

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

Comparative characterization between milk chocolates formulated with anhydrous milk fat and with milk fat stearin

Autores | Authors

✉ Valdecir LUCAS

Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL)
Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de
Chocolate, Balas, Confeitos e Panificação
Av. Brasil, 2880 - Jardim Brasil
CEP: 13070-178
Campinas/SP - Brasil
e-mail: vlucas@ital.sp.gov.br

Élida Castilho BONOMI

Theo Guenter KIECKBUSCH

Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP)
Faculdade de Engenharia Química (FEQ)
Departamento de Engenharia de Materiais
e de Bioprocessos (DEMBio)
Campinas/SP - Brasil
e-mail: ec.bonomi@yahoo.com.br
theo@feq.unicamp.br

✉ Autor Correspondente | Corresponding Author

Recebido | Received: 15/10/2013
Aprovado | Approved: 17/07/2014
Publicado | Published: jun./2014

Resumo

O chocolate ao leite é uma suspensão de partículas muito finas (até 25 μm) de cacau, sólidos do leite e açúcar, envolvidas por uma fase gordurosa composta de manteiga de cacau e gordura de leite. A gordura de leite é um complexo lipídico constituído por cerca de 400 diferentes ácidos graxos, formando assim uma imensa variedade de triacilgliceróis, que tendem a interagir com a manteiga de cacau. Este trabalho teve como objetivos avaliar e comparar as propriedades reológicas, o índice de brancura e a tensão de ruptura de chocolate ao leite padrão – formulado com gordura de leite anidra – e de chocolate ao leite produzido com estearina de gordura de leite. A estearina de gordura de leite foi obtida através do fracionamento térmico da gordura de leite anidra a 27°C e alcançou uma maior proporção de triacilgliceróis de alto ponto de fusão. A viscosidade plástica e o limite de escoamento de Casson apresentaram diferenças expressivas entre os dois tipos de chocolates. Os chocolates produzidos foram armazenados durante 5 meses em duas estufas BOD, sendo uma mantida à temperatura constante de 20°C e a outra submetida a ciclos de temperaturas (20°C-32°C, em intervalos de 24 horas). A avaliação da cor realizada nas amostras submetidas a ciclos de temperatura indicou um aumento do índice de brancura em ambos os tipos de chocolate, mas com menor intensidade nos chocolates produzidos com estearina, sinalizando que esta formulação é mais estável à formação de *fat bloom*. A tensão de ruptura dos dois tipos de chocolates nas duas condições de armazenamento permaneceu semelhante. Imagens captadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que o *fat bloom* formado no chocolate ao leite apresenta estrutura cristalina mais uniforme do que a do chocolate sem *fat bloom*.

Palavras-chave: *Chocolate ao leite; Gordura de leite anidra; Estearina de gordura de leite; Fat bloom.*

Summary

Milk chocolate is a suspension of very fine particles (up to 25 μm) of cocoa, milk solids and sugar, coated by a fatty phase composed of cocoa butter and milk fat. Milk fat is a complex lipid system composed of about 400 different fatty acids, forming a wide variety of triacylglycerols that tend to interact with the cocoa butter. The objective of this work was to evaluate and compare the rheological properties, whiteness index and snap of standard milk chocolates (formulated with anhydrous milk fat) and milk chocolate produced with milk fat stearin. Milk fat stearin was obtained by thermal fractionation of anhydrous milk fat at 27°C, and attained a high proportion of triglycerides with a high melting point. Casson's plastic viscosity and yield stress showed expressive differences between the two types of chocolate. The chocolates produced were stored for 5 months in two BOD incubators, one maintained at a constant temperature (20°C) and the other subjected to temperature cycling (20°C-32°C every 24 hours). The evaluation of the colour of the samples subjected to temperature cycles showed an increase in the whiteness index for both types of chocolate, although with lower intensity for the chocolates produced with stearin, signaling that this formulation is more stable to the formation of fat bloom. The snap of both types of chocolate stored under the two conditions remained similar. Scanning electron microscopy (SEM) images indicated that the fat bloom formed in milk chocolate has a more uniform crystal structure than the microstructure of fat bloom-free chocolates.

Key words: *Milk chocolate; Anhydrous milk fat; Milk fat stearin; Fat bloom.*

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. et al.

1 Introdução

O chocolate é caracterizado por ser sólido à temperatura ambiente e derreter facilmente na temperatura corporal. A sensação de resfriamento e a liberação do aroma durante a degustação, somadas à doçura do chocolate, contribuem para a grande aceitabilidade deste produto.

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 (LUCAS e KIECKBUSCH, 2006). Este sistema lipídico é composto por 75% de triacilgliceróis 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). A Forma βV é a mais desejável em um chocolate devidamente temperado, resultando em uma superfície com brilho, uma textura levando a um bom *snap* e uma resistência à formação de *fat bloom* (BECKETT, 2009).

O *fat bloom* é um defeito que surge em chocolates devido à recristalização de lipídios, conferindo-lhe uma aparência esbranquiçada que, juntamente à falta de brilho superficial, causa a sua rejeição pelo consumidor. Pesquisas apontam que as principais causas do desenvolvimento deste defeito são a formação insuficiente de cristais estáveis durante o processo de temperagem, a transição entre as formas cristalinas βV para βVI durante a estocagem e a fusão, a migração e a recristalização dos cristais de baixo ponto de fusão durante possíveis variações de temperatura, no período de armazenamento (LONCHAMPT e HARTEL, 2006).

A adição de gordura de leite anidra ao chocolate retarda o aparecimento do *fat bloom*, adia o início da cristalização da manteiga de cacau, proporciona maior estabilidade aos cristais βV e causa mudança no comportamento reológico da massa de chocolate, diminuindo sua viscosidade e formando uma textura mais macia (TIMMS, 2003; AFOAKWA et al., 2007). A adição de gordura de leite anidra ao chocolate, entretanto, pode promover o efeito eutético, isto é, composições específicas desta mistura têm ponto de fusão mais baixo do que os dos dois sistemas lipídicos puros, potencializando problemas em situações nas quais a consistência e o conteúdo de gordura sólida são importantes, como em produtos distribuídos em climas tropicais. No chocolate ao leite, o efeito eutético é decorrente da incompatibilidade entre os triacilgliceróis de médio ponto de fusão da gordura de leite e os triacilgliceróis simétricos da manteiga de

cacau. Algumas pesquisas mostram que a adição da fração de gordura de leite anidra com alto ponto de fusão – denominada estearina – é totalmente compatível com a manteiga de cacau, podendo ser adicionada ao chocolate para aumentar o ponto de fusão e a dureza do produto, além de ajudar a inibir a formação do *fat bloom* (MARANGONI, 2002; PAJIN e JOVANOVIĆ, 2005).

Esta pesquisa teve como finalidade caracterizar comparativamente chocolates produzidos com gordura de leite anidra e com a fração estearina da gordura de leite anidra, em relação às propriedades reológicas, e monitorar o índice de brancura e a tensão de ruptura com o tempo de estocagem, além de verificar possíveis alterações de sua estrutura cristalina por microscopia eletrônica de varredura.

2 Material e métodos

2.1 Matéria-prima

A gordura de leite anidra utilizada foi doada pela Empresa Fonterra Brasil Ltda. (Goiânia, Goiás, Brasil). A fração estearina foi obtida através do fracionamento térmico desta mesma gordura de leite, usando um conjunto formado por um cristalizador conectado a um sistema de filtração. O cristalizador é um reator de vidro encamisado (2 L), dotado de um agitador com três pás, de 20 cm de diâmetro e submetido a uma rotação de 20 rpm. Uma carga de 2 kg de gordura de leite anidra foi aquecida a 60°C por 15 min para completa fusão e depois resfriada a uma taxa de 12,5°C/h, até atingir a temperatura de cristalização, pré-fixada em 27°C. O tempo de cristalização foi de três horas, seguindo o procedimento otimizado por Bonomi et al. (2012). Após esse período, o material foi transferido, por gravidade, para o sistema de filtração a vácuo. O filtro é um cilindro de aço inoxidável encamisado, tendo por base um disco perfurado para suporte do papel de filtro Quality com porosidade de 14 μm (JProlab, BR). O processo de filtração consumiu uma hora.

Para a fabricação do chocolate, foram utilizados: manteiga de cacau desodorizada e *liquor* de cacau natural da Empresa Barry Callebaut Brasil S.A. (Ilhéus-BA, BR); leite em pó desnatado Tangará Foods (Vila Velha-ES, BR); açúcar cristal Mais Doce (Limeira-SP, BR); lecitina de soja Solec CN (92% de fosfolipídios) da Solae do Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda. (Esteio-RS, BR), e PGPR (polirricinoleato de poliglicerol) 90 Grindsted da Danisco Brasil Ltda (Pirapozinho-SP, BR).

2.2 Metodologia analítica

Composição triacilglicerólica: foi determinada utilizando-se um cromatógrafo gasoso capilar Agilent 6850 – EUA, com coluna DB- 17HT (50% fenil-metil polisiloxano), de 15 m de comprimento e diâmetro interno

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. et al.

de 0,25 mm. O cromatógrafo operou nas seguintes condições: temperatura do detector de 375°C e, do injetor, de 360°C. As temperaturas do forno foram programadas da seguinte forma: 250-350°C (5°C/min). O gás de arraste utilizado foi o hélio, em vazão de 1,0 mL/min; o volume da amostra injetado foi 1,0 µL, e a concentração da amostra foi de 20 mg/mL em tetra-hidrofurano. A identificação dos grupos de triacilgliceróis foi realizada por meio da comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de Antoniosi Filho et al. (1995). As análises foram realizadas em duplicata.

Teor de gordura sólida: determinado de acordo com a AOCS – Método Oficial Cd 16b-93, método direto, leitura das amostras em série, com temperagem para gorduras estabilizadas e não estabilizadas (FIRESTONE, 2004). A análise foi realizada em espectrômetro de ressonância magnética nuclear Minispec mq20 (Bruker, Alemanha), com auxílio de banhos secos de alta precisão (0-70°C) Tcon 2000 (Duratech, EUA). As determinações foram realizadas em duplicata.

Diâmetro máximo de partículas: as amostras coletadas na etapa de refino foram dispersas em óleo mineral puro Nujol® até atingirem consistência homogênea e foram mensuradas por meio de um micrômetro digital MITUTUYO (Japão), com escala de 0-25 mm (LUCAS e KIECKBUSCH, 2006). Foram feitas dez medições por amostra.

Viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson: as propriedades reológicas das amostras de chocolates foram determinadas em Reômetro programável, marca BROOKFIELD, modelo RVDIII, com adaptador para quantidade reduzida de amostra (cerca de 10 g) acoplado a um banho termostatizado a 40 ± 0,5°C, com *spindle* cilíndrico (especificação: S15), segundo método descrito por Vissotto et al. (1999). Os dados experimentais de taxa e tensão de cisalhamento foram correlacionados de acordo com o modelo e os parâmetros de Casson. As determinações foram realizadas em triplicata.

Teor de umidade: uma amostra de 0,05 a 0,1 gramas de chocolate foi dissolvida em uma solução de clorofórmio:metanol, na proporção de (1:1); o teor de umidade foi determinado pelo equipamento Karl Fischer (Metrohm, Suíça, modelo 901 Titrand com dosador automático 800 Dosino Suíça), segundo a metodologia ASTM E 203-96 (BRUTTEL e SCHLINK, 2003). Os resultados apresentados correspondem à média de três repetições.

Índice de temperagem: análise realizada com a massa de chocolate pré-cristalizada, usando um Temperímetro Sollich (Alemanha) modelo E3. Um índice de temperagem entre 4 e 6 é considerado adequado para um chocolate temperado, sendo, o grau 5, o ideal (GRUNENVALDT, 2009). As determinações foram realizadas em triplicata.

Cor: esta medida foi realizada na superfície de barras de chocolate ao leite, para a avaliação quantitativa da estabilidade ao *fat bloom*. A coloração dos chocolates foi determinada por um colorímetro Hunterlab/Colorquest II (EUA) e as leituras foram realizadas em sistema CIELAB (L*, a* e b*). Os valores de L*, a* e b* foram transformados em índice de brancura (WI), de acordo com a Equação 1 (LOHMAN e HARTEL, 1994). Quanto mais alto o valor deste índice, mais branca é a cor da superfície e, portanto, maior o desenvolvimento de *fat bloom*. A cor de quatro barras de chocolate foi lida em dez posições.

$$WI = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{0.5} \quad (1)$$

Tensão de ruptura (*snap test*): seis barras de chocolate foram submetidas a este ensaio em um texturômetro universal TA-XT2i, da Stable Micro Systems (Inglaterra), com o *probe* HDP/3PB – *Three point bend rig*, segundo metodologia proposta por Jorge et al. (1999) e adaptada por Lucas (2001). A força máxima de ruptura aplicada no centro das barras, expressa em quilograma-força (kgf), foi avaliada através do registro da curva força *versus* deformação. Os valores da força obtidos em cada ensaio foram divididos pela área de secção transversal de cada barra e a tensão de ruptura foi expressa em kgf/cm².

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): foram capturadas imagens da superfície das barras dos chocolates em microscópio de bancada, TM-3000 (Hitachi High Technologies America, Inc), conforme metodologia de Afoakwa et al. (2009). As barras de chocolates foram seccionadas em pequenos pedaços de aproximadamente 1 × 2 cm e colocadas no suporte de amostras. A rede cristalina foi observada no modo *Analy*, com aumentos de mil vezes. As imagens foram feitas em duplicatas e processadas pelo *software* Image-Pro Plus v 7.01 (Media Cybernetics, Inc).

2.3 Processo de fabricação do chocolate ao leite

A formulação do chocolate ao leite é mostrada na Tabela 1. O chocolate ao leite com estearina segue a mesma formulação, exceto pela substituição total da gordura de leite anidra por estearina de gordura de leite.

Tabela 1. Formulação de chocolate ao leite.

Ingredientes	%
Açúcar cristal moído*	45,0
Manteiga de cacau desodorizada	19,2
Leite em pó desnatado	17,3
Liquor de cacau natural	15,0
Gordura de leite anidra ou estearina	3,0
Lecitina de soja	0,3
Poliricinoleato de poliglicerol - PGPR	0,2
Total	100,00

*Peneira 3,2 mm.

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. et al.

Dois lotes de 5 kg de cada tipo de chocolate foram produzidos. Primeiramente, os ingredientes em pó foram misturados em um misturador da marca INCO (Alemanha), com capacidade de 5 kg. Em seguida, foi adicionado o *liquor* de cacau derretido com parte da fase gordurosa (manteiga de cacau e gordura de leite). O teor de gordura inicialmente adicionado à massa foi de 20%, para deixar a massa com uma consistência plástica ideal para a etapa de refino.

A massa seguiu para um refinador da marca DRAISWERK GMBH (Alemanha), composto de três cilindros horizontais de aço carbono resfriados internamente com água fria. Os cilindros foram ajustados para que a massa tivesse um diâmetro máximo de partículas entre 20 e 25 μm . A etapa seguinte foi a conchagem da massa de chocolate juntamente ao restante da gordura, durante 24 horas, na temperatura de 60°C. Os emulsificantes foram colocados uma hora antes do término da conchagem. No final desta etapa, amostras de chocolate foram retiradas para a determinação das propriedades reológicas e da umidade. A massa de chocolate (4 kg) foi temperada em uma temperadeira da marca JAFINOX (Brasil), com capacidade máxima de 8 kg. A massa de chocolate foi resfriada em aproximadamente 10 min, de 45°C até a temperatura de 26°C, no caso do chocolate ao leite padrão, e a 26,5°C, no chocolate ao leite com estearina, tendo sido mantida nesta temperatura durante 23 min. Reddy et al. (1996) mostraram que massas de chocolate que contêm fração de gordura de leite de alto ponto de fusão exigem temperaturas de cristalização ligeiramente mais altas.

A massa de chocolate temperado foi analisada segundo seu índice de temperagem através do temperindex e apresentou valores médios de 5,05 para o chocolate ao leite padrão e 4,25 para o chocolate ao leite com estearina. O chocolate pré-cristalizado foi vertido em moldes de policarbonato e submetido à vibração em mesa vibratória Jafinox (BR), para a retirada de bolhas de ar. Os moldes preenchidos passaram duas vezes em um túnel de resfriamento SIAHT, modelo TRS (BR) de oito metros de extensão, com temperatura de entrada e saída de 18°C, e de 12°C no centro do túnel. O tempo de residência neste túnel foi de 16 min.

Os chocolates foram retirados manualmente dos moldes, embalados em papel chumbo e armazenados por sete dias em uma estufa BOD (Novatecnica, BR) a 20°C, para a estabilização da rede cristalina. Depois deste período, uma parte das barras de chocolate continuou armazenada em uma estufa BOD à temperatura controlada de 20°C, simulando uma condição ideal, e a outra parte em outra estufa BOD (Eletrolab, Brasil), que foi submetida a ciclos de temperatura (20°C-32°C) a cada período de 24 horas, para acelerar a formação do *fat bloom*. O monitoramento do desenvolvimento da cor e da tensão de ruptura foi iniciado no 15º dia de armazenagem sob estas condições, sendo esse dia adotado como tempo zero.

3 Resultados e discussão

A composição em triacilgliceróis da manteiga de cacau, da gordura de leite e da estearina é apresentada na Tabela 2. A manteiga de cacau possui apenas

Tabela 2. Composição triacilglicérica (%) da manteiga de cacau, da gordura de leite anidra e da estearina de gordura de leite anidra.

Número de carbono	Manteiga de cacau	Gordura de leite anidra	Estearina
C 26	-	0,33	0,43
C 28	-	0,59	0,34
C 30	-	0,88	0,46
C 32	-	2,11	1,34
C 34	-	5,70	3,99
C 36	-	13,38	8,83
C 38	-	17,30	11,13
C 40	-	10,45	8,85
C 42	-	6,84	7,01
C 44	-	6,34	7,16
C 46	-	4,66	8,10
C 48	-	7,96	10,90
C 50	20,64	11,47	16,02
C 52	48,33	8,84	12,39
C 54	31,03	3,15	3,07
C 56	-	-	-
$\Sigma(\text{C}24 \text{ a } 34)$	-	9,61	6,55
$\Sigma(\text{C}36 \text{ a } 40)$	-	41,13	28,81
$\Sigma(\text{C}42 \text{ a } 56)$	100,00	49,25	64,65
Total	100,00	100,00	100,00

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. et al.

triacilgliceróis de cadeia longa, sendo composta por 49,25% de triacilgliceróis de cadeia longa, 41,13% de triacilgliceróis de cadeia média e 9,61% de triacilgliceróis de cadeia curta.

O fracionamento térmico a seco proporcionou um aumento dos triacilgliceróis de cadeia longa (C42 a C56) e diminuição dos de cadeia curta (C24 a 34) e média (C36 a 40) da fração estearina, em torno de 30% em relação à composição da gordura de leite anidra.

Na Figura 1, foram traçadas as curvas de conteúdo de gordura sólida (CGS) da manteiga de cacau, da gordura de leite anidra e da estearina de gordura de leite anidra. Pode-se observar que a manteiga de cacau contém 51% de gordura sólida a 25°C, sendo considerada de consistência dura, enquanto que a gordura de leite tem 12% e a estearina, 32%; note-se que esta última é caracterizada como uma gordura macia. A 35°C, a manteiga de cacau e a gordura de leite anidra não contêm gordura sólida, enquanto que a estearina tem 13% de gordura sólida, apresentando, portanto, um possível residual ceroso. A manteiga de cacau apresentou um teor de sólidos maior do que o da estearina; este, por sua vez, foi maior do que o da gordura de leite anidra. Esta sequência de situações está de acordo com a composição triacilglicérica, uma vez que a gordura com maior conteúdo de triacilgliceróis saturados é caracterizada por ser mais dura.

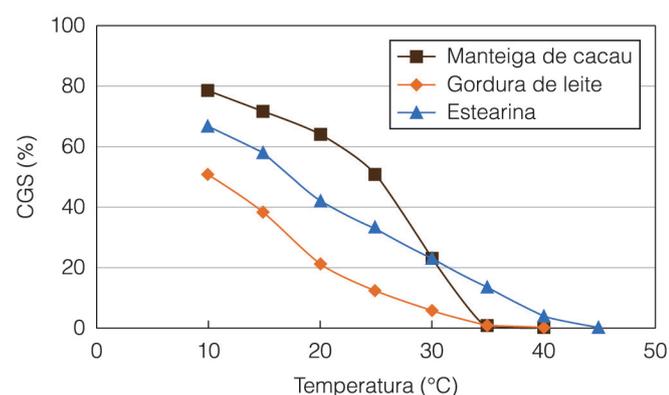


Figura 1. Curva de sólidos, CGS, da manteiga de cacau, da gordura de leite anidra e da estearina de gordura de leite anidra.

O chocolate apresenta comportamento reológico não newtoniano, sendo caracterizado como um fluido pseudoplástico, com viscosidade plástica (energia para manter o fluido em movimento) e limite de escoamento (quantidade mínima de energia para iniciar o fluxo de fluido) dependentes do processamento, sendo delineado pela equação de Casson (VISSOTTO et al., 1999; BECKETT, 2009). A viscosidade plástica (η_{ca}) e o limite de escoamento de Casson (τ_{ca}), juntamente ao teor de umidade e ao tamanho máximo de partículas dos chocolates, foram determinados e as médias dos valores obtidos estão apresentadas na Tabela 3.

Observa-se que a viscosidade do chocolate contendo estearina foi cerca de 13% maior e que o limite de escoamento, 29% menor do que tais propriedades do chocolate padrão, o que pode ser um indício do efeito positivo do alto teor de gordura sólida, pois a fração estearina contém cerca de 4% de gordura sólida a 40°C, como mostra a Figura 1. Nos trabalhos de Shukla et al. (1994) e de Campos et al. (2010), foi reportado que o incremento de gorduras insaturadas diminui a viscosidade aparente das amostras de gordura. Assim, a gordura de leite, por conter maior quantidade de insaturados, atua suavizando a viscosidade plástica do chocolate padrão. O teor de umidade e o tamanho máximo de partícula dos dois chocolates não apresentaram diferenças estatisticamente significativas, a 95% de confiança, como mostra o Teste de Tukey.

As Figuras 2a e 2b exibem o índice de brancura com o respectivo desvio padrão, medido na superfície das barras dos dois tipos de chocolate estocados sob condição uniforme de temperatura (20°C) e sob ciclos de temperatura, respectivamente. Na Figura 2a, pode-se observar que as duas formulações de chocolate exibiram um comportamento semelhante. O chocolate ao leite padrão apresentou um desvio padrão maior, indicando menor reprodutibilidade nas medidas, e o chocolate ao leite com estearina exibiu um desvio padrão pequeno, indicativo de um produto mais estável e uniforme.

A Figura 2b mostra que as duas formulações apresentaram um desenvolvimento de cor branca. Entretanto, houve um retardamento de cerca de 16 dias no início da manifestação do *fat bloom* no chocolate ao leite com estearina, em relação ao chocolate ao leite padrão, o

Tabela 3. Propriedades reológicas (η_{ca} e τ_{ca}), teor de umidade e tamanho de partículas do chocolate ao leite padrão e com estearina.

Determinações	Chocolate ao leite	
	Padrão	Estearina
η_{ca} (Pa.s)	2,31 ± 0,02 ^a	2,63 ± 0,04 ^b
τ_{ca} (Pa)	3,09 ± 0,07 ^a	0,90 ± 0,16 ^b
Teor de umidade (%)	1,29 ± 0,20 ^a	1,43 ± 0,21 ^a
Tamanho máximo de partícula (µm)	22,20 ± 2,00 ^a	22,60 ± 1,90 ^a

Obs.: Expoentes com letras diferentes na mesma linha representam diferenças significativas ($P > 0,05$) entre as médias obtidas, calculadas pelo Teste de Tukey.

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. et al.

que confirma uma maior resistência daquele à formação de *fat bloom*. O chocolate ao leite com estearina atingiu o mesmo índice de brancura do chocolate ao leite padrão depois de aproximadamente 120 dias de armazenamento. O trabalho de Pajin e Jovanovic (2005) também mostrou que o aparecimento do *fat bloom* no chocolate pode ser retardado quando se adicionam 3% de estearina de gordura de leite, em comparação com a adição de 1%.

Os resultados dos ensaios de tensão de ruptura com seus respectivos desvios padrão foram apresentados nas Figuras 3a e 3b, para as barras armazenadas à temperatura constante e sob ciclos de temperatura, respectivamente. As curvas indicam que a tensão de ruptura das barras de chocolate submetidas a um armazenamento sob variação cíclica de temperaturas oscila em torno de um valor mais baixo do que a do chocolate que sempre foi mantido a 20°C. Esta diferença pode ser atribuída a uma estruturação inicial incompleta da rede cristalina, prejudicada pelos ciclos de temperatura.

As pesquisas de Bystrom e Hartel (1994), de Wright e Marangoni (2002) e de Lohman e Hartel (1994) mostraram que a estearina de gordura de leite obtida por fracionamento com solvente apresentou maior conteúdo de gordura sólida do que a estearina obtida por fracionamento a seco. Portanto, a fração estearina utilizada, neste trabalho, provavelmente não apresentou um alto teor de gordura sólida, por ter sido obtida por fracionamento térmico, suficiente para modificar a resistência mecânica do produto.

As Figuras 4 e 5 apresentam as fotografias das barras do chocolate ao leite padrão e com estearina obtidas depois de 80 dias de armazenamento à temperatura constante e sob ciclos de temperatura. As imagens correspondem ao estímulo visual do consumidor, frente a um chocolate com *fat bloom* (Figuras 4b e 5b) em comparação ao chocolate de boa qualidade (Figuras 4a e 5a), e confirmaram o índice de brancura como um vetor adequado para a quantificação de diferenças.

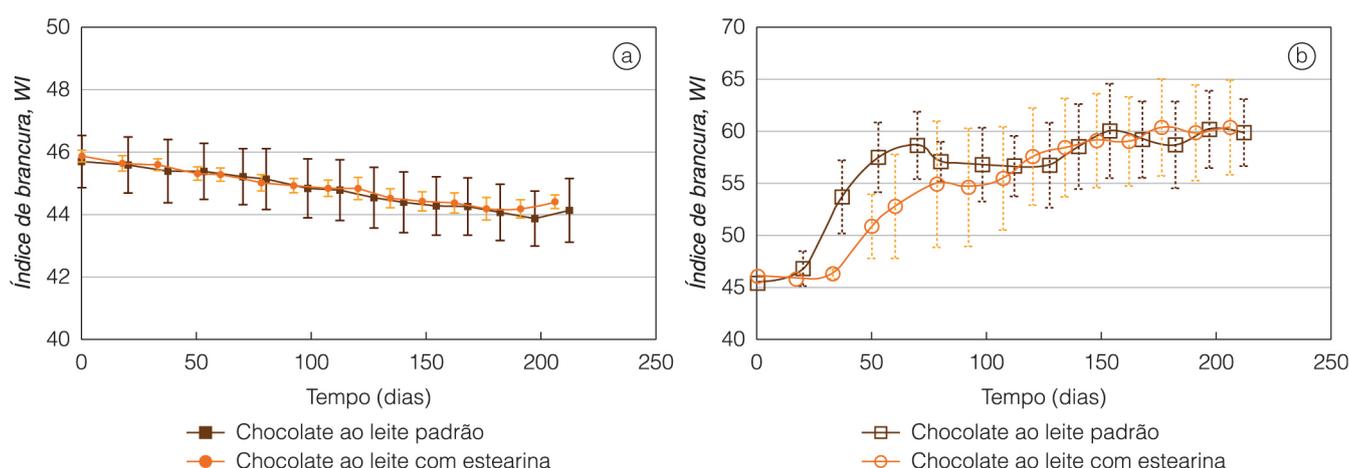


Figura 2. Variação do índice de brancura de barras de chocolate ao leite padrão e de chocolate contendo estearina, armazenados a) à temperatura constante de 20°C e b) sob ciclos de temperatura.

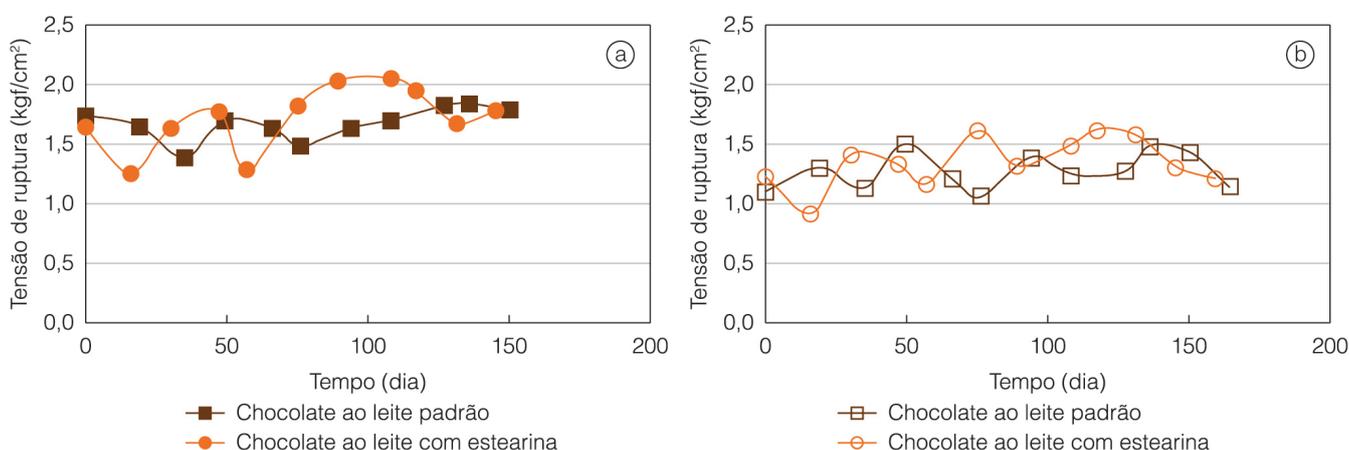


Figura 3. Tensão de ruptura ao longo do armazenamento dos chocolates ao leite padrão e com estearina, armazenados sob: a) temperatura constante e b) ciclos de temperatura.

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite
LUCAS, V. et al.



Figura 4. Fotografias de chocolate ao leite padrão após 80 dias de armazenamento, sob: a) temperatura uniforme e b) ciclos de temperatura.



Figura 5. Fotografias de chocolate ao leite com estearina após 80 dias de armazenamento, sob: a) temperatura uniforme e b) ciclos de temperatura.

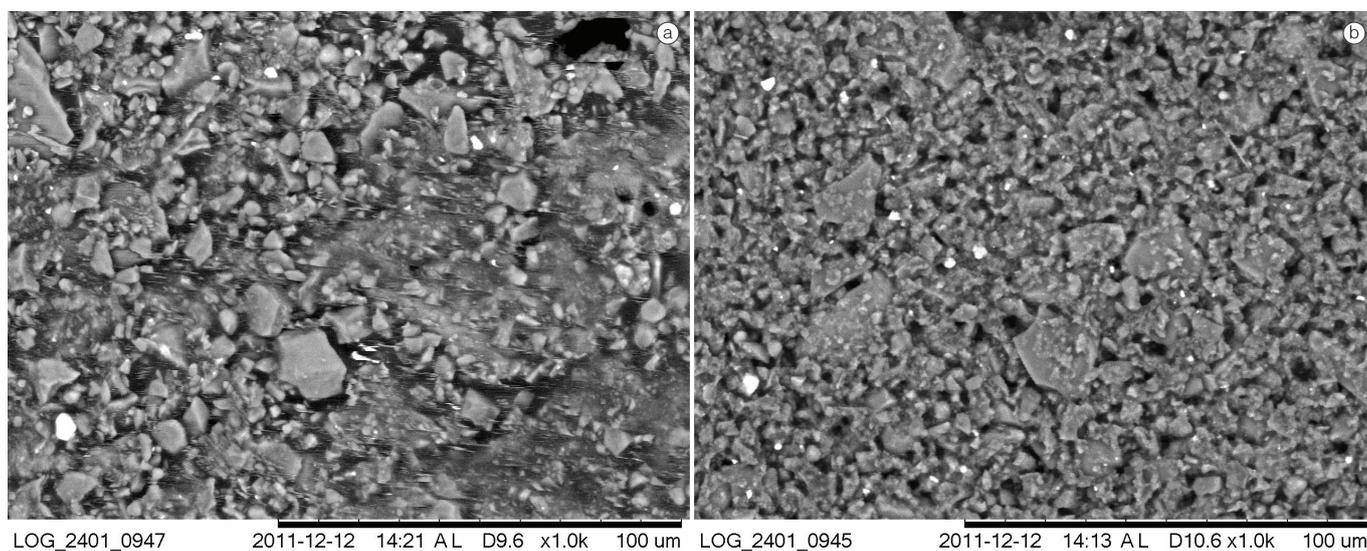


Figura 6. Imagens da superfície do chocolate ao leite padrão após 80 dias de armazenamento, sob: a) temperatura uniforme e b) ciclos de temperatura.

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. et al.

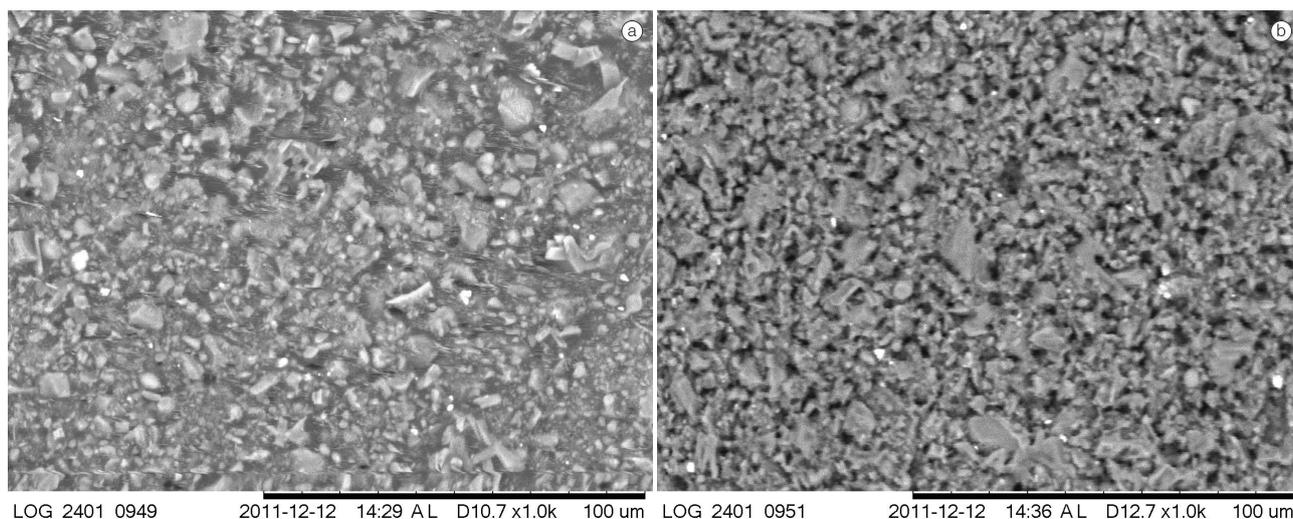


Figura 7. Imagens da superfície do chocolate ao leite com estearina após 80 dias de armazenamento, sob: a) temperatura uniforme e b) ciclos de temperatura.

Neste mesmo tempo, 80 dias, foram captadas as imagens da superfície das barras de chocolate por MEV do chocolate ao leite padrão e com estearina, que estão apresentadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente. As imagens deixam claro uma diferença na microgranulometria das superfícies, que é mais uniforme nos chocolates armazenados sob ciclos de temperaturas, o que pode ser o resultado da migração da gordura de leite, que emergiu à superfície e se recristalizou. Estes constituem os dois elementos básicos de um dos mecanismos mais aceitos para explicar o surgimento do *fat bloom*. Infelizmente, entretanto, não foi possível correlacionar as observações do MEV com o índice de brancura.

4 Conclusões

A substituição da gordura de leite anidra pela estearina de gordura de leite, obtida por fracionamento térmico, na formulação da massa de chocolate influenciou expressivamente suas propriedades reológicas. A viscosidade plástica teve um aumento de 13%, enquanto o limite de escoamento de Casson foi reduzido em 29%. A estearina de gordura de leite foi capaz de retardar a formação do *fat bloom* no chocolate ao leite, mas não influenciou na tensão de ruptura das barras. As imagens por microscopia eletrônica de varredura captadas na superfície de amostras de chocolate mostraram alterações na estrutura cristalina do chocolate ao leite com *fat bloom*, que sugerem que a presença de gordura de leite ou da fração estearina no produto pode ser responsável por uma forma própria de desenvolvimento do *fat bloom*.

Agradecimentos

Ao CNPq, pela Bolsa de Estudos, e à FAPESP, pelo auxílio financeiro (Proc: 09/ 53006-0).

Referências

- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate: a review. **Trends in Food Science & Technology**, Amsterdã, v. 18, n. 6, p. 290-298, 2007.
- AFOAKWA, E. O.; PATERSON, A.; FOWLER, M.; VIEIRA, J. Influence of tempering and fat crystallization behaviors on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. **Food Research International**, Ontario, v. 42, n. 1, p. 200-209, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2008.10.007>
- ANTONIOSI FILHO, N.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**, Germany, v. 40, n. 9, p. 557-562, 1995. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02290268>
- BECKETT, S. T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 4. ed. London: The Royal Society of Chemistry, 2009. 720 p.
- BONOMI, E. C.; KIECKBUSCH, T. G.; LUCAS, V. Characterization of the stearin obtained by thermal fractionation of anhydrous milk fat. **Procedia Engineering**, Philadelphia, v. 42, p. 918-923, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.484>
- BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. Water determination by Karl Fischer titration. **Metrohm Monograph**, Berkhamsted, UK, v. 8, n. 5003, p. 2003-2009, 2003.
- BYSTROM, C. E.; HARTEL, R. W. Evaluation of milk fat fractionation and modification for creating cocoa butter replacers. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, London, v. 27, n. 2, p. 142-150, 1994.
- CAMPOS, R.; OLLIVON, M.; MARANGONI, A. G. Molecular composition dynamics and structure of cocoa butter. **Crystal Growth & Design**, Washington, DC, v. 10, n. 1, p. 205-217, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/cg900853e>

Caracterização comparativa entre chocolates ao leite formulados com gordura de leite anidra e com estearina de gordura de leite

LUCAS, V. *et al.*

- FIRESTONE, D. (Ed.). **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**. 5th. ed. Urbana: AOCS, 2004.
- GRUNENVALDT, F. L. **Avaliação do desempenho tecnológico e das propriedades físicas e sensoriais de chocolates produzidos com misturas de manteiga de cacau e gorduras low/zero trans**. 2009. Tese (Mestrado)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- JORGE, M. C.; RODRIGUEZ, I.; HOMBRE, R. Evaluation of an instrumental method of texture analysis for quality of chocolate bars. **Alimentaria**, Madrid, v. 36, n. 305, p. 73-76, 1999.
- LOHMAN, M.; HARTEL, R. Effect of milk fat fractions on fat bloom in dark chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 71, n. 3, p. 267-276, 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, 2006. <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.200500260>
- LUCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. 2001. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- LUCAS, 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.
- MARANGONI, A. G. The functionality of milkfat fractions in confectionery and plastic fats. In: WELTI-CHANES, J.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; AGUILERA, J. M. (Ed.). **Engineering and Food for the 21th Century**. Boca Raton: CRC Press, 2002. cap. 9, p. 125-140.
- PAJIN, B.; JOVANOVIĆ, O. Influence of high-melting milk fat fraction on quality and fat bloom stability of chocolate. **European Food Research and Technology**, Germany, v. 220, n. 3, p. 389-394, 2005. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-004-1077-0>
- REDDY, S. Y.; FULL, N.; DIMICK, P. S.; ZIEGLER, G.R. Tempering method for chocolate containing milk-fat fractions. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 73, n. 6, p. 723-727, 1996.
- 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. <http://dx.doi.org/10.3989/gya.069011>
- SHUKLA, A.; BHASKAR, A. R.; RIZVI, S. S. H.; MULVANEY, S. J. Physicochemical and rheological properties of butter made from supercritically fractionated milk fat, **Journal Dairy Science**, Champaign, v. 77, n. 1, p. 45-54, 1994. [http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(94\)76927-7](http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(94)76927-7)
- TIMMS, R. E. **Confectionery fats handbook: properties, production and application**. Bridgewater: The Oily Press, 2003. 454 p. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857097958>
- VISSOTTO, F. Z.; LUCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J. M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M. S. Caracterização físico-química e reológica de chocolates comerciais tipo cobertura elaborados com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 2, n. 1, p. 139-148, 1999.
- WRIGHT, A. J.; MARANGONI, A. G. The effect of minor components on milkfat crystallization, microstructure, and rheological properties. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. (Ed.). **Physical properties of lipids**. Boca Raton: CRC Press, 2002. cap. 5, p. 590-526.