



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
DEPARTAMENTO DE FARMÁCIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM FARMÁCIA**

DAVI NATHAN FERNANDES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE DIFERENTES CHOCOLATES ATRAVÉS DE
MÉTODOS CINÉTICOS ISOCONVERSIONAIS**

**CAMPINA GRANDE
2024**

DAVI NATHAN FERNANDES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE DIFERENTES CHOCOLATES ATRAVÉS DE
MÉTODOS CINÉTICOS ISOCONVERSIONAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso (Artigo) apresentado ao Departamento do Curso de Graduação em Farmácia Generalista da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de farmacêutico.

Área de concentração: Farmácia.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Hugo Alencar Fernandes

**CAMPINA GRANDE
2024**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto em versão impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que, na reprodução, figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S237c Santos, Davi Nathan Fernandes dos.
Caracterização térmica de diferentes chocolates através de métodos cinéticos isoconversionais [manuscrito] / Davi Nathan Fernandes dos Santos. - 2024.
25 f. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, 2024.

"Orientação : Prof. Dr. Felipe Hugo Alencar Fernandes, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas".

1. Termogravimetria. 2. Análise térmica diferencial. 3. Modelos cinéticos. 4. Chocolate. I. Título

21. ed. CDD 615

DAVI NATHAN FERNANDES DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE DIFERENTES CHOCOLATES ATRAVÉS DE
MÉTODOS CINÉTICOS ISOCONVERSIONAIS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso
de Farmácia da Universidade Estadual
da Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de BACHAREL EM
FARMÁCIA

Aprovada em: 13/09/2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado eletronicamente por:

- **Felipe Hugo Alencar Fernandes** (***.026.964-**), em 10/12/2024 12:59:31 com chave **be7ae16eb70f11ef844f2618257239a1**.
- **Lidiane Pinto Correia** (***.912.274-**), em 12/12/2024 11:00:32 com chave **73c9b310b89111efacd606adb0a3afce**.
- **Paulo César Dantas da Silva** (***.194.894-**), em 10/12/2024 14:41:42 com chave **04942562b71e11ef8b3b1a7cc27eb1f9**.

Documento emitido pelo SUAP. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QrCode ao lado ou acesse https://suap.uepb.edu.br/comum/autenticar_documento/ e informe os dados a seguir.

Tipo de Documento: Folha de Aprovação do Projeto Final

Data da Emissão: 17/12/2024

Código de Autenticação: a695ad



À Deus e minha família, dedico.

“Enquanto eu estiver vivo, terei chances infinitas”. (Monkey D. Luffy em One Piece, de Eichiro Oda).

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição de cada uma das bases de chocolate utilizadas no estudo.	11
Tabela 2 - Eventos térmicos das curvas termogravimétricas dos chocolates (10 °C.min-1)....	17
Tabela 3 - Valores calculados através dos métodos FWO e KAS para a energia de ativação para o primeiro evento térmico das bases de chocolates empregadas no estudo.....	21

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - TGA do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite ct.	13
Gráfico 2 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite ct.	13
Gráfico 3 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite h.	14
Gráfico 4 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite h.	14
Gráfico 5 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate blend.	14
Gráfico 6 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate blend.	15
Gráfico 7 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate branco.	15
Gráfico 8 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate branco.	15
Gráfico 9 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate meio- amargo.	16
Gráfico 10 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate meio-amargo.....	16

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivos gerais	10
2.2	Objetivos específicos	10
3	METODOLOGIA	11
3.1	Delineamento	11
3.2	Obtenção dos chocolates	11
3.3	Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG)	12
3.4	Cinética de degradação não-isotérmica	12
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
4.1	Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial	13
4.2	Cinética de degradação não-isotérmica	19
5	CONCLUSÃO	22
	REFERÊNCIAS	22

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE DIFERENTES CHOCOLATES ATRAVÉS DE MÉTODOS CINÉTICOS ISOCONVERSIONAIS

THERMAL CHARACTERIZATION OF DIFFERENT CHOCOLATES USING ISOCONVERSIONAL KINETIC METHODS

Davi Nathan Fernandes dos Santos¹

RESUMO

O chocolate é produzido a partir da mistura de derivados do *Theobroma cacao L*; constituindo um sistema reológico de partículas sólidas dispersas numa fase gordurosa. Apresenta atividade biológica diversificada, com propriedades vasodilatadoras, anti-inflamatórias, antioxidantes e propriedades organolépticas positivas. Substâncias como a teobromina, ácido oxálico, polifenóis e flavonoides estão relacionadas aos efeitos biológicos. Dada essa gama de benefícios, há uma crescente demanda na exploração do uso do chocolate e seus componentes nas formulações farmacêuticas e suplementos nutricionais. Logo, torna-se visível o papel relevante do produto na indústria farmacêutica e alimentícia. Contudo, o processamento industrial pode comprometer a estabilidade dos componentes e a qualidade do chocolate. O presente estudo teve como fim a caracterização análise dos eventos térmicos envolvidos na cinética de degradação térmica 5 (cinco) bases de chocolate (duas bases de chocolate ao leite, uma base de chocolate blend, uma base de chocolate branco e uma base de chocolate maior-amargo) através da Análise Termogravimétrica (TGA) e da Análise Térmica Diferencial (DTA). As curvas foram obtidas em um analisador térmico simultâneo, modelo DTG-60 da marca Shimadzu[®], utilizando para TG cadinhos abertos de alumina com amostras padronizadas em $5 \pm 0,5$ mg e para DTA cadinhos fechados de alumínio com amostras padronizadas em 2 mg, ambos sob uma atmosfera de nitrogênio com vazão de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Faixas de aquecimento de 25 a 900 °C com razão de aquecimento de 2,5, 5, 10, 20 e $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foram utilizadas para TG e temperaturas entre 25 e 400 °C com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para DTA. O equipamento foi calibrado com oxalato de cálcio monohidratado. Para a cinética de degradação, os modelos cinéticos não-isotérmicos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akira-Sunose (KAS) foram utilizados para o cálculo da Energia de Ativação (E_a). Observaram-se 4 eventos térmicos principais para todas as bases, o primeiro evento ($\sim 202,00^\circ\text{C}$) é sugestivo da decomposição de açúcares como a lactose. O segundo evento ($\sim 240,00^\circ\text{C}$) sugere degradação da beta lactose, uma forma cristalina da lactose. O terceiro evento ($\sim 350,00^\circ\text{C}$), pode ser relacionado a degradação da manteiga de cacau. O 4º e último evento significativo ($+400,00^\circ\text{C}$) sugere a degradação de polissacarídeos e outros açúcares complexos. As E_a s referentes ao primeiro evento térmico para os chocolates ao leite CT foram de $114,94 \pm 4,37$ e $112,51 \pm 4,65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ calculadas pelos modelos FWO e KAS, respectivamente. Para o chocolate ao leite H, esses valores foram de, respectivamente, $115,91 \pm 3,67$ e $113,52 \pm 3,90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o chocolate blend: $116,48 \pm 4,51$ e $114,15 \pm 4,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o chocolate branco: $110,62 \pm 2,51$ e $107,94 \pm 2,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para o chocolate meio amargo: $116,06 \pm 4,42$ e $113,71 \pm 4,69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Infere-se, portanto, que as técnicas de TG e DTA se apresentaram eficazes na análise do perfil de degradação da cinética de degradação térmica das 5 bases de chocolate analisadas.

Palavras-Chave: Termogravimetria. Análise térmica diferencial. Modelos cinéticos. Chocolate.

¹ <http://lattes.cnpq.br/0618493737998475>
davinathanfernandes@gmail.com

ABSTRACT

Chocolate is produced from a mixture of derivatives of *Theobroma cacao* L., constituting a rheological system of solid particles dispersed in a fatty phase. It has diverse biological activity, with vasodilatory, anti-inflammatory, antioxidant and positive organoleptic properties. Substances such as theobromine, oxalic acid, polyphenols and flavonoids are related to its biological effects. Given this range of benefits, there is a growing demand for the use of chocolate and its components in pharmaceutical formulations and nutritional supplements. Therefore, the relevant role of the product in the pharmaceutical and food industries becomes clear. However, industrial processing can compromise the stability of the components and the quality of the chocolate. The present study aimed to characterize and analyze the thermal events involved in the thermal degradation kinetics of 5 (five) chocolate bases (two milk chocolate bases, one blend chocolate base, one white chocolate base and one dark chocolate base) through Thermogravimetric Analysis (TGA), Derivative Thermogravimetry (DTG) and Differential Thermal Analysis (DTA). The curves were obtained in a simultaneous thermal analyzer, model DTG-60 from Shimadzu®, using for TG open alumina crucibles with samples standardized at 5 ± 0.5 mg and for DTA closed aluminum crucibles with samples standardized at 2 mg, both under a nitrogen atmosphere with a flow rate of 100 mL.min⁻¹. Heating ranges from 25 to 900 °C with heating rates of 2.5, 5, 10, 20 and 40 °C.min⁻¹ were used for TG and temperatures between 25 and 400 °C with a heating rate of 10 °C.min⁻¹ for DTA. The equipment was calibrated with calcium oxalate monohydrate. For the degradation kinetics, the non-isothermal Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akira-Sunose (KAS) kinetic models were used to calculate the Activation Energy (Ea). Four main thermal events were observed for all bases, the first event (~202.00 °C) is suggestive of the decomposition of sugars such as lactose. The second event (~240.00 °C) suggests degradation of beta lactose, a crystalline form of lactose. The third event (~ 350.00 °C) may be related to the degradation of cocoa butter. The 4th and last significant event (+400.00 °C) suggests the degradation of polysaccharides and other complex sugars. The Eas related to the first thermal event for the CT milk chocolates were 114.94 ± 4.37 and 112.51 ± 4.65 kJ.mol⁻¹ calculated by the FWO and KAS models, respectively. For the H milk chocolate, these values were, respectively, 115.91 ± 3.67 and 113.52 ± 3.90 kJ.mol⁻¹. For the blend chocolate: 116.48 ± 4.51 and 114.15 ± 4.79 kJ.mol⁻¹. For white chocolate: 110.62 ± 2.51 and 107.94 ± 2.71 kJ.mol⁻¹. For semisweet chocolate: 116.06 ± 4.42 and 113.71 ± 4.69 kJ.mol⁻¹. It can therefore be inferred that the TG and DTA techniques were effective in analyzing the degradation profile of the thermal degradation kinetics of the 5 chocolate bases analyzed.

Keywords: Thermogravimetry. Differential thermal analysis. Kinetic models. Chocolate.

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de Análise Térmica começaram a ser desenvolvidas em meados de X, sendo utilizada em seus modelos iniciais, pela primeira vez em 1907 por P. Tuschot (Ionashiro, 2004). Ao longo do tempo, essas técnicas vêm sendo aperfeiçoadas e sua usabilidade e aplicação na análise dos mais diversos tipos de matrizes vem ganhando força. Isso se deve principalmente a quantidade de dados que é possível se obter e determinar a partir de diferentes técnicas dentro da análise térmica. Segundo Mackenzie (1979), a definição de análise térmica pode ser dada como “Grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura”.

A análise termogravimétrica (TGA) que, em função da temperatura, acompanha os eventos de variação na massa de uma amostra, permite determinar dados à cerca da composição e estabilidade da amostra, assim como a composição dos resíduos gerados, por exemplo (Ionashiro, 2004). Já a Termogravimetria Derivada (DTG) é, basicamente, a derivada da primeira curva TGA, sendo um arranjo matemático onde a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, permitindo a análise mais aprofundada dos dados e apresentando algumas vantagens em relação a TGA (Denari; Cavalheiro, 2012).

Portanto, a termogravimetria vem sendo amplamente utilizada no estudo térmico dos mais diversos tipos de materiais, sendo uma técnica de bastante força dentro da indústria farmacêutica, seja no controle de qualidade ou no estudo de compatibilidade entre fármacos e excipientes no desenvolvimento de novos medicamentos (Gabbott, 2008). A Análise Térmica Diferencial (DTA) determina, à medida em que ocorre o aquecimento concomitante da amostra e material de referência termicamente inerte, a diferença de temperatura entre os dois (Denari; Cavalheiro, 2012).

Juntas, estas técnicas podem fornecer dados importantes à cerca da caracterização térmica de determinados materiais, como ponto de fusão e ebulição, energia de ativação, eventos de perda de massa importantes. Além, principalmente, de ser capaz de determinar a composição da matriz, assim como também a interação entre eles e os efeitos nas curvas termoanalíticas obtidas.

O chocolate é um produto amplamente consumido pelo público em geral por todo o mundo. É visível que a principal matriz do chocolate, a manteiga de cacau (*Theobroma cacao*), apresenta diversas propriedades terapêuticas e nutricionais, como capacidade antioxidante, por exemplo. Propriedades estas que estão relacionadas com a presença de compostos naturais, tais como flavonoides, metilxantinas como a cafeína e teobromina. No entanto, o processamento industrial e, conseqüentemente a presença de aditivos e a substituição de componentes do chocolate por outras espécies gordurosas, por exemplo, podem ocasionar efeitos nutricionais negativos a depender da quantidade e periodicidade de consumo (Souza, 2010; Glicerina *et al.*, 2014; Cunha, 2024.). A utilização de técnicas de análise térmica apresenta-se viável na análise da composição dos chocolates, sendo importante também para determinar eventos térmicos envolvidos em sua degradação, que podem ser utilizados para análise da qualidade da matéria através da determinação da estabilidade de seus componentes, por exemplo (Barišić *et al.*, 2020).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Caracterizar termicamente diferentes tipos de chocolate utilizando as técnicas de análise térmica.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) descrever e discutir os eventos térmicos envolvidos na degradação das amostras de chocolate submetidas à taxa de aquecimento constante sob atmosfera de nitrogênio;

obter e discutir os parâmetros cinéticos da degradação das amostras de chocolate utilizando as técnicas de termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA);

- b) determinar a Energia de Ativação envolvida para os eventos de interesse analisados utilizando os métodos cinéticos Kissinger-Akira-Sunose e Flynn-Wall-Ozawa, além de discutir sua importância.

3 METODOLOGIA

3.1 Delineamento

O trabalho constitui uma pesquisa experimental, desenvolvida no Laboratório de Ensaaios e Desenvolvimento de Medicamentos (LABDEM) na Universidade Estadual da Paraíba.

3.2 Obtenção dos chocolates

Foram utilizadas 5 diferentes bases de chocolate fracionadas nos sabores: chocolate ao leite ct., chocolate ao leite h., chocolate meio amargo, chocolate blend e chocolate branco. As amostras de chocolate foram adquiridas no comércio local da cidade de Campina Grande – Paraíba e estão descritas na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 - Descrição de cada uma das bases de chocolate utilizadas no estudo.

Amostra	Lote da amostra	Composição
Chocolate ao leite ct.	VRB534	Açúcar, gordura vegetal, cacau em pó, leite integral em pó, soro de leite em pó, emulsificantes INS-322 (lecitina de soja) e INS-476 (polirricinoleato de poliglicerol) e aromatizantes.
Chocolate ao leite h.	20122144	Açúcar, gordura vegetal, cacau em pó, soro de leite em pó, emulsificantes: lecitina de soja e ésteres de ácido recinoléico interesterificado como poliglicerol e aromatizante.
Chocolate blend	31921099	Açúcar, gordura vegetal, cacau em pó, soro de leite em pó, emulsificantes: lecitina de soja e ésteres de ácido recinoléico interesterificado como poliglicerol e aromatizante.
Chocolate branco	30621037	Açúcar, gordura vegetal, leite integral em pó, emulsificantes: lecitina de soja e ésteres de interesterificado ácido recinoléico como poliglicerol e aromatizante.
Chocolate meio amargo	22822042	Açúcar, gordura vegetal,

cacau em pó, emulsificantes:
 lecitina de soja e ésteres de
 ácido recinoléico
 interesterificado como
 poliglicerol e aromatizante.

Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG)

Diferentes amostras de chocolates (ao leite, blend, meio amargo e chocolate branco) foram adquiridas no comércio da cidade de Campina Grande (Paraíba, Brasil) e analisadas através de um Analisador Térmico Simultâneo modelo DTG 60 da Shimadzu. As amostras foram submetidas à razões de aquecimento de 2,5°C/min, 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min e 40°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL/min. Porta-amostras de óxido de alumínio (5.8 mm de diâmetro x 5mm de altura), material altamente estável e resistente ao calor, foram utilizadas no acondicionamento das amostras, onde a massa das amostras pesada para cada análise foi de 5,00 ± 0,05 mg.

Para DTA, as diferentes bases de chocolate foram analisadas em sistema fechado de alumínio, sob atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL/min, utilizando-se para isso o mesmo equipamento. A massa analisada foi de 2,00 ± 0,005 mg. Os dados TG e DTA foram obtidos, onde foi possível avaliar a umidade, teor de cinza das amostras, energia de ativação para eventos térmicos de interesse e os demais eventos térmicos.

3.4 Cinética de degradação não-isotérmica.

A análise da cinética de degradação dos chocolates foi realizada através dos dados obtidos da análise Termogravimétrica (TG) em razões de aquecimento 2,5, 5, 10 e 20 e 40 °C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio.

No presente estudo, para a determinação da cinética de degradação das amostras foram utilizados os métodos de Flynn–Wall–Ozawa (FWO) e Kissinger Akahira–Sunose (KAS) que envolvem a determinação das temperaturas correspondentes aos valores fixos de α em diferentes razões de aquecimento. O método de FWO é explicado pela equação:

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 * \frac{E_a}{RT}$$

Em que “ β ” representa a taxa de aquecimento e está relacionado a velocidade com que a temperatura aumenta durante o experimento. “A” é o fator de frequência ou fator pré-exponencial e está relacionado à probabilidade de ocorrência da reação de degradação. “R” é constante dos gases, “ E_a ” representa a energia de ativação. É a energia mínima necessária para que uma determinada reação ocorra. “T” representa a temperatura do sistema durante o experimento. “ $g(\alpha)$ ” é uma função que descreve a progressão da reação e depende do modelo cinético específico adotado para o processo (Zhang, 2020; Borsoi *et al.*, 2016).

O modelo matemático de KAS é representado pela equação:

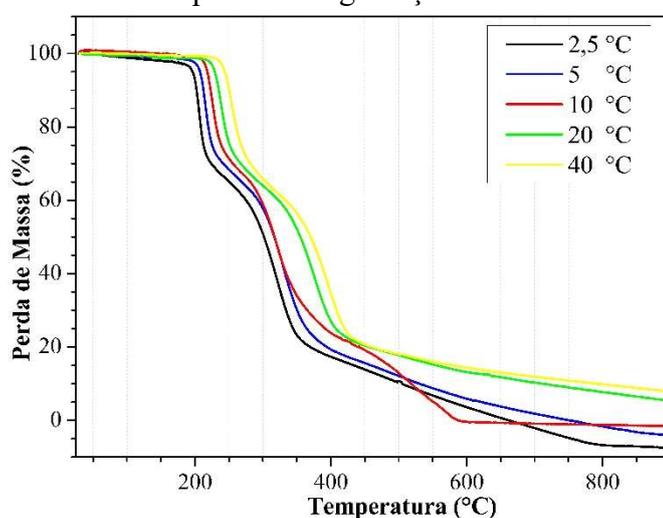
$$\ln = \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(x)} - \frac{E}{RT}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

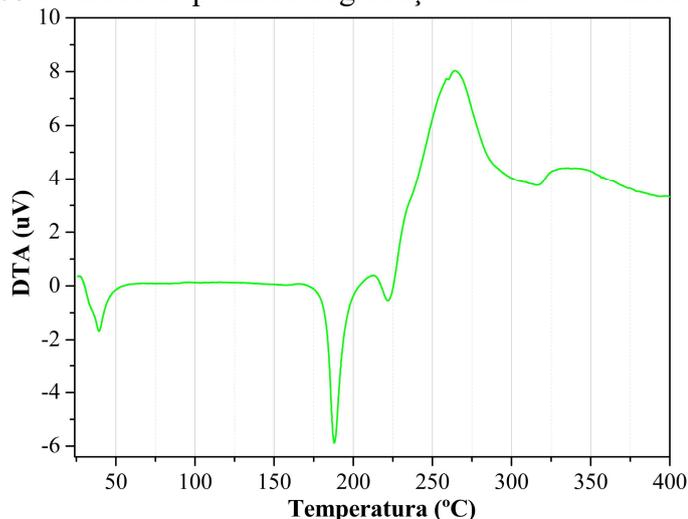
Para abordar a complexidade do chocolate e seus constituintes, é necessário utilizar uma ferramenta sensível capaz de identificar sua composição. Do ponto de vista termoanalítico, as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) são as opções mais adequadas para análise de alimentos, permitindo a avaliação da composição e a degradação do chocolate e de seus componentes (Rojek; Wesolowski, 2023; Zainal *et al.*, 2021). Os resultados obtidos para as amostras estão representados nos gráficos de 1 a 10 à seguir. Os eventos térmicos observados na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, estão dispostos na Tabela 2.

Gráfico 1 - TGA do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite ct.



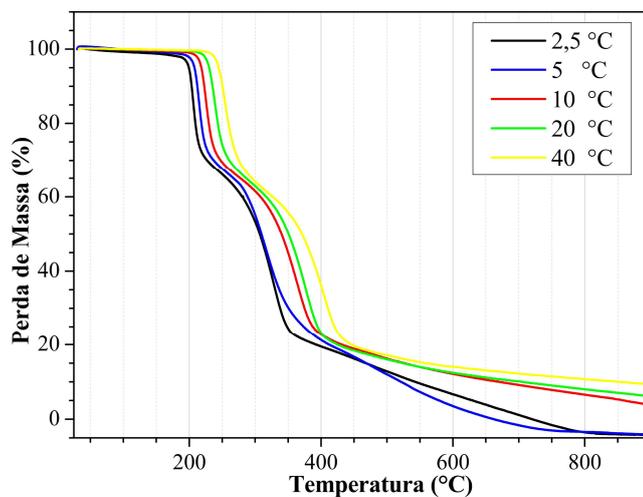
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 2 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite ct.



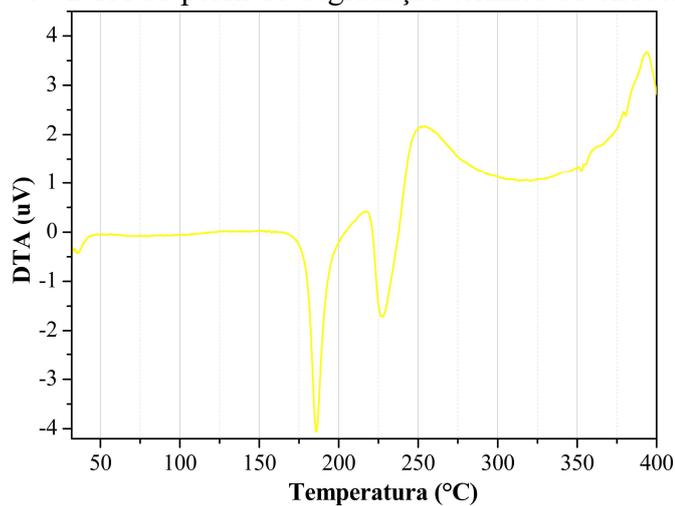
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 3 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite h.



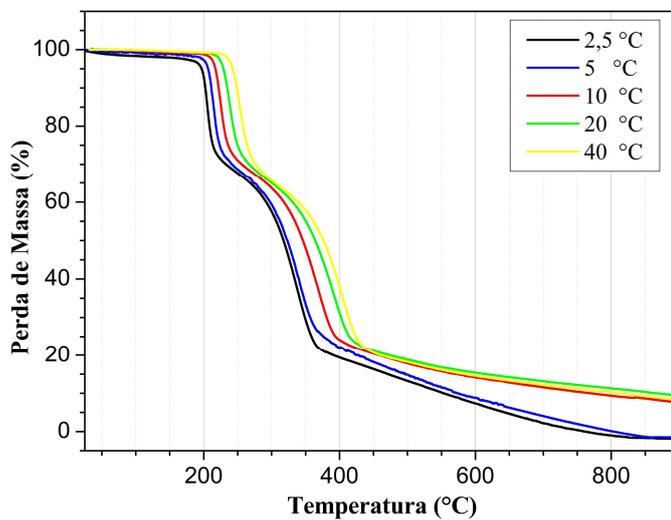
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 4 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate ao leite h.

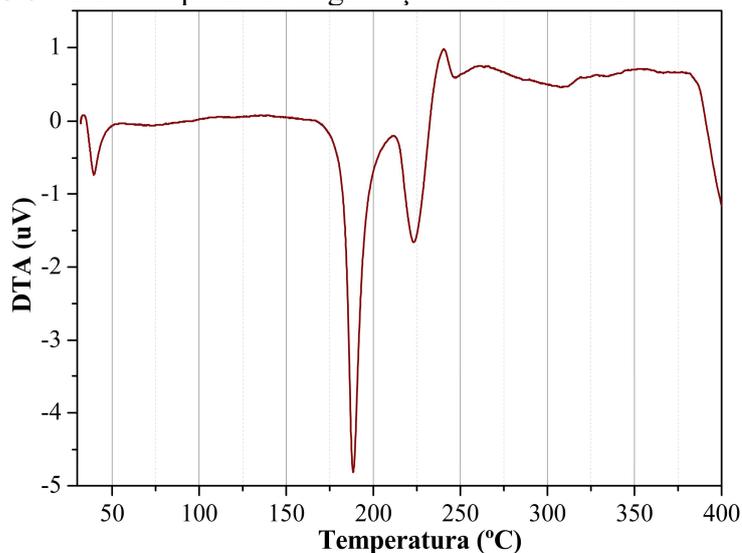


Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

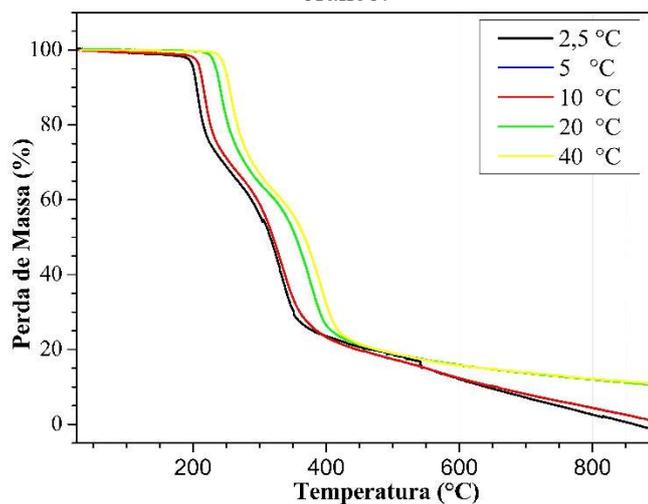
Gráfico 5 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate blend.



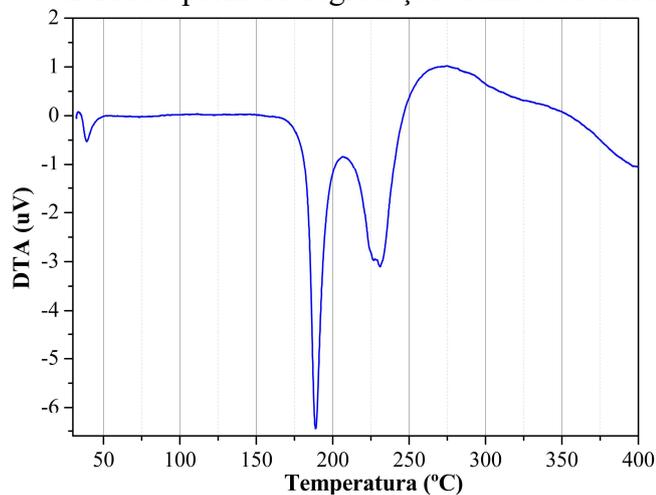
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 6 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate blend.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

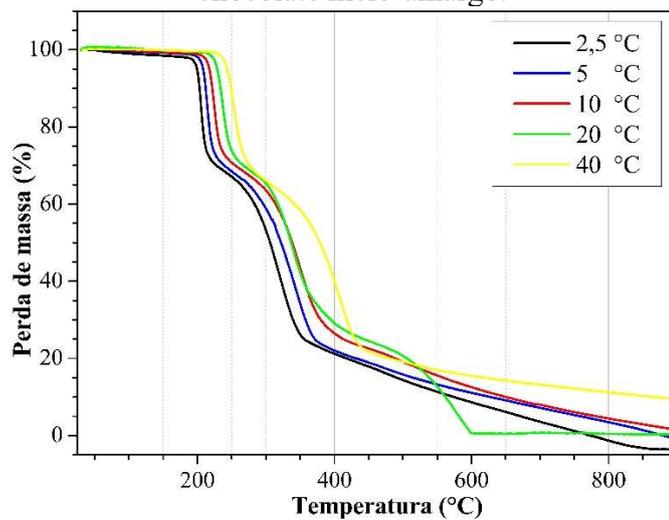
Gráfico 7 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate branco.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 8 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate branco.

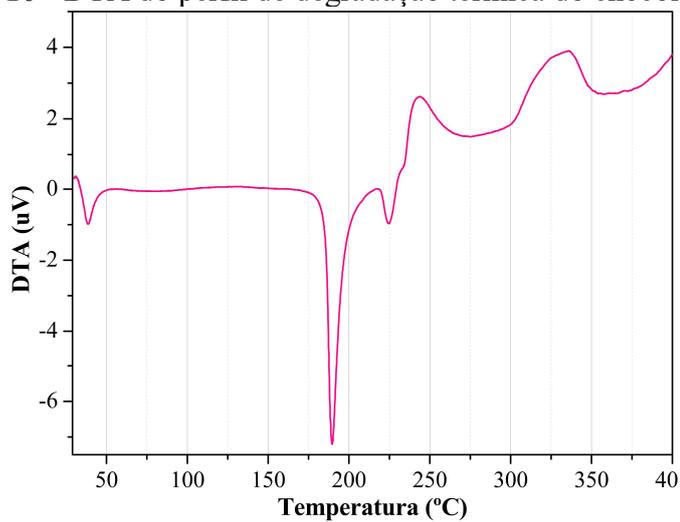
Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 9 - Análise Termogravimétrica do perfil de degradação térmica do chocolate meio-amargo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Gráfico 10 - DTA do perfil de degradação térmica do chocolate meio-amargo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

Tabela 2 - Eventos térmicos das curvas termogravimétricas dos chocolates (razão de 10 °C.min⁻¹).

Chocolate ao leite ct	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T inicial (°C)	222,28	291,62	315,47	506,52
T final (°C)	235,12	310,43	347,96	546,71
Perda de massa (%)	28,37	11,37	32,53	24,32
Chocolate ao leite h	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T inicial (°C)	219,16	245,31	334,73	406,51
T final (°C)	233,16	246,96	377,94	466,58
Perda de massa (%)	27,61	8,39	36,88	19,36
Chocolate blend	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T inicial (°C)	217,42	238,79	340,49	383,73
T final (°C)	231,03	249,72	373,64	403,68
Perda de massa (%)	24,30	9,34	33,08	20,37
Chocolate branco	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T inicial (°C)	222,77	250,05	335,33	391,82
T final (°C)	239,19	266,90	370,90	418,19

Perda de massa (%)	25,25	12,94	30,82	19,18	
Chocolate amargo	meio	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
T inicial (°C)	222,81	240,57	323,26	397,88	
T final (°C)	230,45	245,12	369,38	472,12	
Perda de massa (%)	25,27	7,48	35,96	25,33	

Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

A partir da interpretação dos dados fornecidos pelos gráficos de 1 a 10 com os dados da Tabela 2, nota-se a presença de 4 principais eventos térmicos consecutivos. Onde 3 bases de chocolate apresentaram comportamento termogravimétrico semelhantes (Os chocolates ao leite, blend e meio amargo).

Logo, ao partir para análise dos eventos térmicos presentes e análise na literatura, é válido sugerir que o primeiro evento térmico significativo registrado está relacionado a uma provável decomposição de açúcares como a lactose, que apresenta ponto de fusão em torno de 202,00 °C, o qual pode ser comprovado nos eventos endotérmicos nas curvas de DTA, é válido ressaltar que o início ou término do evento pode ser deslocado em razão de possíveis interações com outros componentes e substâncias presentes no produto. O segundo evento que ocorreu em torno de 240,00 °C pode estar associado a uma possível degradação da beta lactose, a qual é uma das formas cristalinas da lactose que está presente no soro do leite em pó presente na composição (Pires; Mussel; Yoshida; 2017)

No terceiro evento observa-se perda de massa, que é característica da degradação térmica da manteiga de cacau que se decompõe em aproximadamente 350,00 °C. A manteiga de cacau é um ingrediente crucial no processo produtivo do chocolate, uma vez que é o principal composto responsável pela estruturação na composição do chocolate, esse processo de estruturação ocorre durante o processo de resfriamento do chocolate. No quarto evento, ocorrido em temperatura acima de 400,00 °C, foi observada perda contínua de massa devido possivelmente à grande degradação de açúcares complexos como os polissacarídeos. Durante o aquecimento, esses carboidratos podem sofrer degradação térmica, levando a formação de outros compostos, o que altera a estrutura e o perfil químico do cacau e, conseqüentemente, do produto final (Materazzi *et al.*, 2014; Ostrowska-Ligęza *et al.*, 2018; Sonwai; Mackley, 2006; Gouveia *et al.*, 2019; Redgwell *et al.*, 2003; Granvogel *et al.*, 2006).

Para o chocolate branco, o segundo evento térmico aconteceu próximo a 260,00 °C, sendo uma temperatura maior quando comparado aos demais chocolates. Analisando o trabalho desenvolvido por Drosu e Krokida (2024), é possível observar que a presença de certos componentes como o leite em pó integral e outros ingredientes podem influenciar no comportamento dos eventos térmicos bservados. O que pode explicar o deslocamento do evento térmico em questão para o chocolate branco.

No chocolate meio amargo o primeiro evento endotérmico apresentou maior perda de calor envolvida (-312,34 mJ), que pode estar associado a um maior conteúdo de cacau presente no chocolate meio amargo em comparação com outros tipos de chocolate. Além disso, no chocolate meio amargo é adicionada em sua preparação uma pequena porção de emulsificante, devido à natureza hidrofílica dos cristais de açúcar, visando melhorar a compatibilidade com a manteiga de cacau hidrofóbica (Ligeza, 2018; Fernandes; Muller; Sandoval; 2013).

Ao analisar as curvas termogravimétricas, também é possível observar que, conforme a razão de aquecimento aumenta, a curva desloca-se levemente. Maior quantidade de energia térmica está disponível para o sistema em casos de razões de aquecimento baixas e o fluxo de nitrogênio necessita de mais tempo para até atingir o equilíbrio com a temperatura da amostra. Em casos de razões de aquecimento altas, o tempo decorrido para que a reação se inicie é menor. Logo, diferentes razões de aquecimento podem deslocar eventos termogravimétricos ocasionando variações nos valores de perda de massa. Neste contexto, é fundamental utilizar razões de aquecimento diferentes na análise termogravimétrica (Witkowski; Stec; Hull; 2016).

4.2 Cinética de degradação não-isotérmica

Os modelos cinéticos de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akira-Sunose (KAS) foram aplicados em nove frações de decomposição. A energia de ativação (E_a) foi calculada através coeficiente angular das retas obtidas pelo logaritmo de β versus $1000/T$ para o método

FWO. A energia de ativação para as amostras foi calculada multiplicando o coeficiente angular da linha pela constante dos gases ($R = 8,31 \text{ kJ mol}^{-1}$). Foi possível verificar que no modelo cinético FWO (Tabela 3) a energia média de ativação das bases de chocolate: chocolate ao leite ct., chocolate ao leite h., e o chocolate blend tendeu a aumentar, já o chocolate branco ($110,62 \text{ kJ mol}^{-1}$) a energia de ativação diminuiu em comparação com as demais bases.

No modelo cinético KAS (Tabela 3) a energia de ativação das quatro bases de chocolate (chocolate ao leite ct., chocolate ao leite h., chocolate blend e chocolate meio amargo) apresentou aumento, já para a base de chocolate branco a energia de ativação nesse modelo cinético também diminuiu ($107,94 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabela 3 - Valores calculados através dos métodos FWO e KAS para a energia de ativação para o primeiro evento térmico das bases de chocolates empregadas no estudo.

Amostras	Faixas de temperatura ($T_{on\ ser\ and\ end\ set}$ (°C))					Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)	
	(β) 2,5 °C min ⁻¹	(β) 5 °C min ⁻¹	(β) 10 °C min ⁻¹	(β) 20 °C min ⁻¹	(β) 40 °C min ⁻¹	FWO	KAS
Chocolate ao leite ct.	201,76 - 211,85	209,69 - 221,63	218,54 - 233,62	229,95 - 247,19	244,11 - 264,22	114,94 ± 4,37	112,51 ± 4,65
Chocolate ao leite h;	203,44 - 211,41	209,31 - 221,22	219,16 - 233,16	230,94 - 245,99	245,06 - 263,66	115,91 ± 3,67	113,52 ± 3,90
Chocolate blend	201,07 - 210,24	211,19 - 219,52	217,31 - 231,03	230,16 - 245,83	243,42 - 261,40	116,48 ± 4,51	114,15 ± 4,79
Chocolate branco	201,39 - 213,65	209,99 - 225,08	222,77 - 239,19	233,80 - 253,71	247,81 - 268,15	110,62 ± 2,51	107,94 ± 2,71
Chocolate amargo	201,08 - 209,46	209,45 - 219,90	218,22 - 230,04	229,32 - 244,16	243,88 - 261,92	116,06 ± 4,42	113,71 ± 4,69

Fonte: Elaborada pelo autor, 2024.

5 CONCLUSÃO

O chocolate é descrito na literatura como um alimento funcional, isso se dá em razão das substâncias presentes em sua constituição, que conferem a ele diversas propriedades, como atividade antioxidante, anti-inflamatória, etc. Além disso, é um alimento altamente procurado em função de suas características organolépticas. Em razão disto, é um alimento que pode apresentar diversas aplicações dentro da indústria farmacêutica e de alimentos, seja na incorporação a formas farmacêuticas com o objetivo de melhorar suas características organolépticas ou no enriquecimento de suas características como alimento funcional.

Para isso, no entanto, torna-se necessária uma adequada caracterização do mesmo, visando obter conhecimento sobre a estabilidade dos componentes presentes no alimento. O processo produtivo do chocolate contempla diversas etapas onde o aquecimento pode comprometer a estabilidade dos constituintes presentes que são responsáveis pelos benefícios conferidos ao alimento.

Neste trabalho as técnicas de análise térmica de TGA e DTA foram utilizadas com o objetivo de caracterizar o perfil de degradação e determinar a cinética de degradação de diferentes bases de chocolate. A eficácia das técnicas em fornecer os dados de maneira precisa e simples foi observada, onde para os objetivos do almejado, as técnicas alcançaram sucesso. Na análise cinética do perfil de degradação dos chocolates, os métodos isoconversionais mostraram-se particularmente vantajosos, sendo capazes de determinar o valor da Energia de Ativação sem a necessidade de um modelo cinético específico.

Enquanto ao perfil termogravimétrico, as técnicas implementadas mostraram eficácia dentro das condições de trabalho pré-estabelecidas. Observaram-se 4 eventos térmicos principais para todas as bases, o primeiro evento ($\sim 202,00$ °C) é sugestivo da decomposição de açúcares como a lactose. O segundo evento ($\sim 240,00$ °C) sugere degradação da beta lactose, uma forma cristalina da lactose. O terceiro evento ($\sim 350,00$ °C), pode ser relacionado a degradação da manteiga de cacau. O 4º e último evento significativo ($+400,00$ °C) sugere a degradação de polissacarídeos e outros açúcares complexos.

As E_{as} referentes ao primeiro evento térmico para os chocolates ao leite CT foram de $114,94 \pm 4,37$ e $112,51 \pm 4,65$ kJ.mol⁻¹ calculadas pelos modelos FWO e KAS, respectivamente. Para o chocolate ao leite H. esses valores foram de, respectivamente, $115,91 \pm 3,67$ e $113,52 \pm 3,90$ kJ.mol⁻¹. Para o chocolate blend: $116,48 \pm 4,51$ e $114,15 \pm 4,79$ kJ.mol⁻¹. Para o chocolate branco: $110,62 \pm 2,51$ e $107,94 \pm 2,71$ kJ.mol⁻¹. Para o chocolate meio amargo: $116,06 \pm 4,42$ e $113,71 \pm 4,69$ kJ.mol⁻¹.

No que tange as limitações do estudo, as técnicas utilizadas podem ainda ser complementadas com técnicas DSC, que são amplamente descritas na literatura na determinação dos parâmetros avaliados no presente estudo. O que pode constituir uma análise futura para as bases de chocolate analisadas.

REFERÊNCIAS

- ADAPTAR, Larrie Antoni B. *et al.*. Cacau filipino (*Theobroma cacao* L.) e tablea. *SciEnggJ*, v. 17, n. 02, 2024.
- AFOAKWA, Emmanuel Ohene. *Ciência e tecnologia do chocolate*. John Wiley & Sons, 2016.
- BARIŠIĆ, Veronika *et al.*. Conteúdo de 5-hidroximetilfurfural e acrilamida da casca de cacau tratada com descarga elétrica de alta voltagem. *Food Control*, v. 110, p. 107043, 2020.

BORSOI, Cleide *et al.*. Comportamento de degradação térmica de nanofibras de celulose e nanowhiskers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 126, p. 1867-1878, 2016.

CUNHA, Ana Clara Vieira da. Caracterização térmica e espectroscópica de chocolate medicamentoso contendo captopril para terapêutica cardiovascular na pediatria. 2024. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2024.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Princípios e aplicações de análise térmica. **São Carlos: IQSC**, p. 40, 2012.

DROSOU, Christina; KROKIDA, Magdalini. Enriquecimento de chocolate branco com β -caroteno microencapsulado: impacto nas características de qualidade e estabilidade do β -caroteno durante o armazenamento. **Foods**, v. 13, n. 17, p. 2699, 2024.

FERNANDES, Vanessa A.; MÜLLER, Alejandro J.; SANDOVAL, Aleida J. Características térmicas, estruturais e reológicas de chocolate amargo com diferentes composições. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 1, p. 97-108, 2013.

GABBOTT, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. 1a ed. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008.

GLICERINA, Virginia *et al.*. The influence of different processing stages on particle size, microstructure, and appearance of dark chocolate. *Journal of Food Science*, v. 79, n. 7, p. E1359-E1365, 2014.

GOUVEIA, Julia Rocha *et al.*. Transições térmicas da manteiga de cacau: um novo método de caracterização por modulação de temperatura. *Foods*, v. 8, n. 10, p. 449, 2019.

GRANVOGL, Michael; BUGAN, Susanne; SCHIEBERLE, Peter. Formação de aminas e aldeídos a partir de aminoácidos parentais durante o processamento térmico de cacau e sistemas modelo: novos insights sobre as vias da reação de strecker. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 5, p. 1730-1739, 2006.

HAIJIYEVA, Sevinj; SHAMILOVA, Maltam. Caracterização das propriedades térmicas de gorduras extraídas de chocolates ao leite, branco, amargo e chocolate em pó pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). *New Materials, Compounds and Applications*, v. 5, n. 2, p. 102-109, 2021.

IONASHIRO, M. Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004, 82 p.

JAGTAP, A., KALBANDE, S.R. Investigation on pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of soybean straw: a comparative study using model-free methods. *Biorefinery Biomass Convers* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02228-9>.

MACKENZIE, R. C; Differential Thermal Analysis. New York: Academic Press, 1970, vol. 1 Fundamental Aspects. 775p.

OSTROWSKA-LIGEZA, Ewa *et al.*. Caracterização das propriedades térmicas do chocolate rubi usando métodos DSC, PDSC e TGA. *Applied Sciences*, v. 13, n. 9, p. 5221, 2023.

OSTROWSKA-LIGEZA, Ewa *et al.*. Um estudo comparativo das propriedades térmicas e texturais de chocolates ao leite, branco e amargo. *Thermochimica Acta*, v. 671, p. 60-69, 2019.

OSTROWSKA-LIGEZA, E. *et al.*. Thermogravimetric characterization of dark and milk chocolates at different processing stages. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 134, n. 1, p. 623–631, 1 out. 2018.

PIRES, Sumaia Araújo; MUSSEL, WN; YOSHIDA, Maria Irene. Caracterização do estado sólido e compatibilidade farmacêutica entre citalopram e excipientes usando técnicas térmicas e não térmicas. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 127, p. 535-542, 2017.

REDGWELL, R. J.; TROVATO, V.; CURTI, D. Cocoa bean carbohydrates: roasting-induced changes and polymer interactions. **Food Chemistry**, v. 80, n. 4, p. 511-516, 2003.

ROJEK, Barbara; WESOLOWSKI, Marek. A combined differential scanning calorimetry and thermogravimetry approach for the effective assessment of drug substance-excipient compatibility. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 148, n. 3, p. 845-858, 2023.

SANDOVAL, Aleida J. *et al.*. Composição e caracterização termogravimétrica dos componentes dos grãos de cacau Trinitario (*Theobroma cacao* L.) fermentados e secos venezuelanos: grãos inteiros, grãos descascados e cascas. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia*, v. 1, pág. 39-46, 2019.

SONWAI, Sopark; MACKLEY, MR. O efeito do cisalhamento na cristalização da manteiga de cacau. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 7, p. 583-596, 2006.

SOUZA, A. D S. L. D; Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa de chocolates amargos. 2010. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

VÁSQUEZ, Christian *et al.*. O efeito da composição no comportamento reológico de chocolates comerciais. *LWT*, v. 111, p. 744-750, 2019.

WITKOWSKI, Artur; STEC, Anna A.; HULL, T. Richard. Decomposição térmica de materiais poliméricos. **SFPE handbook of fire protection engineering**, p. 167-254, 2016.

ZAINAL, Nurul Fatahah Asyqin *et al.*. Thermal analysis: basic concept of differential scanning calorimetry and thermogravimetry for beginners. *Chemistry Teacher International*, v. 3, n. 2, p. 59-75, 2021.

ZHANG, Xin. Aplicações de métodos cinéticos em análise térmica: uma revisão. *Engineered Science*, v. 14, n. 2, p. 1-13, 2020.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, acima de tudo, a Deus e Nossa Senhora. Pois foram em quem, a qualquer momento, pude me apoiar e ter confiança para seguir a cada dia de minha vida.

Agradeço a meus pais, Fátima e Francisco, por sempre estarem ao meu lado, prestando todo tipo de apoio. A tudo que consegui e consigo, devo a eles..

Agradeço a minha avó Neuza, minhas tias e minha família, alicerces sobre o qual minhas bases e princípios estão fundamentados. Especialmente a minha prima, Kallyne, a qual tenho como uma irmã mais velha e me serviu de exemplo ao longo de toda trajetória até o presente momento.

Agradeço a cada um dos amigos que fiz durante toda a minha vida, são poucos, mas são as pessoas corretas.

Tenho imensa gratidão e respeito ao meu orientador, o professor Felipe Hugo, a quem muito me ensinou e instruiu na vida acadêmica, devo a ele os trabalhos desenvolvidos e conhecimentos adquiridos.

E igualmente, presto meus agradecimentos a minha equipe de laboratório, Jessé, Myllena, Rodrigo, Niedja e Ana. Essas pessoas foram importantes em todos os sentidos dentro das atividades desempenhadas, tornando-se amigos queridos.

Gosto muito da minha turma, estamos juntos desde o início do curso e agradeço a eles os bons momentos.

Ao time de futsal do curso, Alquimista, agradeço por terem se tornado uma família para minha pessoa. Os fins de semana tornaram-se mais divertidos. Além de companheiros, amigos.

Agradeço às instituições de fomento INCT CiMol, FAPESQ e CAPES as quais foram fundamentais no desenvolvimento do estudo, contribuindo financeiramente com todos os custos necessários.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço por fim, mas sem menor importância, a obra que me acompanhou desde minha infância, One Piece, moldando minhas atitudes e modos, sendo motivo de alegria e impulso a cada capítulo lido. Ao meu personagem de maior inspiração Monkey D. Luffy.