007. 81 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

GUNNERDAL, J. **Cocoa butter alternatives in confectionary production**. *Agro-Food-Industry*, Milano, v.3/4, p.28-32,1994.

GUTHRIE, Sarah E.; MAZZANTI Gianfranco; IDZIAK Stefan H. J Apud CHAPMAN et al. **X-ray phase identification of chocolate is possible without the removal of sugar**. Department of Physics and Guelph-Waterloo Physics Institute, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (2005).

GUTHRIE, Sarah E.; MAZZANTI Gianfranco; IDZIAK Stefan H. J. **X-ray phase identification of chocolate is possible without the removal of sugar**. Apud ADENIER H.,1975; GIDDEY C.,1961 e KEIL C., 1953.

HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. **Handbook of food engineering**. 2 ed. Estados Unidos: Taylor & Francis Group. 2007, 1009 p.

HUI, Y. H. **Handbook of food science technology, and engineering**. vol 1. Estados Unidos: Taylor & Francis Group. 2006, 3618 p.

LANNES, Suzana Caetano da Silva; RICHTER, Marissol. Ingredientes usados na indústria de chocolates. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* vol. 43, n. 3, jul./set., 2007.

LE RÉVÉREND, B. J. D. ; FRYER,P. J.; COLES, S.; BAKALIS, S. **A Method to Qualify and Quantify the Crystalline State of Cocoa Butter in Industrial Chocolate**. J Am Oil Chem Soc (2010) 87:239–246. Birmingham, UK, Published online: 16 November 2009.

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

MARTINS, R. **Processamento de Chocolate**. Dossiê técnico - Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro (REDETEC), Serviços Brasileiros de respostas técnicas (BRT). Rio de Janeiro, agosto de 2007.

MERSE, Artigos para laboratório Ltda. **A química do chocolate**. Disponível em: <<http://www.merse.com.br/artigos/a%20quimica%20do%20chocolate.htm>>. acesso em: 01 de fevereiro 2013.

MINIFIE, B. W. **Chocolate, Cocoa and Confectionery** – Science and Technology. London, 1989: Chapman & Hall.

SCHENK, H.; PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. **Radiation Physics and Chemistry** 71 (2004) 829–835.