



VIII–Oktoberforum – PPGEQ

20, 21, 22 e 23 de outubro de 2009

ESTUDO DA TIXOTROPIA EM CHOCOLATES

Andrea Bordin Schumacher¹, Rossana Denicol Diniz¹, Nilo Sergio Medeiros Cardozo¹, Ligia Ferreira Damasceno Marczak²

¹LATEP - Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros

²LATEPA – Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: bordin@enq.ufrgs.br

Resumo: As propriedades reológicas do chocolate fundido interferem diretamente no processo e na qualidade do produto final. Ao analisar a reologia do chocolate depara-se com o comportamento tixotrópico, caracterizado pela diminuição da viscosidade com o tempo. Neste trabalho é feita a avaliação da tixotropia de um chocolate comercial, com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros de teste (limites de taxa de deformação e número de réplicas) sobre os valores de tixotropia, a variação da tixotropia ao longo de ciclos consecutivos de cisalhamento e a adequação de quatro modelos tixotrópicos. Diante dos resultados obtidos verificou-se que a quantificação direta de tixotropia pela área de histerese não apresentou repetibilidade de valores, que cada um dos testes apresenta uma ordem de grandeza para esta quantificação, e que separadamente os cálculos de média de área ascendente e de média descendente apresentam valores baixos desvio padrão percentual. Foi proposto um índice adimensional para quantificar a tixotropia de forma que os valores obtidos nos dois testes pudessem ser comparados. Através deste Índice de Tixotropia (IAT) foi constatada a redução do comportamento tixotrópico do chocolate mediante a aplicação de dez ciclos consecutivos do teste sobre a mesma amostra. Dentre os quatro modelos tixotrópicos avaliados, dois deles apresentaram melhor desempenho e apenas um apresentou menores coeficientes de correlação para as taxas de deformação estudadas.

Palavras chave: chocolate, tixotropia

1 Introdução

O chocolate pode ser definido como uma suspensão de açúcar, sólidos de cacau, com ou sem sólidos do leite, em uma fase rica em gordura (SCHANTZ & ROHM, 2005; AFOAKWA *et al.*, 2007; DO *et al.*, 2007). O processo produtivo de chocolates pode ser descrito basicamente através de cinco etapas: mistura, refino, conchagem, temperagem e cristalização.

Assim como muitos outros produtos na indústria de alimentos, o chocolate derretido apresenta-se como uma mistura estruturalmente complexa de sólidos com comportamento de fluido. Para entender e prever as características de escoamento e de processamento de um chocolate é fundamental conhecer suas propriedades reológicas.

As propriedades reológicas dos materiais são determinadas através de medidas de força e deformação em função do tempo (CÁNOVAS & MUNIZAGA, 2005). No caso do chocolate, os principais pontos de controle do processo para que sejam atingidas as propriedades reológicas esperadas são: granulometria, homogeneização e cisalhamento, umidade, temperatura, proporção de emulsificantes e de manteiga de cacau.

Uma das propriedades reológicas de maior importância no processamento do chocolate é a viscosidade. A viscosidade do chocolate tem sido estudada há anos pelas indústrias, de forma a avaliar sensorialmente o produto, controlar sua qualidade e dimensionar tubulações e bombas utilizadas para o transporte de chocolate fundido. O controle desta propriedade é essencial para obtenção de produtos de alta qualidade e texturas bem definidas, como é o exemplo dos chocolates com altos valores de viscosidade que têm textura mais pastosa e menor suavidade na boca (AFOAKWA *et al.*, 2008).

Assim como acontece para muitos alimentos que se encontram, em alguma fase de seu processamento ou na sua forma final de comercialização, como suspensões ou emulsões, os chocolates geralmente mostram variação da viscosidade com o tempo. Se houver um aumento da viscosidade ao longo do tempo para uma mesma taxa de deformação chama-se o fluido de reopético (ou antitixotrópico); por outro lado se houver um decréscimo da propriedade com o tempo tem-se um fluido tixotrópico. Estes efeitos podem ou não ser reversíveis, sendo que alguns fluidos retornam rapidamente ao valor inicial de viscosidade, outros fluidos nunca retornam a este valor. A dependência da viscosidade com o tempo durante o processamento está associada a variações no

comportamento de fluxo devido às alterações físico-químicas que o produto sofre quando submetido à cisalhamento, modificando sua textura e aparência final.

Podem ser ressaltados muitos fatores que interferem diretamente nas características reológicas das massas de chocolate. Em relação aos ingredientes, os percentuais de manteiga de cacau utilizados nas formulações estão vinculados, não somente ao custo do produto, mas também com os valores de viscosidade. A utilização de emulsificantes reduz os volumes de manteiga necessários para obter as características reológicas desejadas. A granulometria do produto refinado também interfere na quantidade de manteiga de cacau necessária para recobrir as partículas. CITERNE *et al.* (2001) relata que cristais de açúcar com tamanhos entre 5 e 20 μm tem forte influência na viscosidade e no limite de escoamento deste alimento.

Adicionalmente, ainda que o chocolate tenha atingido as propriedades reológicas desejadas ao longo do processo de elaboração da massa, o bombeamento e o aquecimento/transporte em tubulações podem causar variações estruturais adicionais afetando as suas características finais. Assim, estudar a variação da viscosidade com o tempo diante de operações unitárias que geram cisalhamento do fluido torna-se relevante para a produção de chocolates. Esta variação também é extremamente relevante do ponto de vista dos requerimentos energéticos para o processamento, pois quanto maior a tixotropia do fluido, mais fácil torna-se o seu bombeamento (PETRI, 2000). Assim, valores ótimos de tixotropia juntamente com um valor ideal de limite de escoamento asseguram melhores condições de processo e manutenção da estabilidade de produtos (PETRI, 2000). Por outro lado, SERVAIS & ROBERTS (2004) afirmam que um chocolate que tenha sido corretamente conchado não apresentaria este comportamento. A conchagem é uma etapa que visa obter adequada viscosidade do produto através de homogeneização, aquecimento e cisalhamento durante longo tempo (pode variar de 5 a 72 horas). Assim, entende-se que quando melhor for executado este processo, mais estável seria a estrutura interna do material e menor o valor de tixotropia esperado para massa de chocolate obtida ao final do processo.

Apesar da importância prática da tixotropia, ainda não existe uma metodologia certificada para caracterizar a esta propriedade, tendo-se apenas alguns procedimentos recomendados para tal fim (SERVAIS & ROBERTS, 2004). Um destes procedimentos, específico para medir a tixotropia em chocolates, é o apresentado pelo IOCCC (International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery), o qual baseia-se em aumentos e decréscimos de taxa de deformação obtendo curvas ascendentes e descendentes de escoamento (SERVAIS & ROBERTS, 2004). Com os dados obtidos neste tipo de ensaio reológico a tixotropia pode ser calculada das seguintes formas: a) diretamente pela diferença da área entre as duas curvas b) analiticamente fazendo a diferença de área usando os resultados do modelo de Casson entre 2 e 50 s^{-1} c) fazendo a diferença de tensão em 5 s^{-1} entre as rampas ascendente e descendentes d) calculando a diferença entre a viscosidade a 40 s^{-1} entre as duas rampas. AFOAKWA *et al.* (2007) indicam que a aplicação de sucessivos testes ascendentes e descendentes de taxa de

deformação, sob a mesma amostra, eliminam ou reduzem o valor de tixotropia.

Porém, CHOI & YOO (2004) descrevem que a relação entre as medidas de área obtidas nestes testes e os parâmetros do material é complicada. CITERNE *et al.* (2001) indicam que são inúmeros os problemas de medidas reológicas em alimentos e que erros relativos altos ocorrem frequentemente.

Outro aspecto importante no estudo da tixotropia de chocolates consiste no fato de que muitos trabalhos publicados avaliam a viscosidade e o limite de escoamento utilizando o modelo reológico de Casson. No entanto, este modelo não leva em consideração a dependência das propriedades reológicas com o tempo. Apesar de existirem na literatura modelos para a dependência da viscosidade com o tempo, tem-se pouca informação sobre sua aplicação para escoamentos dependentes do tempo (CHOI & YOO, 2004; RAZAVI & KARAZHIYAN, 2009).

Inserido neste contexto, o objetivo deste trabalho foi efetuar um estudo da tixotropia do chocolate, analisando a influência dos parâmetros de teste (limites de taxa de deformação e número de réplicas) sobre os valores de tixotropia, a variação da tixotropia ao longo de ciclos consecutivos de cisalhamento e a adequação de quatro modelos de tixotropia mencionados na literatura (RAZAVI & KARAZHIYAN, 2009).

2. Materiais e Métodos

Materiais

Um chocolate meio amargo comercial foi adquirido em um supermercado de Porto Alegre/RS. A preparação da amostra consistiu em derreter o produto em um frasco de vidro vedado em estufa a 60°C.

Análises reológicas

As análises reológicas em regime estacionário foram realizadas em um reômetro rotacional ARES, da Rheometric Scientific, utilizando a geometria de cilindros concêntricos (Couette) de diâmetro externo de 27 mm, diâmetro interno de 25 mm e comprimento de 32 mm.

Os dois tipos de testes utilizados para determinação da tixotropia consistiram na realização de ciclos ascendentes e descendentes de taxa de cisalhamento. O primeiro (T1), descrito por SERVAIS & ROBERTS (2004), é um método certificado pela IOCCC (International Office of Cocoa, Chocolate and Sugar Confectionery) composto de quatro etapas e o segundo (T2), descrito por RAZAVI & KARAZHIYAN (2009), é composto de duas etapas. Os testes estão descritos na Tabela 1, onde t é o tempo e $\dot{\gamma}$ representa os valores ou os limites de taxa de deformação aplicados.

Tabela 1. Descrição dos testes de acréscimo e decréscimo de taxa de deformação a 40°C para determinação da tixotropia.

Pré-shear		Curva ascendente		Curva descendente			
t (min)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	t (min)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	t (min)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	t (min)	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})
5	5	3	2 a 50	1	50	3	50 a 2
-	-	3	2 a 300	-	-	3	300 a 2

A tixotropia foi avaliada pela diferença de área entre as curvas ascendente e descendente na curva de escoamento (gráfico de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação). Foram feitas dez repetições de cada teste.

Para estudar a redução da tixotropia em função da história de deformação da amostra cada um dos testes descrito na Tabela 1, foi repetido consecutivamente, num total de 10 ciclos por amostra e os valores obtidos em cada teste foram comparados. Este teste foi feito em cinco repetições.

Os dados utilizados para a modelagem foram coletados em ensaios reológicos em que as amostras foram mantidas nas taxas de deformação de 50, 100 e 150 s⁻¹ durante 60 minutos. A ordem dos ensaios foi aleatorizada e foram feitas cinco repetições. A estimação de parâmetros foi feita utilizando o programa Statistica para Windows, versão 7.0 da Statsoft ® pelo método de mínimos quadrados.

Modelos dependentes do tempo

A modelagem do comportamento tixotrópico do chocolate meio amargo comercial foi realizada de acordo com RAZAVI & KARAZHIYAN (2009) utilizando os seguintes modelos:

- Decaimento de tensão de primeira ordem com valor zero de tensão.

$$\tau = \tau_0 e^{-kt} \quad (1)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial, k é a constante de taxa de quebra e t é o tempo.

- Decaimento de tensão de primeira ordem com valor de tensão diferente de zero.

$$\tau - \tau_{eq} = (\tau_0 - \tau_{eq}) e^{-kt} \quad (2)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial, k é a constante de taxa de quebra, τ_{eq} é a tensão de equilíbrio e t é o tempo..

- Modelo de Welterman

$$\tau = A + B \ln t \quad (3)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, t é o tempo de cisalhamento e A e B são constantes que caracterizam o comportamento dependente do tempo.

- Modelo cinético estrutural (SKM)

$$\left[\frac{(\eta - \eta_\infty)}{(\eta_0 - \eta_\infty)} \right]^{1-n} = (n - 1)kt + 1 \quad (4)$$

onde η é a viscosidade, η_0 é a viscosidade aparente inicial no $t=0$ (estado estruturado), η_∞ é a viscosidade em estado estacionário (estado desestruturado), n é a ordem da reação de quebra da estrutura e k é a constante de taxa de quebra.

3. Resultados e Discussões

3.1. Quantificação da tixotropia

3.1.1. Diferença de áreas no teste T1

O comportamento típico encontrado para as curvas de tensão *versus* tempo no primeiro ciclo dos testes do tipo T1 pode ser visto na Figura 1, construída com base nos dados

da amostra, mostrando os valores de tensão diante das etapas descritas na Tabela 1.

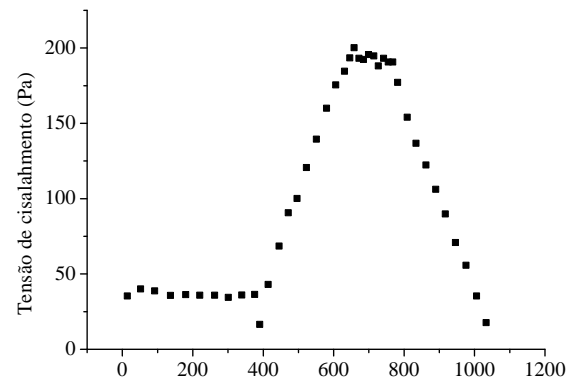


Figura 1. Gráfico característico obtido com o procedimento T1.

Na Tabela 2 estão colocados os valores médios de tensão para as dez repetições do teste T1. Nestas medidas é possível verificar maior desvio padrão percentual para as menores taxas de deformação. Comportamento similar foi reportado por CHEVALLEY (1975). CITERNE *et al.* (2001) propõem que a grande diferença a baixas tensões reflete a complexidade da amostra e se deve a quebra de estrutura, causada pelo cisalhamento, e posterior reconstrução da estrutura do alimento em baixos valores de deformação.

Para este trabalho o desvio percentual médio para as medidas de tensão ascendentes e descendentes no teste T1, foi menor que 12%. CITERNE *et al.* (2001) estudaram a manteiga de amendoim, e diante dos resultados de testes estacionários obtiveram erros abaixo de 20%.

Tabela 2. Média, desvio padrão e erro das tensões de cisalhamento medidas no teste T1

Ascendente			Descendente		
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ média (Pa)	σ_τ (%)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ média (Pa)	σ_τ (%)
2,00	31,81	28,56	50,00	188,08	6,77
7,33	56,18	14,44	44,67	171,89	7,55
12,67	78,36	8,66	39,33	153,26	9,06
18,00	100,37	7,79	34,00	136,84	8,13
23,33	112,90	7,02	28,67	119,11	8,60
28,67	130,88	5,75	23,33	101,53	9,91
34,00	146,67	6,56	18,00	82,65	9,63
39,33	167,36	5,84	12,67	68,08	10,48
44,67	177,15	6,55	7,33	49,65	19,34
50,00	193,83	5,20	2,00	29,94	26,85

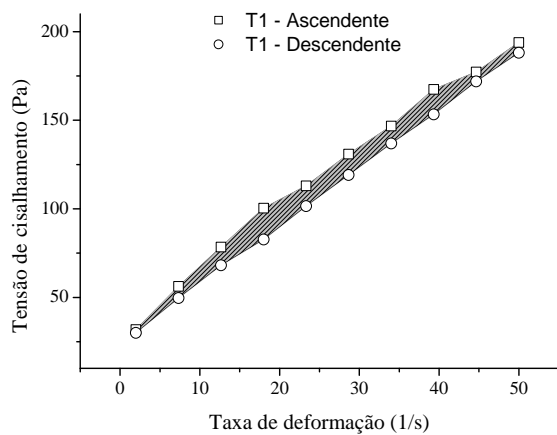
σ_τ é o desvio padrão percentual.

A Tabela 3 contém os valores das áreas ascendente (\bar{A}_a) e descendente (\bar{A}_d) e da diferença entre estas áreas ($A_a - A_d$) para as dez repetições do teste T1, enquanto a Figura 2 mostra a área média de histerese ($\bar{A}_a - \bar{A}_d$).

Tabela 3. Valores de área das curvas ascendente (Aa), área descendente (Ad) e cálculo da tixotropia ($Aa-Ad$) pela área de histerese para as dez repetições do teste T1

Repetição	Aa (Pa/s)	Ad (Pa/s)	$Aa-Ad$ (Pa/s)
1	6317,26	6020,33	296,93
2	6096,18	5622,72	473,46
3	5935,39	4966,73	968,66
4	5374,69	5472,85	-98,16
5	5941,05	5434,56	506,49
6	5324,52	4631,46	693,06
7	5642,59	5116,40	526,19
8	5747,35	5862,29	-114,94
9	5280,44	4677,42	603,03
10	6083,60	5102,91	980,69
Média	5774,31	5290,77	483,54
σ (%)	6,25	8,92	77,82

σ é o desvio padrão percentual.

**Figura 2.** Gráfico da área de histerese do teste T1 para as tensões médias da amostra.

Observa-se nestes dados que os valores médios de área ascendente e área descendente apresentem desvios padrões baixos (6,25 e 8,92%, respectivamente). Adicionalmente, as médias das áreas ascendente e descendente diferem estatisticamente ($P < 0,05$). Apesar disto, constatou-se um elevado desvio padrão no indicador de tixotropia ($Aa-Ad$) e a ocorrência de valores negativos para duas das réplicas (número 4 e 8), o que indicaria a possibilidade de em alguns casos a amostra apresentar comportamento reopético. A significância estatística da diferença entre as médias das áreas ascendente e descendente é um indicativo forte de comportamento tixotrópico, porém o comportamento anômalo encontrado nos valores individuais da diferença entre áreas sugere que o uso direto da diferença de áreas em um teste individual não parece ser um indicador adequado de tixotropia, pelo menos para o teste do tipo T1.

3.1.2. Diferença de áreas no teste T2

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios de tensão para as dez repetições do teste T2, onde observa-se que os desvios padrão nas medidas de tensão são da mesma ordem que aqueles verificados no teste do tipo T1.

Tabela 4. Média, desvio padrão e erro das tensões de cisalhamento medidas no teste T2

Ascendente			Descendente		
$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ média (Pa)	σ_{τ} (%)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ média (Pa)	σ_{τ} (%)
2,00	33,05	13,51	50,00	862,78	10,47
7,33	164,19	12,40	44,67	767,36	9,78
12,67	259,78	11,03	39,33	678,36	8,99
18,00	359,00	9,53	34,00	589,73	8,86
23,33	455,38	9,12	28,67	498,41	9,00
28,67	544,55	8,53	23,33	404,55	8,98
34,00	628,77	8,47	18,00	310,91	9,10
39,33	710,34	8,67	12,67	220,43	11,68
44,67	762,62	15,19	7,33	124,27	12,95
50,00	868,44	9,83	2,00	26,66	38,64

σ_{τ} é o desvio padrão percentual.

A Tabela 5 mostra os valores das áreas ascendente e descendente e da diferença entre estas áreas para as dez repetições do teste T2, enquanto a Figura 3 mostra a área média de histerese.

Tabela 5. Valores de área das curvas ascendente (Aa), área descendente (Ad) e cálculo da tixotropia ($Aa-Ad$) pela área de histerese para as dez repetições do teste T2

Repetição	Aa (Pa/s)	Ad (Pa/s)	$Aa-Ad$ (Pa/s)
1	142428,20	129369,83	18.802
2	162927,37	154140,44	8.375
3	158427,97	145366,13	9.745
4	157632,82	151224,05	17.591
5	146117,78	133923,19	5.799
6	136487,77	117685,55	13.058
7	143642,83	135267,78	8.787
8	133065,03	123319,83	13.062
9	143572,73	125982,14	6.409
10	145631,82	139833,04	12.195
Média	146993,43	135611,20	11382,23
σ (%)	6,61	8,89	38,66

σ é o desvio padrão percentual.

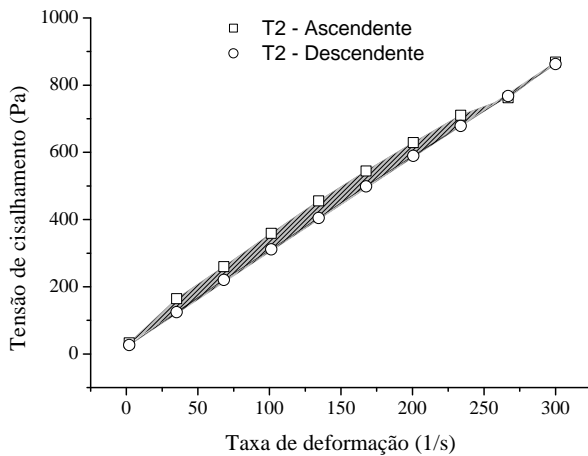


Figura 3. Gráfico da área de histerese do teste T2 para as tensões médias da amostra.

Em termos qualitativos o comportamento observado na Tabela 5 e na Figura 3 é muito semelhante ao encontrado no teste T1 (Tabela 2 e Figura 2), com os valores individuais das diferenças de área apresentando um desvio muito menor do que os valores individuais de A_a - A_d , apesar da significância estatística da diferença entre \bar{A}_a e \bar{A}_d .

No entanto, do ponto de vista quantitativo, observa-se uma diminuição significativa do desvio padrão de A_a - A_d e a não ocorrência de valores negativos de tixotropia. Isto pode estar relacionado com uma maior intensidade dos efeitos tixotrópicos no teste T2, devido ao fato de o limite superior de taxa de cisalhamento ser maior que o utilizado em T1. Baseado neste fato, o teste do tipo T2 parece ser mais adequado para a quantificação de tixotropia.

Outro aspecto importante a ser ressaltado é a diferença de grandeza para os valores de tixotropia de T2 quando comparado aos obtidos em T1. Isto indica que a utilização direta do valor de área como parâmetro para quantificar a tixotropia não é adequado.

3.1.3. Índice de tixotropia

Em base aos comentários anteriores com relação à dependência da ordem de grandeza da diferença entre áreas com os parâmetros utilizados para cada teste, propôs-se um índice adimensional para a quantificação da tixotropia. Neste índice de tixotropia (IAT) as médias das áreas ascendente (\bar{A}_a) e descendente (\bar{A}_d) também são utilizadas para o cálculo. O TI foi definido como:

$$IAT = \frac{(\bar{A}_a - \bar{A}_d)}{\bar{A}_d} \quad (5)$$

A Tabela 6 mostra os valores de tixotropia calculados pelo Índice de Tixotropia (IAT) em T1 e T2. Os valores encontrados para IAT são de mesma ordem de grandeza e podem ser comparados.

Tabela 6. Índice adimensional de tixotropia (IAT)

Teste	Índice de tixotropia
T1	0,091±0,076
T2	0,084±0,039

Como poderia ser esperado a partir da definição do TI (Eq. (5)), os problemas relativos aos elevados desvios padrões seguem presentes na Tabela 6. No entanto, o uso deste índice permitiu ter um indicador de tixotropia cuja ordem de magnitude não varia em função das taxas de deformações utilizadas.

3.2. Variação da tixotropia ao longo de ciclos consecutivos de cisalhamento

A redução da tixotropia em função da história de deformação da amostra foi estudada. Para isso, foram realizadas cinco repetições, e para cada amostra se aplicou dez ciclos consecutivos. Para verificar se ocorreu a redução da tixotropia foram calculadas as médias das áreas ascendente e descendente de cada um dos ciclos, para obter as áreas de histerese e o IAT . Na Figura 4 estão plotados os índices obtidos com as médias das áreas para T1 e T2. Optou-se por graficar os índices e não as áreas de histerese para que os dois testes pudessem ser comparados com números da mesma grandeza. Verifica-se que a redução da tixotropia não é linear e que os valores obtidos apresentam uma oscilação. Além disso, percebe-se que o teste T2, que tem uma variação maior de taxa de deformação ao longo do teste, apresenta menor amplitude quando comparado a curva referente ao teste T1. Resultado similar foi encontrado por CITERNE *et al.* (2001) em ensaios dinâmicos com manteiga de amendoim.

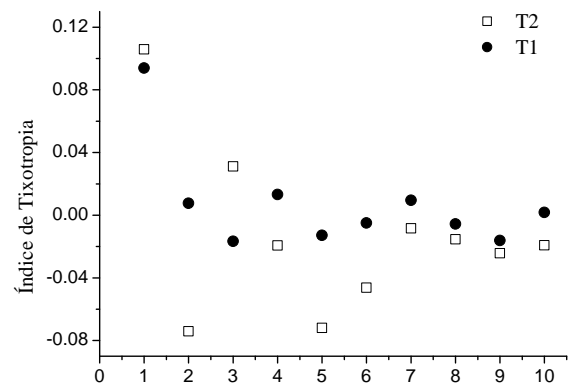


Figura 4. Gráfico de eliminação da tixotropia utilizando os Índices de Tixotropia calculados para 10 ciclos para os dois testes (T1 e T2).

Verifica-se pelo formato das curvas que a aplicação de testes ascendentes e descendentes de taxa de deformação altera o valor de tixotropia, chegando inclusive a serem obtidos valores negativos, indicando que a amostra pode passar a ter comportamento reopético. A possibilidade de ocorrência deste fato em amostras de chocolates foi relatada por CHEVALLEY (1975). No entanto, este resultado pode ser parcial, tendo em vista que AFOAKWA *et al.* (2007) relataram que podem ser necessários mais de 30 ciclos para eliminar a tixotropia em chocolates. Assim, os números negativos podem ser somente valores intermediários antes da eliminação completa deste comportamento dependente do tempo e os valores negativos encontrados podem ser um reflexo direto dos processos complexos de quebra e agregação de partículas que ocorrem principalmente a baixas taxas de cisalhamento, conforme sugerido por CITERNE *et al.*

(2001). Neste fato poderia também estar a explicação para os elevados desvios padrões obtidos para os índices de tixotropia mencionados na seção anterior.

3.4. Adequação dos modelos para tixotropia

Quatro modelos tixotrópicos foram avaliados neste trabalho através da estimação de parâmetros com os dados obtidos de medidas reológicas estacionárias. As médias das cinco repetições para cada intervalo de medida em cada uma das taxas de deformação foram plotadas na Figura 5. As curvas formadas mostram a redução da tensão de cisalhamento com o tempo e esta dependência torna-se mais acentuada com o aumento da taxa de deformação.

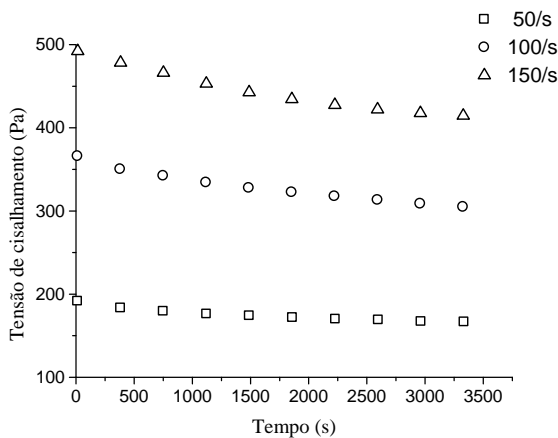


Figura 5. Gráfico de medidas estacionárias em diferentes taxas de deformação (50, 100 e 150 s⁻¹).

As Tabelas 7 a 10 apresentam os parâmetros estimados para cada um dos modelos tixotrópicos e a Tabela 11 apresenta os valores dos parâmetros para o Modelo Cinético Estrutural quando a viscosidade de equilíbrio (η_∞) é zero.

Tabela 7. Parâmetros obtidos com o modelo Decaimento de tensão de primeira ordem com valor zero de tensão (Eq.(1))

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ_0 (Pa)	k (s ⁻¹)	R ²
50	188,48±1,47	0,000041±0	0,8223
100	337,21±2,64	0,000041±0	0,8319
150	485,74±2,71	0,000054±0	0,9457

Tabela 8. Parâmetros obtidos com o modelo Decaimento de tensão de primeira ordem com valor de tensão diferente de zero (Eq.(2))

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	τ_0 (Pa)	τ_{eq} (Pa)	k (s ⁻¹)	R ²
50	193,41±2,03	165,63±2,88	0,00077±0,00022	0,8606
100	346,01±3,57	293,68±5,53	0,00070±0,00021	0,8718
150	494,40±3,29	391,04±12,21	0,00046±0,00011	0,9626

Tabela 9. Parâmetros obtidos com o modelo de Welterman (Eq.(3))

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	A (Pa)	B (Pa)	R ²
50	210,22±3,48	-4,97±0,49	0,8236
100	375,98±6,56	-9,01±0,93	0,8130
150	546,25±10,21	-14,74±1,44	0,8553

Tabela 10. Parâmetros obtidos com o modelo SKM completo (Eq.(4))

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	n	k (s ⁻¹)	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	R ²
50	186,61±42x10 ³	0,2.10 ⁻⁴ ±4,3.10 ⁻³	3,89±0,05	-36,25±9x10 ³	0,8641
100	0,90±1,09	7,4.10 ⁻⁴ ±1,9.10 ⁻⁴	3,46±0,04	2,95±0,18	0,8718
150	0,50±0,36	5,3.10 ⁻⁴ ±0,7.10 ⁻⁴	3,29±0,02	2,76±0,08	0,9630

Tabela 11. Parâmetros obtidos com o modelo SKM (Eq.(4)) com $\eta_\infty=0$

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	n	k (s ⁻¹)	η_0 (Pa.s)	R ²
50	16,82±4,15	0,00019±0,00009	3,89±0,046	0,8640
100	14,28±3,83	0,00016±0,00007	3,47±0,040	0,8704
150	7,75±1,83	0,00011±0,00002	3,30±0,024	0,9616

Com exceção do modelo de Welterman, que apresentou valores de R² inferiores aos demais, e do modelo SKM completo que apresentou um parâmetro com variabilidade excessivamente elevada, os demais apresentaram desempenho semelhante em termos de adequação. Todos os modelos demonstraram dependência dos parâmetros com $\dot{\gamma}$ consequência das diferenças de intensidade da taxa de deformação na alteração estrutural durante o cisalhamento. Pode-se concluir que estes modelos tixotrópicos somente servem para uma representação qualitativa do decaimento de τ ou de η com o tempo, não sendo úteis para aplicação direta na modelagem e simulação de processos.

4. Conclusão

O conjunto de resultados obtidos neste trabalho confirma o comportamento tixotrópico no chocolate. Porém, a medida desta propriedade pela área de histerese apresentou diferente ordem de grandeza e alto desvio padrão para os dois testes avaliados.

A utilização do índice adimensional proposto permitiu obter indicadores de tixotropia cuja ordem de magnitude foi independente da faixa de taxas de deformações utilizadas no teste, parecendo mais adequado para estudos comparativos.

A redução da tixotropia ficou evidente diante dos sucessivos ciclos de aplicação de cisalhamento e são necessários mais de dez ciclos para que seja eliminada a tixotropia da amostra de chocolate. O comportamento oscilatório observado nas respostas destes testes mostra a complexidade das transformações conformacionais sofridas pela amostra durante os ensaios e pode ser a justificativa para as elevadas variabilidades encontradas para os índices de tixotropia calculados (dimensional e adimensional).

Dois dos modelos tixotrópicos estudados, descrevem bem o decaimento da tensão e da viscosidade com o tempo. Os parâmetros determinados mostraram-se dependentes da taxa de deformação.

A sequência deste trabalho será aplicar o mesmo procedimento para outros alimentos tixotrópicos como maionese, requeijão e molho de tomate com o objetivo de

verificar a generalidade dos efeitos identificados para o chocolate e analisar possibilidades de melhoria nos procedimentos de determinação de tixotropia que levem a menor variabilidade dos índices escolhidos para sua quantificação.

5. Referências

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

AFOAKWA, E.O. PATERSON, A. FOWLER, M. VIEIRA, J. Particle size distribution and compositional effects on textural properties and appearance of dark chocolates. *Journal of Food Engineering*, v. 87, p. 181–190, 2008.

CÁNOVAS, G.V.B. MUNIZAGA, G.T. Rheology for the food industry. *Journal of food engennering*. v. 67, p. 147-156, 2005.

CITERNE, G.P. CARREAU, P.J. MOAN, M. Rheological properties of peanut butter. *Rheol Acta*, v.40, p.86-96, 2001.

CHEVALLEY, J. Rheology of chocolate. *Journal of Texture Studies*. v.6, p.177-196, 1975.

CHOI, Y. H. YOO,B. Characterization of time-dependent flow properties of food suspensions. *International Journal of Food Science and Technology*. v.39, p. 8001-805, 2004.

DO, T. HARGREAVES, J.M. WOLF, B. HORT, J. MITCHELL, J.R. Impact of particle size distribution on rheological and textural properties of chocolate models with reduced fat content. *Journal of Food Science*, v. 72, n.9, p. E541-552, 2007.

PETRI, H. M. Reologia ajuda a determinar as propriedades dos alimentos. *Engenharia de Alimentos*, n.30, p. 32-38, 2000.

RAZAVI, M.A. & KARAZHIYAN,H. Flow properties and thixotropy of selected hydrocolloids: Experimental and modeling studies. *Food Hidrocolloids*. v. 23, p. 908-912, 2009.

SCHANTZ, B. ROHM, H. Influence of lecithin–PGPR blends on the rheological properties of chocolate. *LWT*, v. 38, n.1, p.41-45, 2005.

SERVAIS,C. RANK, H. ROBERTS,I.D. Determination of chocolate viscosity. *Journal of texture Studies*. v.34, p.467-497, 2004.