

CINÉTICA DA PERDA DE QUALIDADE DE CHOCOLATE BRANCO DURANTE O ARMAZENAMENTO

ALINE G. ORSE¹; DENISE C. P. JARDIM²; PRISCILLA EFRAIM³; SILVIA CRISTINA S. R. DE MOURA⁴

N.º 0801009

Resumo

Este projeto teve como objetivo determinar os dados cinéticos (constante e ordem de reação, E_a , Q_{10}) das transformações que acarretam perda de qualidade de chocolate branco, sendo a principal o escurecimento, ou amarelecimento da cor branca.

Através da isoterma de sorção, determinou-se que a umidade relativa de equilíbrio crítica para chocolate branco é em torno de 70%, portanto para o estudo de cinética, as amostras foram acondicionadas a aproximadamente 82% UR e em três temperaturas. Foram feitas três formulações de chocolate branco sendo uma com soro de leite (Formulação 1), sem soro de leite (Formulação 2) e com o RD-675 (Choco System da empresa Corn Products) (Formulação 3). Os resultados mostraram que a perda de cor segue uma reação de 2ª. Ordem, e os valores de E_a (kcal/ gmol.K) e Q_{10} para as formulações 1, 2 e 3 são 25,43 e 4,0; 38,27 e 9,3; e 9,25 e 2,0, respectivamente.

Abstract

This project had the objective to determine the kinetics data (constant and order of the reaction, activation energy (E_a) and Q_{10}) of the changings or lost of quality of the white chocolate, during the shelf life. The main changing in the product is the browning or the lost of color.

By the water sorption isotherms, it was determined the critical water activity of the product, around 0,70. Therefore, to the kinectics studies the samples were storage in a higher relative humidity, 82%, and in three temperatures. Three white chocolate formulations were prepared: with whey (formulation 1), without whey (formulation 2) and with an ingredient made by Corn Products – RD-675 - Choco System (formulation 3). The results showed the the lost of color follows a 2ª. Orden reaction, and the values of E_a (kcal/gmol.K) and Q_{10} to the formulations 1, 2 and 3 are 25.43 / 4.0; 38.27 / 9.3; and 9.25 / 2.0, respectively.

1. Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, UNIMEP, Santa Bárbara D'Oeste-SP,

✉ alineorse@gmail.com

2. Orientador: Pesquisador, CEREAL CHOCOTEC/ITAL, Campinas-SP.

3. Colaborador: Pesquisador, CEREAL CHOCOTEC/ITAL, Campinas-SP.

4. Colaborador: Pesquisador, FRUTHOTEC/ITAL, Campinas-SP.

Introdução

Esta proposta de projeto foi elaborada com o objetivo de determinar parâmetros que possam descrever a degradação de chocolate branco e definir a sua vida-de-prateleira. O fator Q_{10} , a constante da reação de degradação (K), a energia de ativação (Ea) e as taxas de reação ao longo do tempo são necessários quando se deseja utilizar o Método Acelerado para determinação cinética da vida-de-prateleira de produtos alimentícios.

A formulação básica de chocolate branco é composta por: açúcar, manteiga de cacau, sólidos de leite (leite em pó integral ou desnatado, soro de leite e lactose, podem ser usados), lecitina de soja e aroma de baunilha. A sua perda de qualidade, o amarelecimento (perda de cor, escurecimento ou “browning”), durante a sua estocagem e comercialização é considerada a principal reação que limita a vida-de-prateleira deste produto (VERCET, 2004).

O sistema açúcar, gordura e leite é propício às reações de escurecimento não enzimática, principalmente, a Reação de *Maillard*, por se tratar de um sistema açúcares e proteínas, (VERCET, 2004). A ocorrência da reação depende das condições de umidade e temperatura, portanto viáveis durante a estocagem do chocolate.

Material e Métodos

Os ambientes com UR controladas foram preparados com soluções salinas saturadas (Jardim, 1997).

Para o levantamento dos parâmetros cinéticos, primeiramente, determinou a umidade de equilíbrio e umidade do produto críticos, para a reação estudada, à 23°C. As amostras de chocolate branco foram produzidas no laboratório, conforme a Figura 1.

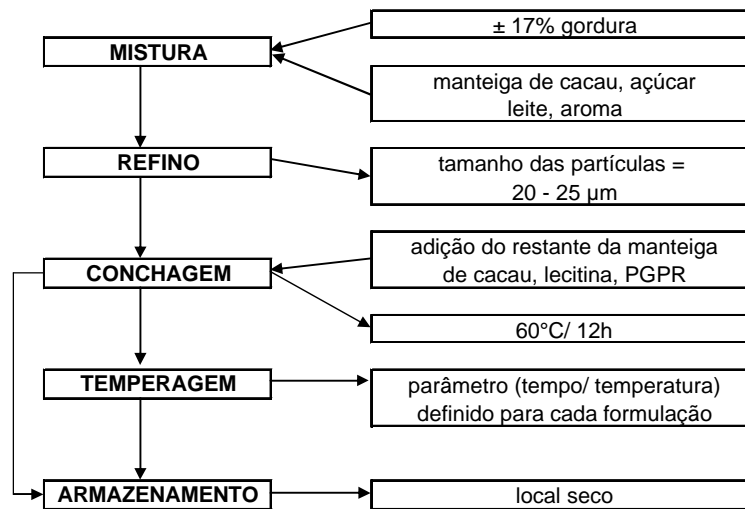


Figura 1. Fluxograma de fabricação do chocolate branco.

As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio, pré pesadas, e acondicionadas em temperatura e UR controladas (10, 20 e 30°C e 82% UR), para acompanhamento da variação da cor com o tempo e determinação dos valores cinéticos. A umidade foi determinada pelo método descrito por Horwitz (2000). A cor foi medida pela escala CIELAB, valores L^* , a^* , b^* , pelo colorímetro portátil, modelo: Chroma Meter CR-400/410, marca: Konica Minolta. Foram feitas 30 leituras diretas dos valores de L^* , a^* e b^* .

Para a determinação dos valores cinéticos (E_a e Q_{10}), foi preciso, primeiramente, determinar a ordem da reação. Em seguida, foram graficados os parâmetros medidos em função do tempo, para se obter os valores da constante k da reação. Os valores de $\ln k$ foram plotados, para as três temperaturas, em função do inverso da temperatura (gráfico de Arrhenius). Através dos valores da inclinação das retas, calculou-se a Energia de ativação (E_a). O cálculo de Q_{10} foi feito em função da Energia de ativação, como mostra a Equação 1.

$$Q_{10} = 10^{\left(\frac{E_a}{0,46 \times T^2}\right)} \quad (1)$$

Resultados e Discussão

A isoterma de sorção do chocolate branco, esta representada na Figura 2.

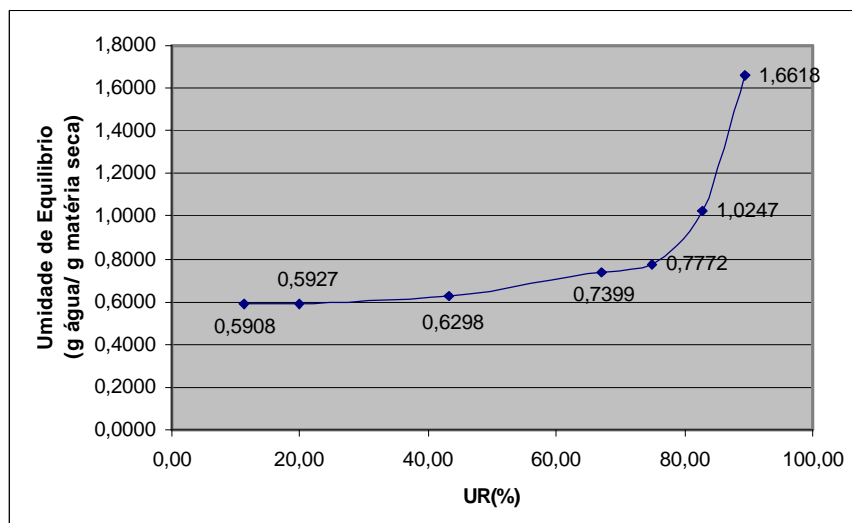


Figura 2. Isoterma de sorção do chocolate branco armazenado à 23°C.

Pela figura, a umidade relativa de equilíbrio crítica para o chocolate branco, é ao redor de 70%, portanto, para o estudo de cinética, as amostras foram acondicionadas acima desta umidade relativa.

Foram determinadas três formulações de chocolate. Com soro de leite (Formulação 1), sem soro de leite (Formulação 2) e com o RD-675 (Choco System da empresa Corn Products) (Formulação 3), que estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações 1, 2 e 3 do chocolate branco.

Ingredientes	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3
	(com soro de leite) (%)	(sem soro de leite) (%)	(com Choco System) (%)
Açúcar	47,0	47,0	47,0
Manteiga de cacau	27,4	27,4	27,4
Leite Desnatado	-----	9,0	-----
Leite Integral	16,0	16,0	16,0
Soro Desmin.	9,0	-----	-----
ChocoSystem	-----	-----	9,0
Lecitina	0,3	0,3	0,3
PGPR	0,2	0,2	0,2
Aroma	0,1	0,1	0,1

Após diversos testes, foram obtidos os seguintes parâmetros (tempo/ temperatura), de temperagem, para cada formulação, observados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de temperagem (tempo/ temperatura), para a Formulação 1, 2 e 3.

Formulação 1		Formulação 2		Formulação 3	
Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
40,0	10,0	40,0	10,0	40,0	10,0
26,5	9,5	26,0	10,0	26,0	9,5
29,0	3,0	29,0	3,0	29,0	3,0

Os valores obtidos pelo Temperímetro foram 4,8; 6,0 e 4,0 para as Formulações 1, 2 e 3, respectivamente.

Variação da cor durante os experimentos cinéticos

Os valores obtidos de L^* , a^* e b^* e suas curvas, das Formulações 1, 2 e 3, armazenadas à 10, 20 e 30°C, à 82% de U.R., durante o tempo, estão nas Figuras 3, 4 e 5.

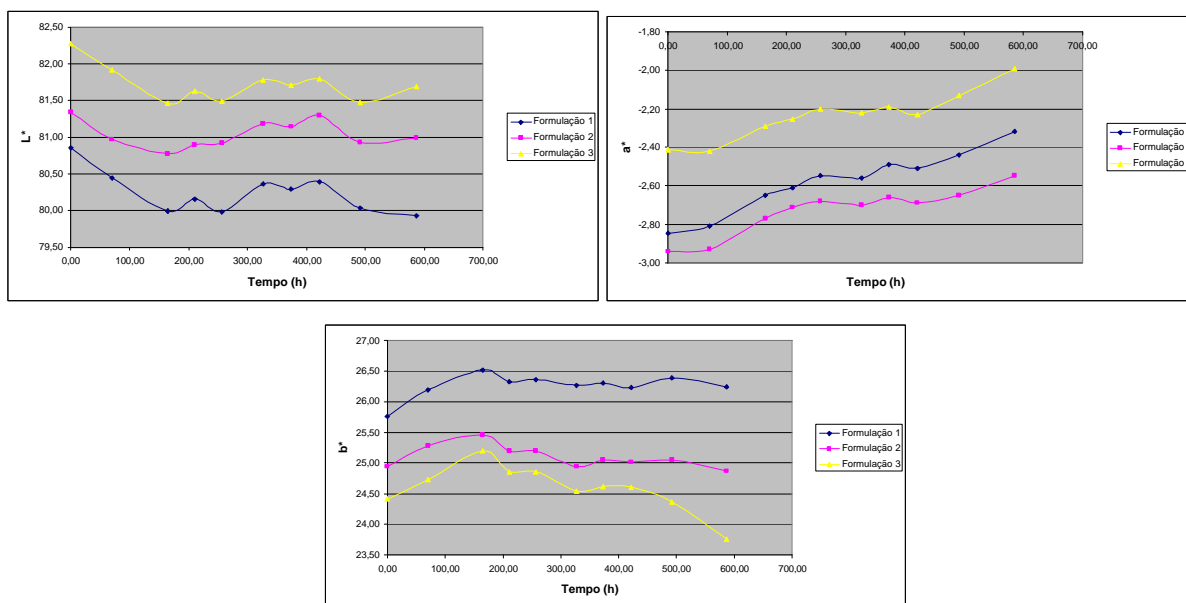


Figura 3. Curva dos valores de L^* , a^* e b^* das formulações 1, 2 e 3, armazenadas à 10°C e 82% UR, em função do tempo.

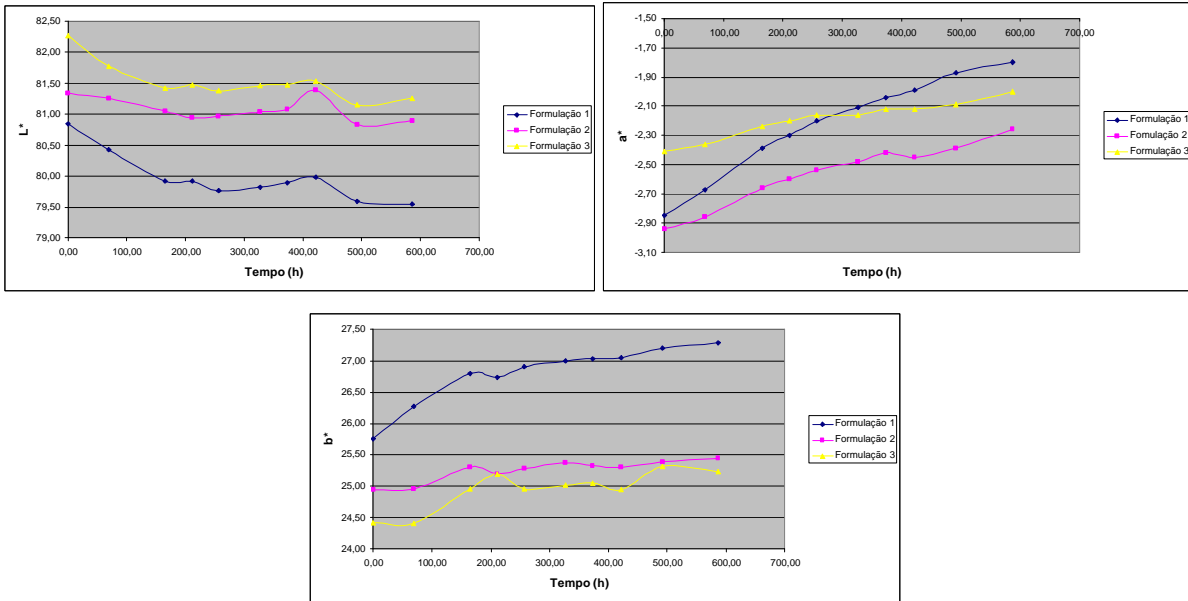


Figura 4. Curva dos valores de L^* , a^* e b^* das Formulações 1, 2 e 3, armazenadas à 20°C e 82% UR, em função do tempo.

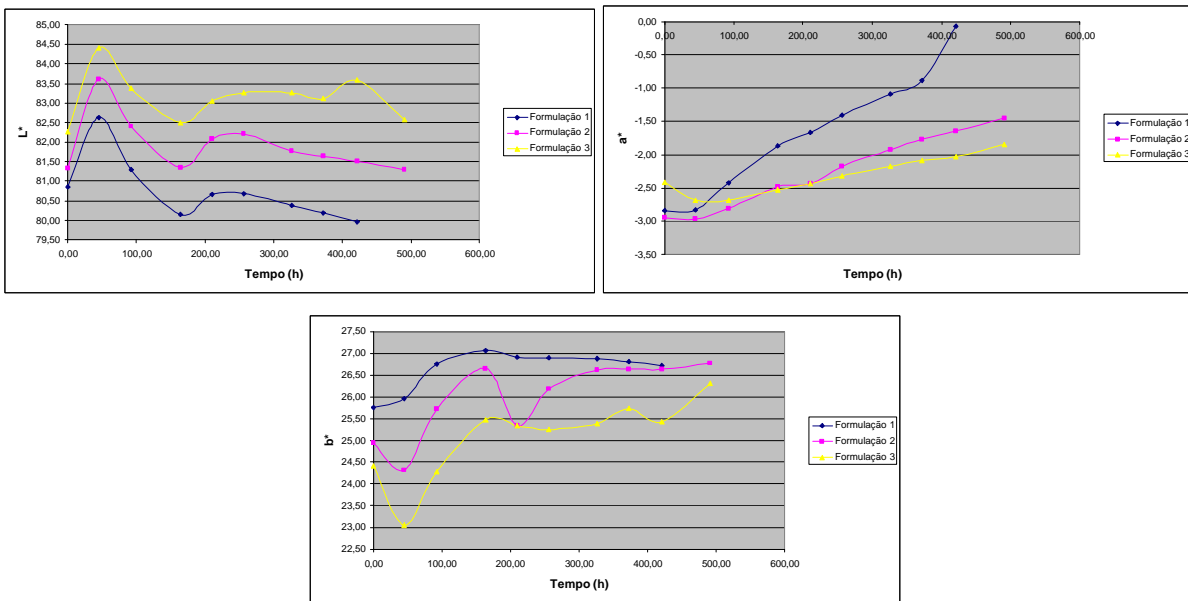


Figura 5. Curva dos valores de L^* , a^* e b^* das Formulações 1, 2 e 3, armazenadas à 30°C e 82% UR, em função do tempo.

Por algumas “curvas quebradas” obtidas, pôde-se analisar aparentemente, que o produto durante o armazenamento em condições ambientais “drásticas”, em relação à temperatura e umidade relativa, passa por uma mudança de estado físico, possivelmente pela cristalização da lactose presente na formulação, que passa do estado vítreo para o borrachoso. Ou seja, ao redor de 160h há uma mudança da tendência das curvas. Para uma análise científica

dessas observações, haveria necessidade da determinação da temperatura de transição vítrea dos produtos, que não foi feita.

Entre os resultados, o valor a^* foi o que apresentou resultados mais significativos, e, portanto, selecionado para o estudo cinético.

A ordem da reação foi determinada após o estudo dos maiores valores de R^2 . Os melhores resultados foram para uma reação de 2ª ordem. Os valores de $1/a^*$ em função do tempo, para cada temperatura (10, 20 e 30°C), foram então plotados em gráficos decimais. As equações das curvas e valores de R^2 , para as diferentes formulações, estão na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de R^2 e das equações das curvas, em 2ª ordem, para as três formulações, nas diferentes temperaturas de armazenamento.

Temperatura (°C)	Formulação 1		Formulação 2		Formulação 3	
	R^2	Equação (y)	R^2	Equação (y)	R^2	Equação (y)
10	0,856	-0,0001x-0,3618	0,863	-0,00008x-0,3439	0,866	-0,0001x-0,4116
20	0,989	-0,0003x-0,3655	0,965	-0,0002x-0,3447	0,952	-0,0001x-0,4199
30	0,918	-0,002x-0,2619	0,958	-0,0007x-0,2964	0,837	-0,0003x-0,3641

A Figura 6 é o gráfico de Arrhenius para as três formulações, cujas curvas possibilitaram a determinação da Energia de ativação (E_a).

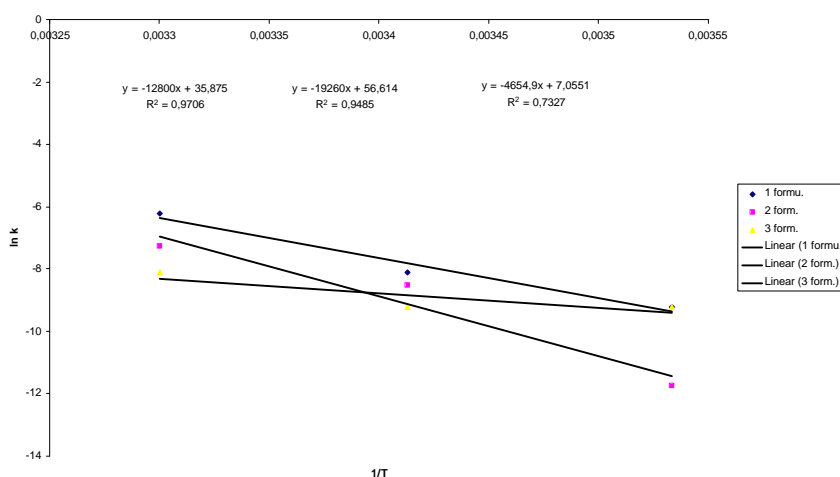


Figura 6. Curvas de $\ln k$ em função do inverso das temperaturas (Gráfico de Arrhenius) para as Formulações 1, 2 e 3

Os valores da Energia de ativação (E_a) e Q_{10} , para a perda de cor, monitorada pelo parâmetro a^* , das Formulações 1, 2 e 3, estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores da Energia de ativação (Ea) e Q₁₀ obtido pela Energia de ativação, das Formulações 1, 2 e 3.

Formulações	Ea (kcal/ gmol.K)	Q ₁₀ (equação)*
1	25,43	4,0
2	38,27	9,3
3	9,25	2,0

$$*Q_{10}=10^{(Ea/(0,46 \times T^2))}$$

Pela Tabela 4, observa-se que a Formulação 3 (com Choco System, sem leite desnatado e soro), possui maior estabilidade com relação à perda de cor, com o aumento da temperatura, seguida da Formulação 1 (sem leite desnatado, sem Choco System e com soro de leite) e da Formulação 2 (sem soro de leite, sem Choco System e com leite desnatado)

Conclusão

Através dos resultados da isoterma, pôde-se concluir que a umidade relativa crítica do chocolate branco é em torno de 70%, entretanto, como houve uma estabilidade microbiana, os teste de cinética foram feitos a uma umidade relativa ainda maior, para o aceleração da perda de qualidade do produto.

Pelos valores obtidos pela cinética, pôde-se concluir que a Formulação 3, por apresenta uma menor Energia de ativação, é mais estável com relação a perda de qualidade durante o armazenamento, comparada com as demais formulações.

Referências Bibliográficas

VERCET, A. Browning of white chocolate during storage. **Food Chemistry**, vol 81, p. 371-377, 2004.

JARDIM, D.C.P.; GERMER, S.P.M. **Atividade de água em alimentos**, Ital, Frutotec, Campinas-SP, 1997.

JARDIM, D. C. P., ORSE, A., CARDOSO, G.M.B.Q., MOURA, S. C. R. S., VISSOT, F.Z. **Relatório final** do projeto “Estudos dos parâmetros cinéticos de mistura achocolatada e isotermas de sorção de umidade”. ITAL/ Comissão PIBIC, 2007.