



**HÍRIA CRISTINA IFANGER AMBIEL**

**“DESENVOLVIMENTO DE HARDFAT À BASE DE ÓLEO DE  
ALGODÃO E ÓLEO DE CRAMBE TOTALMENTE HIDROGENADO  
PARA APLICAÇÃO EM SPREAD DE CHOCOLATE”**

**CAMPINAS  
2013**





UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**HÍRIA CRISTINA IFANGER AMBIEL**

**“DESENVOLVIMENTO DE HARDFAT À BASE DE ÓLEO DE  
ALGODÃO E ÓLEO DE CRAMBE TOTALMENTE  
HIDROGENADO PARA APLICAÇÃO EM SPREAD DE  
CHOCOLATE”**

**Orientadora: Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA HÍRIA CRISTINA IFANGER AMBIEL,  
E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES**

Assinatura do Orientador

---

**CAMPINAS  
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

Am16d      Ambiel, Híria Cristina Ifanger  
Desenvolvimento de hardfat à base de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado para aplicação em spread de chocolate / Híria Cristina Ifanger  
Ambiel. -- Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Spread. 2. Chocolate. 3. Crambe abyssinica.  
I. Gonçalves, Lireny Aparecida Guaraldo. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Hardfat development based on cotton seed oil and fully hydrogenated crambe oil for chocolate spread application.

Palavras-chave em Inglês:

Spread

Chocolate

Crambe abyssinica

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves [Orientador]

Ana Paula Badan Ribeiro

Suzanna Caetano da Silva Lannes

Data da defesa: 08-03-2013

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves  
Orientadora

---

Profa. Dra. Ana Paula Badan Ribeiro  
Membro Titular  
FCA/UNICAMP

---

Profa. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes  
Membro Titular  
FCF/USP

---

Dr. Chiu Chih Ming  
Membro Suplente  
FEA/UNICAMP

---

Profa. Dra. Juliana Neves Rodrigues Ract  
Membro Suplente  
FCF/USP

*Dedico este trabalho  
aos meus pais, que são meu porto seguro  
e aos meus irmãos, pelo apoio e amor incondicional.*

*Muito obrigada!*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida, pessoas e oportunidades abençoadas que foram colocados em meu caminho.

À minha orientadora, Profa. Dra. Lireny, pela ajuda, ensinamentos e confiança nestes anos de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Chiu, por compartilhar seu conhecimento e ajudar em todos os momentos, serei sempre grata.

Aos membros desta banca examinadora, Ana Paula, Suzana, Chiu e Juliana, pelas correções e sugestões feitas neste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Camilia, Erik, Julio, Elida, Alaide, Aliciane e Ingrid, pela amizade, companheirismo, palavras de apoio e ajuda na realização deste trabalho.

À equipe e alunos do Laboratório de Óleos e Gorduras, que me auxiliaram durante as infinitas análises.

Aos amigos da Emulzint, em especial, Alexandre, Ana Claudia, Inês, Kenzi, Michele, Paulo, Samuel, Valdemir e Willian pela ajuda nos testes práticos e apoio no Mestrado.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli e a sua aluna Roberta, pela atenção e colaboração nos testes de microscopia realizados na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP/SP.

Ao Prof. Dr. Lisandro e seus alunos Guilherme e Fernanda, pela grande colaboração nos testes de Difração de Raio-X realizados no Instituto de Física da UNICAMP.

À equipe do Chocolab, pela colaboração nos testes de textura realizados na Faculdade de Engenharia de Química da UNICAMP.

À Bia, pela grande ajuda e paciência com o tratamento das imagens e figuras do trabalho.

Aos meus amigos e familiares pelo apoio, amizade e compreensão nos momentos mais críticos do Mestrado.

À FAPESP, CAPES e CNPQ, pelo apoio na compra de materiais e equipamentos utilizados neste trabalho.

A todos do projeto temático que ajudaram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OA	Óleo de Algodão
OCTH	Óleo de Crambe totalmente Hidrogenado
HF	<i>Hardfat</i>
CGS	Conteúdo de Gordura sólida
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TAG	Triacilglicerol
DAG	Diacilglicerol

## ÍNDICE

1.	Introdução Geral .....	1
2.	Revisão Bibliográfica.....	2
2.1	Óleos e Gorduras.....	2
2.2	Principais óleos de origem vegetal.....	2
2.2.1	Óleo de Algodão .....	2
2.2.1.1	Composição e Propriedades Físico-Químicas do óleo de algodão .....	3
2.2.2	Óleo de Crambe.....	4
2.2.2.1	Composição e propriedades Físico-Químicas do óleo de crambe .....	5
2.3	Modificação de óleos e gorduras.....	6
2.3.1	Fracionamento .....	6
2.3.2	Hidrogenação.....	7
2.3.3	Interesterificação.....	7
2.3.3.1	Interesterificação enzimática .....	8
2.3.3.2	Interesterificação química.....	8
2.4	<i>Hardfats</i> .....	9
2.5	Cristalização.....	9
2.5.1	Cristalização de gorduras.....	9
2.5.2	Conteúdo de Gordura Sólida (CGS).....	10
2.5.3	Cinética da Cristalização .....	11
2.5.4	Polimorfismo .....	12
2.5.5	Comportamento Térmico - Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	15
2.5.6	Difração de Raios-X.....	17
2.5.7	Microscopia sob luz polarizada .....	17
2.5.8	Consistência .....	18
2.6	Aspectos nutricionais dos ácidos graxos de cadeia longa.....	20
2.7	Aplicação de gordura em <i>spreads</i> de chocolates .....	21
2.7.1	<i>Spreads</i> .....	21
2.7.2	Exsudação de óleo.....	22

3.	Objetivo.....	24
4.	Material e Método .....	24
4.1	Matérias-primas .....	24
4.2	Produção do <i>Spread</i> de Chocolate.....	25
4.2.1	Formulação do <i>Spread</i> de Chocolate .....	25
4.2.2	Processo de produção em escala piloto .....	25
4.3	Ensaio de interesterificação química .....	26
4.4	Métodos analíticos .....	26
5.	Resultados e Discussão .....	30
5.1	Caracterização das matérias-primas individuais e das misturas antes e após a reação de interesterificação química.....	30
5.1.1	Composição em ácidos graxos, índice de iodo e saponificação .....	30
5.1.2	Composição Triacilglicerólica .....	33
5.2	Conteúdo de Gordura Sólida e ponto de fusão.....	37
5.3	Diagrama isossólidos .....	41
5.4	Cinética de Cristalização .....	42
5.5	Isoterma de cristalização das misturas de gorduras do <i>spread</i> .....	46
5.6	Análises complementares das gorduras interesterificadas selecionadas para aplicação no <i>spread</i> de chocolate.....	49
5.6.1	Comportamento térmico por calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	49
5.6.2	Microestrutura .....	57
5.6.3	Polimorfismo .....	60
5.7	Processo de produção do <i>spread</i> de chocolate.....	65
5.8	Consistência.....	65
5.9	Exsudação de óleo.....	67
6.	Conclusões .....	69

7.	Sugestões de trabalhos futuros .....	71
8.	Referências .....	72
	<b>Anexos</b> .....	<b>79</b>

## RESUMO

O *spread* é um creme de chocolate espalhável, composto basicamente de óleo, gordura vegetal, açúcar, cacau em pó e lecitina de soja. Atualmente o uso de *spread* de chocolate não se restringe apenas ao varejo, mas também têm sido largamente aplicado no mercado de panificação, que o utiliza para decoração de produtos de confeitaria, recheios, coberturas etc. Pelo alto teor de óleo, um dos problemas enfrentados pela indústria é a exsudação, que é agravada em temperaturas elevadas de armazenamento e transporte. Uma das formas de se evitar a exsudação de óleo é a utilização de *hardfats*, que são gorduras de alto ponto de fusão e que aceleram a velocidade de cristalização da gordura, ocluindo o óleo da formulação. No entanto, para uso específico em *spreads*, esta matéria-prima é importada, o que dificulta o seu fornecimento e o seu custo torna-se elevado. Assim, o desenvolvimento de uma opção de *hardfat* nacional para uso específico em *spreads* de chocolate, visando à redução da exsudação de óleo durante o armazenamento, é interessante sob o ponto de vista da indústria de alimentos. A partir da análise da composição de ácidos graxos da amostra de *hardfat* importada, optou-se pela utilização de óleo de algodão (OA) e óleo de crambe (*Crambe abyssinica*) totalmente hidrogenado (OCTH) para a composição da *hardfat* nacional. A produção da *hardfat* foi realizada através da interesterificação química, em escala laboratorial, de misturas destes óleos, nas proporções de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 OA:OCTH. O estudo dos perfis destas misturas foi feito pela comparação das amostras antes e após a reação de interesterificação com a *hardfat* importada. Análises de perfil de ácidos graxos, conteúdo de gordura sólida, isoterma de cristalização das gorduras puras e das misturas das gorduras presentes na formulação do *spread* foram realizadas para definição da fração de OA:OCTH que apresentasse o resultado próximo ao da *hardfat* importada. As frações 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram os melhores resultados, sendo então analisadas termicamente através da Calorimetria de Varredura Diferencial, Difração de Raio-X e Microscopia Sob Luz Polarizada, juntamente com a *hardfat* importada. Estas gorduras foram escolhidas e aplicadas na formulação de *spread* de chocolate com o objetivo de avaliar a exsudação de óleo durante o armazenamento em temperaturas altas. Verificou-se que a fração 50:50 OA:OCTH apresentou resultados semelhantes ao da *hardfat* importada, indicado que esta *hardfat* poderá ser uma opção à indústria brasileira para minimizar a exsudação de óleo em *spread* de chocolate.

**Palavras-chave:** *Spread*, chocolate, *Crambe abyssinica*, exsudação de óleo, *hardfat*.

## SUMMARY

The spread is a spreadable chocolate cream, consisting essentially of oil, vegetable shortening, sugar, cocoa powder and soya lecithin. Currently the use of chocolate spread is not restricted to retail, but it has also been widely applied by the bakery market that uses this product in confectionery product as fillings, couvertures etc. Because of the high amount of oil, one of the problems that the industry faces is the exudation, which is exacerbated at elevated temperatures during transport or storage. One way to avoid oil exudation is using hardfats which occludes the oil and accelerates the crystallization rate of the fat because of their high melting point. However, since this raw material is imported it makes supply more difficult and increases its price, thus developing a national hardfat for specific use in chocolate spreads aimed at reducing oil exudation during Storage is interesting from the point of view of food industry. After analyzing the fatty acid composition of imported hardfat (HF) we chose to use cottonseed oil (OA) and fully hydrogenated crambe oil (OCTH) (*Crambe abyssinica*) for the composition of the national hardfat. At laboratory scale, the production of hardfat was performed by chemical interesterification of mixtures of these oils in proportions of 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 and 50:50 OA: OCTH. The study on the profiles of such mixtures was made by comparing the samples before and after interesterification reaction with the HF. In order to define the fraction of OA: OCTH which has similar results as the HF, some analysis were performed on fatty acid profiles, solid fat content, crystallization isotherm of pure fats and mixtures of fats presented in the formulation of the spread. The fractions 60:40 and 50:50 OA: OCTH showed the best results, being afterwards thermally analyzed by Differential Scanning Calorimetry, X-ray Diffraction and Polarized Light Microscopy. These fats have been selected and applied in the formulation of chocolate spread in order to evaluate the oil exudation during storage at high temperatures. It was found that the fraction 50:50 OA: OCTH showed similar results to the HF indicating that this may be an option for the Brazilian industry to minimize exudation of oil in chocolate spread during storage and transportation.

**Key words:** spread, chocolate, *Crambe abyssinica*, oil exudation, hardfat.

## 1. Introdução Geral

*Spread* de chocolate vem ganhando popularidade nos últimos anos, sendo considerado um recheio de base gordurosa, que também engloba os recheios *praliné*, como os *nougats* e trufas (NORBERG, 2006), podendo ser adicionado em sua formulação pasta de alguns tipos de nozes, como a avelã. Estes cremes são conhecidos também como creme paris ou *ganache* que, na linguagem de confeitaria, é definido como uma mistura de barra de chocolate derretida com creme de leite. Este produto é utilizado como recheios de tortas, coberturas de bolos e produtos de confeitaria em geral, como a massa *choux* (bomba), bolos etc.

A formulação do *spread* de chocolate é composta por açúcar, óleos e gorduras, cacau em pó, lecitina de soja e aroma. Para garantir a maciez e espalhabilidade do creme utiliza-se uma alta porcentagem de gorduras e óleos (> 30%), aumentando-se o risco de ocorrer exsudação de óleo deste produto quando submetido a variações de temperatura durante o armazenamento. A dimensão territorial e, conseqüentemente, a variação de temperatura, que poderá ocorrer ao longo do armazenamento e distribuição do produto no Brasil, são responsáveis pela promoção da migração de óleo do *spread* de chocolate, comprometendo o aspecto visual e sua estabilidade oxidativa.

Para evitar a exsudação de óleo em *spread* de chocolate durante o seu armazenamento, utiliza-se uma gordura específica a *hardfat*. Esta é uma gordura com alto ponto de fusão que adicionada a outra gordura, irá promover a cristalização rapidamente, gerando núcleos preferenciais no processo de ordenação da rede cristalina e induzindo hábitos polimórficos específicos. Portanto, acrescentando uma estrutura de rede no *spread* de chocolate, cria-se uma barreira interna que irá retardar a migração de óleo do sistema (TALBOT, 1989).

A indústria tem como opção de *hardfat* uma matéria-prima importada para uso específico em *spread* de chocolate, sua função é evitar a migração do óleo presente na formulação do produto. No entanto, o fornecimento desta matéria-prima encontra diversas dificuldades por se tratar de um produto importado e conseqüentemente de custo elevado.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma *hardfat* com matéria-prima nacional para uso específico em *spread* de chocolate para substituição da *hardfat* importada. O foco deste estudo foi direcionado para a análise físico-química da *hardfat* importada e conseqüente desenvolvimento e avaliação da *hardfat* produzida por interesterificação química de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado, em diferentes proporções. Por fim, as *hardfats* desenvolvidas, com características mais

próximas ao produto importado, foram aplicadas em *spread* de chocolate para verificar a eficiência na redução da exsudação de óleo durante o armazenamento.

## **2. Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Óleos e Gorduras**

Óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água constituídas predominantemente de triacilgliceróis (TAG), que são compostos de uma variedade de ácidos graxos esterificados ligados a uma molécula de glicerol. A cadeia de ácidos graxos poderá ser saturada ou insaturada, normalmente linear, curta ou longa, contendo um número par ou ímpar de carbonos. A presença de cadeias longas e saturadas concorre para o aumento do ponto de fusão da gordura devido à maior interação das moléculas e ao empacotamento da cadeia. As propriedades físicas da molécula de TAG são dependentes da composição e distribuição da cadeia dos ácidos graxos, o qual influencia o comportamento polimórfico das diferentes fases sólidas e, conseqüentemente, afeta as diferentes propriedades macroscópicas do material, incluindo o comportamento de fusão e dureza da gordura (MCGAULEY e MARANGONI, 2002).

### **2.2 Principais óleos de origem vegetal**

Óleos e gorduras ocorrem naturalmente em uma grande variedade de fontes, que podem prover materiais diferenciados. Centenas de sementes e frutas contêm óleo, todos os animais produzem gorduras, bem como fontes marinhas, no entanto, somente algumas destas fontes possuem importância econômica (O`BRIEN, 2009).

As sementes mais utilizadas comercialmente como fonte de óleo são canola (40-45% de óleo na semente), girassol (35 a 45%), algodão (18 a 20%), soja (18 a 22%), linhaça (35-44%) e milho (3 a 6%), onde gérmen de milho apresenta cerca de 35% (O`BRIEN, 2009; GUNSTONE, 1997 a).

#### **2.2.1 Óleo de Algodão**

A espécie de algodoeiro *Gossypium hirsutum L.r. latifolium Hutch* é a mais plantada no mundo, com 33,31 milhões de hectares, sendo a responsável por 90% da produção mundial de algodão em caroço ou em rama, de grande uso pelo homem. O algodoeiro não é somente uma planta fibrosa e oleaginosa, mas é também produtora de proteína de qualidade, podendo ser usado como suplemento proteico na alimentação animal e humana, na ausência de gossipol, um alcaloide que confere proteção à planta contra pragas. O principal produto do algodoeiro é a fibra e, em segundo lugar, em escala de importância comercial, está o óleo comestível. No processamento para a extração do óleo obtêm-se os subprodutos primários, que são o línter, a casca e a amêndoa; os

secundários são representados pela farinha integral, óleo bruto, torta e farelo; e os terciários, óleo refinado e farinha desengordurada. O óleo de algodão é o óleo vegetal mais antigo produzido industrialmente, tendo sido consumido em larga escala no Brasil. Seu consumo, entretanto, foi reduzido com o aumento da produção de soja. Em função de sua composição, destaca-se na produção de gorduras compostas (EMBRAPA, 2012).

#### **2.2.1.1 Composição e Propriedades Físico-Químicas do óleo de algodão**

O óleo de algodão bruto é derivado principalmente das sementes de duas variedades de algodão, a americana, *Gossypium hirsutum L.* ou a egípcia, *G. barbadense*. O óleo bruto não é consumido diretamente, pois contém vários tipos de materiais não glicerídeos, que afetam o aroma e cor do produto. Mais de 3% do óleo bruto é composto por gossipol, fosfolipídios, tocoferóis, esteróis, resinas, carboidratos e alguns pigmentos (O`BRIEN, 2009; WHITE, 2007).

Os ácidos graxos presentes no óleo de algodão consistem basicamente de 16 e 18 carbonos, com até duas duplas ligações. O perfil de ácidos graxos é tipicamente do grupo oléico/linoléico, representando cerca de 75% do total. O aroma característico do óleo de algodão desodorizado é descrito como sendo de nozes ou parecido com nozes, portanto é mais aceitável sensorialmente, diferentemente de outros óleos vegetais. Esta característica torna o óleo de algodão comercialmente mais aceito para uso em óleos de fritura, saladas, *shortenings*, margarinas e produtos formulados basicamente com óleos e gorduras (O`BRIEN, 2009), como é o caso do *spread* de chocolate.

Na Tabela 1 estão as propriedades físico-químicas e composição em ácidos graxos típicas do óleo de algodão.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas e composição em ácidos graxos típicas do óleo de algodão

<b>Características</b>	<b>Faixa</b>
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100 g)	98 – 121
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	189 – 199
Ponto de fusão (°C)	10 – 16
OSI/110°C (h)	3,6 - 4,7
<b>Composição em ácidos graxos (%)</b>	
C 14:0 Ac. Mirístico	0,6 – 1,0
C 16:0 Ac. Palmítico	21,4 - 26,4
C 16:1 Ac. Palmitoléico	0 - 1,2
C 18:0 Ac. Esteárico	2,1 – 3,3
C 18: 1 Ac. Oléico	14,7 - 21,7
C 18:2 Ac. Linoléico	46,7 - 58,2
C 18:3 Ac. Linolênico	0 - 1,0
C 20:0 Ac. Araquidônico	0,2 - 0,5
C 20:1 Ac. Gadoléico	0 - 0,1
C 22:0 Ac. Behênico	0 - 0,6
C 22:1 Ac. Erúcico	0 - 0,3
C 24:0 Ac. Lignocérico	0 - 0,1
<b>Composição Típica em Triacilgliceróis (%)</b>	
SSS	2,0
SUS	13,9
SSU	0,3
SUU	45,8
UUU	40,4

Nota: OSI = Estabilidade Oxidativa, S = Saturado, U=Insaturado  
 Fonte: O'BRIEN, 2009 ; WHITE, 2007 – Adaptado

### 2.2.2 Óleo de Crambe

O crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas, a mesma da colza e da canola. A família *Cruciferae* apresenta naturalmente ácidos graxos de cadeia longa, como o C 22:1, ácido erúcico. O crambe é originário da região quente e seca da Etiópia. A partir de 1990 seu cultivo aumentou na Dakota do Norte, passando a ser o cultivo dominante para a obtenção de ácido graxo com alto teor de ácido erúcico nos Estados Unidos, em substituição à colza (VARGAS-LOPES *et al.*,

1999). Com ciclo em torno de 90 dias em média, no Brasil a cultura do crambe é indicada como excelente alternativa para a safrinha, em especial para produtores de soja e de milho, no sistema de rotação de culturas com produção associada ao uso do óleo para o biodiesel. À frente dos estudos de pouco mais de uma década sobre o crambe, a Fundação MS (Mato Grosso do Sul) detém os direitos de comercialização das sementes da cultivar FMS Brilhante no Brasil. Segundo a instituição, o plantio apresenta produtividade que pode variar de 1.000 a 1.500 kg/hectare (FUNDAÇÃO MS, 2012). O crambe além de ser cultivado nos Estados Unidos, tem crescido também na Holanda e na China. A produtividade da semente na América do Norte é cerca de 1680 a 2000 kg/hectare (GUNSTONE e HAMILTON, 2001).

### 2.2.2.1 Composição e propriedades Físico-Químicas do óleo de crambe

O óleo de crambe tem sido objeto de estudo nos últimos anos pois o seu óleo pode ser de grande interesse para a indústria pelas características da sua composição em ácidos graxos, onde 69% do total corresponde a ácidos graxos de cadeia longa ( $\geq C 20$ ), sendo o ácido erúcido (C 22:1) o seu principal constituinte (aproximadamente 53%) (BONDIOLI *et al.*, 1999), conforme observado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição de ácidos graxos do óleo de Crambe

<b>Características</b>	<b>Faixa</b>
<b>Índice de Iodo (g I<sub>2</sub>/100g)</b>	85 – 89
<b>Composição em Ácidos Graxos (%)</b>	
<b>C16:0 Ac. Palmítico</b>	3,5
<b>C18:0 Ac. Esteárico</b>	1,7
<b>C18:1 Ac. Oléico</b>	14,1
<b>C18:2 Ac. Linoléico</b>	10,8
<b>C18:3 Ac. Linolênico</b>	6,3
<b>C20:0 Ac. Araquidônico</b>	0,7
<b>C20:1 Ac. Gadoléico</b>	6,6
<b>C20:2 Ac. Eicosadienóico</b>	0,4
<b>C22:0 Ac. Behênico</b>	0,6
<b>C22:1 Ac. Erúcido</b>	53,0
<b>C24:0 Ac. Lignocérico</b>	1,4
<b>Outros</b>	1,1

Fonte: (VARGAS-LOPEZ *et al.*, 1999) (BONDIOLI *et al.*, 1999)

O ácido erúcico é um importante ácido graxo para a indústria óleo-química e ocorre naturalmente em sementes da família *Cruciferae*. Atualmente, o óleo de colza de alto teor de ácido erúcico tem grande importância industrial por possuir mais de 40% deste ácido graxo. No entanto, o crambe, que é outro membro da família *Cruciferae*, apresenta um maior interesse para a indústria, por possuir significativa quantidade de óleo (32-36%), e alto teor de ácido erúcico. Além disso, tem cultivo adaptável ao clima de vários países, demonstrando ser um grão promissor (VARGAS-LOPEZ *et al.*, 1999). Há estudos reportando efeitos benéficos de uso dos sub-produtos do crambe, como proteína e possível fonte de fibras como ração para ruminantes (KNIGHTS, 2002). Atualmente o maior uso do ácido erúcico, tendo como fonte o crambe ou óleo de colza, é como ingrediente em produtos lubrificantes sendo também utilizado como matéria-prima para a produção de erucamida, que é utilizado em filmes de poliolefinas que, como os polietilenos, são usados comercialmente para sacolas plásticas. Uma das grandes vantagens do uso de produtos elaborados a partir do ácido erúcico é sua maior biodegradabilidade comparado aos produtos obtidos a partir do petróleo (VARGAS-LOPEZ *et al.*, 1999). No entanto, este ácido graxo não é indicado para o consumo em alimentos por ser ligeiramente tóxico, por isso desenvolveu-se, a partir de melhoramento genético da colza, a canola, que possui óleo com baixas quantidades de ácido erúcico, possibilitando o seu uso pela indústria de alimentos (MARCHIORI JR *et al.*, 2002).

### **2.3 Modificação de óleos e gorduras**

As propriedades físicas dos óleos e gorduras dependem da estrutura dos triacilgliceróis (TAG), ou seja, da composição de ácidos graxos e distribuição de posição estereoespecífica. As modificações das propriedades físicas dos lipídios usualmente ocorre por 3 processos: fracionamento, hidrogenação e interesterificação (ROUSSEAU, MARANGONI, 2002 b).

#### **2.3.1 Fracionamento**

No fracionamento, o óleo é primeiramente cristalizado e então os cristais são separados do óleo remanescente por diversas maneiras. Este processo separa os diferentes triacilgliceróis em uma ou mais frações, utilizando a diferença de solubilidade dos TAGs, que depende da massa molar e do grau de insaturação. Geralmente é aplicado ao óleo de palma, que se separa em uma fração líquida insaturada (oleína) e sólida saturada (estearina) (TIMMS, 1997).

### 2.3.2 Hidrogenação

O objetivo da hidrogenação de óleos e gorduras é saturar parcialmente ou totalmente as ligações insaturadas, obtendo assim, gorduras plásticas e/ou melhorando a estabilidade oxidativa (HERRERA, 2002). O processo envolve a adição de hidrogênio à dupla ligação na cadeia de ácidos graxos, sob altas temperaturas e pressão, utilizando o níquel como catalizador. Conseqüentemente, pode ocorrer a isomerização das duplas ligações *cis* em *trans* dependendo do grau de hidrogenação, no caso da hidrogenação parcial.

Para a hidrogenação total, como não restam duplas ligações nos ácidos graxos, a isomeria não é um problema, pois são formados apenas ácidos graxos saturados com alto ponto de fusão (NAWAR, 1996; O`BRIEN, 2009). Através deste processo é possível obter óleos totalmente hidrogenados, *hardfats*, gorduras matriciais ou *hardstocks*, que são gorduras com alto ponto de fusão que podem ser adicionadas à gordura que tiver maior suscetibilidade à migração, pois promovem rápida cristalização (TALBOT, 1989).

Devido às tendências nutricionais, pesquisas científicas e mudanças na legislação de alimentos, alguns processadores buscaram alternativas tecnológicas para minimizar o conteúdo de isômeros *trans*, como o uso do processo de fracionamento e interesterificação química.

### 2.3.3 Interesterificação

O termo interesterificação refere-se às reações de óleos e gorduras, em que cada ester de ácido graxo irá reagir com outros ésteres ou ácidos graxos e produzir novos ésteres a partir de uma mudança na posição dos grupos de ácidos graxos (O`BRIEN, 2009; DEMAN, 2007). Assim, a interesterificação redistribui os ácidos graxos através das moléculas de TAG, o que pode levar a uma alteração substancial na funcionalidade da matriz lipídica. A distribuição dos ácidos graxos é alterada sem modificar as propriedades inerentes dos ácidos graxos. Os níveis de insaturação permanecem constantes, e não ocorre a formação de isômeros *trans*, que são normalmente encontrados durante o processo de hidrogenação. (DEMAN, 2007; ROUSSEAU, MARANGONI, 2002 b). De acordo com o tipo de processo de interesterificação utilizado, enzimática ou química, a extensão dos efeitos nas propriedades físicas da gordura irá depender da composição da matéria-prima de partida. Se um material simples, como óleo vegetal, é randomizado, os efeitos não serão tão expressivos quanto aos verificados na randomização de um *hardfat* com óleo vegetal (ROUSSEAU, MARANGONI, 2002 b).

Comercialmente, o processo de interesterificação tem sido utilizado para processar óleos e gorduras em geral e transformá-los em gorduras sem isômeros *trans* para uso em confeitaria, coberturas, margarinas, óleos para frituras, *shortenings* e outras aplicações (O`BRIEN, 2009).

### **2.3.3.1 Interesterificação enzimática**

A interesterificação enzimática utiliza como catalisador as enzimas lipases que fornecem vantagens perante o uso do catalisador químico. Este processo tem a vantagem de permitir grande controle sobre a distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final, devido à seletividade e regioespecificidade das lipases (WILLIS e MARANGONI, 1999). Por exemplo, há uma enzima lipase específica que catalisa reações somente nas posições mais externas (*sn-1,3*) do TAG. Lipases não específicas produzem reações randomizadas, similares à interesterificação química. Lipases específicas produzem uma estrutura de TAG customizada em óleos e gorduras. Este processo normalmente é muito lento e sensível às condições de reação, mas leva a um melhor controle sobre os resultados das reações (O`BRIEN, 2009). Contudo, as dificuldades associadas com o controle e com o aumento de escala, bem como o alto custo das lipases, tem diminuído seu largo uso industrial como catalisador de modificação de alimentos lipídicos (WILLIS e MARANGONI, 1999).

### **2.3.3.2 Interesterificação química**

A reação de interesterificação química consiste em 3 etapas: ativação do catalisador, quebra das ligações ester e troca de posição dos ácidos graxos. Esta troca de ácidos graxos entre as posições do glicerol não ocorre diretamente, mas através de uma série de reações de alcoólise que envolve acilgliceróis parciais (ROUSSEAU, MARANGONI, 2002 a). O catalisador normalmente utilizado é alcalino e consiste de metóxido de sódio.

A interesterificação química altera a composição triacilglicerólica (TAG) de qualquer óleo e gordura e, conseqüentemente, altera as suas propriedades físicas, o comportamento de cristalização e fusão, o conteúdo de gordura sólida, a textura e o comportamento polimórfico (DIAN, SUNDRAM, IDRIS, 2007).

Diversos estudos têm sido realizados para avaliação dos efeitos nas características físicas e químicas dos óleos e gorduras que passaram pelo processo de interesterificação. Rousseau e Marangoni (1999) investigaram os efeitos da interesterificação química e enzimática nas propriedades físicas e sensoriais de *spreads*, como margarinas, produzidos com 100% gordura de manteiga e o *blend* de 80% gordura

de manteiga e 20% óleo de canola. Chiu, Gioielli e Grimaldi (2008) verificaram que a interesterificação química modificou o comportamento de misturas binárias e ternárias e novos grupos de triacilgliceróis foram formados em lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média.

## **2.4 *Hardfats***

Uma das formas encontradas pela indústria de alimentos para evitar a exsudação de óleo é o uso de *hardfats* ou gorduras matriciais ou *hardstocks*. São gorduras com alto ponto de fusão que podem ser adicionadas à gordura que tiver maior suscetibilidade à migração, pois promovem rápida cristalização. Durante a fase de resfriamento, estas gorduras cristalizam de forma a apresentar uma estrutura de rede no recheio, agindo como uma barreira interna, retardando, portanto a migração (TALBOT, 1989).

A insolubilidade ou a solubilidade limitada e a capacidade da fração cristalina do TAG de formar uma sólida rede de cristais no óleo líquido do sistema desempenha um papel crucial na capacidade de estruturação dos TAGs estruturantes, ou seja, os *hardfats*. Sistemas estruturantes baseados em triacilgliceróis saturados de cadeia longa e/ou ácidos graxos mono e poliinsaturados com cadeias curtas possuem rede cristalina capaz de envolver o óleo do sistema (OMONOV, BOUZIDI e NARINE, 2010).

Os diferentes tipos de *hardfats* possuem características de fusão parecidas; a grande maioria possui alto ponto de fusão. É importante evitar a produção de cristais  $\beta$ , pois o foco deverá ser a obtenção de cristais  $\beta'$ . O ponto de fusão dos cristais  $\beta'$  dos TAGs de cadeia longa de trisaturados está entre 56,7 e 68,8°C. Por exemplo, oleína de palma hidrogenada ou a fração média de palma é uma boa gordura para formação de cristais  $\beta'$ , a adição de 1% destes produtos em margarina macia leva à formação de cerca de 10% de sólidos (deMAN e deMAN, 2002). Esta gordura formará uma matriz que irá cristalizar em temperaturas altas formando uma dispersão fina de cristais com alta estabilidade; conseqüentemente, ocorrerá a cristalização das gorduras e ligação dos cristalitos formando uma matriz estável (ALANDER, J. *et al.*, 2007).

## **2.5 Cristalização**

### **2.5.1 Cristalização de gorduras**

A gordura é um material plástico, o que significa que parece um sólido, mas que é rapidamente deformada podendo ser fluida pela aplicação de uma força externa. Os cristais na gordura formam uma estrutura cristalina contínua, que fornece firmeza ao sistema aprisionando o óleo líquido (WALSTRA, KLOEK e VILET, 2001). O parâmetro

CGS (conteúdo de gordura sólida) a determinadas temperaturas, é definido para a escolha entre uma gordura ou outra, ou seja, a gordura na temperatura ambiente poderá ser macia ou dura, sendo mais macia com menor % CGS e a mais dura com maior % CGS, o que explica a diferença na textura entre os dois produtos.

A formação da estrutura cristalina inicia-se quando o óleo torna-se supersaturado com relação a alguns dos constituintes TAG, a partir da formação dos núcleos dos cristais. Estes núcleos crescem formando cristais, que ao atingirem um tamanho crítico, formarão os agregados. A agregação leva à formação de uma rede contínua de cristais. Esta estrutura poderá ser alterada por diferentes maneiras (WALSTRA, KLOEK e VILET, 2001). Estes eventos ocorrem quase que simultaneamente em diferentes taxas, desde que haja uma contínua variação nas condições termodinâmicas que produzem a cristalização (WASQUES *et al.*, 2001). Para a quantificação e avaliação deste processo de cristalização utilizam-se técnicas como a Ressonância Magnética Nuclear Pulsante (RMN) e a Microscopia Sob Luz Polarizada (AOCS, 2009).

### 2.5.2 Conteúdo de Gordura Sólida (CGS)

As estimativas dos teores de sólido e líquido em uma gordura, em diferentes temperaturas, tem importância para o desempenho do produto a temperaturas definidas. Estes teores podem ser determinados por DSC e procedimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em que se obtém o CGS da gordura.

A curva de cristalização é obtida através da análise do conteúdo de gordura sólida (CGS %), em função do tempo, para uma temperatura de análise previamente fixada. Através desta curva, é possível definir a equação de Avrami, por regressão não linear. Seus parâmetros descrevem a cinética de cristalização do produto. O modelo de Avrami, adaptado para gorduras, está descrito pela equação 1:

$$\frac{CGS(t)}{CGS_{\infty}} = 1 - e^{-kt^n} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: CGS (t) é o conteúdo de gordura sólida (%) em função do tempo, CGS<sub>∞</sub> é o conteúdo de gordura sólida quando o tempo tende ao infinito, *k* é a constante de Avrami, que representa a velocidade de cristalização constante, *n* é o expoente de Avrami que indica o mecanismo de crescimento do cristal. O expoente de Avrami é uma função combinada entre o tempo dependente de nucleação e o número de dimensões que o crescimento ocorre. A nucleação pode ser instantânea, com núcleos que aparecem todos de uma vez, ou esporádica, com números de núcleos que aumentam com o tempo

(CAMPOS, 2005). Possíveis valores para o expoente de Avrami para diferentes tipos de nucleação são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores do expoente de Avrami ( $n$ ) para diferentes tipos de nucleação e crescimento

<b>Expoente de Avrami (<math>n</math>)</b>	<b>Tipo de crescimento de cristal e nucleação</b>
<b>1 + 0 = 0</b>	Crescimento em forma de agulha a partir de núcleos instantâneos
<b>1 + 1 = 2</b>	Crescimento em forma de agulha a partir de núcleos esporádicos
<b>2 + 0 = 2</b>	Crescimento em forma de disco a partir de núcleos instantâneos
<b>2 + 1 = 3</b>	Crescimento em forma de disco a partir de núcleos esporádicos
<b>3 + 0 = 3</b>	Crescimento esferulítico a partir de núcleos instantâneos
<b>3 + 1 = 4</b>	Crescimento esferulítico a partir de núcleos instantâneos

Fonte: Campos (2005).

### 2.5.3 Cinética da Cristalização

A cinética do início da cristalização pode ser definida quando a gordura está na fase líquida e as moléculas de TAG estão em movimento aleatório. Um rápido resfriamento na gordura irá causar um agrupamento nas moléculas, formando um agregado, o que eventualmente leva à formação dos núcleos dos cristais. Este processo de nucleação é muito rápido. Neste momento, as moléculas têm pouco tempo para se rearranjarem e por isso não estão aptas a adotar a conformação termodinamicamente mais favorável, levando à formação de uma estrutura cristalina sólida menos ordenada. No resfriamento rápido, no entanto, há também um rápido aumento na viscosidade, o que irá limitar a transferência de calor e de massa no sistema. Portanto, o rearranjo das moléculas de TAG em uma forma mais estável é impedido. Consequentemente a taxa de nucleação e o aumento da viscosidade limitarão o crescimento do cristal, levando a um sistema com grande número de cristais pequenos. Quando uma gordura líquida é submetida a um resfriamento lento, as moléculas de TAG possuem uma tendência de se arranjar em uma conformação termodinamicamente favorável, resultando em um sistema mais ordenado. Além do que, a viscosidade não aumentará na mesma extensão e é reduzida a propensão do sistema em tornar-se limitado pela transferência de massa e de calor. Em altas temperaturas, a nucleação é lenta e o crescimento do cristal é mais extensivo que em sistema com baixas temperaturas de resfriamento, ou seja, há a formação de cristais grandes (McGAULEY e MARANGONI, 2002).

A velocidade da cristalização poderá ser afetada pela presença de diacilgliceróis (DAG). Gorduras para confeitaria normalmente possuem pequenas quantidades destes componentes, cerca de 5%. Os DAGs poderão afetar a transformação de fases uma vez

que pequenas quantidades retardam a transformação dos cristais de gordura de  $\beta'$  em  $\beta$  em uma grande variedade de gorduras (TIMMS, 2003), caracterizando, portanto o comportamento de cristalização de uma gordura. A presença de DAGs é visualizada através da Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC) ou usando a técnica de permeação em gel (HPSEC) (AOCS, 2009).

Segundo Norberg (2006), pequenas quantidades de TAGs de alto ponto de fusão aumentam a velocidade da cristalização. As gorduras totalmente hidrogenadas obtidas a partir de colza, soja e óleo de palma são comumente utilizadas em dosagens de até 5% para aumentar a velocidade de cristalização. Frações especiais de estearina de palma são largamente usadas como alternativas para produtos não hidrogenados, no entanto deve-se ter cuidado na dosagem utilizada, pois esta fornece a sensação de cerosidade na boca. (NORBERG, 2006).

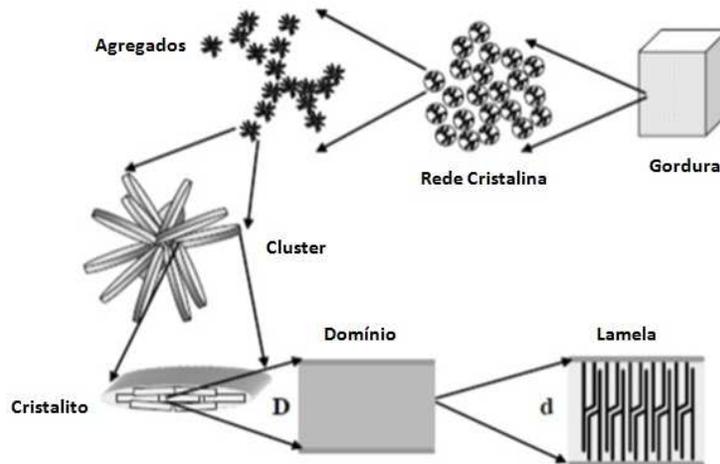
A velocidade da cristalização poderá ser avaliada através da isoterma de cristalização, em equipamento de ressonância magnética nuclear pulsada de baixa resolução (RMN). A cinética de cristalização pode ser determinada pelo período de indução ( $\zeta_{SFC}$ ) e conteúdo de gordura sólida máxima ( $CGS_{m\acute{a}x}$ ) (CAMPOS, 2005).

#### **2.5.4 Polimorfismo**

Outra importante forma de caracterizar óleos e gorduras é através da fase cristalina predominante, ou polimórfica, que tende a ser formada durante o processo de cristalização. Quando o mesmo conjunto de moléculas pode ser posicionado em diferentes arranjos na cristalização, dependendo das condições de processo, a substância demonstra que possui polimorfismo (GHOTRA, DYAL e NARINE, 2002).

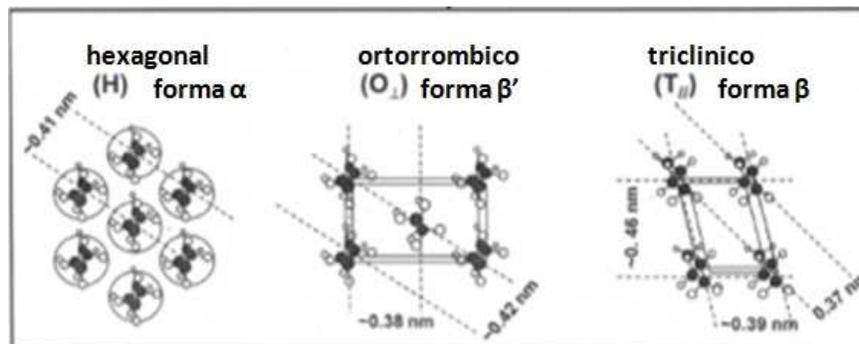
O comportamento da cristalização das gorduras, como a taxa de cristalização, tamanho dos cristais, morfologia do cristal, são influenciados diretamente pelo polimorfismo que, por sua vez, é influenciado pela estrutura molecular por alguns fatores externos como temperatura, pressão, impurezas, razão da cristalização etc (SATO, 2001). O principal fator estrutural usado para caracterizar diferentes formas polimórficas é a estrutura de sub-células e a estrutura de camadas do cristal do TAG (GHOTRA, DYAL e NARINE, 2002), conforme observado na Figura 1. Em TAGs puros, há três formas polimórficas conhecidas, que são as sub-células, sendo descritas por ordem de aumento da estabilidade como alfa ( $\alpha$ ), beta prima ( $\beta'$ ) e a beta ( $\beta$ ). Uma sub-célula é definida como a menor unidade espacial de repetição ao longo do eixo da cadeia alquila dentro de uma unidade de célula. Uma sequência repetitiva destas cadeias representa uma lamela,

a qual irá corresponder ao modelo de empacotamento transversal das cadeias alifáticas, desempenhando importantes funções no comportamento de fases de diferentes tipos de TAGs durante a cristalização (SATO, 2001).



**Figura 1.** Diagrama visual da estrutura das gorduras. (MARANGONI, 2009)

Os três tipos mais comuns de empacotamento de sub-célula são o hexagonal (H), ortorrômbico ( $O_{\perp}$ ) e o triclinico ( $T_{//}$ ), conforme descrito na Figura 2. O sistema hexagonal, conhecido como  $\alpha$ , forma cristais de menor ponto de fusão e de arranjo molecular mais frágil das moléculas e que estão o mais distante possível umas das outras e ainda se mantêm no estado sólido. Os cristais na forma  $\alpha$  são frágeis, transparentes e com tamanho de cerca de 5  $\mu\text{m}$ , transformando-se rapidamente quando fundidos. Portanto, raramente são encontrados em óleos e gorduras solidificados (O'BRIEN, 2009).



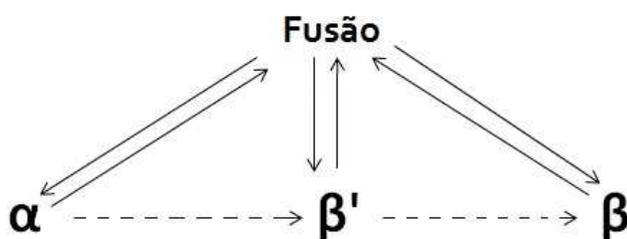
**Figura 2.** Três formas mais comuns do empacotamento de sub-célula de TAG (MARANGONI, 2009).

A forma beta prima ( $\beta'$ ) possui cristais em formato de agulhas delicadas que raramente crescem mais que 1  $\mu\text{m}$  no comprimento. Podem ser empacotados juntos em

uma estrutura rígida e densa. A forma  $\beta'$  do cristal tende a ser estruturada tridimensionalmente, sendo capaz de imobilizar uma grande quantidade de óleo líquido. Esta forma cristalina é desejada na maioria dos produtos sólidos, pois promove plasticidade (O'BRIEN, 2009) e superfície brilhante e macia (deMAN e deMAN, 2002).

As sub-células beta ( $\beta$ ) possuem alto ponto de fusão, são maiores e largas. Possuem tamanho médio de 25-50  $\mu\text{m}$ , podendo crescer até mais que 100  $\mu\text{m}$  durante longos períodos de armazenamento. Os aglomerados dos cristais  $\beta$  podem ter 1 mm ou mais em diâmetro e são geralmente os responsáveis pela aparência de arenosidade em óleos e gorduras, os quais podem levar a separação do óleo do sistema (O'BRIEN, 2009). Os cristais  $\beta$  têm menor tendência de incorporar o óleo líquido que os cristais  $\beta'$  (deMAN e deMAN, 2002).

As gorduras são monotrópicas, ou seja, a transformação polimórfica ocorre somente na direção da forma cristalina mais estável ( $\alpha - \beta' - \beta$ ), conforme Figura 3. A cristalização e recristalização podem ser obtidas diretamente por meio da fusão dos cristais ou através da fase sólida, caracterizando transformações irreversíveis (MARANGONI, 2005). Quando os cristais  $\beta'$  se transformam na forma  $\beta$  o ponto de fusão do produto poderá aumentar alguns graus Celsius, no entanto, isto não é desejável, pois poderá alterar o perfil de fusão do produto na boca. Como consequência o conteúdo de sólido (CGS) poderá aumentar (deMAN e deMAN, 2002).



**Figura 3.** Cristalização e recristalização polimórfica de gorduras.

Cada tipo de óleo ou gordura possui um hábito cristalino, que é a forma mais estável do cristal, conforme Tabela 4. O hábito cristalino é determinado por uma ou mais características da gordura ou do óleo: conteúdo de ácido palmítico; distribuição e posição dos ácidos palmítico e esteárico na molécula do TAG; grau de hidrogenação e de randomização. O ácido palmítico oferece um efeito estabilizante ao TAG conforme posicionamento no glicerol (posição *sn-1* e *sn-3*) associado ao seu ponto de fusão, que

aumenta com o grau de hidrogenação. Em geral, estruturas com alto ponto de fusão levam à menor formação de cristais  $\beta$  (O`BRIEN, 2009).

**Tabela 4.** Hábito cristalino de óleos e gorduras

$\beta$	$\beta'$
Óleo de Canola	Óleo de Algodão
Manteiga de Cacau	Gordura do Leite
Óleo de Milho	Óleo de Coco
Banha de Porco	Óleo de Palma
Óleo de Oliva	Óleo de palmiste
Óleo de Amendoim	Óleo de Colza
Óleo de Soja	Sebo
Óleo de Girassol	

Fonte: (O`BRIEN, 2009).

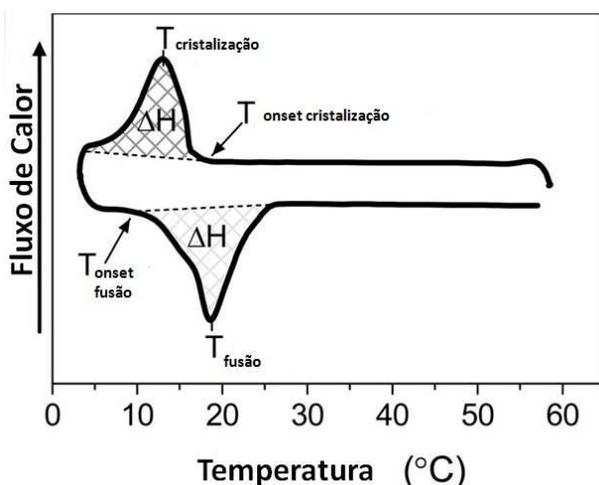
A maioria dos produtos com óleos e gorduras possui combinações de cristais  $\beta$  e  $\beta'$  em seus componentes. A razão entre estes cristais ajudará a determinar o hábito cristalino dominante, mas a maior porção de TAGs fundidos de uma gordura solidificada usualmente forçará que a gordura assuma a forma deste cristal. A forma do cristal da gordura sólida tem maior influência nas propriedades de textura, sendo que gorduras com cristais estáveis na forma  $\beta'$ , como o óleo de algodão, que possui alto teor de ácido palmítico, possuem maior maciez, fornecem boa aeração e possuem excelentes propriedades de cremosidade para produtos como bolos, pães, margarinas e *icings*. Já a forma  $\beta$  tende a produzir cristais de tamanhos grandes e granulares gerando produtos com cerosidade e arenosidade, com baixo desempenho em aeração (O`BRIEN, 2009). O método utilizado para caracterização da forma polimórfica é a Difração de Raio-X.

#### **2.5.5 Comportamento Térmico - Calorimetria de varredura diferencial (DSC)**

Calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma técnica termo-analítica para monitorar alterações no comportamento térmico dos materiais em função da temperatura, através da detecção de alterações no calor emitido associado a cada processo (BILIADERIS, 1983). É considerado o método mais utilizado para estudar a cinética de cristalização e fusão de misturas de triacilgliceróis em condições dinâmicas. Os eventos de fusão e cristalização obtidos com o DSC mostram diferenças entre óleos e gorduras não randomizados. Cristais grandes liberam calor rapidamente durante sua formação e a temperatura da gordura cai durante o ciclo de resfriamento. O ponto final (*endpoint*) da

interesterificação de banha, por exemplo, é melhor determinado pela curva de resfriamento a qual indica a ausência de calor de cristalização. Já o *endpoint* da interesterificação de manteigas láuricas ou gorduras de cobertura poderá ser determinado pela perda de calor no resfriamento durante a rápida solidificação do glicerídeo totalmente saturado (O`BRIEN, 2009).

Os resultados obtidos dos eventos térmicos caracterizam o formato das curvas do DSC. O evento é desenhado como função do tempo ou temperatura. A Figura 4 descreve um resultado do termograma com transição de fase de cristalização e fusão. A liberação de energia durante o processo de cristalização é um evento exotérmico, sendo demonstrado no termograma como um pico exotérmico. Por outro lado, na fusão, a energia é absorvida, sendo então, um processo endotérmico, resultando em uma redução na taxa de energia no sistema, demonstrado no termograma como um pico endotérmico (CAMPOS, 2005).



**Figura 4.** Eventos térmicos obtidos por DSC: Curvas de cristalização e fusão. Parâmetros usados para caracterizar termicamente a amostra. (CAMPOS, 2005).

Os parâmetros típicos utilizados para descrever o comportamento térmico de uma amostra incluem: temperatura de pico de cristalização ( $T_{\text{pc}}$ ), e fusão ( $T_{\text{pf}}$ ) – temperatura esta em que a maioria das espécies lipídicas se cristaliza ou se funde, sendo influenciada pela taxa de resfriamento ou fusão utilizada nas determinações; temperatura *onset* de Cristalização ( $T_{\text{oc}}$ ) – é a temperatura em que são formados os primeiros cristais - Temperatura *onset* de fusão ( $T_{\text{of}}$ ) – é a temperatura em que a amostra começa a fundir; entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e fusão ( $\Delta H_f$ ) - referem-se a entalpia da transição de fase; e temperatura final de cristalização ( $T_{\text{fc}}$ ) e fusão ( $T_{\text{ff}}$ ) – é a temperatura do final do

fenômeno térmico. Segundo Campos (2005), ao analisar amostras puras, o pico é muito estreito, indicando que todas as espécies cristalizarão em uma faixa estreita de temperatura. Este comportamento ocorre de forma diferente para sistemas complexos, tais como óleo comestível, onde há formação de cristais mistos, resultando em um pico mais largo, decorrente dos diferentes tipos de lipídios, resultando em temperaturas de cristalização e fusão distintas.

Zeitoun *et. al* (1993), examinaram misturas interesterificadas de óleo de soja totalmente hidrogenado e vários tipos de óleos vegetais, na proporção 1:1, mostrando que cada tipo de óleo influencia o comportamento de fusão e a cristalização de misturas interesterificadas de forma diferente, devido à variação da composição inicial do óleo. Resultados encontrados por Ribeiro *et al.* (2009 b) indicaram que a interesterificação produziu alterações na composição de triacilgliceróis de óleo de canola e óleo de soja totalmente hidrogenado, causando importantes alterações em temperaturas e entalpias associados com os eventos de cristalização e fusão.

#### **2.5.6 Difração de Raios-X**

A difração de Raios-X é utilizada para identificar o polimorfismo dos cristais e é baseada na determinação da distância entre os espaços dos cristais, representados pelo *long spacing* e *short spacing*. A forma  $\alpha$  apresenta um *short spacing* simples e único em 4,15 Å, a forma  $\beta'$  apresenta dois picos principais entre os valores 3,8 e 4,2 Å ou até três valores em 4,27, 3,97 e 3,71 Å, enquanto a forma  $\beta$  apresenta um pico intenso em 4,6 Å, que pode ser acompanhada de vários outros picos menores (MCGAULEY, MARANGONI, 2002; ROUSSEAU, MARANGONI, 2002 b).

#### **2.5.7 Microscopia sob luz polarizada**

A Microscopia Sob Luz Polarizada é a técnica mais utilizada para observar a estrutura do cristal e fornecer indicações sobre o tamanho relativo dos cristais nas gorduras. A técnica tem sido utilizada com o objetivo de explicar as diferenças de textura existentes entre misturas de gorduras, mostrando os diferentes tipos de cristais e mudanças morfológicas ocorridas durante o crescimento cristalino, auxiliando na verificação das formas polimórficas presentes.

A Microscopia Sob Luz Polarizada distingue as fases sólida e líquida da gordura, que refletem a luz sob diferentes formas. A fase líquida da rede cristalina é isotrópica e apresenta as mesmas propriedades ópticas em todas as direções, apresentando-se escura sob a luz polarizada. A fase anisotrópica é a sólida e mostra uma orientação

molecular definida e propriedades ópticas que variam com a orientação da luz incidente, sendo brilhante sob a luz polarizada. Este comportamento anisotrópico é conhecido como birrefringência (CAMPOS, 2005).

Atualmente não há metodologia oficial para a visualização da microestrutura das gorduras através da microscopia por luz polarizada. Geralmente, as amostras são fundidas previamente para eliminar todo o histórico cristalino. Com um tubo capilar previamente aquecido, uma pequena gota é depositada sobre um lamélula de vidro pré-aquecida e, outra lamélula de vidro pré-aquecida na mesma temperatura e, é colocada sobre a primeira, evitando a presença de bolhas, produzindo um filme da amostra de gordura entre elas. Em seguida, as amostras são cristalizadas em temperatura e tempo desejados, simulando um condicionamento para a formação do cristal estável. A visualização sob o microscópio, em geral, é feita utilizando-se aumentos de 40, 100, 400 ou 1000 vezes (CAMPOS, 2005; NARINE e MARANGONI, 1999).

Quando a temperatura de cristalização da amostra é muito diferente do seu ponto de fusão, forma-se uma quantidade maior de cristais, de menor tamanho. Próximo ao ponto de fusão são obtidos cristais pequenos e com uma forma indefinida, ou os cristais podem não se formar. Para facilitar a visualização dos cristais, a temperatura de cristalização deve ser intermediária, isto é, não muito distante do ponto de fusão da gordura, para promover a formação de poucos cristais, com tamanhos maiores. Pelas imagens obtidas é possível classificar os cristais de acordo com a morfologia e o tamanho. Para análise quantitativa, são usados parâmetros numéricos, entre eles o número de cristais, o diâmetro médio dos cristais e a área cristalizada, que corresponde à razão entre a soma das áreas dos cristais e a área total da imagem (CAMPOS, 2005; GAMBOA, GIOIELLI, 2006).

#### **2.5.8 Consistência**

Segundo O'Brien (2009), a consistência é uma combinação de efeitos que tendem a dar a impressão de resistência. A plasticidade se refere à capacidade do produto ser moldado. O fator que influencia diretamente a consistência de uma gordura é a porção do material que está na fase sólida sob estabilização quando a gordura começa a ficar firme, ou seja, quando ocorre o aumento do conteúdo de gordura sólida no produto. O tamanho do cristal também tem efeito, e quanto menor o cristal mais firme será a gordura (DEMAN, 2007).

Fatores críticos de desempenho de produtos derivados de óleos e gorduras são relacionados comumente à consistência e plasticidade. *Spreads* são definidos como

materiais visco-elásticos que podem ser distintos por uma variedade de características físicas mensuráveis, tais como *yield value*, elasticidade e viscosidade, que contribuem para as propriedades perceptíveis de espalhabilidade e mastigação (MORAN, 1994). A qualidade de manteiga, margarina e *spreads* depende da consistência da porção de gordura e da sua habilidade de se espalhar (O'BRIEN, 2009), definido como a facilidade com que o produto poderá ser espalhado com uma faca, ou seja, a facilidade de se espalhar uma margarina no pão. A firmeza ou consistência pode ser medida pela força requerida para se obter uma deformação ou pela a quantidade de deformação de um produto, resultante de uma força aplicada (TEXTURE ANALYSER TA, 2006).

A consistência de alguns produtos, como margarinas, manteigas, *spreads*, manteiga de amendoim, *cream cheese*, etc, pode ser avaliada por diferentes métodos. Os principais são: cone penetrômetro, penetração através de um probe específico e compressão entre dois pratos paralelos. A análise feita através do cone de penetrômetro é um dos mais usados para avaliar a plasticidade de *shortenings* e margarinas e, consiste na medida da profundidade de penetração do cone na amostra em um tempo pré-determinado. Os resultados, segundo deMan e deMan (2002), são apresentados como profundidade de penetração em unidades de 0,1mm e este valor é convertido, baseado na formula sugerida por Haighton (1959), em *yield value (gf/cm<sup>2</sup>)* (Equação 2), que corresponde à tensão absorvida antes da deformação permanente, o qual correlaciona-se com a textura e espalhabilidade da amostra.

$$C = \frac{K \times W}{p^{1.6}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: C = *yield value* (gf/cm<sup>2</sup>) ; K = fator dependente do ângulo do cone; W = força de compressão (gf); p = profundidade da penetração (mm/10) (HAIGHTON,1959).

Através do *yield value* obtido da equação de Haighton (1959), verifica-se a faixa em que se encontra a amostra e então define-se a característica do produto, segundo a Tabela 5.

**Tabela 5.** Classificação de produtos gordurosos segundo o “*Yield Value*” (Consistência).

“ <i>Yield Value</i> ”(gf/cm <sup>3</sup> )	Consistência
<50	Muito macia, quase fluida
50-100	Muito macia, não espalhável
100-200	Macia, já espalhável
200-800	Plástica e espalhável
800-100	Dura, satisfatoriamente espalhável
1000-1500	Muito dura, limite de espalhabilidade
>1500	Muito dura

Fonte: Haighton (1959)

## 2.6 Aspectos nutricionais dos ácidos graxos de cadeia longa

Os ácidos graxos saturados de cadeia longa com mais de 20 carbonos, como por exemplo, os ácidos araquídico (C 20:0), behênico (C22:0) e lignocérico (C 24:0), são geralmente presentes em ceras e em quantidades altas na família *Cruciferae*, como crambe, canola e semente de mostarda (O'KEEFE, 2002; GUNSTONE, 1997 b).

Recentes estudos com ácidos graxos de cadeia longa indicam que estes podem ser fontes de gorduras com baixo aporte calórico para lipídios estruturados. Segundo Kanjilal *et al.* (1999), o ácido behênico é parcialmente absorvido no corpo humano por ter uma cadeia longa e saturada de carbonos. Segundo este autor, lipídios estruturados com ácido behênico na posição *sn-1,3* do TAG apresentam baixo valor calórico, conforme os estudos do metabolismo de alguns animais. A absorção do ácido behênico no intestino foi de 28% nos animais submetidos a tratamento. Há também estudos com ratos indicando que lipídios estruturados com ácido behênico e ácidos graxos de cadeia média reduziram a absorção de gorduras. Esta redução é atribuída à baixa absorção do ácido behênico. Portanto, o ácido behênico poderá ser utilizado como componente funcional em gorduras de baixa caloria, visando a redução da deposição de gordura visceral. Kojima *et al.* (2010) concluíram que ratos alimentados com *1(3)-Behenoil-2,3(1)-dioleoil-rac-glicerol* (BOO), um lipídeo estruturado com ácido behênico nas posições 1 ou 3, previne a deposição de gordura visceral e TAG hepático pela lenta absorção intestinal do TAG.

## 2.7 Aplicação de gordura em *spreads* de chocolates

### 2.7.1 *Spreads*

Antes dos anos 90, *spreads* eram conhecidos somente através de dois produtos, a manteiga e a margarina. Com os novos desenvolvimentos, ocorridos após aquele período, envolvendo uma série de componentes diferenciados e variando-se a combinação de óleos vegetais, gorduras animais e gordura de leite, uma grande gama de novos tipos de *spreads* surgiu. As principais categorias são definidas de acordo com o percentual de gordura presente na formulação e com a quantidade de proteína: *spreads* com baixo teor de gordura (<80%), *spreads* com muito baixo teor de gordura (entre 20 e 30%) (FLACK, 1997; MORAN,1993).

*Spread* de chocolate vem ganhando popularidade nos últimos anos, sendo considerado um recheio de base gordurosa, que também engloba os recheios *praliné*, como os *nougats* e trufas (NORBERG, 2006). *Spreads* são normalmente armazenados em temperatura ambiente, sendo prontos para uso quando comercializado no varejo. A partir destes produtos do varejo a indústria de confeitaria desenvolveu um *spread* de chocolate que além de ser consumido puro ou com pães, é largamente utilizado em confeitaria, sendo aquecido para cobrir ou utilizado diretamente como recheio de tortas, massa *choux*, bolos etc, podendo ser denominado como creme ganache ou creme paris pelos profissionais de confeitaria. *Spread* de chocolate é um creme de chocolate que possui a característica de ser espalhável na temperatura ambiente, podendo ser adicionado de alguns tipos de nozes como pasta de avelã, macadâmia e castanha de caju.

A quantidade de gordura na formulação deste tipo de produto situa-se entre 30 e 40% e, a escolha da gordura utilizada irá afetar diretamente a textura, propiciando um produto mais duro, cremoso ou mais macio. O conteúdo de lipídeos do *spread* é cerca de 30%, o que o caracteriza como um sistema gorduroso contínuo, onde o açúcar e outras partículas encontram-se dispersas. A formulação do *spread* de Chocolate padrão, descrita na Tabela 6, foi baseada em estudos prévios realizados na empresa Emulzint. Para *spreads*, a estrutura deverá ser preferencialmente macia e fornecer uma sensação de cremosidade (NORBERG, 2006). Sua formulação é composta basicamente de gorduras vegetais modificadas, óleo, açúcar, lecitina de soja, leite em pó, cacau em pó e/ou pasta de avelã. Como em todo sistema contínuo de gordura, as propriedades das gorduras têm grande influência no comportamento sensorial.

**Tabela 6.** Formula Padrão do *spread* de chocolate

<b>Ingredientes</b>	<b>Padrão (%)</b>
Açúcar moído	39,48
Cacau em pó alcalino	25,04
Óleo de algodão	26,34
Óleo de Palma	6,00
<i>Hardfat</i> importada	2,67
Lecitina de soja	0,40
Aroma de chocolate	0,07
<b>TOTAL</b>	<b>100%</b>

### 2.7.2 Exsudação de óleo

A exsudação de óleo em chocolate é uma das causas do *fat bloom*, sendo um dos problemas da indústria, pois reduz o *shelf-life* do produto final (NORBERG, 2006) e afeta negativamente o aspecto visual do produto. Segundo Gills e Resurreccion (2000), na manteiga de amendoim, a separação de óleo está relacionada à estabilidade deste produto, podendo-se prever sua rancificação pela exposição ao oxigênio e à luz. Para evitar a exsudação de óleo no *spread* de chocolate, pode-se controlar o processo de fabricação e/ou utilizar emulsificantes.

Como em *spreads* o risco de exsudação de óleo é alto, o sistema funcional da gordura do produto deverá ser eficiente em envolver todo óleo líquido em uma rede cristalina. Esta rede deverá suportar variações de temperatura durante o armazenamento e transporte para que o consumidor final possa receber um produto sem nenhuma camada de óleo superficial.

Segundo Moran (1994), a exsudação de óleo em *spreads* é provocada por uma diminuição do volume da rede cristalina de gordura, devido à formação de ligações primárias e secundárias e também por influência da pressão externa. A mobilidade do óleo líquido é dependente da quantidade de cristais do sistema e da rede cristalina formada. A força da rede cristalina é dependente de numerosos fatores, além da quantidade de cristais. Fatores como tamanho de partícula, formato da partícula e tamanho dos aglomerados de cristais possuem grande influência na estrutura (NORBERG, 2006). Em geral, pequenos cristais com forma de agulha formam uma estrutura mais firme que os cristais maiores, sendo mais efetivo em estruturar o óleo que os esferulitos. O tamanho e o formato dos cristais são dependentes das condições de resfriamento e também do polimorfismo da gordura utilizada. Transições espontâneas

geralmente levam à formação de cristais grandes (NORBERG, 2006; OMONOV, BOUZIDI e NARINE, 2010).

Normalmente as gorduras cristalizam rapidamente na forma mais estável do cristal, a  $\beta$  (O'BRIEN, 2009). Portanto, gorduras vegetais hidrogenadas tradicionalmente são utilizadas em *spreads* por possuírem excelentes propriedades de envolver o óleo líquido do sistema (NORBERG, 2006). Óleo de algodão hidrogenado é comumente utilizado nos Estados Unidos pelas indústrias para a produção de manteiga de amendoim com o objetivo de evitar a separação de óleo no produto (GILLS e RESURRECCION, 2000).

Outros sistemas baseados em TAGs com alto ponto de fusão em óleo líquido, como os *hardfats*, também são comumente utilizados, pois aqueles cristalizam rapidamente em pequenos cristais que envolverão o óleo líquido (NORBERG, 2006). Segundo estudos feitos por Dibilbox-Alvarado *et al.* (2004), o tamanho das partículas cristalinas afeta diretamente a capacidade de envolver o óleo, ou seja, cristais pequenos reduzem a migração de óleo em sistema semi-sólido de gorduras. Para Omonov, Bouzidi e Narine (2010), a microestrutura dos *hardfats* que estruturam a rede cristalina tem grande importância na capacidade de ligar o óleo do sistema, ou seja, o número, o tamanho, a morfologia (formato) e a distribuição espacial do cristal são fatores chave na determinação da capacidade de aprisionar o óleo em um sistema.

Em resumo, a migração de óleo depende da temperatura, tempo de estocagem, cinética da cristalização, tamanho e tipo do cristal, além do polimorfismo. Formas de minimizar a migração de óleo incluem aumento do conteúdo de sólidos no recheio, uso de gorduras que ocluem o óleo em sua estrutura ou ainda, redução da temperatura de estocagem (NORBERG, 2006).

Diante do exposto, pela presença de uma gordura macia e de uma parcela significativa de óleo, a probabilidade de ocorrer exsudação de óleo no *spread* de chocolate aumenta, principalmente em climas mais quentes, como o Norte e Nordeste do Brasil. Nestas regiões estes produtos tendem a exsudar o óleo presente na formulação, diminuindo a estabilidade oxidativa e afetando negativamente o aspecto visual do creme.

Como não é possível reduzir a quantidade de óleo na formulação do *spread* de chocolate devido a necessidade de manutenção da textura do produto, a imobilização da fase líquida torna-se essencial para garantir a qualidade deste produto. Uma das soluções encontradas pela indústria brasileira é o uso de um *hardfat* importado, que minimiza a

exsudação de óleo no *spread* de chocolate em regiões de clima quente. Consequentemente, a indústria nacional não dispõe de alternativas para este tipo de ingrediente, tornando-se refém de um único fornecedor com relação a preços e disponibilidade no mercado nacional.

### 3. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma *hardfat* com matéria-prima nacional à base de gordura interesterificada de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado, para substituição da *hardfat* importada de uso específico em *spread* de chocolate, visando a minimização da exsudação de óleo durante o armazenamento do produto.

### 4. Material e Método

#### 4.1 Matérias-primas

A *hardfat* importada utilizada como padrão para uso em *spread* de chocolate foi:

- a) Mistura de gordura vegetal hidrogenada (óleo de girassol, palma e colza) de procedência industrial, importada da Suécia;

As matérias-primas utilizadas na elaboração das diferentes misturas para o preparo da gordura interesterificada foram:

- a) Óleo de algodão refinado, fornecido por Triângulo Alimentos (Brasil);
- b) Óleo de crambe totalmente hidrogenado, fornecido por Cargill (Brasil);
- c) Catalisador metóxido de sódio em pó anidro, fornecido por Sigma-Aldrich (Brasil).

As misturas para a obtenção das gorduras interesterificadas foram preparadas nas seguintes proporções: Óleo de algodão (OA): Óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) (% m/m): 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50.

Para a produção do *spread* de chocolate foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- a) Óleo de palma, fornecido por Triângulo Alimentos (Brasil);
- b) Gordura interesterificada base óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenada produzida no Laboratório de Óleos e Gorduras do DTA/FEA/UNICAMP (Brasil);
- c) Mistura de gordura vegetal hidrogenada (óleo de girassol, palma e colza) de procedência industrial, importada da Suécia;

- d) Óleo de algodão refinado, fornecido por Triângulo Alimentos (Brasil);
- e) Açúcar refinado e moído, fornecido por Usina Nova América (Brasil);
- f) Cacau em pó alcalino, 13% gordura, fornecido por Barry Callebaut (Brasil);
- g) Lecitina de soja padrão, fornecido por Solae (Brasil);
- h) Aroma de chocolate líquido, fornecido por Alpha Taste (Brasil).

## **4.2 Produção do *Spread* de Chocolate**

### **4.2.1 Formulação do *Spread* de Chocolate**

A formulação do *spread* de Chocolate padrão utilizada, descrita anteriormente na Tabela 6, contém 25% de cacau em pó alcalino, sendo possível definir este produto como sendo *spread* ou creme de chocolate, por conter o teor mínimo requerido de derivados de cacau na formulação para caracterizar um produto como sendo chocolate, de acordo com o Regulamento técnico para chocolate e produtos de cacau, RDC nº264/2005 (BRASIL, 2012).

### **4.2.2 Processo de produção em escala piloto**

O processo de produção do *spread* de chocolate, realizado na empresa Emulzint Aditivos Ltda., iniciou-se com a mistura dos ingredientes secos (açúcar e cacau em pó), derretimento das gorduras e incorporação da mistura seca, homogeneização do produto em tina até atingir a temperatura de 60 °C, passagem pelo moinho de esfera (LME1, Netzsche, Brasil), envase em baldes plásticos de 1 kg, resfriamento final em câmara de refrigeração (Klimaquip, Brasil) e armazenamento em temperatura ambiente, conforme o fluxograma da Figura 5. Os tempos e temperaturas do processo foram fixos para cada teste e o tamanho do lote foi de 3 kg.

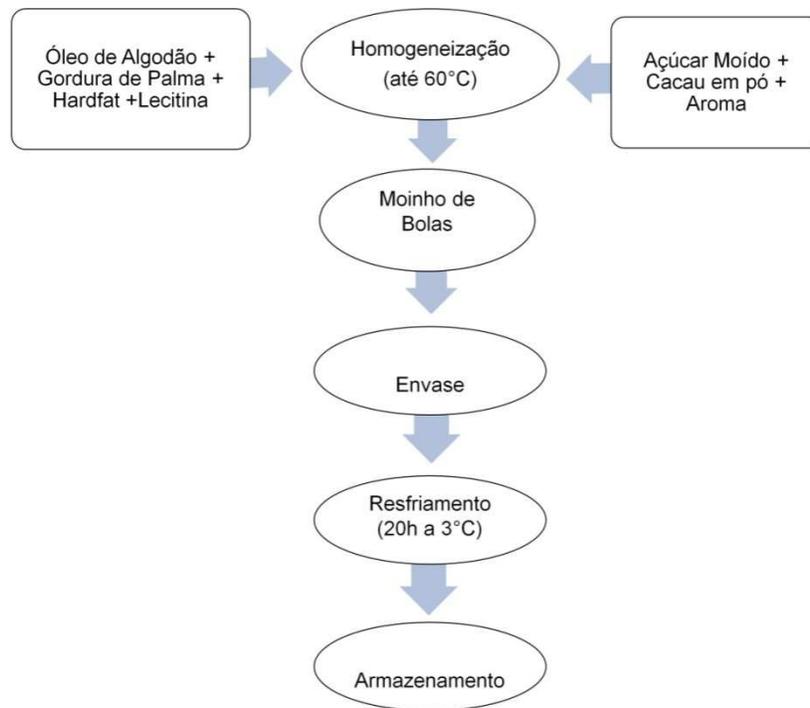


Figura 5. Fluxograma de processo do *spread* de chocolate.

### 4.3 Ensaios de interesterificação química

As reações de interesterificação química para as diferentes proporções de OA:OCTH, foram realizadas em escala laboratorial. Utilizando 200 g de cada mistura, sob agitação magnética, adicionou-se 0,4% (m/m) de metóxido de sódio na mistura mantida na temperatura de 100 °C. O tempo de reação foi de 20 minutos, sob vácuo, de acordo com a otimização realizada por Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005). Para interromper a reação foi adicionada uma solução de ácido cítrico 5%, o produto foi lavado, adicionado de sulfato de sódio anidro para retirada da umidade e em seguida filtrado e armazenado.

### 4.4 Métodos analíticos

As determinações analíticas para as gorduras foram realizadas segundo métodos oficiais da American Oil Chemists` Society (AOCS,2009) e adaptações de outros pesquisadores:

**Quantificação de lipídios minoritários:** A quantificação de lipídios minoritários foi realizada por cromatografia de exclusão por tamanho (HPSEC), em cromatógrafo líquido Perkin Elmer LC-250 com detector de índice de refração Sicon Analytic. As colunas

utilizadas foram: 1 - PL gel 300 x 7,5 mm, 5 $\mu$ , 500 Å; 2 - PL gel 300 x 7,5 mm, 5 $\mu$ , 100 Å, fase móvel: Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC com fluxo – 1 mL/min.

**Composição em ácidos graxos:** As análises de ácidos graxos foram realizadas em cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent 6850 Series GC System), após a esterificação realizada segundo o método de Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram separados de acordo com o procedimento da AOCS Ce 1f-96 (2009) em coluna capilar DB-23 Agilent (50% Cyanopropyl – methylpolysiloxane), de dimensões: 60 m x 0,25 mm  $\varnothing$  interno x 0,25  $\mu$ m filme.

As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo da coluna = 1,0 mL / min; velocidade linear = 24 cm/s; temperatura do detector = 280°C; temperatura do injetor = 250°C; temperatura do forno = 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 24 min; gás de arraste – hélio; volume de injeção = 1,0  $\mu$ L.

**Índice de iodo:** Os índices foram calculados teoricamente a partir da composição em ácidos graxos pela metodologia da AOCS Cd 1c-85 (2009).

**Índice de saponificação:** Este índice foi obtido teoricamente a partir da composição em ácidos graxos pela metodologia da AOCS Cd 3a-94 (2009).

**Composição triacilglicerólica:** A composição triacilglicerólica foi obtida segundo o método AOCS Ce 5-86 (2009), em cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent 6850 Series GC System). A coluna capilar utilizada foi DB-17 HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl – methylpolysiloxane), com dimensões de 15 m,  $\varnothing$  int: 0,25 mm e 0,15  $\mu$ m filme.

As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo coluna = 1,0 mL/min.; Velocidade linear = 40 cm/seg; Temperatura do detector: 375°C; Temperatura do injetor: 360°C; Temperatura Forno: 320 - 340°C – (2°C/min), 340°C – 80 minutos; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1,0  $\mu$ L, split 1:100; Concentração amostra: 10 mg/mL tetrahidrofurano.

**Conteúdo de gordura sólida (CGS):** O conteúdo de gordura sólida foi determinado usando um espectrômetro de ressonância magnética (RMN) (pc120 Minispec, Bruker, Bremen, Alemanha) conforme método direto AOCS Cd16b-93 (2009). As amostras foram fundidas até destruição total dos cristais, cerca de 70°C e então deixadas em banho seco a 60°C por 5 min, depois 0°C por 60 minutos e em seguida deixada em banho a 10°C por 30 min, quando então iniciaram-se as leituras para a construção da curva de sólidos. As

leituras foram tomadas a cada 30 minutos nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 e 65°C empregando um banho seco (TCON 2000, Duratech, Carmel, Estados Unidos).

**Construção dos diagramas de isossólidos:** Os diagramas foram construídos a partir dos dados obtidos experimentalmente por RMN, de acordo com Braipson-Danthine e Deroanne (2006).

**Ponto de fusão:** O ponto de fusão foi calculado para a temperatura correspondente ao teor de sólidos igual a 4-5% obtido da curva de sólidos por ressonância magnética nuclear (RMN) de acordo com Karabulut, Turan e Ergin (2004) e Ribeiro *et al.* (2009, e).

**Isoterma de cristalização:** As amostras de matérias-primas e das misturas interesterificadas foram completamente fundidas em microondas e em seguida mantidas em banho termostático seco com temperatura controlada pelo sistema Peltier (Duratech TCON 2000, EUA), a 70°C por 1 hora para destruição total do histórico cristalino da amostra. Em seguida, as amostras foram submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com leituras automáticas do teor de sólidos a cada 60 s, no equipamento de ressonância magnética nuclear pulsante de baixa resolução (RMN), Bruker PC 120 Minispec (Bremen, Alemanha), até a estabilização do teor de sólidos.

A cinética de cristalização foi determinada pelo período de indução ( $\tau_{SFC}$ ) e Conteúdo máximo de gordura sólida ( $CGS_{m\acute{a}x}$ ). O estudo da cristalização foi feito pela linearização da equação de Avrami original aplicada aos resultados obtidos, considerando o tempo entre o  $CGS > 1\%$  e o  $CGS_{m\acute{a}x}$ , para a determinação dos valores  $k$  e  $n$  (CAMPOS, 2005).

**Microscopia sob luz polarizada:** Foi realizada para observar a estrutura do cristal e indicar o tamanho relativo do cristal das gorduras. As amostras foram fundidas à temperatura de 70 °C em forno de microondas. Com o auxílio de um tubo capilar, uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro pré-aquecida em temperatura controlada (70°C), que foi, em seguida, coberta com uma lamínula. As lâminas foram preparadas em duplicata e mantidas por 3 a 15 h em estufa a 25°C e algumas amostras foram mantidas por 15 h a 35°C. A morfologia dos cristais foi avaliada com o uso de microscópio de luz polarizada (Olympus, modelo BX 51) acoplado a câmara de vídeo digital (Media Cybernetics). As lâminas foram colocadas sobre o suporte da placa de aquecimento, mantida à mesma temperatura de cristalização. As imagens foram capturadas pelo aplicativo Image Pro-Plus (Media Cybernetics), utilizando luz polarizada e

com ampliação de 40 vezes. Para cada lâmina foram focalizados três campos visuais. O diâmetro médio dos cristais e a densidade foram os parâmetros de avaliação selecionados para a análise quantitativa das imagens.

**Análise térmica (DSC):** Método AOCS Cj 1-94. As análises foram feitas em calorímetro diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry – DSC), modelo Q2000 (TA Instruments). O software usado para processar os resultados foi o Universal Analysis TA. As condições de análise foram: peso da amostra ~10mg; curva de cristalização: 80°C por 10min, 80°C a -40°C (10°C/min) e -40°C por 30 minutos; curva de fusão: -40°C a 80°C (5°C/min). Os seguintes parâmetros foram utilizados para avaliação dos resultados: temperatura onset de cristalização e fusão ( $T_{oc}$  e  $T_{of}$ ), temperatura de pico de cristalização e fusão ( $T_{pc}$  e  $T_{pf}$ ), entalpias de cristalização e fusão ( $\Delta H_c$  e  $\Delta H_f$ ) e temperaturas finais de cristalização e fusão ( $T_{fc}$  e  $T_{ff}$ ).

**Difração de Raio - X:** As análises foram feitas em difratômetro Philips Modelo PW 1710, utilizando a geometria de Bragg-Brentano ( $\theta:2\theta$ ), utilizando um monocromador de grafite, com passos de 0,03° em  $2\theta$  e tempo de aquisição de 2 segundos. A radiação utilizada foi de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), e as medidas foram feitas entre 15 e 27 graus com respeito a  $2\theta$ , o que equivale a valores de d-spacing entre 3 e 6  $\text{\AA}$ . A identificação das formas polimórficas foi realizada a partir do *short spacing* característico dos cristais. As amostras foram fundidas a 70°C para destruição da memória cristalina e em seguida foram cristalizadas a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de -50°C o qual permaneceu por 15 minutos para realizar a medição. Em seguida, iniciou-se o processo de fusão a uma taxa de 5°C/min. e o restante das medidas foi realizado nas temperaturas de -30, 0, 25, 40 e 60°C, sendo que as gorduras permaneceram por 15 minutos em cada uma destas temperaturas de análise. O controle da temperatura ocorreu por câmara Anton Paar TTK 450.

As análises para o *spread* foram feitas segundo os seguintes métodos:

**Análise de consistência:** Método oficial da AOCS Cc16-60 adaptado. As análises foram realizadas utilizando o texturômetro TA.XT Plus (Stable Micro Systems). As amostras de *spread* de chocolate foram fundidas para destruição dos cristais. Em seguida foram preenchidos béqueres de 50 mL e estes armazenados em estufa de temperatura controlada durante 24h a 5°C. Posteriormente, a temperatura foi alterada para 25°C e as amostras mantidas a 24h para então ser realizada a análise. Utilizou-se cone acrílico de ponta não truncada e ângulo de 60°. As determinações foram feitas em quintuplicata. As

condições de processo foram: distância: 10 mm; velocidade teste: 2,0 mm/s; tempo: 5 s; velocidade pré-teste: 2,0 mm/s; velocidade pós-teste: 10 mm/s.

Os dados de penetração foram convertidos em *yield value*, conforme Haighton (1959):  
$$C = \frac{K.W}{p^{1,6}}$$

Onde, C = *yield value* (gf/cm<sup>2</sup>) ; K = fator dependente do ângulo do cone (cone de 60° K = 2815); W = força de compressão (gf); p = profundidade da penetração (mm/10).

**Teor de exsudação de óleo:** O teor de exsudação de óleo foi avaliado nos testes de *spread* segundo metodologia utilizada por Gill e Resurreccion (2000), adaptada pela empresa Emulzint Ltda. As amostras foram aquecidas a 70°C para fusão completa dos cristais e adicionados em provetas graduadas (50 mL) e estas armazenadas em incubadora, a 3°C por 1 hora, para cristalização da gordura. Posteriormente, os béqueres foram armazenados em estufa a 38°C, com o objetivo de simular temperaturas extremas encontradas em padarias no Brasil, por até 47 dias. Durante este período, o óleo exsudado foi monitorado (mL de óleo exsudado), sendo medido conforme a equação 3:

$$\text{Separação de óleo (\%)} = \frac{\text{óleo separado (mL)}}{\text{total de spread inicial (mL)}} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização das matérias-primas individuais e das misturas antes e após a reação de interesterificação química

#### 5.1.1 Composição em ácidos graxos, índice de iodo e saponificação

A Tabela 7 apresenta a composição em ácidos graxos e os valores de índice de iodo e índice de saponificação da *hardfat*, das matérias-primas e das misturas de gorduras interesterificadas em diferentes proporções.

Os ácidos graxos predominantes na *hardfat* importada (HF) foram os ácidos linoléico C18:2 (39,5%), oléico C18:1 (19,7%), palmítico C16:0 (20,9%), esteárico C18:0 (9,3%) e behênico C22:0 (4,6%).

O óleo de algodão (OA) apresentou resultados conforme literatura anteriormente descrita, com predominância dos ácidos linoléico C18:2 (51,9%), palmítico C16:0 (22,6%) e oléico C18:1 (19,0%). Já para o óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), os ácidos predominantes foram o behênico C22:0 (55,9%), esteárico C18:0 (31,6%),

araquídico C20:0 (6,3%). As misturas interesterificadas entre OA e OCTH, com teores de OCTH variando entre 10 e 50%, resultaram em valores de ácido behênico de 6,0 a 27,0% e, valores de ácidos graxos saturados entre 35,1 e 62,3%. Os ácidos graxos predominantes nestas misturas interesterificadas foram os ácidos linoléico C18:2 (26,9 a 47,7%), oléico C18:1 (9,8 a 15,6%), palmítico C16:0 (12,9 a 20,2%), esteárico C18:0 (6,2 a 17,6%), e behênico C:22:0 (6,0 a 27%).

A soma dos ácidos graxos saturados variou de 35 a 62%, respectivamente, da interesterificação das misturas de 90:10 e 50:50 OA:OCTH.

De acordo com os perfis de ácidos graxos obtidos das misturas interesterificadas, as misturas 90:10 e 80:20 OA:OCTH, apresentaram, respectivamente, o perfil mais parecido com a *hardfat*, considerando os valores de ácido palmítico (20,2 e 18,0%), esteárico (6,2 e 9,0%), oléico (15,6 e 14,1%), linoléico (47,7 e 42,2%) e behênico (6,0 e 12,0%). Nas demais misturas, os valores foram bem diferenciados.

O índice de iodo calculado está de acordo com o esperado quando se trata de grau de insaturação da amostra. O índice de saponificação calculado das misturas apresentou valores intermediários entre os de OA e OCTH, considerando que estes valores estão relacionados com o tamanho das cadeias de ácidos graxos.

**Tabela 7.** Composição em ácidos graxos (%) das matérias-primas originais e das gorduras.

Ácidos Graxos	Ácido graxo (%)								
	OA:OCTH (%m/m)								
	HF	OA	I90:10	I80:20	I70:30	I60:40	I50:50	OCTH	
<b>C12:0</b>	La – Laurico	0,06	0,26	0,56	0,48	0,45	0,45	0,23	0,20
<b>C14:0</b>	M – Mirístico	0,41	0,80	0,82	0,71	0,65	0,62	0,49	0,10
<b>C15:0</b>	Ac. Pentadecanóico	0,04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<b>C16:0</b>	P – Palmítico	20,93	22,64	20,17	18,02	16,22	14,73	12,92	2,80
<b>C16:1</b>	Po – Palmitoléico	0,06	0,44	0,40	0,35	0,31	0,28	0,24	N.D.
<b>C17:0</b>	Ac. Margárico	0,08	0,10	0,10	0,08	0,08	N.D.	N.D.	N.D.
<b>C18:0</b>	St – Esteárico	9,27	3,00	6,24	9,00	11,61	15,23	17,58	31,60
<b>C18:1 t</b>	Ac. Elaídico ( <i>trans</i> )	3,48	0,35	0,33	0,31	0,27	0,00	0,48	N.D.
<b>C18:1</b>	O - Oléico	19,67	19,01	15,60	14,06	12,38	10,55	9,77	0,30
<b>C18:2 t</b>	Ac. Linoelaídico ( <i>trans</i> )	0,11	0,39	0,35	0,29	0,26	0,22	0,20	N.D.
<b>C18:2</b>	L – Linoléico	39,53	51,86	47,68	42,21	37,34	32,10	26,89	0,20
<b>C18:3</b>	Ln -Linoléico	0,11	0,26	0,22	0,19	0,18	0,08	N.D.	N.D.
<b>C20:0</b>	A – Araquídico	1,22	0,30	0,89	1,50	2,04	2,58	3,09	6,30
<b>C20:1</b>	Ga - Ac. Gadoléico	0,13	0,19	0,07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
<b>C22:0</b>	Be – Ac. Behênico	4,63	0,15	5,99	11,97	17,18	22,17	26,99	55,90
<b>C 22:1</b>	Er– Ac Erúxico	0,25	N.D.	N.D.	0,10	0,15	0,10	0,12	0,50
<b>C24:0</b>	Lg- Ac. Lignocérico	N.D.	N.D.	0,31	0,51	0,69	0,84	1,00	2,10

*Hardfat* (HF); Óleo de Algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH); N.D.: não detectado.

**Tabela 8.** Composição em ácidos graxos (%), índice de iodo e índice de saponificação das matérias-primas originais e das gorduras.

Ácidos Graxos	Ácido graxo (%)							
	OA:OCTH (%m/m)							
	HF	OA	I90:10	I80:20	I70:30	I60:40	I50:50	OCTH
<b>Σ saturados</b>	36,87	27,3	35,1	42,3	48,9	56,6	62,3	99,0
<b>Σ insaturados</b>	63,13	72,7	64,9	57,7	51,1	43,4	37,7	1,0
<b>Poli/Sat</b>	1,7	1,9	1,4	1,0	0,8	0,6	0,4	0,0
<b>I.I.</b>	90	107	97	86	76	65	55	<1
<b>I.S.</b>	192	195	192	189	186	184	182	169

*Hardfat* (HF); Óleo de Algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH); Poli: poliinsaturados; Sat: saturados; I.I.: índice de iodo (g I<sub>2</sub>/100g); I.S.: índice de saponificação (mg KOH/g); N.D.: não detectado.

Com relação à proporção de ácidos graxos poliinsaturados/saturados, conforme Tabela 8, somente as misturas interesterificadas 80:20 e 70:30 AO:OCTH, apresentaram valores próximos à proporção 1:1 recomendada, o qual proporciona menor incidência de doenças cardiovasculares (KARUPAIAHA, NOORA e SUNDRAM, 2005). As misturas interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram valores altos de saturados, o que reduziu esta proporção 1:1 para valores menores que 0,6.

Segundo a patente de Koichi, Shigehira e Mitsuhiro (2006), um inibidor da exsudação de óleo e gordura compreende um ester de poliglicerol de ácido graxo que tenha essencialmente o ácido behênico e ácidos graxos insaturados como constituinte do ácido graxo. Uma segunda patente de Tomohiro, Hidenori e Yoshifumi (2003), indica que para evitar o *fat bloom* em sistemas como chocolates e cremes, a solução é o uso de óleo e gorduras compostos principalmente de ácidos graxos saturados, os quais atuarão como ligantes do óleo do sistema.

A presença de grandes quantidades de ácido graxo de cadeia longa, como o ácido behênico, pode ser fator interessante, pois segundo Kanjilal *et al.* (1999), este ácido é parcialmente absorvido pelo corpo humano. Segundo a FDA (2001), o ácido behênico não está associado aos altos níveis de colesterol sanguíneo. Seu consumo *per capita* é baseado no consumo de amendoim, manteiga de amendoim e óleo de amendoim, sendo estimado em 0,68 e 1,36 g ácido behênico/pessoa/dia. O uso do ácido behênico, de acordo com a FDA (2001), é sugerido um óleo estruturante ou agente solidificante em margarinas, *shortening* e alimentos que tipicamente requerem o uso de semi-sólidos e gorduras sólidas, sendo utilizado em nível de até 8% na formulação.

Como a finalidade do uso destas gorduras interesterificadas é como *hardfat* em *spread*, a dosagem máxima na formulação do *spread* em estudo será sempre baixa, 2,6%, assim a sensação de cerosidade na boca do consumidor não será tão perceptível.

### **5.1.2 Composição Triacilglicerólica**

Sob o ponto de vista tecnológico, o perfil das espécies de triacilgliceróis é o ponto crucial para entender as diferentes propriedades físicas de óleos e gorduras. Em alimentos processados com elevados teores de gordura, o comportamento do produto dependerá da composição de triacilgliceróis da gordura (RIBEIRO *et al.*, 2009, e). A Tabela 9 descreve os principais triacilgliceróis e o número de carbono do óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) e de seus *blends*, antes da interesterificação.

Os triacilgliceróis predominantes no OA foram PLL, POL, PPL, LLL, OLL e POO, correspondendo 78,6% do total da composição triacilglicerólica. Esta predominância significativa de triacilgliceróis de 50 a 54 carbonos está relacionada com a composição de ácidos graxos do OA, que são o ácido palmítico, ácido oléico e ácido linoléico, os quais correspondem a 80,1% do total de ácido graxos deste óleo, conforme resultados da Tabela 7. Para o OCTH, os triacilgliceróis predominantes foram os de cadeia longa, 50% correspondem aos TAGs com 62 a 64 carbonos e 39,1% aos com 56 e 60 carbonos

(SABe, SSBe e PSBe), o que também está de acordo com a composição de ácido graxo deste produto, conforme Tabela 7. A composição triacilglicérica das misturas de OA:OCTH apresentaram grande variação, segundo a Tabela 9, onde nota-se que, conforme o aumento do teor de OCTH na mistura, menor a quantidade de TAG de cadeias de 50 a 54 carbonos e maior a quantidade de TAG de cadeia longa (maiores que 56 carbonos).

**Tabela 9.** Composição em triacilgliceróis (%) individuais e quanto ao número de carbono (NC) das matérias-primas e das misturas binárias antes da interesterificação.

		Concentração de TAG (%)						
TAG por NC	TAG	OA	OA:OCTH (%m/m)					OCTH
			M90:10	M 80:20	M 70:30	M 60:40	M 50:50	
C48	PPP	0,66	1,04	0,61	0,66	0,53	0,74	N.D.
	MPO	0,51	0,44	0,35	0,37	0,31	0,61	N.D.
	MPL	1,17	1,08	0,94	0,77	0,71	1,09	N.D.
	Total	2,34	2,56	1,90	1,80	1,55	2,44	N.D.
C50	PPS	0,24	0,41	0,36	0,35	0,41	0,48	0,92
	PPO	5,23	4,69	4,36	4,00	3,95	3,24	N.D.
	PPL	13,98	13,65	13,08	11,97	10,19	8,96	N.D.
	MOL	1,03	1,04	0,92	0,83	0,82	0,53	N.D.
	MLL	0,96	0,83	0,86	0,70	0,57	0,54	N.D.
	Total	21,44	20,60	19,58	17,85	15,95	13,75	0,92
C52	PSS	N.D.	0,30	0,39	0,57	0,63	1,05	2,43
	PSO	1,41	0,91	0,86	0,80	0,89	1,00	N.D.
	POO	7,17	5,95	5,45	4,91	5,24	4,99	N.D.
	POL	14,98	14,45	14,07	13,15	10,89	10,22	N.D.
	PLL	23,88	22,72	22,87	20,99	17,24	15,83	N.D.
	PoLL	0,25	0,29	0,32	0,21	N.D.	N.D.	N.D.
	Total	47,68	44,63	43,97	40,63	34,90	33,08	2,43
C54	SSS	N.D.	0,52	0,70	1,15	1,57	1,93	4,66
	SOO	0,65	0,80	0,57	0,45	0,50	0,34	N.D.
	SOL	4,31	3,54	3,12	2,93	3,20	2,55	N.D.
	OOL	5,00	5,13	4,77	3,99	3,62	3,50	N.D.
	OLL	8,91	8,78	8,59	7,88	6,56	6,35	N.D.
	LLL	9,68	8,03	8,00	7,30	5,84	5,19	N.D.
	Total	28,54	26,81	25,75	23,71	21,29	19,85	4,66
C56	PSBe	N.D.	1,90	2,90	3,90	4,99	5,90	12,23
C58	SSBe	N.D.	0,60	0,93	1,84	2,76	3,41	10,18
C60	SABe	N.D.	0,82	1,58	2,58	4,56	5,27	16,73
C 62 a 66	*	N.D.	2,08	3,39	7,69	13,65	15,88	50,88
C68	BeBeLg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,36	0,41	1,98

OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; M: ácido mirístico; P: ácido palmítico; S: ácido esteárico; O: ácido oléico; L: ácido linoléico; Po: ácido palmitoléico; Be: ácido behênico; A: ácido araquídico; Lg: ácido lignocérico; N.D.: não detectado; \*Não foi possível identificar.

Pelo cálculo teórico, para as misturas 60:40 e 50:50 OA:OCTH, os valores dos TAGs com 62 a 66 carbonos deveriam ser 20,35 e 25,44%, respectivamente. No entanto os valores reais foram menores, 13,65 e 15,88%, respectivamente. Isto se deve ao fato da coluna utilizada não ser adequada para análises de TAGs com número de carbonos elevado; para estas amostras, o ideal seria o uso de temperaturas de forno acima da utilizada (340°C). No entanto, nesta condição não foi possível a realização da análise provavelmente devido ao fato da coluna não suportar temperaturas acima de 340°C.

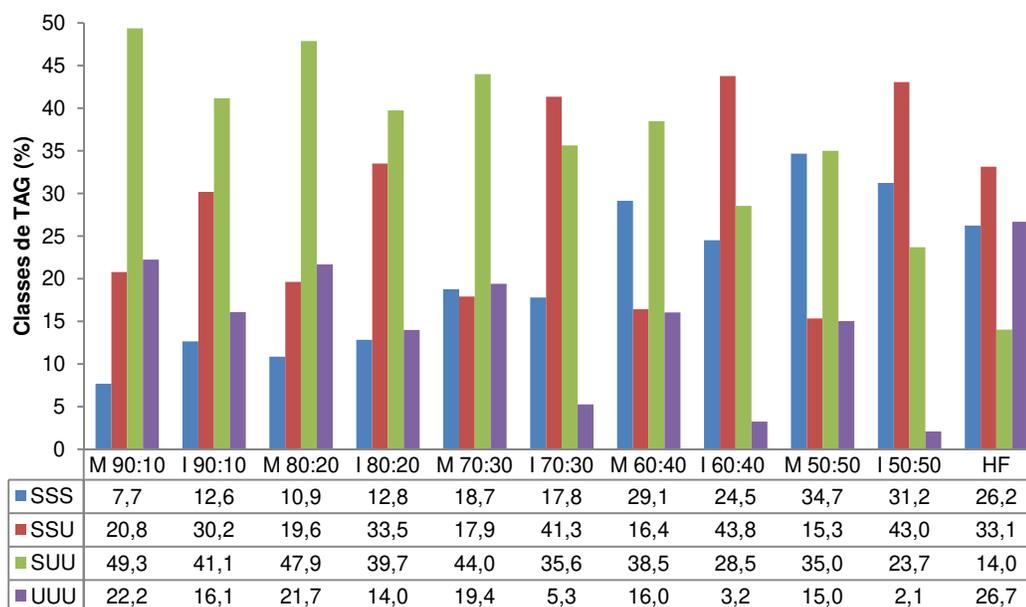
A adição de óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) ao óleo de algodão (OA) promoveu o aumento do teor de triacilgliceróis SSU (dissaturado-monosaturado) e SSS (trissaturado) e concomitante redução das outras classes de TAGs, ao comparar os resultados antes e depois da reação (Figura 6). No geral conforme aumento da concentração de OCTH na mistura, a randomização causou uma redução no conteúdo de triacilgliceróis do tipo UUU (triinsaturados) e SUU (saturado-diinsaturado), com o aumento da classe de triacilgliceróis SSU (dissaturados-insaturado) e SSS (trissaturados), os quais corresponderam aos valores de 42,8, 46,3, 59,1, 68,3 e 74,3% do total de triacilgliceróis, para as misturas interesterificadas 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 e 50:50 OA:OCTH, respectivamente. Para a *hardfat* (HF), as classes SSS e UUU apresentaram valores próximos de 26%, seguida da classe SSU (33%). Nenhuma das gorduras interesterificadas apresentou resultados semelhante quanto à classe de triacilglicerol SUU. Todas apresentaram valores superiores a 23%, enquanto para a HF o valor encontrado foi de 14%. O rearranjo que ocorreu devido a interesterificação também foi observado nos estudos de Ribeiro *et al.* (2009, e), que denotou a redução do conteúdo de triacilgliceróis trissaturados e aumento do dissaturados-monoin saturados e monosaturados-diinsaturados avaliados em todos os *blends* de óleo de canola e óleo de algodão totalmente hidrogenado.

**Tabela 10.** Composição em triacilgliceróis (%) quanto ao número de carbono (NC) da *hardfat* e das gorduras interesterificadas de óleo de algodão e crambe totalmente hidrogenado.

TAG por NC	Concentração de TAG (%)					
	OA:OCTH (%m/m)					
	HF	I 90:10	I 80:20	I 70:30	I 60:40	I 50:50
C <sub>48</sub>	10,9	6,3	4,9	4,1	2,9	1,4
C <sub>50</sub>	20,6	17,8	15,4	12,7	9,6	6,8
C <sub>52</sub>	25,5	38,7	35,1	30,9	25,4	21,2
C <sub>54</sub> + C <sub>56</sub>	40,0	34,6	36,7	40,1	40,8	41,0
C <sub>58</sub>	0,8	2,7	7,6	11,1	15,8	19,1
C <sub>60</sub>	1,0	N.D.	0,4	1,0	2,9	4,6
C <sub>62</sub> + C <sub>64</sub> + C <sub>66</sub>	1,1	N.D.	N.D.	N.D.	2,5	6,0
C <sub>68</sub>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

TAG: Triacilglicerol; OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; HF: *hardfat*; N.D.: Não detectado.

Com relação ao número de carbonos dos triacilgliceróis, pela Tabela 10, a *hardfat* (HF) apresentou valor de 31% de triacilgliceróis (TAG) com 48 e 50 carbonos enquanto que nas misturas interesterificadas estes valores variaram entre 24,1% e 8,2%, para as frações 90:10 e 50:50 OA:OCTH. Segundo patente da Unilever descrita por Podmore (2001), *hardfat* para *spread* deve ter predominantemente 55% dos triacilgliceróis com número de carbonos entre 44-48, que cristalizarão em uma rede cristalina que suporte o líquido presente no *blend*. Os TAGs com carbonos acima de 52 apresentaram aumento conforme adição do óleo de crambe totalmente hidrogenado ao *blend*, decorrente das características de composição desta matéria-prima com teor expressivo de ácidos graxos de cadeia longa, conforme apresentado na Tabela 7.



**Figura 6.** Classes de triacilgliceróis (%) dos *blends* de óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) antes e depois da interesterificação e da *hardfat* (HF). I: mistura interesterificada. Triacilgliceróis: SSS (trisaturados), SSU (disaturado-monoin saturado), SUU (monosaturados-diinsaturado) e UUU (triinsaturado).

Uma mistura ideal de tipos de triacilgliceróis que tenha boa cristalização e fusão deverá conter, segundo Podmore (2001): SSS não mais que 6%, para evitar cerosidade na boca, SSU não menos que 15%, para prover estrutura ao produto; a relação SSU: SSS deverá ser de 3:1. Para as frações interesterificadas 60:40 e 50:50 (OA:OCTH) e para o *hardfat* (HF), os maiores percentuais correspondem a SSU, indicando que estes proverão uma boa estrutura ao *spread*, no entanto, o valor do SSS para os blends são de 24,5 e 34,6%.

## 5.2 Conteúdo de Gordura Sólida e ponto de fusão

O conteúdo de gordura sólida (CGS) das misturas de OA:OCTH, antes e após a interesterificação, foi determinado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e os resultados estão apresentados nas Figuras 7 (a) e (b).

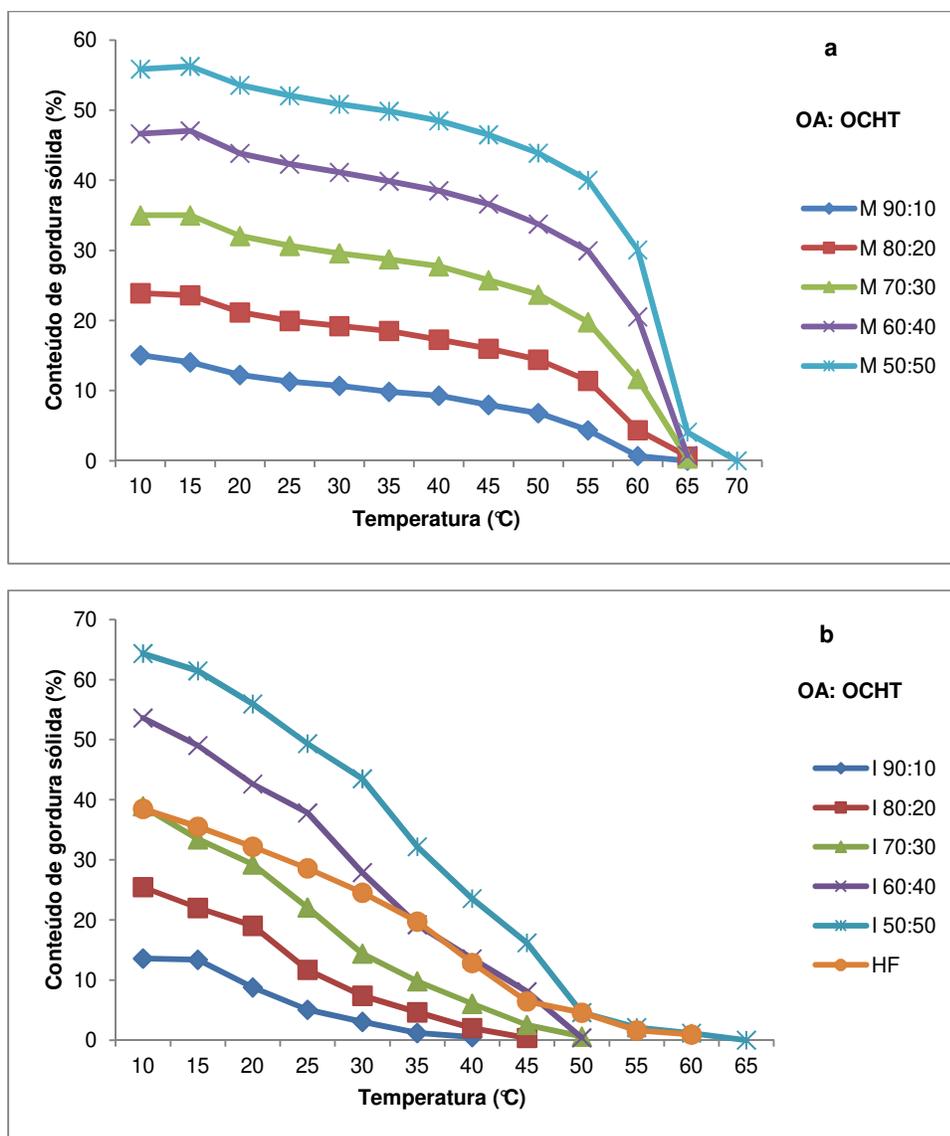
O valor do CGS ideal para cada gordura depende do tipo de produto a ser utilizado e da temperatura de uso. Por exemplo, para margarinas, valores entre 10 a 20% de CGS a 10°C são ideais, pois devem ser espalháveis quando retiradas da geladeira. Além disso, estes valores evitam a migração de óleo à temperatura ambiente (CHRYSAN, 2005). Em

produtos gordurosos, como chocolate, a presença de CGS acima de 35°C, temperatura corpórea, pode causar a sensação de cerosidade na boca, e valores menores que 2%, geram sensação de refrescância na boca com liberação de aromas (SZYDLOWSKA-CZERNIAK *et al.*, 2005).

Observa-se que o conteúdo de gordura sólida (CGS) das misturas, Figura 7 (a), aumentou de forma não linear, proporcionalmente à adição de OCH<sub>3</sub> ao OA em todas as temperaturas de avaliação. A mistura M 90:10 OA:OCH<sub>3</sub> está completamente fundida a 60°C e a 10°C seu CGS é o menor de todas as misturas, cerca de 15%. As misturas M 80:20, M 70:30 e M 60:40 OA:OCH<sub>3</sub> se fundem a 65°C e enquanto que a M 50:50 somente a 70°C. Nota-se um declínio leve no CGS entre 15 e 20°C e uma queda acentuada entre 55 e 65°C. Este último declínio provavelmente é devido a uma grande proporção de TAGs presentes que se liquefazem e se solubilizam nesta faixa de temperatura (ROUSSEAU e MARANGONI, 2002 a).

O CGS para as misturas interesterificadas, Figura 7 (b), é diferente das misturas, observadas na Figura 7 (a), a maior diferença verificada é o desaparecimento da queda brusca de CGS na faixa de 55 a 65°C. A *hardfat* (HF) comercial apresentou valor de CGS alto a 10°C, cerca de 40%, estando completamente fundida a 65°C.

Diante dos resultados apresentados para a composição em ácidos graxos, observa-se que as frações interesterificadas 90:10 e 80:20 OA:OCH<sub>3</sub> possuem valores próximos para os principais ácidos graxos presentes na HF. No entanto, ao avaliar o CGS, Figura 7 (b), o perfil de sólidos destas frações é diferente comparando ao da *hardfat* (HF), ou seja, o CGS a 10°C da HF é igual ao da fração I 70:30. No entanto esta mostra um decaimento maior na CGS, conforme o aumento da temperatura. A partir de 30°C, a curva da HF se sobrepõe à da fração I 60:40 até 45°C. A partir de 50°C a curva, então da HF, sobrepõem à da fração I 50:50 OA:OCH<sub>3</sub>.



**Figura 7.** Curvas de sólidos antes (a) e após (b) a reação de interesterificação química de misturas de óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) e da *hardfat* importada (HF).

Os pontos de fusão das misturas e das gorduras interesterificadas estão apresentados na Tabela 11, os quais foram obtidos através da temperatura referente a 4-5% CGS. Esta referência apresenta conformidade com resultados obtidos da correlação entre o método do tubo capilar aberto e o de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), de acordo com Ribeiro *et al.* (2009, e). Segundo Rousseau e Marangoni (2002, a), estudos realizados com misturas de gordura de manteiga e óleo de canola em diferentes proporções, indicaram que o CGS foi reduzido com o processo de interesterificação química em razão da substituição dos ácidos graxos saturados pelos insaturados nos

TAGs da gordura de manteiga, os quais contêm grandes quantidades de di e triinsaturados. Os resultados observados na Tabela 11 indicam que o ponto de fusão das gorduras interesterificadas reduziu significativamente se comparado às misturas antes do processo de interesterificação. As misturas interesterificadas de 90:10 e 80:20 apresentaram ponto de fusão inferiores a 37 °C, temperatura corporal, o que faz com que a fusão seja quase completa na boca (SZYDLOWSKA-CZERNIAK *et al.*, 2005).

De acordo com Moran (1994), alguns tipos de triacilgliceróis são usados para aumentar o desempenho de manteigas em termo de espalhabilidade e estabilidade a temperaturas. Por exemplo, frações de óleo de palma com CGS entre 67 e 80% a 10°C e com proporções definidas de TAG trisaturados, dissaturados/monoinsaturados (ambos simétricos e assimétricos) são indicados para esse uso.

**Tabela 11.** Ponto de fusão das misturas e das gorduras interesterificadas em diferentes proporções de óleo de algodão: óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) e da *hardfat* importada (HF)

OA:OCTH (%M/M)	Ponto fusão (°C)	
	Misturas	Interesterificadas
90:10	55,0	27,5
80:20	60,0	35,6
70:30	63,8	42,5
60:40	64,4	47,5
50:50	65,0	50,6
HF	52,0	

O ponto de fusão da *hardfat* (HF) é de 52°C, obtido a partir da temperatura referente ao valor de 4% CGS, que é próximo ao valor obtido para a I 50:50, cerca de 50,6°C. Valores altos de ponto de fusão indicam que estas gorduras são de uso específico para gorduras ou *blends* que fornecem estrutura a um sistema de gorduras, sendo então considerada uma *hardstock*, ou *hardfat*. A sua dosagem para alimentos não poderá ser alta, pois na temperatura do corpo humano, cerca de 37°C, o CGS é de aproximadamente 15%, valor este que dificulta a fusão na boca. Segundo estudos de Ribeiro *et al.* (2009, d), *blend* interesterificado de óleo de canola e óleo de algodão totalmente hidrogenado na proporção 60:40 resultou em uma gordura com alto ponto de fusão (57,2°C) que poderá ser utilizada como *hardfat* em formulações de *shortenings* e margarinas baseado na adição de óleos líquidos.

Conclui-se, pela avaliação do conteúdo de gordura sólida e do ponto de fusão da HF e das misturas interesterificadas OA:OCTH, não foi possível avaliar qual mistura interesterificada teria o melhor desempenho em minimizar a exsudação de óleo em *spread* de chocolate, sendo necessário comparar com os resultados da isoterma de cristalização para definição de qual fração seria escolhida para aplicação em *spread*.

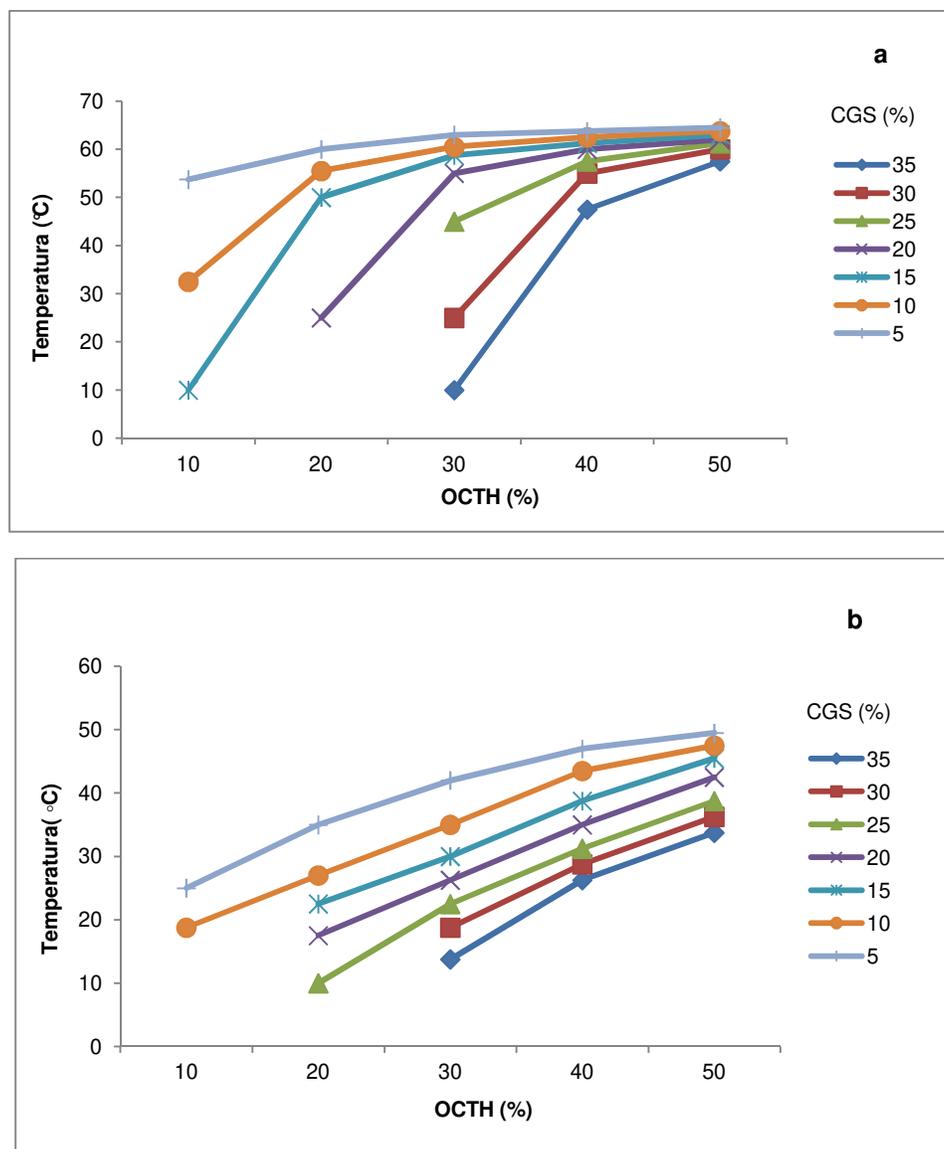
### 5.3 Diagrama isossólidos

A mistura de duas ou mais gorduras poderá ter um efeito imprevisível nas propriedades físicas do produto final. O diagrama de fases é usado para entender as interações que ocorrem entre dois ou mais componentes lipídicos puros e indicará a compatibilidade entre duas gorduras para confeitaria, por exemplo. Apesar das gorduras serem constituídas por diferentes tipos de TAGs, é possível desenhar um diagrama de pseudo fase considerando a gordura como um componente simples. Através do resultado do conteúdo de gordura sólida obtido em diferentes temperaturas pelo RMN, um gráfico é montado onde as linhas dos isossólidos representam a temperatura em que o CGS de uma gordura ou mistura é constante (LONCHAMPT, HARTEL, 2004). A Figuras 8 (a) e (b) mostra os diagramas de isossólidos das misturas e das gorduras interesterificadas.

O formato da linha indica a compatibilidade das gorduras, ou seja, se uma linha do isossólido varia linearmente, as gorduras são consideradas totalmente compatíveis e miscíveis. No entanto, quando ocorre uma depressão na linha, a gordura exibe algumas incompatibilidades (LONCHAMPT e HARTEL, 2004), podendo ocorrer o chamado efeito eutético. Todas misturas, (Figura 8 (a)), apresentaram comportamento eutético, indicando problemas na aplicação da gordura onde a consistência e o CGS são importantes (RIBEIRO *et al.*, 2009, a). A adição de 30% de gordura anidra de leite em manteiga de cacau resultou em efeito eutético, o mesmo ocorreu como a adição de óleo de palmiste (PKO) em manteiga de cacau e, segundo estudos realizados por Lonchamp e Hartel (2004), umas das razões para que estas duas gorduras sejam incompatíveis é a diferença na estrutura cristalina destas duas gorduras, onde o PKO cristaliza na forma  $\beta'$ , já a manteiga de cacau cristaliza na forma  $\beta$ V.

Após a interesterificação, uma substancial diminuição na temperatura foi observada no diagrama, indicando boa intersolubilidade no estado sólido entre as espécies de triacilgliceróis presentes, como resultado da boa heterogeneidade na composição de triacilgliceróis e do aumento na proporção de triacilgliceróis com ponto de fusão intermediários (Ribeiro *et al.*, 2009 a). Assim, a interesterificação, pela modificação da composição em triacilgliceróis, promoveu maior miscibilidade entre as frações de óleo

de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado, indicando a não ocorrência do efeito eutético nestas gorduras, conforme observado nas linhas lineares do isossólido da Figura 8 (b).

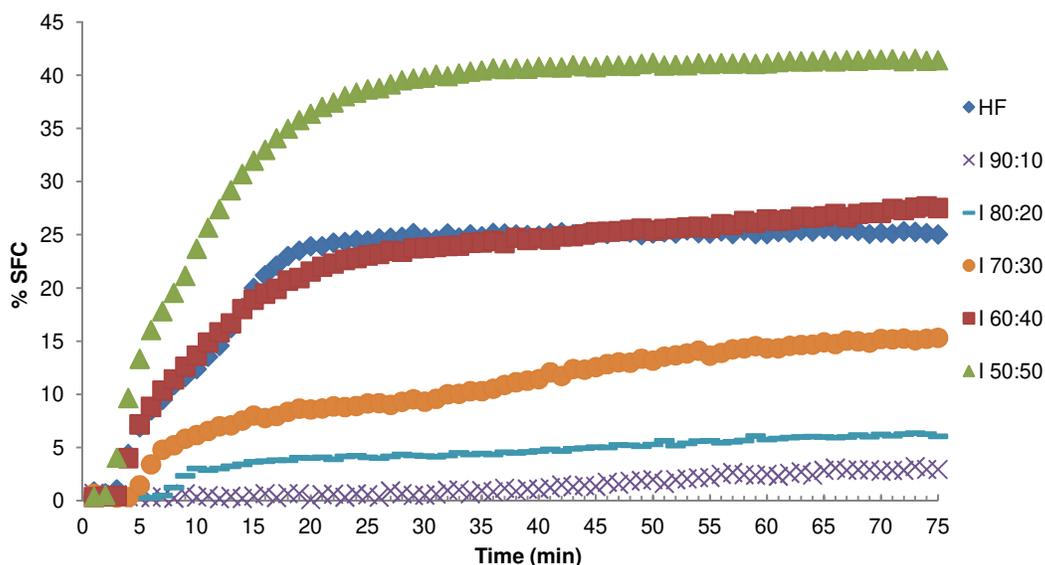


**Figura 8.** Diagrama de isossólidos das misturas antes (a) e após (b) a interesterificação química. CGS: Conteúdo de gordura sólida.

#### 5.4 Cinética de Cristalização

A cinética de cristalização e o comportamento polimórfico de gorduras, principalmente a razão de cristalização e de transformação polimórfica, são muito importantes, pois isto afeta as propriedades das gorduras durante o processamento. O

modelo de Avrami é frequentemente utilizado para descrever a cinética da isoterma de cristalização das gorduras. (CERDEIRA *et al.*, 2006). A caracterização da cinética de cristalização é feita de acordo com o período de indução ( $\zeta_{CGS}$ ), que se refere ao início da formação do cristal, e com o conteúdo máximo de gordura sólida ( $CGS_{Max}$ ). O tempo de indução é obtido graficamente e reflete o tempo necessário para que um núcleo estável de tamanho crítico seja formado na fase líquida (RIBEIRO *et al.*, 2009 b). A Figura 9 apresenta as curvas de cinética de cristalização das gorduras interesterificadas em diferentes proporções de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) em comparação ao *hardfat* (HF), que foram avaliadas na temperatura constante de 25 °C, sendo o conteúdo de gordura sólida medido por RMN em função do tempo. A Tabela 12 apresenta o período de indução ( $\zeta_{CGS}$ ) e o conteúdo máximo de gordura sólida ( $CGS_{Max}$ ) para as misturas interesterificadas e para o HF. Verificou-se que as frações das gorduras interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram os resultados mais similares aos observados para a HF, ou seja, os valores de CGS máximo foram de 28, 41 e 25%, respectivamente, e o período de indução foi igual a 3, 2 e 3 minutos, respectivamente. As demais frações apresentaram valores de CGS máximo abaixo de 15% e período de indução acima de 5 minutos, diferenciando-se negativamente da HF padrão.



**Figura 9.** Comparação das isotermas de cristalização a 25°C das gorduras interesterificadas em diferentes frações óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) e da *hardfat* (HF).

Após um rápido aumento do conteúdo de gordura sólida nos 5 minutos, para os *blends* 50:50, 60:40 OA:OCTH e HF, a inclinação da curva se torna menos pronunciada (entre os tempos 6 e 18 min), segundo Szydłowska-Czerniak *et al* (2005). Isto pode ser causado pela cristalização de uma segunda fração de triacilglicerol ou do impacto da rede cristalina ou ainda das transições polimórficas. Depois a parte final da curva tornou-se estável aos 19, 23 e 25 min., para o HF e os *blends* 60:40 e 50:50 OA:OCTH, respectivamente, devido ao processo de lenta cristalização dos triacilglicerois de baixo ponto de fusão ou ainda, devido as transições polimórficas para formas mais estáveis, segundo as condições do experimento. De acordo com a Figura 9, os *blends* 70:30, 80:20 e 90:10 OA:OCTH, apresentaram valores de CGS a 25°C bem menores que 15%, bem abaixo dos demais *blends*.

**Tabela 12.** Período de indução  $\zeta_{CGS}$  e conteúdo de gordura sólida máximo ( $CGS_{max}$ ) do *hardfat* (HF) e das misturas óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) após a interesterificação a partir das isotermas de cristalização a 25°C.

OA:OCTH (% m/m)	$\zeta_{CGS}$ (min)	$CGS_{max}$ (%)
I 90:10	35	3,0
I 80:20	7	6,6
I 70:30	5	15,6
I 60:40	3	28,0
I 50:50	2	41,0
HF	3	25,0

OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; HF: *hardfat*

De acordo com o modelo de Avrami,  $n$  é a ordem de reação e descreve o tipo do mecanismo de cristalização. O expoente de Avrami é função do número de dimensões do crescimento do cristal e reflete detalhes de nucleação e mecanismos de crescimento. Geralmente, conforme a taxa de cristalização reduz, o mecanismo de crescimento muda de uma para múltiplas dimensões, o que é refletido pelo aumento do expoente de Avrami ( $n$ ). Um aumento no expoente de Avrami também pode ser causado pela mudança no mecanismo de nucleação, de instantânea em graus elevados de resfriamento a esporádica com baixo grau de resfriamento (CERDEIRA *et al.*, 2006). O modelo de Avrami é capaz de descrever os efeitos da temperatura e da adição de óleo de crambe totalmente hidrogenado na cinética de cristalização das misturas de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH). Conforme mostrado na Tabela 13, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) aumentou conforme o acréscimo de OCTH, atingindo

valores de 0,97 para a mistura 50:50 e valores de 0,86 para a mistura 60:40 OA:OCTH. A adição de OCTH elevou o valor da constante de Avrami ( $k$ ) a 25°C, indicando que o óleo de crambe totalmente hidrogenado aumentou a força motriz de cristalização. Para a mistura 90:10 OA:OCTH, o valor de  $n$  é alto, e o da constante de Avrami  $k$  é baixo, indicando que a velocidade de cristalização desta mistura é baixa. Assim, conforme aumento do teor de OCTH nas misturas interesterificadas, ocorre acréscimo na velocidade de cristalização, o que é ideal para *hardfats*.

Para as misturas interesterificadas com diferentes proporções de OA:OCTH, todos os valores de  $n$ , exceto para a 90:10 OA:OCTH, mostraram-se abaixo de 2, indicando que a taxa de nucleação é alta, como esperado pelo uso de OCTH, que possui alto ponto de fusão. Cerdeira *et al.* (2006) estudaram o modelo de Avrami para *blends* de fração da gordura do leite com alto ponto de fusão (HMF) com óleo de girassol (SFC) obtendo resultados de  $n$  abaixo de 2, indicativos de alta velocidade nucleação ao se usar HMF.

**Tabela 13.** Constante de Avrami ( $n$ ), expoente de Avrami ( $n$ ) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) das misturas após a interesterificação, mantidas a 25°C.

OA:OCTH (% m/m)	Parâmetros de Avrami		
	$n$	$k$	$R^2$
I 90:10	2,03	0,0003	0,86
I 80:20	0,86	0,0636	0,90
I 70:30	1,05	0,0358	0,92
I 60:40	0,72	0,1590	0,95
I 50:50	0,47	0,8120	0,97
HF	1,91	0,0009	0,87

OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; HF: *hardfat*

Para uso em *spreads*, segundo Norberg (2006), quanto menor for o período de indução ( $\zeta_{CGS}$ ) das gorduras interesterificadas, mais eficiente esta será em envolver todo o óleo líquido do sistema e, pequenas quantidades de triacilgliceróis de alto ponto de fusão aumentam a velocidade da cristalização. Isto justifica que as gorduras totalmente hidrogenadas elaboradas a partir de colza, soja e óleo de palma sejam comumente utilizadas em dosagens de até 5% para aumentar a velocidade de cristalização. Um agente estruturante de sucesso, como *hardfat* eficiente em envolver o óleo líquido do sistema, forma cristais estruturantes pequenos e não-esféricos que podem ser conseguidos, por exemplo, pela rápida cristalização da gordura (OMONOV, BOUZIDI e

NARINE, 2010). Pela avaliação do período de indução, as frações interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH, apresentaram valores próximos ao da HF, sendo um indicativo de possuírem características semelhantes para a aplicação em *spread* de chocolate.

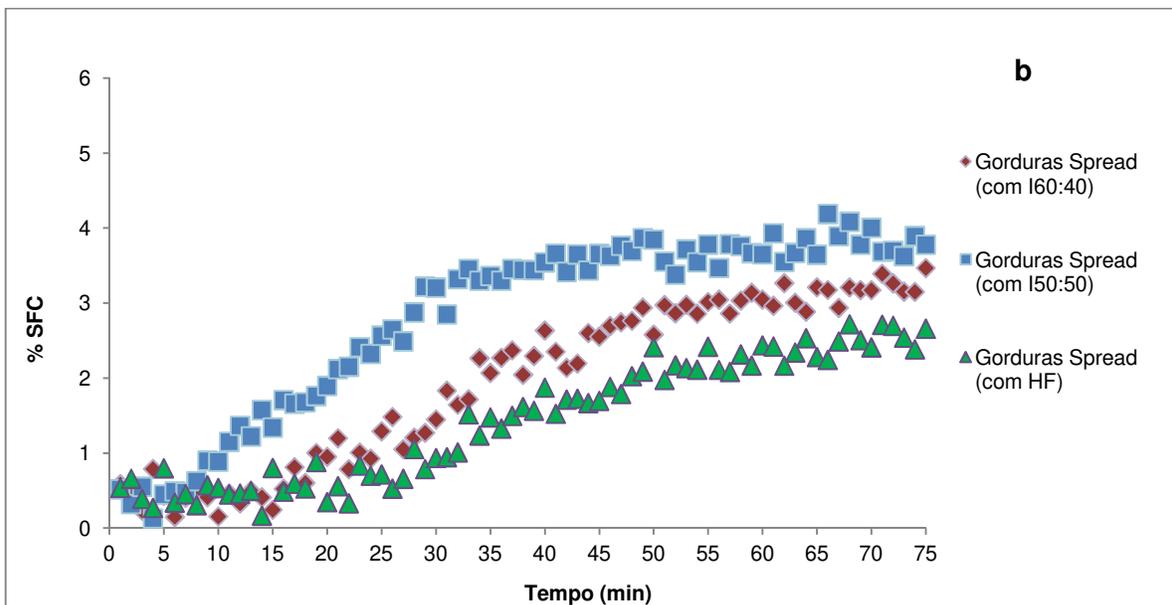
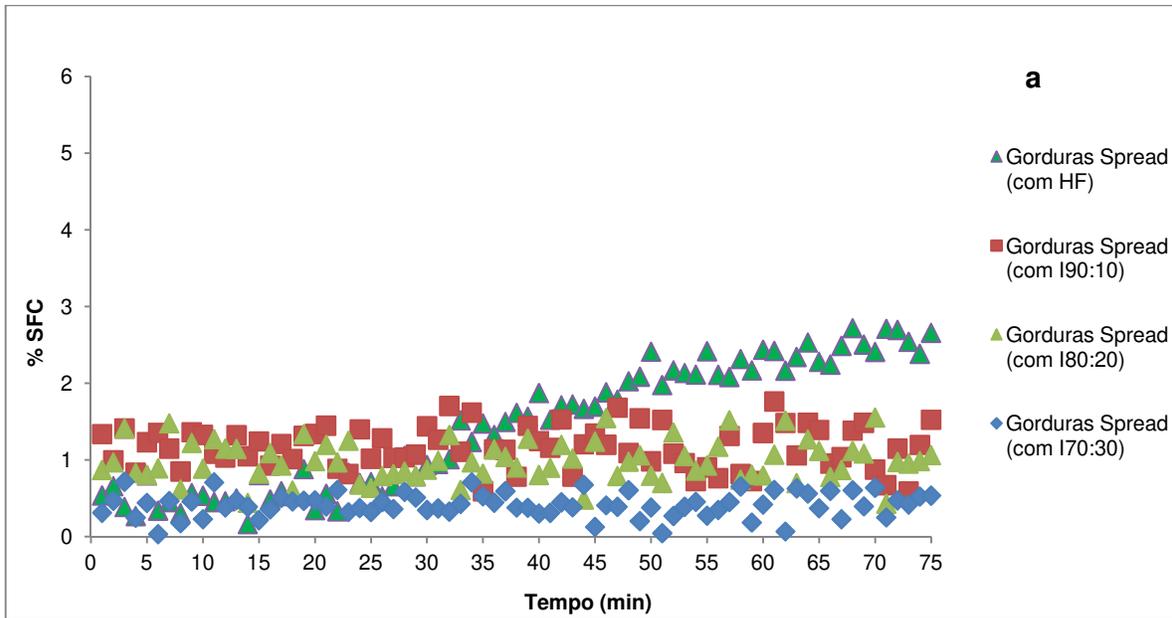
### 5.5 Isoterma de cristalização das misturas de gorduras do *spread*

A avaliação da isoterma de cristalização das misturas de gorduras presentes na formulação do *spread* de chocolate também foi realizada, pois a formulação do *spread* de chocolate, além da *hardfat*, outras gorduras estão presentes (como óleo de algodão e óleo de palma), para que o produto final adquira a consistência ideal de uso. Esta análise é importante para comparar o efeito da cristalização rápida da *hardfat* ao se misturar as demais gorduras da formulação. Ao utilizar esta análise com todos os *blends* das gorduras interesterificadas (90:10 a 50:50 OA:OCTH), foi possível visualizar o comportamento de cristalização similar ao da *hardfat*, evitando-se a produção do *spread* de chocolate para todos os *blends* interesterificados. Para a análise da cinética de cristalização destas gorduras, misturou-se, nas devidas proporções indicadas na formulação do produto, conforme Tabela 14, o óleo de algodão, a *hardfat* e o óleo de palma, as misturas foram em seguida fundidas a 65°C para destruição do histórico cristalino e em seguida, realizou-se a análise de isoterma de cristalização a 25°C obtendo-se os resultados mostrados na Figura 10.

**Tabela 14.** Proporção das gorduras utilizadas na formulação do *spread* de chocolate padrão, para análise do isoterma de cristalização

<b>Gorduras</b>	<b>%</b>
<b>Óleo de palma</b>	17,1
<b>Hardfat importada</b>	7,6
<b>Óleo de algodão</b>	75,2
<b>Total</b>	<b>100</b>

Através da Figura 10 (a), nota-se que para a mistura das gorduras do *spread* elaborado com os *blends* interesterificados com 10 a 30% de óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), os valores máximos de CGS (<1,5%) estão abaixo da mistura padrão (2,5%). Já para a formulação feita com as gorduras interesterificadas com 40 e 50% de OCTH, os valores são próximos ao padrão, 3,9 e 4%, respectivamente, como observado na Figura 10 (b). Além disso, pela avaliação do período de indução observado destas misturas de gorduras, segundo Tabela 15 somente estas duas frações, 60:40 e 50:50 OA:OCTH, apresentaram valores próximos aos apresentados pela *hardfat* (HF).



**Figura 10.** Isotherma de cristalização a 25°C: (a) Comparação das misturas das gorduras do *spread* feitas com I 90:10, I 80:20, I 70:30 OA:OCTH e *hardfat* (HF) - (padrão); (b) Comparação das misturas das gorduras do *spread* feitas com I60:40, I50:50 OA:OCHT e *hardfat* (HF) - (padrão).

**Tabela 15.** Período de indução ( $\zeta_{CGS}$ ) e conteúdo de gordura máximo ( $CGS_{max}$ ) das gorduras do *spread* preparado a partir das misturas interesterificadas de OA:OCTH

OA:OCTH (% m/m)	$\zeta_{CGS}$ (min)	$CGS_{max}$ (%)
<b>Gordura <i>spread</i> com I 90:10</b>	N.A.	<1,5
<b>Gordura <i>spread</i> com I 80:20</b>	N.A.	<1,5
<b>Gordura <i>spread</i> com I 70:30</b>	N.A.	<1,5
<b>Gordura <i>spread</i> com I 60:40</b>	18	3,9
<b>Gordura <i>spread</i> com I 50:50</b>	10	4,0
<b>Gordura <i>spread</i> com HF</b>	28	2,5

OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; HF: *hardfat*; N.A. Não foi possível avaliar, Temperatura do isoterma de cristalização 25 °C.

É importante lembrar que o teor de diacilglicerol também pode afetar a velocidade de cristalização destas misturas de forma negativa. Pequenas quantidades destes componentes retardam a transformação dos cristais  $\beta'$  em  $\beta$  em uma grande variedade de gorduras. Por exemplo, para o óleo de palma a faixa esperada de diacilgliceróis é de 3,0 a 7,6% (O'BRIEN, 2009; TIMMS, 2003). Neste estudo, as gorduras utilizadas provinham do mesmo lote, sendo que, somente as gorduras interesterificadas e as misturas das gorduras do *spread* de chocolate tiveram as quantidades de diacilgliceróis avaliadas, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 16, pois, segundo Ribeiro *et al.* (2009, c) a formação de pequenas quantidades de acilgliceróis, como mono- e diacilgliceróis, como resultado da interesterificação poderá reduzir o início da cristalização. Neste estudo, verificou-se que o tempo de indução das misturas antes da interesterificação foi de 1 a 4 minutos e após, o tempo aumentou para 4 a 14 minutos. Os teores de diacilgliceróis de todas as mistura interesterificadas foram superiores a 4%, podendo afetar negativamente a cristalização destas gorduras, enquanto que para a *hardfat* (HF) este valor é de 2,41%. Já o teor de diacilgliceróis das misturas da gordura do *spread* de chocolate foram mais próximos ao da HF, com valores em torno de 2,5%. Nota-se que conforme o aumento da proporção de óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) nas misturas, a formação de lipídios minoritários (DAG + MAG) torna-se constante (valores próximos de 3).

**Tabela 16.** Teores de Diacilglicerol (DAG) e Monoacilglicerol (MAG) das gorduras interesterificadas, da *hardfat* e das gorduras do *spread*

OA:OCTH (%M/M)	Gorduras Puras			Gorduras do <i>Spread</i>		
	DAG (%)	MAG (%)	$\Sigma$ DAG + MAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	$\Sigma$ DAG + MAG (%)
I 90:10	5,27	1,78	7,05	3,17	0,57	3,74
I 80:20	4,67	1,04	5,71	2,87	0,50	3,37
I 70:30	4,73	1,20	5,93	2,53	0,43	2,96
I 60:40	4,63	1,59	6,22	2,53	0,55	3,08
I 50:50	5,08	1,54	6,62	2,49	0,52	3,01
HF	2,41	0,31	2,72	2,72	0,36	3,08

Diante dos resultados obtidos para a isoterma de cristalização a 25°C, para as gorduras puras interesterificadas e misturas de gorduras utilizadas no *spread* de chocolate comparado com a HF, optou-se por utilizar as frações de gordura interesterificada 60:40 e 50:50 OA:OCTH para aplicação em *spread* de chocolate. Estas gorduras passaram por análises complementares, como a análise térmica por calorimetria de varredura diferencial (DSC), microscopia sob luz polarizada e Difração de Raio-X e por fim, foram aplicadas em *spread* de chocolate para avaliação da consistência e da eficiência em minimizar a migração de óleo durante o armazenamento.

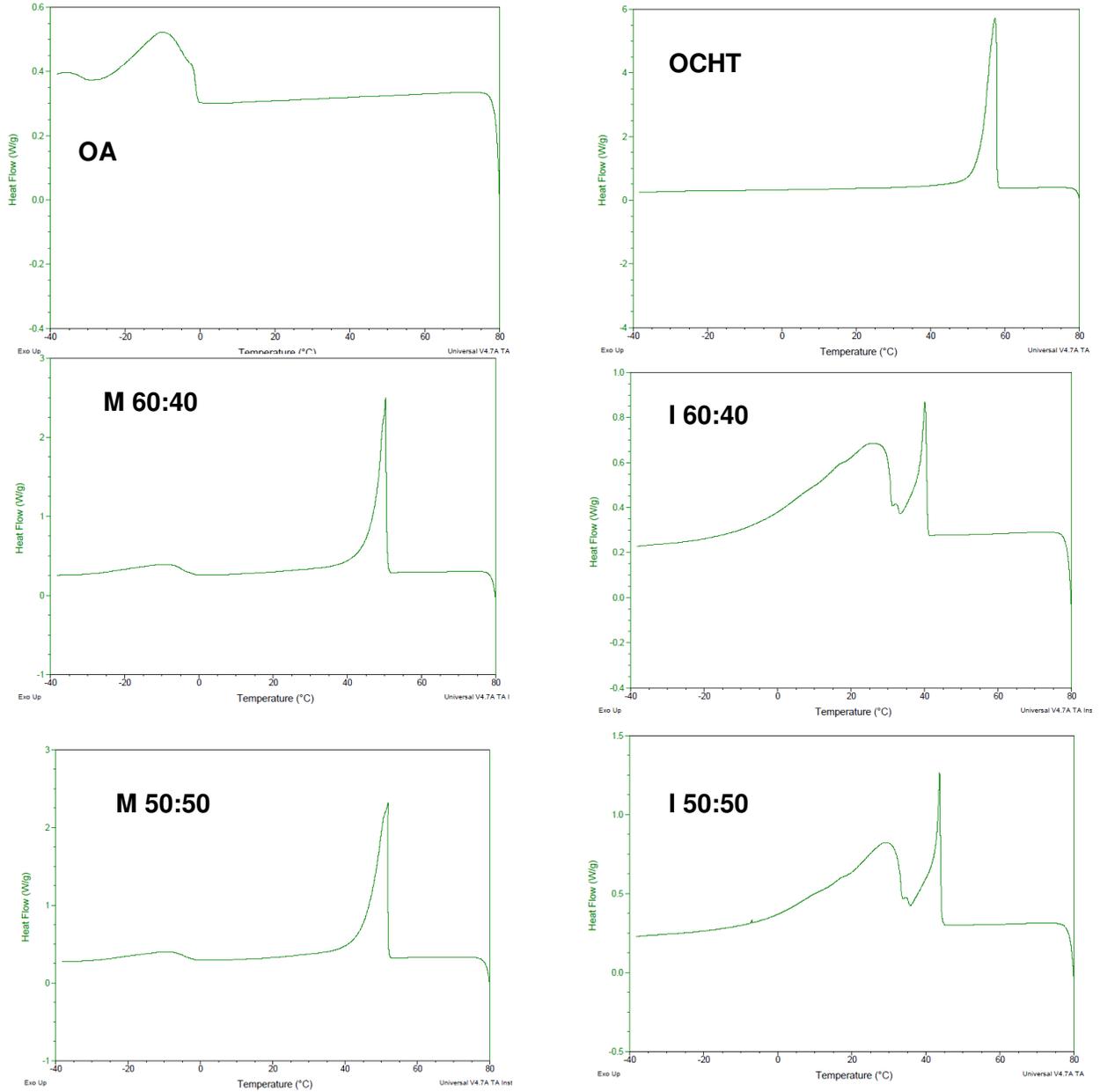
## 5.6 Análises complementares das gorduras interesterificadas selecionadas para aplicação no *spread* de chocolate

### 5.6.1 Comportamento térmico por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

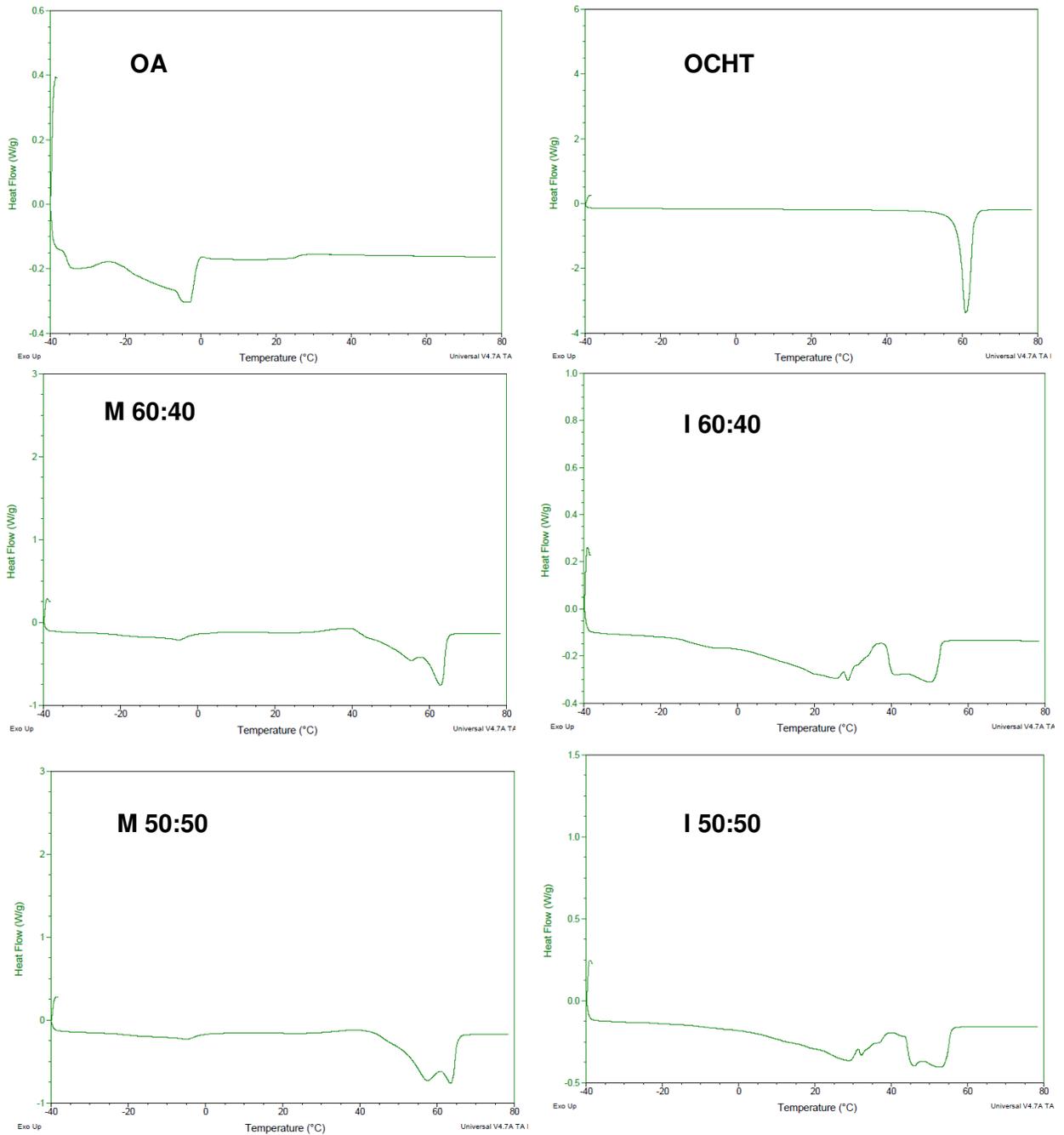
A análise térmica por calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas em estudos de óleos e gorduras e é considerada uma importante ferramenta para analisar produtos interesterificados (RIBEIRO *et al.*, 2009 c). A avaliação consiste em medir as alterações em energia ocorridas durante a fusão e cristalização das amostras e isto irá refletir no calor específico e nas mudanças de fases dos materiais quando fundidos e cristalizados. As características da fusão e da cristalização dependerão, prioritariamente, das características dos componentes em maior quantidade do triacilglicerol (CEBULA, SMITH, 1991). Segundo Biliaderis (1983), quando dois triacilgliceróis são misturados, as propriedades da mistura são descritas através do

diagrama de fase binário. Neste caso, o DSC é o método mais conveniente para determinar as temperaturas nos limites da fase.

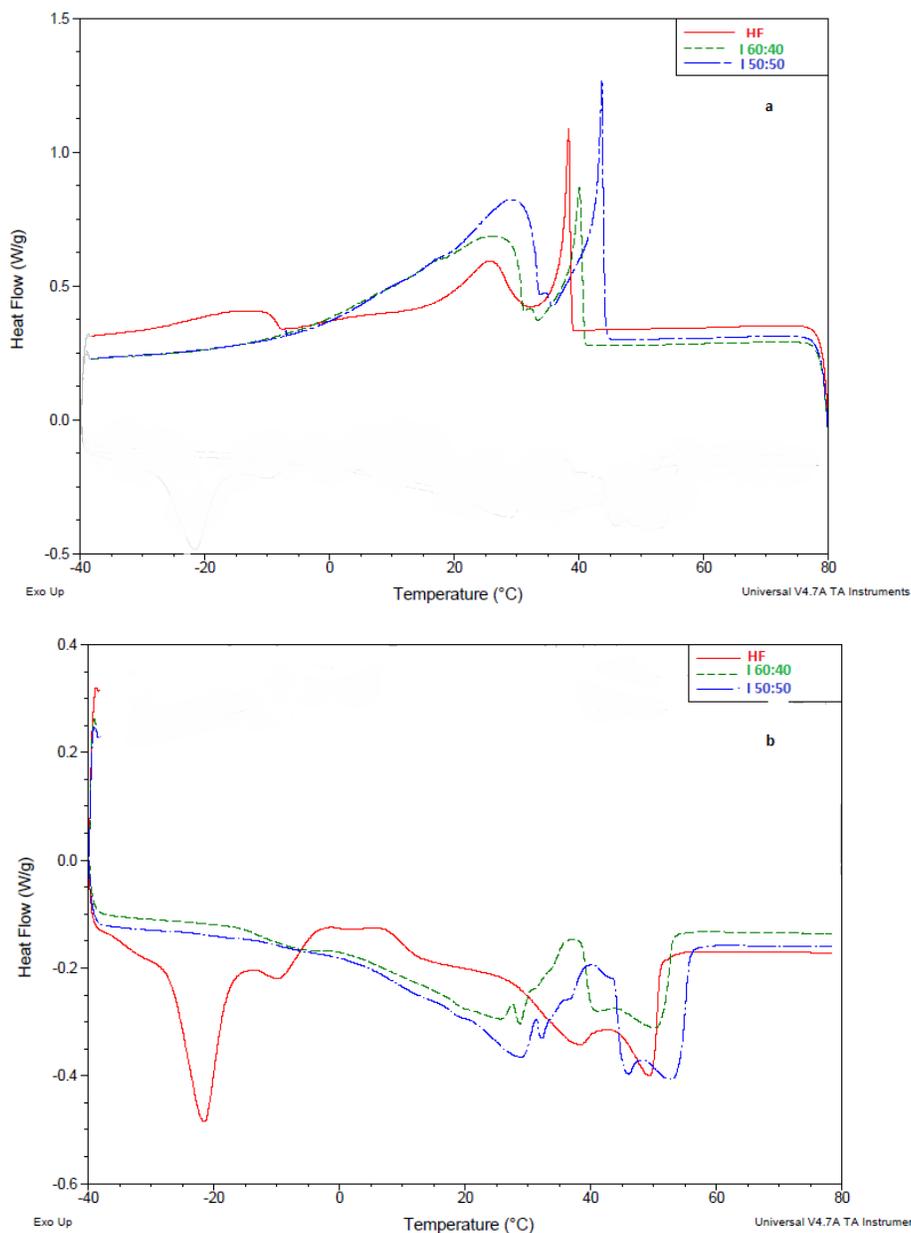
A cristalização de óleos resulta na redução do seu volume, associado à um efeito exotérmico. Reciprocamente, quando a gordura se funde, o seu volume se expande, caracterizando um efeito endotérmico conforme observado por RIBEIRO *et al.* (2009 b). As Figuras 11 e 12 apresentam os eventos de cristalização e fusão das gorduras iniciais, óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), e dos *blends* de gorduras antes e após a reação de interesterificação 60:40 e 50:50 (OA:OCTH). O formato das curvas foi modificado pela reação de interesterificação, o que causou o surgimento de um segundo pico no evento de cristalização (Figura 11) refletindo diretamente a alteração na composição triacilglicerólica associada à randomização, e o aumento de SSU, que são triacilgliceróis de médio ponto de fusão. O mesmo foi observado nos resultados de RIBEIRO *et al.* (2009 b).



**Figura 11.** Eventos de cristalização do óleo de algodão (OA), óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), mistura antes (M 60:40 e M 50:50 OA:OCTH) e depois da reação de interesterificação (I 60:40 e I 50:50 OA:OCTH).



**Figura 12.** Eventos de fusão do óleo de algodão (OA), óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCHT), mistura antes (M 60:40 e M 50:50 OA:OCHT) e depois da reação de interesterificação (I 60:40 e I 50:50 OA:OCHT).



**Figura 13.** DSC: Parâmetros dos eventos de (a) cristalização (taxa de 10°C/min) e (b) fusão (taxa de 5°C/min) para as amostras: *hardfat* (HF), I 60:40 e I 50:50 OA:OCTH.

A Figura 13 sobrepõe as curvas de cristalização e fusão da *hardfat* (HF) e *blends* interesterificados de óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hydrogenado (OCTH). Para a cristalização as curvas mostram-se semelhantes, no entanto, para a fusão, nota-se um pico para a HF na temperatura de -20°C, provavelmente devido à diferente composição triacilglicérica desta matriz lipídica com valores altos de UUU

(26,7%), se comparados aos teores de UUU das gorduras interesterificadas, que são iguais a 3,2 e 2,0%, para as misturas I 60:40 e I 50:50 (OA:OCTH), respectivamente.

A Tabela 17 descreve os parâmetros dos eventos de cristalização para os *blends* antes e depois da randomização, bem como das matérias-primas iniciais, óleo de algodão (AO) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH), e da *hardfat* (HF). É possível verificar que a adição do OCTH ao OA produziu *blends* com temperatura *onset* de cristalização entre 50,5 e 51,9°C. Para as misturas interesterificadas as temperaturas variaram entre 40,8 e 44°C, para 40:60 e 50:50 (OA:OCTH), respectivamente, e o valor obtido para a temperatura *onset* da *hardfat* (HF) foi menor, cerca de 38,7°C.

De acordo com Campos (2005), o valor da entalpia de cristalização  $\Delta H_c$  é fortemente relacionado ao arranjo intermolecular das espécies de triacilgliceróis sendo usualmente modificado com a randomização. Os valores da entalpia para o  $\Delta H_{c1}$  decresceram devido à randomização, resultado do menor conteúdo de SSS nas misturas interesterificadas. Os valores da entalpia no segundo pico de cristalização ( $\Delta H_{c2}$ ) reduziram para as misturas e aumentam para as gorduras interesterificadas, conforme observado na Tabela 17. Estes dados estão de acordo com o aumento da classe de triacilgliceróis SSU que aumentou após a interesterificação, sendo a classe predominante nos *blends* 60:40 e 50:50 (OA:OCTH).

O valor da temperatura de pico de cristalização para as misturas interesterificadas e da *hardfat* (HF) apresentaram valores próximos a 40°C, indicando que nesta temperatura uma grande proporção de espécies de lipídios irá cristalizar com o máximo de efeito térmico (CAMPOS, 2005). No entanto, o valor da entalpia de cristalização para as misturas interesterificadas foi menor que para o da *hardfat*, com valores entre 9,09, 14,66 e 30,9 J/g, para as amostras I 60:40, I 50:50 (OA:OCTH) e HF, respectivamente.

Através dos resultados de entalpia de cristalização, verifica-se que o valor do pico 1 para a *hardfat* (44,26 J/g) é menor que os dos *blends* interesterificados I60:40 e I50:50 (OA:OCTH) (48,96 e 46,10 J/g, respectivamente). Esta diferença indica que é necessária maior quantidade de energia para fundir as amostras interesterificadas do que a *hardfat*, ou seja, podendo resultar em uma sensação de cerosidade na boca.

**Tabela 17.** Temperatura *onset* de cristalização ( $T_{oc}$ ), temperatura de pico de cristalização ( $T_{pc}$ ), entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) e temperatura final de cristalização ( $T_{fc}$ ) para as amostras de gorduras

<b>Amostras</b>	<b><math>T_{oc}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{pc}</math> 1 (°C)</b>	<b><math>T_{pc}</math> 2 (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> 1 (J/g)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> 2 (J/g)</b>	<b><math>T_{fc}</math> (°C)</b>
<b>HF</b>	38,77	38,32	-14,3	30,90	6,77	-37,32
<b>M 40:60</b>	50,51	50,25	-9,80	56,68	11,49	-30,23
<b>I 40:60</b>	40,81	40,05	25,14	9,09	43,66	-26,13
<b>M 50:50</b>	51,89	51,82	-10,17	69,29	9,90	-29,49
<b>I 50:50</b>	44,06	43,66	28,61	14,66	45,57	-13,45
<b>OA 0:100</b>	-0,71	-9,3	-	18,24	-	-30,36
<b>OCTH 100:0</b>	57,77	57,26	-	140,7	-	32,05

HF: *hardfat*; OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; M: misturas das gorduras; I: gorduras interesterificadas.

Os parâmetros para a fusão das misturas de óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) nas proporções 60:40 e 50:50 (OA:OCTH) e para a *hardfat* (HF) são descritos na Tabela 18. Os eventos de fusão das gorduras interesterificadas estão caracterizados com dois picos (Figura 13), sendo o pico 1 pertencente à fração de insaturados presentes no OA e o pico 2 à fração de saturados proveniente do OCTH, que possuem os valores de temperatura de fusão entre -4,9°C e 51°C, respectivamente. Já para a HF estes valores foram de -21°C para o grupo insaturado presente, e de 49°C para o grupo trissaturado presente na formulação desta gordura. A temperatura *onset* de fusão aumentou após a interesterificação, com valores acima de 10°C, expressivamente diferentes da encontrada para HF. A HF apresentou resultado de -28°C, provavelmente devido à alta presença de UUU em sua composição triacilglicérica.

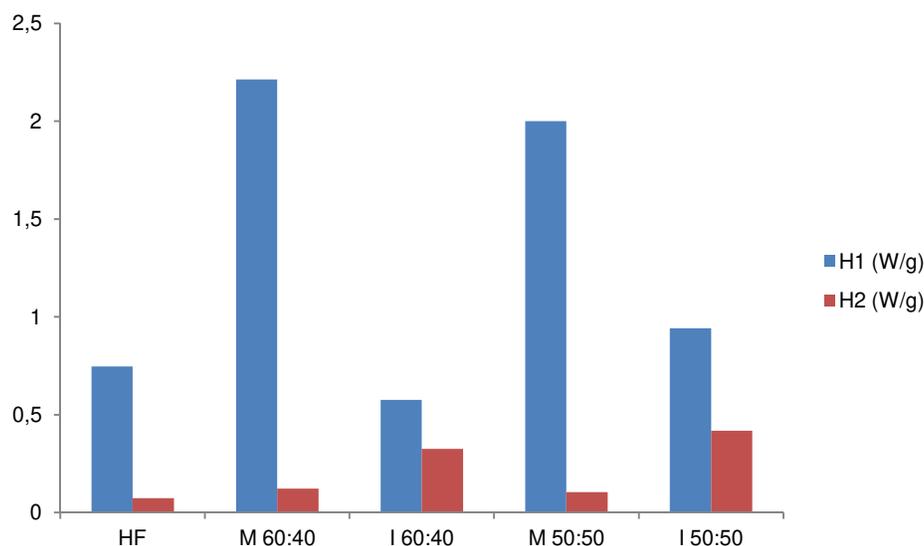
Os valores da entalpia para o  $\Delta H_f1$  aumentaram devido ao acréscimo do SSU após a randomização. A entalpia reduziu os valores no segundo pico de fusão ( $\Delta H_f2$ ) para as gorduras interesterificadas e aumentou para as misturas. Os valores do  $T_{pf}$  2 e do  $T_{ff}$  das gorduras interesterificadas reduziram, se comparado aos valores das misturas, conforme valores observados na Tabela 18, o que provavelmente é devido à redução do triacilglicerol SSS após a interesterificação. Estes resultados estão de acordo com os estudos de interesterificação verificados por Ribeiro *et al.* (2005 b).

**Tabela 18.** Temperatura *onset* de fusão ( $T_{of}$ ), temperatura de pico de fusão ( $T_{pf}$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e temperatura final de fusão ( $T_{ff}$ ) para as amostras de gorduras

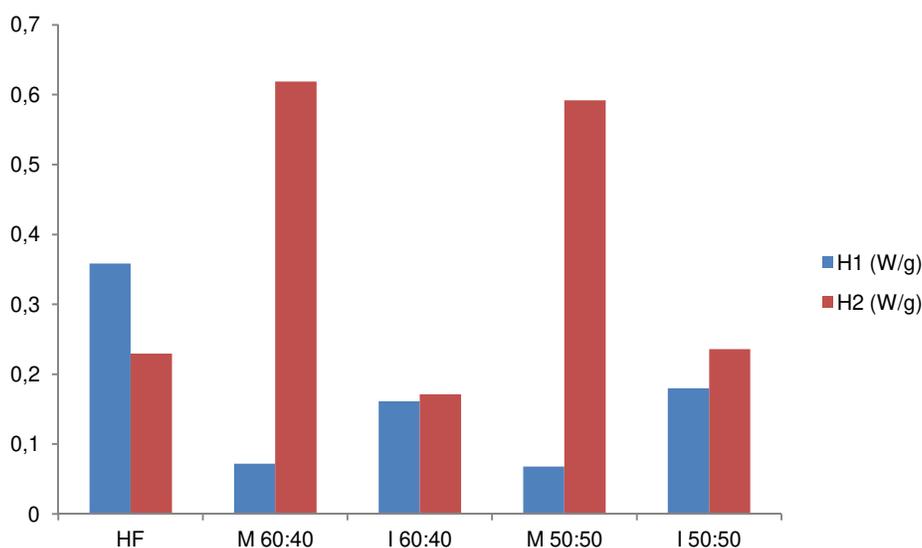
Amostras	$T_{of}$ (°C)	$T_{pf}$ 1 (°C)	$T_{pf}$ 2 (°C)	$\Delta H_f$ 1 (J/g)	$\Delta H_f$ 2 (J/g)	$T_{ff}$ (°C)
HF	-28,01	-21,5	49,26	44,26	56,83	53,81
M 60:40	-14,81	-4,90	62,83	11,45	74,31	65,62
I 60:40	24,97	28,71	50,28	48,96	23,04	54,18
M 50:50	-16,37	-4,91	63,45	11,58	87,74	67,48
I 50:50	9,88	28,89	52,88	46,10	28,11	58,41
OA 0:100	-10,92	-2,95	-	19,07	-	0,60
OCTH 100:0	58,91	60,79	-	140,60	-	65,12

HF: *hardfat*; OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado; M: misturas das gorduras; I: gorduras interesterificadas.

Nas amostras das gorduras observou-se redução da intensidade do efeito exotérmico da cristalização (Figura 14) após a interesterificação. Esta diminuição pode favorecer o uso das frações no processo de cristalização do *spread* de chocolate sem alterações significativas da massa a ser cristalizada, pois os valores obtidos tanto para a fração 60:40 quanto para a 50:50 OA:OCTH mostram-se próximos aos valores para a HF, com diferença nos valores de intensidade do H2 (W/g). Resultados semelhantes também podem ser observados para os picos endotérmicos (Figura 14).



**Figura 14.** Altura (H, W/g) dos picos exotérmicos das curvas de cristalização das misturas antes e após a interesterificação de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) e da *hardfat* (HF).



**Figura 15.** Altura (H, W/g) dos picos exotérmicos das curvas de fusão das misturas antes e após a interesterificação de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) e da *hardfat* (HF).

### 5.6.2 Microestrutura

A observação da microscopia das gorduras revelou que a *hardfat* (HF) apresentou cristais maiores que as misturas e que as gorduras interesterificadas 60:40 e 50:50 (OA:OCTH), conforme observado nas Figuras 16 e 17 e na Tabela 19. Os cristais destas gorduras mostram-se distribuídos de forma homogênea e não apresentam a formação de agregados como na HF, após 18h a 35°C. O diâmetro da HF foi inferior a 100 µm, enquanto que para os *blends* antes e depois da reação de interesterificação destas gorduras, estes valores são menores que 35 µm.

Segundo Moran (1994), cristais menores de gordura tem maior superfície de contato, com capacidade para reter uma grande quantidade de óleo líquido no sistema e ainda, com a aproximação progressiva entre estes cristais a rede cristalina formada tenderá a ser mais resistente e forte.

**Tabela 19.** Diâmetro médios dos cristais das misturas antes (M) e após (I) a interesterificação de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (AO:OCTH) e da *hardfat* (HF), após 18 horas a 35°C.

	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )		
	Média*	Mínimo	Máximo
<b>HF</b>	56,02 $\pm$ 17,77	31,24	100,96
<b>M 60:40</b>	18,13 $\pm$ 5,70	10,63	34,99
<b>I 60:40</b>	14,13 $\pm$ 4,93	6,32	32,25
<b>M 50:50</b>	14,50 $\pm$ 3,66	6,00	21,63
<b>I 50:50</b>	8,32 $\pm$ 1,88	4,47	11,66

\* Média de 30 repetições

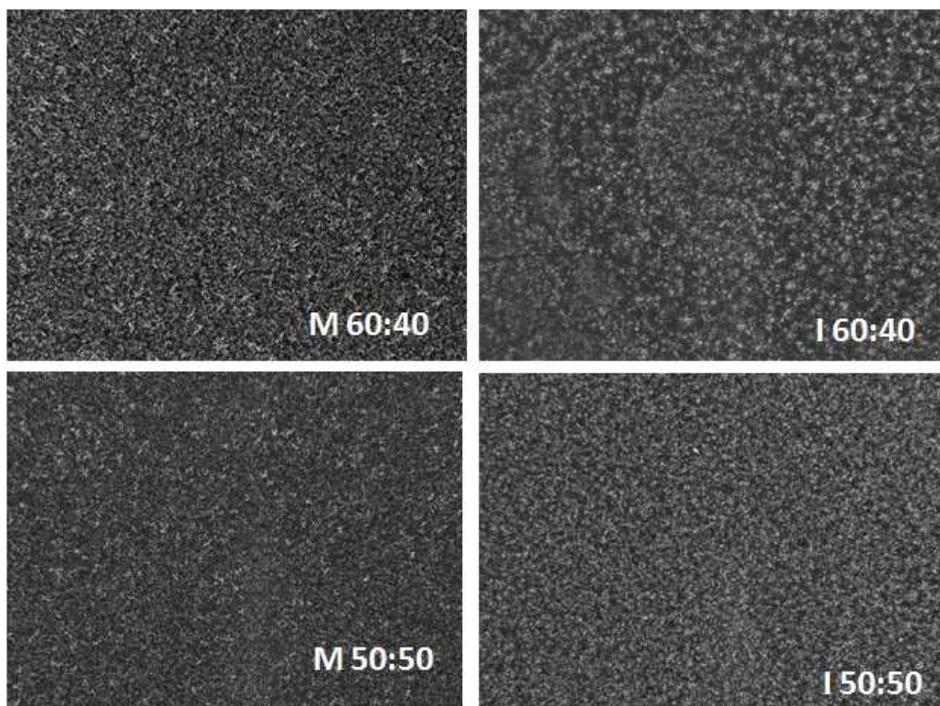
A microscopia também foi realizada com as misturas das gorduras utilizadas no *spread*, na temperatura de 25 °C e com tempo de cristalização de 3 e 15h. Os resultados são apresentados na Tabela 20. O diâmetro médio dos cristais aumentou conforme o tempo de cristalização, mas para as gorduras interesterificadas esta diferença não foi tão expressiva se comparada ao da *hardfat* (HF).

**Tabela 20.** Diâmetro médio, mínimo e máximo dos cristais das misturas das gorduras interesterificadas (I) OA:OCTH e do *hardfat* (HF) do *spread* em diferentes tempos de cristalização na temperatura constante de 25°C

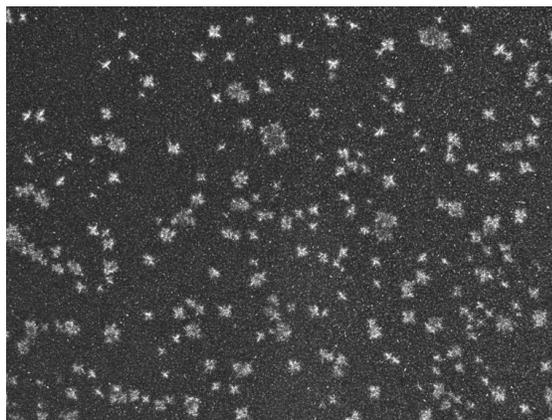
	Tempo de cristalização	Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )		
		Média*	Mínimo	Máximo
<b>HF</b>	3h	14,05 $\pm$ 6,97	6,00	31,05
	15 h	57,48 $\pm$ 13,08	25,06	86,56
<b>I 60:40</b>	3 h	9,48 $\pm$ 2,93	5,66	18,00
	15 h	10,83 $\pm$ 2,76	4,47	18,00
<b>I 50:50</b>	3 h	6,88 $\pm$ 1,77	4,00	11,00
	15 h	8,92 $\pm$ 2,43	4,00	14,42

\*Média de 30 repetições

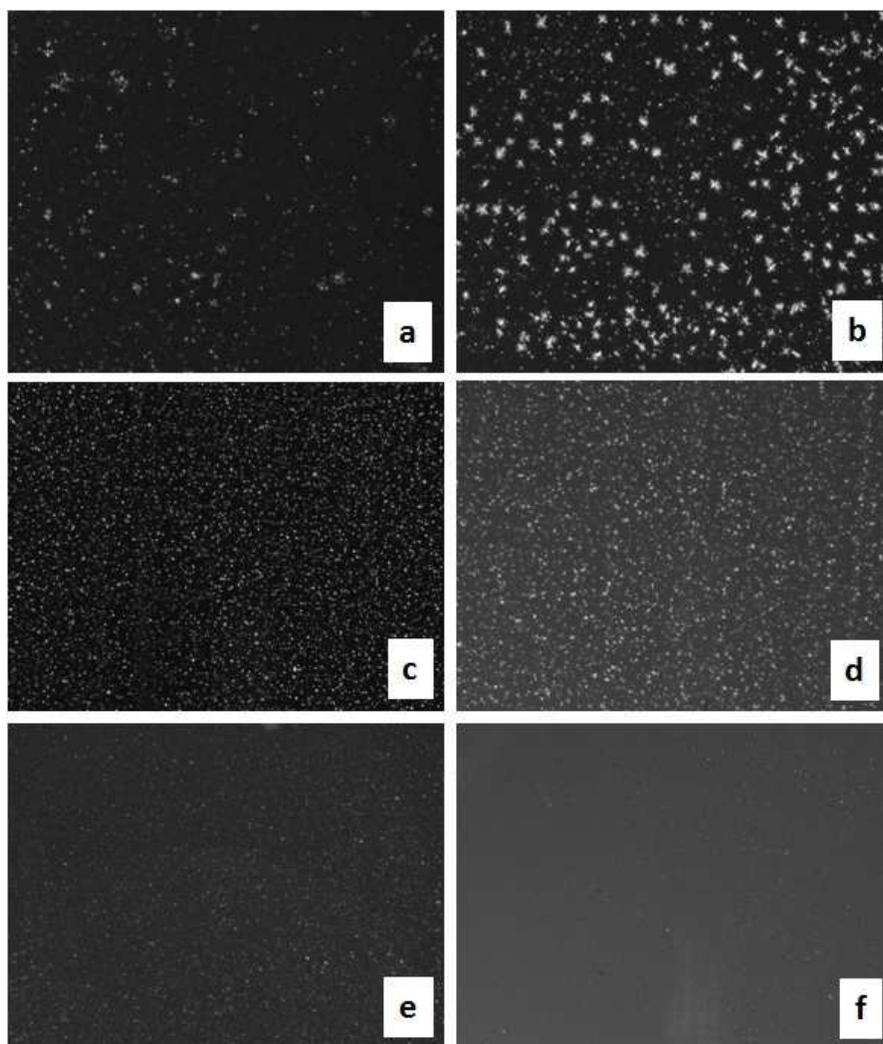
A Figura 16 mostra os efeitos da mistura e da interesterificação química na morfologia do cristal das misturas 60:40 e 50:50 OA:OCTH após 18h a 35°C.



**Figura 16.** Imagens de cristalização da mistura de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (M 60:40 e M 50:50 AO:OCTH) e da interesterificação (I 60:40 e I 50:50 OA:OCTH). Obtida a 35°C/18h, sob aumento de 40X.



**Figura 17.** Imagem de cristalização da *hardfat* (HF). Obtida a 35°C/18h, sob aumento de 40X.



**Figura 18.** Imagens de cristalização das misturas das gorduras da formulação do *spread* de chocolate (a) com *hardfat* (HF), (c) com gordura interesterificada (I 60:40) e (e) gordura interesterificada (I 50:50), obtidas a 25°C/3h e (b) com *hardfat* (HF), (d) com gordura interesterificada (60:40) e (f) com gordura interesterificada (I 50:50), obtidas a 25°C/15h, sob aumento de 40X.

### 5.6.3 Polimorfismo

A análise de difração de Raios-X é utilizada para identificar os polimorfos, sendo baseada na determinação dos *short spacings* dos cristais. A forma  $\alpha$  tem simples *short spacing* aproximado de 4,15 Å a forma  $\beta'$ , espaço de 3,8 a 4,2 Å ou três a 4,27, 3,97 e 3,71 Å, enquanto que a forma  $\beta$  não possui um correspondente destas formas e somente apresenta um simples, mas forte, *spacing* a 4,6 Å (ROUSSEAU, MARANGONI, 2002 b). As técnicas de modificação de gorduras influenciam a forma cristalina do produto. A

hidrogenação aumenta a tendência da gordura ter hábito cristalino  $\beta'$ , já a interesterificação não altera a tendência de formar cristais  $\beta$ , mas minimiza a tendência a formar  $\beta'$  na maioria das gorduras, sendo uma das exceções o óleo de palma (PODMORE, 2001).

Na Tabela 21 estão detalhadas as formas polimórficas dos cristais das matérias-primas iniciais, dos *blends* antes e após a reação de interesterificação e do *hardfat* (HF), avaliados na temperatura de 25°C. A difração de Raios-X revelou que a maioria das gorduras apresentou a forma  $\beta'$ , como era esperado. O óleo de algodão apresentou forma polimórfica  $\beta'$ , resultado consonante com a literatura.

O óleo de crambe totalmente hidrogenado, para esta condição de análise, apresentou picos intensos de 4,15 Å, indicando a forma  $\alpha$  nas temperaturas de -30 a 40°C, ocorrendo transição de fase para a forma  $\beta'$  somente na temperatura de 60°C, com presença de dois picos (3,8 (fraco) e 4,2 (forte)).

Nas condições de análise, os *blends* 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram na temperatura de 0 °C a forma polimórfica  $\alpha$ , proveniente do OCTH. Acima desta temperatura, ocorreu a transição de fase para a forma  $\beta'$ , como observado nos eventos térmicos obtidos por DSC, do OA e do OCTH avaliados isolados. Já na temperatura de 60°C, apresentaram a forma  $\beta'$ , com picos em 3,7 Å (médio), 3,9 Å (fraco) e 4,2 Å (forte), e 3,8 Å (médio), 4,0 Å (fraco) e 4,2 Å (forte), respectivamente. As amostras interesterificadas não apresentaram picos a 60°C, pois estavam completamente fundidas nesta temperatura, mas a 40°C, apresentaram somente dois picos, não tão intensos, de 3,8 Å (fraco) e 4,2 Å (médio), caracterizados ainda como  $\beta'$ .

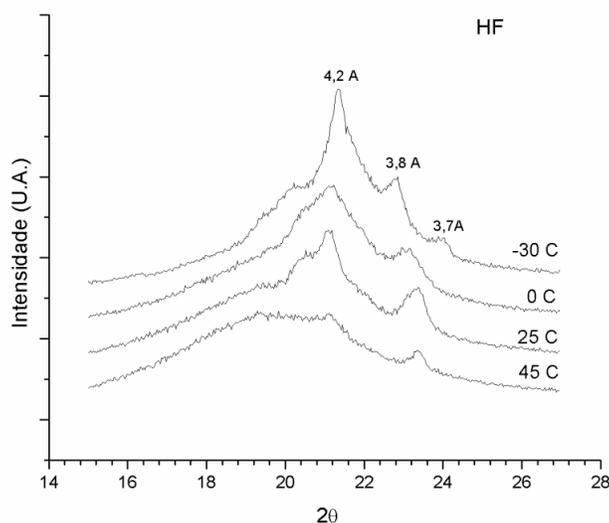
Na Figura 19, observa-se o difratograma da *hardfat* em diferentes temperaturas, sendo possível verificar a predominância do forma  $\beta'$ , através dos três picos de base larga presentes, 3,7 Å (fraco), 3,8 Å (médio) e 4,2 Å (forte), de acordo com as condições de análise. Segundo Ribeiro *et al.* (2009 d), os padrões de difração das gorduras naturais ou interesterificadas apresentam picos mais largos do que as misturas de gorduras puras, devido a presença concomitante de vários triacilgliceróis e óleo líquido nas unidades celulares.

**Tabela 21.** Formas polimórficas e *short spacings* das misturas óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (AO:OCTH) antes e após a reação de interesterificação e do *hard* (HF) a temperatura de 25°C .

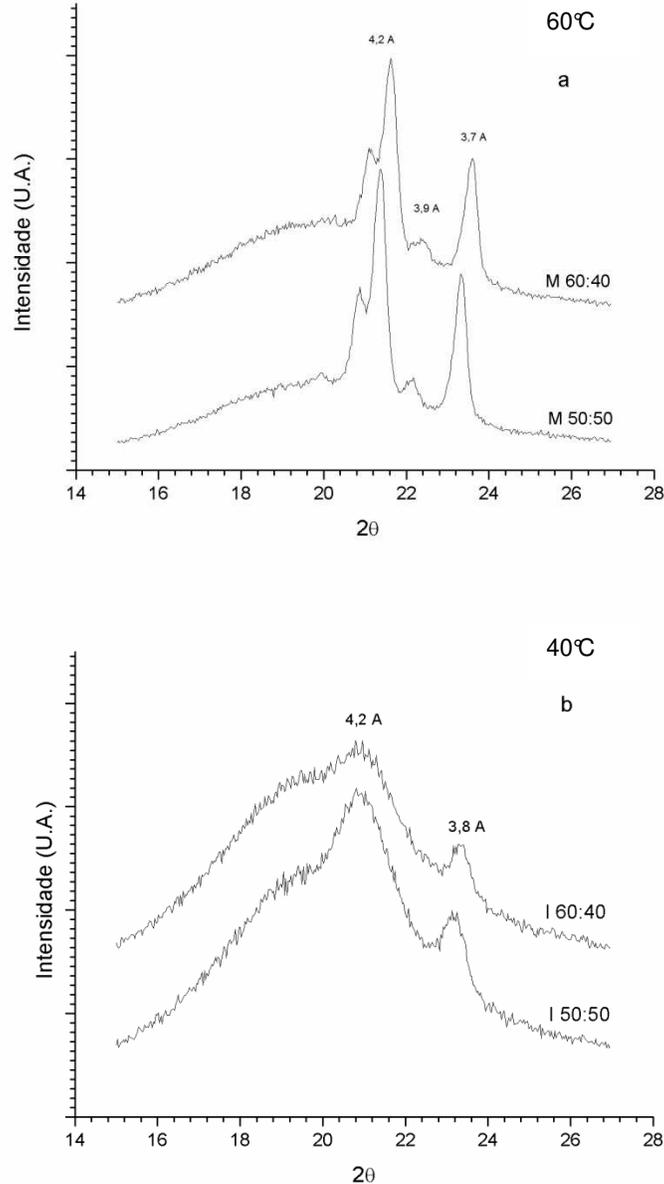
OS:OCTH	<i>Short spacing (Å)*</i>			Polimorfo
	4,2	4,1	3,8	
<b>M 60:40</b>	-	4,13 (f)	3,76 (m)	$\alpha+\beta'$
<b>M 50:50</b>	4,19 (f)	-	3,79 (m)	$\beta'$
<b>I 60:40</b>	4,24 (fr)	-	3,80(fr)	$\beta'$
<b>I 50:50</b>	4,24 (m)	-	3,84(fr)	$\beta'$
<b>OCTH</b>	-	4,11(f)	3,84 (fr)	$\alpha+\beta'$
<b>HF</b>	4,22 (m)	-	3,81(m)	$\beta'$

\*Intensidades: f (forte), m (médio), fr (fraco)

As figuras 19, 20 e 21 apresentam os padrões de difração de raios-X obtidos em diferentes temperaturas para as amostras. As temperaturas utilizadas foram baseadas nos principais picos encontrados nos resultados do DSC.



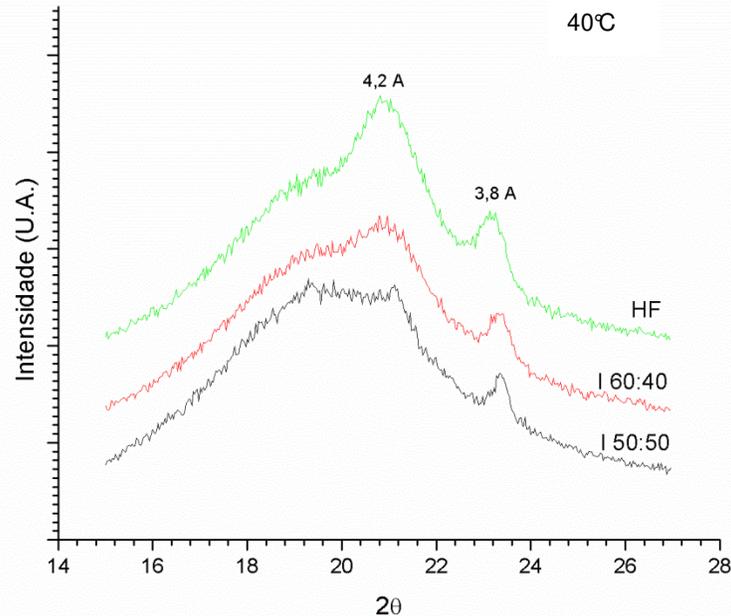
**Figura 19.** Difratograma da HF em diferentes temperaturas de análise



**Figura 20.** Difratoograma das misturas 60:40 e 50:50 de óleo de algodão e óleo de cramebe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) antes – 60°C (a) e depois – 40°C (b) da interesterificação.

Comparando as duas gorduras interesterificadas com a *hardfat* (Figura 21) verifica-se que estas gorduras apresentam os difratogramas similares, com dois picos da forma  $\beta'$  em 3,8 Å e 4,2 Å. Estes picos possuem a base mais larga, sendo esta característica mais pronunciada na fração I50:50 OA:OCTH, indicativo da presença

concomitante de óleo líquido e triacilgliceróis cristalizados, para a condição adotada na análise.



**Figura 21.** Difratograma das gorduras interesterificadas 60:40 e 50:50 de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH) e do *hardfat* (HF) na temperatura de 40°C.

Segundo Rousseau e Marangoni (2002 b), o hábito polimorfo final é a chave para definição da consistência e aceitabilidade do produto. Pequenos cristais levam a produtos de gordurosos firmes. No entanto, grandes cristais promovem a sensação de arenosidade na boca. A incorporação de grandes quantidades de óleo líquido aumenta a tendência de ter a forma polimórfica desejada  $\beta'$ , convertida em  $\beta$ . Na produção de *spreads* com manteiga/óleo de canola, a manutenção da forma  $\beta'$  deve ser essencial, com o objetivo de evitar a sensação de arenosidade na boca. De acordo com Podmore (2001) e Chrysan (2005), os *blends* de gordura para uso em *spread* devem ser formulados em favor da produção do cristal  $\beta'$ , pois estes cristais apresentam formato de agulha e conferem uma textura macia aos produtos, podendo incorporar uma grande quantidade de óleo líquido. Devido ao pequeno tamanho dos cristais  $\beta'$ , estes aumentam a área superficial para a absorção da fase líquida e, conseqüentemente, minimizam a separação de óleo e a fase sólida (JANDACEK, 2007). De acordo com O'Brien (2009), a razão entre os cristais  $\beta$  e  $\beta'$

ajuda a determinar o hábito cristalino dominante, no entanto grandes porções de triacilgliceróis de alto ponto de fusão usualmente fazem com que a gordura assuma a sua forma cristalina. Na prática, o uso de *hardfats* com hábito cristalino  $\beta'$  em dosagens menores que 5% pode estabilizar um produto na forma polimérica  $\beta'$ . Quanto mais complexa é a composição dos triacilgliceróis, mais provável será a formação de cristais  $\beta'$ . Um meio de inibir a transição da forma  $\beta'$  para a  $\beta$ , segundo Flack (1997), é o uso de triestearato de sorbitana na dosagem de 0,3%.

### 5.7 Processo de produção do *spread* de chocolate

Diferentes formulações de *spread* de chocolate foram preparadas, conforme Tabela 22. O teste 1 refere-se à formulação padrão, com a *hardfat* importada, o teste 2, apresenta a substituição da *hardfat* importada pelo óleo de palma, para avaliar praticamente o efeito da gordura no aspecto exsudação de óleo, os testes 3 e 4, foram produzidos com as gorduras interesterificadas com os melhores resultados obtidos durante as análises físico químicas das misturas de óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH), ou seja, as misturas interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH.

**Tabela 22.** Formulações do *spread* de chocolate testadas em laboratório

Ingrediente	Teste 1 Padrão (%)	Teste 2 Controle (%)	Teste 3 (%)	Teste 4 (%)
<b>Açúcar moído</b>	39,48	39,48	39,48	39,48
<b>Cacau em pó alcalino</b>	25,04	25,04	25,04	25,04
<b>Óleo de algodão</b>	26,34	26,34	26,34	26,34
<b>Óleo de Palma</b>	6,00	<b>8,67</b>	6,00	6,00
<b>Hardfat importado</b>	2,67	-	-	-
<b>I 60:40 (OA:OCTH)</b>	-	-	<b>2,67</b>	-
<b>I 50:50 (OA:OCTH)</b>	-	-	-	<b>2,67</b>
<b>Lecitina de soja</b>	0,40	0,40	0,40	0,40
<b>Aroma de chocolate</b>	0,07	0,07	0,07	0,07
<b>Total</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>

OA: óleo de algodão; OCTH: óleo de crambe totalmente hidrogenado

### 5.8 Consistência

A consistência é um dos parâmetros mais importantes para se observar as características de textura de alguns produtos. Está definido que a consistência/firmeza se correlaciona muito bem com a espalhabilidade, característica esta essencial para um grande grupo de alimentos, incluindo o *spread* de chocolate (TEXTURE ANALYSER TA,

2006). Segundo Moran (1994), a tensão inicial ou o *yield stress*, pode ser utilizado como um indicador da espalhabilidade de manteigas. As características de textura das amostras de *spread* de chocolate foram obtidas na temperatura de 25°C. O resultado está apresentado na Tabela 23.

**Tabela 23.** Valores de consistência a 25°C dos *spreads* de chocolate produzidos com diferentes gorduras.

	<b>Yield value Médio (gf/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Spread Padrão (Hardfat)</b>	694,3 ± 22,67 <sup>a</sup>
<b>Spread (I 60:40)</b>	562,9 ± 14,53 <sup>b</sup>
<b>Spread (I 50:50)</b>	1048,7 ± 20,08 <sup>c</sup>

Índices diferentes indicam que as amostras são diferentes entre si ao nível  $p < 0,05$

*Hardfat* (Padrão), I 60:40 e I 50:50 óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA:OCTH).

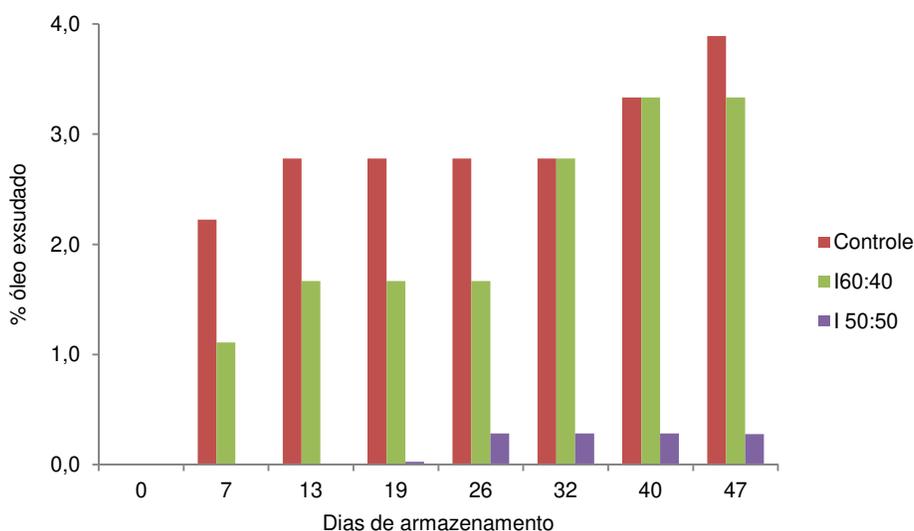
O teste de *spread* produzido com as gorduras interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram valores de *yield value* diferentes daqueles obtidos com o *spread* produzido com a *hardfat* importada (HF). Estes valores correspondem a 562,9, 1048,7 e 694,3 gf/cm<sup>2</sup>, respectivamente, indicando que o produto elaborado com a gordura I 50:50 é mais consistente que o obtido com a HF. Pela análise de ANOVA e Teste Tukey, todas as amostras são estatisticamente diferentes entre si ( $p < 0,05$ ). Entretanto, segundo a classificação adotada por Haighton (1959), o valor do *yield value* do *spread* padrão (HF) e do produto elaborado com I 60:40 OA:OCTH estão entre 200 e 800 gf/cm<sup>2</sup>, sendo considerados produtos de consistência plástica e espalhável. Já para o teste realizado com o I 50:50 OA:OCTH, o valor obtido foi acima de 1000 gf/cm<sup>2</sup>, indicando que o produto é duro, mas satisfatoriamente espalhável. Sendo assim, o *spread* de chocolate obtido com esta fração 50:50 OA:OCTH ainda é considerado satisfatoriamente espalhável.

Avaliando a forma comercial de uso deste produto, em padarias e confeitarias, que normalmente é realizada com a retirada do produto através de uma colher e aplicação direta como recheios de produtos confeitados ou como cobertura, por meio da fusão do creme e aplicação no alimento, a versão do *spread* elaborada com I 50:50 possui uma consistência aceitável. O produto obtido com esta fração de gordura não seria aceitável caso o valor de *yield value* fosse superior a 1500 gf/cm<sup>2</sup>, que é considerado como o limite da espalhabilidade.

## 5.9 Exsudação de óleo

As amostras de *spread* de chocolate foram colocadas em provetas de 50 mL e armazenadas em estufa a 38°C, conforme análise de rotina realizada pela empresa Emulzint, para verificação visual da exsudação de óleo. A quantidade de óleo exsudada foi medida durante alguns intervalos de tempo, conforme a Figura 22.

Foi utilizado um controle (Teste 2) entre as amostras, ou seja, preparou-se um *spread* de chocolate substituindo a *hardfat* (HF) por óleo de palma comercial na mesma dosagem. Durante o armazenamento, verificou-se que o controle apresentou maior quantidade de óleo exsudado quando comparado aos demais testes. O produto elaborado com a gordura interesterificada I 60:40 (OA:OCTH) apresentou separação de fases já nos primeiros 15 dias de armazenamento em estufa a 38°C, Já para o produto feito com a fração I 50:50 (OA:OCTH) apresentou início de exsudação aos 19 dias de armazenamento, aumentando um pouco aos 26 dias (<0,5%) e mantendo esta quantidade constante até o final do período de avaliação. Entretanto, a formulação de *spread* elaborada com a gordura padrão, HF, não apresentou sinais de migração durante o período de armazenamento estudado (47 dias).



**Figura 22.** % de óleo exsudado do *spread* de chocolate de acordo com as gorduras utilizadas padrão, controle (óleo de palma), I 60:40 e I 50:50 óleo de algodão e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OA: OCTH).

Diante destes resultados, verificou-se que a gordura interesterificada I 50:50 (OA:OCTH) apresentou bons resultados, valores de migração menores que 0,5% a partir

de 26 dias de estocagem a 38°C, com relação à diminuição da migração de óleo durante a estocagem em temperaturas altas do *spread* de chocolate, podendo ser uma possibilidade de uso ao invés da matéria-prima importada, HF, que não apresentou óleo exsudado durante o teste de armazenamento. É importante ressaltar que este teste de armazenamento foi realizado em temperaturas críticas, ou seja, a temperatura de armazenamento foi mantida a 38°C durante 47 dias, sendo que, normalmente, em padarias e confeitarias, esta temperatura não é constante, variando de acordo com o dia/noite.

## 6. Conclusões

Este trabalho teve como conclusões:

As misturas interesterificadas de óleo de algodão (OA) e óleo de crambe totalmente hidrogenado (OCTH) que tiveram o perfil de ácidos graxos com resultados próximos ao da *hardfat* importada (HF) foram as misturas feitas nas proporções de 90:10 e 80:20 OA:OCTH. Sendo que os níveis de ácidos graxos para a HF e misturas 90:10 e 80:20 OA:OCTH foram, para o ácido palmítico 21, 20 e 18%, ácido esteárico 9, 6 e 9%, ácido oléico 20, 16 e 14%, ácido linoléico 40, 48 e 42% e ácido behênico 5, 6 e 12%, respectivamente.

A classe de triacilgliceróis SSU é importante para prover estrutura ao produto, devendo conter valores acima de 15%. A HF e as frações interesterificadas 70:30, 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram a fração SSU com maior proporção (>33%), se comparado às demais classes.

As misturas interesterificadas 70:30 e 60:40 OA:OCTH apresentaram conteúdo de gordura sólida mais próximos ao da HF.

O ponto de fusão da mistura interesterificada 50:50 OA:OCTH (50,6 °C) é o mais parecido ao da HF (52 °C)

A cinética de cristalização avaliada para as gorduras puras demonstrou que as frações interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram menor período de indução (3 e 2 min) e maior conteúdo de gordura sólida (28 e 41%), respectivamente, com resultados semelhantes ao da HF (período de indução 3 minutos e conteúdo de gordura sólida máximo 25%)

A avaliação da cinética de cristalização somente das misturas das gorduras presentes na formulação do *spread* de chocolate (óleo de algodão 75,2%, óleo de palma 17,1% e *hardfat* 7,6%), demonstrou que somente nas misturas preparadas com as frações interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH e com a HF, foi possível calcular o período de indução. Devido a este resultado, estas duas frações foram as escolhidas para aplicação em *spread* de chocolate

A entalpia de cristalização avaliada através do DSC indicou que as frações interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram maiores valores de entalpia, ou

seja, indicando necessidade de maior energia para fundir estas gorduras, se comparada a HF.

A microestrutura indicou que a HF apresentou formação de aglomerados e as misturas interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram cristais distribuídos de forma homogênea, que auxiliam na estruturação da rede cristalina.

A HF e as gorduras interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH apresentaram polimorfismo predominante  $\beta'$ , desejável para minimizar a exsudação de óleo em *spreads*.

A consistência do *spread* de chocolate feito com a HF, e com as misturas interesterificadas 60:40 e 50:50 OA:OCTH, quando comparadas, foi considerada dentro da faixa de espalhabilidade, mantendo a mesma performance.

A avaliação da exsudação de óleo durante o armazenamento (47 dias a 38°C) indicou que o *spread* de chocolate produzido com a fração interesterificada 60:40 OA:OCTH apresentou valores de óleo exsudado de até 3,5% durante a avaliação, enquanto que com o uso da fração 50:50 OA:OCTH estes valores foram abaixo de 0,5%. Já para o *spread* produzido com a HF, não houve migração visível de óleo durante o período de avaliação.

A minimização da exsudação de óleo no *spread* de chocolate foi obtida a partir do uso da gordura interesterificada 50:50 OA:OCTH na dosagem de 2,6% no produto, que foi formulado com 39,48% açúcar moído, 25% cacau em pó alcalino, 26,34% óleo de algodão, 6% óleo de palma, 0,4% lecitina de soja e 0,07% aroma de chocolate. Juntamente com a gordura interesterificada ou a HF, os óleos de algodão e de palma também contribuíram para fornecer estrutura e maciez ao produto.

Conclui-se que, a *hardfat* produzida por interesterificação 50:50 OA:OCTH poderá ser uma opção de uso pela indústria brasileira de confeitaria como um substituto da *hardfat* importada (HF).

## 7. Sugestões de trabalhos futuros

- Realizar análise sensorial para avaliação da aceitabilidade do *spread* de chocolate formulado com a HF e a I 50:50 (OA:OCTH);
- Testar a eficiência em reduzir a exsudação de óleo desta gordura I 50:50 (OA:OCTH) em outras formulações, por exemplo, na formulação de *spread* com adição de avelãs, em pasta de amendoim e margarinas;
- Variar a % da gordura I 50:50 (OA:OCTH) na formulação do *spread* de chocolate para verificar se haverá redução na exsudação de óleo comparado ao padrão HF sem afetar características de textura e sabor no produto final;
- Testar outras opções de fonte de ácidos graxos de cadeia longa, como o Behênico, para a produção da *hardfat*, por exemplo, utilizar óleo de amendoim ao invés de óleo de algodão.

## 8. Referências

ALANDER, J. *et. al.* **Handbook Vegetable oils and fats**. Produced by AAK AB. 2 ed, Sweden, 2007.

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists` Society**. 5th ed. Champaign, USA, AOCS, 2009.

BILIADERIS, C.G.. Differential scanning calorimetry in food research – A review. **Food Chemistry**, n. 10, p. 239-265, 1983.

BONDIOLI, P., INZAGHI, L., POSTORINO, G. and QUARTUCCIO, P.; Crambe abyssinica oil and its derivatives as renewable lubricants: Synthesis and characterisation of different esters based on crambe fatty acids. **Journal Synthetic Lubrication**, v. 15, issue 4, p. 271–283. doi: 10.1002/jsl.3000150403, 1999.

BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C.. Determination of solid fat content (SFC) of binary fat blends and use of these data to predict SFC of selected ternary fat blends containing low-erucic rapeseed oil. **Journal of American Oil Chemists` Society**, v. 83, p. 571-581, 2006.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução RDC N°264, de 22 de Setembro de 2005**, Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 maio 2012.

CAMPOS, R. Experimental Methodology. In: MARANGONI, A. G. **Fat Crystal Networks**. New York. Marcel Dekker, p.267-349, 2005.

CEBULA, D. J.; SMITH, K. W.. Differential Scanning Calorimetry of Confectionery Fats. Pure Triglycerides: Effects of Cooling and heating rate variation. **Journal of American Oil Chemists` Society**, vol. 68, n.8, p. 591-595, 1991.

CERDEIRA, M.; MARTINI, S.; CANDAL, R. J.; HERRERA, M. L. Polymorphism and growth behavior of Low-trans fat blends formulated with and without emulsifiers. **Journal of American Oil Chemists` Society**. vol. 83, n.6, p. 489 – 496, 2006.

CHIU, M .C.; GIOIELLI, L. A. ; GRIMALDI, R. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média: I-

Composição em ácidos graxos e em triacilgliceróis. **Química Nova**. Vol.31, n.2, p. 232-237, 2008.

CHRYSAN, M.M.. Margarines and *spreads*. In: SHAHIDI, F. Bailey`s. **Industrial oil and fat products. Edible oil and fat products: Chemistry, properties, and health effects**. Vol.1. Wiley-Interscience, 6 edition, p. 33-82, 2005.

DEMAN, J.M.. Chemical and Physical Properties of Fatty Acids. In: CHOW, C. K.. **Fatty Acids in Foods and their Health Implications**. CRC Press, p.17-45, 2007.

DEMAN, J.M; DEMAN, L. Texture of fats. In: MARANGONI, A.G; NARINE, S.S. **Physical properties of lipids**. New York: Marcel Dekker, p.191-217, 2002.

DIAN, N.L.H.M., SUNDRAM, K., IDRIS, N.A. Effect of chemical interesterification on triacilglicerol and solid fat contents of palm stearin, sunflower oil and palm kernel olein blends. **Euro Journal Lipid Science Technology**. V. 109, p. 147-156, 2007.

DIBILDOX-ALVARADO, E.; RODRIGUES, J.N.; GIOIELLI, L.A.; TORO-VASQUEZ, J.F.; MARANGONI, A.G. Effects of crystalline microstructure on oil migration in a semisolid fat matrix. **Crystal Growth & Design**, v.4, n.4, p.731-736, 2004.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária. Cultura do Algodão Herbáceo na Agricultura Familiar. Sistemas de Produção, 1 ISSN:1678-8710. Jan/2003. Disponível em:

<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>>. Acesso em: 03 novembro 12.

FDA US. Food and Drug Administration. Agency response Letter GRAS Notice n. GRN000069 CFSAN/Office of Premarket Approval June, 2001. Disponível em: <<http://www.fda.gov/Food/FoodIngredientsPackaging/GenerallyRecognizedasSafeGRAS/GRASListings/ucm153984.htm>>. Acesso em: 10 agosto 2012.

FLACK, E. Butter, margarine, *spreads*, and baking fats. In: GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B.. **Lipid technologies and applications**. Marcel Dekker, INC., p. 305-327, 1997.

FUNDAÇÃO MS. Crambe Cultivar FMS Brilhante: uma opção rentável para a sua safrinha! Disponível em: <<http://www.fundacaoms.org.br/page.php?34>>. Acesso em: 25 maio 2012.

GAMBOA, O.W.D.; GIOIELLI, L.A. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 646-653, 2006.

GHOTRA, B.S.; DYAL, S. D.; NARINE, S.S. Lipid shortenings: a review. **Food Research International**. v.35, p. 1015-1048, 2002.

GILLS, L.A.; RESURRECCION, A.V.A. Sensory and physical properties of peanut butter treated with palm oil and hydrogenated vegetable oil to prevent oil separation. **Journal of Food Science**, v. 65, n 1, p.173-180, 2000.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G.; ANDO, M.Y.; Otimização da reação de interesterificação química de óleo de palma. **Química Nova**. n. 28, p.633-636, 2005.

GUNSTONE, F.D.. Major Sources of Lipids. In: GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B.. **Lipid Technologies and applications**. New York: Marcel Dekker, INC. p. 19-50, 1997(a).

GUNSTONE, F.D.. Fatty acids and lipids structure. In: GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B.. **Lipid Technologies and applications**. New York: Marcel Dekker, INC. p. 1-18, 1997(b).

GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J.. **Oleochemical manufacture and applications**. England: CRC Press, 2001. 325p.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. **Journal of American Oil Chemists` Society**. Champaing, v. 36, n.8, p.345-348, 1959.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C.A. **Rapid preparation of fatty methyl esters from lipids**. Lab Practice, n. 22, p. 475-477, 1973.

HERRERA, M. L; Crystallization of hydrogenated sunflower oil. Cap. 12 In: **Physical properties of lipids**. Edited by: MARANGONI, A. G.; NARINE, S.S.; New York: Marcel Dekker, Inc.. 2002.

JANDACEK, R. Commercial applications of fat in foods. In: CHOW, C. K.. **Fatty Acids in Foods and their Health Implications**. CRC Press, p.473 - 492 , 2007.

KANJILAL, S.; PRASAD, R.B.N.; KAIMAL, T.N.B.; RAO, S.H.; Synthesis and estimation of calorific value of a structured lipid – potential reduced calorie fat. **Lipids**, v.34, p.1045-1054, 1999.

KARABULUT, I.; TURAN, S.; ERGIN, G. Effects of chemical interesterification on solid fat content and slip melting point of fat/oil blends. **European Food Research Technology** n. 218, p. 224-229, 2004.

KARUPAIAHA, T.; NOORA, M.I.; SUNDRAM, K.. Dietary fatty acids and their influence on blood lipids and lipoproteins. In: Akoh CC, Lai OM (eds) **Healthful lipids**. AOCS Press, Champaign, 2005.

KNIGHTS, S.E.; **Crambe: A North Dakota Case Study. Rural Industries Research and Development Corporation (RIRDC)**. Publication n°W02/005, Project N°TA001-55, 2002. Taylor & Francis Group, LCC CRC Press, 2002.

KOJIMA, M. *et al.* Structured triacylglycerol containing behênico and oleic acids suppresses triacylglycerol absorption and prevents obesity in rats. **Lipids in Health and Disease**. 9:77, 2010.

KOICHI, F.; SHIGEHIRA, K.; MITSUHIRO, S.. Sakamoto Yakuhin Kogyo CO LTDA. **Inhibitor of oozing of oil and fat**. JP2004019186620040629. 12 dec 2006. Espacenet, European Patent Office.

LONCHAMPT, P.; HARTEL, R. W. Fat bloom in chocolate and compound coatings. **Euro Journal Lipid Science Technology**. Weinheim, 106, p.241-274, 2004.

MARANGONI, A. G. Crystallization kinetics. In: MARANGONI, A.G. **Fat Crystal Networks**. New York: Marcel Dekker, p.21-82, 2005.

MARANGONI, A. G. Structure and Mechanical properties of fat networks. In: **Simpósio Internacional de óleos e gorduras**, SBOG, Campinas, 2009.

MARCHIORI JR., O., INQUE, M.H., BRACCINI, A.L., OLIVEIRA JR., R.S., AVILA, M.R., LAWDER, M., CONSTANTIN, J. Qualidade e produtividade de sementes de canola (*Brassica napus*) após aplicação de dessecantes em pré-colheita. **Planta Daninha**, v. 20, n.2, p. 253-261, 2002.

MCGAULEY, S. E.; MARANGONI, A.G. Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure. In: MARANGONI, A.G; NARINE, S.S. **Physical properties of lipids**. New York: Marcel Dekker, p.85-124, 2002.

MORAN, D. P.J..Reduced calorie spreads. **Porim Technology**. Palm Oil Research Institute of Malaysia, n. 15. February, 1993.

MORAN, D. P.J.. Fat in *spreadable* products. In: MORAN, D.P.J.; RAJAH, K.K.. **Fats in food products**. Blackie Academic & Professional, P- 155-211, 1994.

NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Microscopic and rheological studies of fat crystal networks. **Journal of Crystal Growth**, v. 198-199, part 2, p. 1315-1319, 1999.

NAWAR, W. W.. Lipids. In: **Food Chemistry**. Edited by: FENNEMA, O.R.; CRC: Florida, 1996.

NORBERG, S. Modifying lipids for use in food. In: GUNSTONE, F.D. **Chocolate and confectionery fats**. United Kingdom: Woodhead Publishing Limited. P. 488-516, 2006.

O`BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. New York: CRC Press, 3. Ed, 2009.

OMONOV, T.S.; BOUZIDI, L.; NARINE, S.S.. Quantification of oil binding capacity of structuring fats: A novel method and its application. **Chemistry and Physics of Lipids**, n. 163, p.728-740, 2010.

O`KEEFE, S.F. Nomenclature and Classification of Lipids. In: AKOH, C.C.; MIN, D.B.. **Food Lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2002. p 1-40.

PODMORE, J.. *Spreads*. In: GUNSTONE, F.D. **Structured and modified lipids**. New York Base: Marcel Dekker Inc. P.423-453, 2001.

RIBEIRO, A.P.B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A. GONÇALVES, L.A.G. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food Research International**, n.42, p.401-410, 2009 (a).

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.S.; GONÇALVES, L.A.G. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Food Research International**, v. 42, p.1153-1162, 2009 (b).

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; SANTOS, A.O.; CARDOSO, L.S.; GONÇALVES, L.A.G. Thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil. **Food Biophysics**, v.4, p-106-118, 2009 (c).

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; GONÇALVES, L.A.G. Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. **Food Analytical Methods**, v. 2, n.4, p.282-302, 2009 (d).

RIBEIRO, A.P.B.; BASSO, R.C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L.A.; GONÇALVES, L.A.G. Effect of chemical interesterification on physicochemical properties and industrial applications of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Journal of Food Lipids** n.16, p.362-381, 2009 (e).

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G.; The effects of interesterification on physical and sensory attributes of butterfat and butterfat-canola oil *spreads*. **Food Research International**, v. 31, n. 5, p.381-388, 1999.

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G.; The effects of interesterification on the physical properties of fats In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S.S. **Physical properties of lipids**. New York; Marcel Dekker, Inc. 2002 (a).

ROUSSEAU, D.; MARANGONI, A. G.; Chemical Interesterification of Food lipids: Theory and Practice, In: AKOH, C. C; MIN, D. B. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**. New York: Marcel Dekker, , 2 ed.,2002 (b).

SATO, K. Crystallization behavior of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**, v. 56, P. 225-2265, 2001.

SZYDLOWSKA-CZERNIAK, A.; KARLOVITS, G.; LACH, M.; SZLYK, E. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry studies of  $\beta^{\prime} \rightarrow \beta$  transitions in fat mixtures. **Food Chemistry**, v. 92, p.133-141, 2005.

TALBOT, G. Fat migration in confectionery products. **Confectionery Production**. October , 655-656. 1989.

TIMMS, R.E. Fractionation. In: GUNSTONE, F.D.; PADLEY, F.B.. **Lipid Technologies and applications**. New York: Marcel Dekker, INC. p. 199-222, 1997

TIMMS, R.E. **Confectionery Fats Handbooks: properties, production and application**. England: The oil Press, vol. 14, 2003.

TEXTURE ANALYSER TA. **Application study for TA.XTplus.TA.HDplus: SPRD2/SR**, Chocolate *Spread*, Stable Micro Systems Ltd., 2006.

TOMOHIRO, I.; HIDENORI, O.; YOSHIFUMI, O..Asahi Denka Kogyo KK. **Oil and fat composition for roll in.** JP20010228968020010730/JP4587613(B2). 12 jan 2003. Espacenet, European Patent Office.

VARGAS-LOPEZ, J.M.; WIESENBORN, D.; TOSTENSON, K.; CIHACEK, L.; Processing of Crambe oil and isolation of Erucic acid. **Journal of the American Oil Chemists` Society.** v. 76, n.7, p. 801-809, 1999.

ZEITOUN, M. A. M.; NEFF, W.E.; LIST, G.R.; MOUNTS, T.L.; Physical properties of interesterified fat blends. **Journal of the American Oil Chemists` Society.** V. 70, p.467, 1993.

WALSTRA, P; KLOEK, W.; VILET, T.V. Fat Crystal Networks. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems.** New York: Marcel Dekker, Inc, 2001. p.289-328.

WAZQUES, J.F.T.; ALVARADO, E.D.; CORONADO, V.H.; ALONSO, M.A.C. Triacilglyceride Crystallization in vegetable oils: Application of models, measurements and limitations. In: WIDLAK, N.; HARTEL, R.; NARINE, S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids.** Champaing. Illinois: AOCS Press, 2001. p. 53-78.

WHITE, P.J.. Fatty Acids in Oilseeds (Vegetable Oils) In: CHOW, C. K.. **Fatty Acids in Foods and their Health Implications.** CRC Press, p.227-262 , 2007.

WILLIS, W.M., MARANGONI, A.G. Assessment of lipase- and chemically catalyzed lipid modification strategies for the production of structured lipids. **Journal of the American Oil Chemists` Society.** V.76, n.4, p.443-450, 1999.

## **Anexos**

### **Anexo I**

**Título:** Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005

**Ementa não oficial:** Aprova o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU".

**Publicação:** D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005

**órgão emissor:** ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**alcance do ato:** federal - Brasil

**área de atuação:** Alimentos

**relacionamento(s):**

#### **atos relacionados:**

- Lei nº 6437, de 20 de agosto de 1977
- Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965
- Decreto nº 50040, de 24 de janeiro de 1961
- Decreto-lei nº 986, de 21 de outubro de 1969
- Resolução nº 4, de 24 de novembro de 1988
- Lei nº 8078, de 11 de setembro de 1990 ( **Código de Defesa do Consumidor**)
- Portaria nº 1428, de 26 de novembro de 1993
- Portaria nº 326, de 30 de julho de 1997
- Portaria nº 27, de 13 de janeiro de 1998
- Portaria nº 29, de 13 de janeiro de 1998 ( **Versão Republicada - 30.03.1998**)
- Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998
- Resolução nº 16, de 30 de abril de 1999
- Resolução nº 17, de 30 de abril de 1999
- Resolução nº 386, de 05 de agosto de 1999
- Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999
- Resolução nº 22, de 15 de março de 2000
- Resolução nº 23, de 15 de março de 2000
- Resolução RDC nº 12, de 02 de janeiro de 2001
- Resolução RDC nº 234, de 19 de agosto de 2002
- Resolução RDC nº 259, de 20 de setembro de 2002
- Resolução RDC nº 275, de 21 de outubro de 2002
- Resolução RDC nº 175, de 08 de julho de 2003
- Resolução RDC nº 359, de 23 de dezembro de 2003
- Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003

#### **revoga:**

- Resolução nº 13, de 09 de setembro de 1970
- Resolução nº 26, 1970
- itens referentes a Cacau e Manteiga de Cacau da Resolução nº 12 de 1978
- Resolução RDC nº 227, de 28 de agosto de 2003

RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 264, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005.

A Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, no uso da atribuição que lhe confere o art. 11 inciso IV do Regulamento da ANVISA aprovado pelo Decreto 3.029, de 16 de abril de 1999, c/c do Art. 111, inciso I, alínea "b" § 1º do Regimento

Interno aprovado pela Portaria nº 593, de 25 de agosto de 2000, republicada no DOU de 22 de dezembro de 2000, em reunião realizada em 29, de agosto de 2005, considerando a necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário na área de alimentos, visando a proteção à saúde da população;  
considerando a necessidade de atualização da legislação sanitária de alimentos, com base no enfoque da avaliação de risco e da prevenção do dano à saúde da população;  
considerando que os regulamentos técnicos da ANVISA de padrões de identidade e qualidade de alimentos devem priorizar os parâmetros sanitários;  
considerando que o foco da ação de vigilância sanitária é a inspeção do processo de produção visando a qualidade do produto final;  
adota a seguinte Resolução da Diretoria Colegiada e eu, Diretor-Presidente, determino a sua publicação:

Art. 1º Aprovar o "REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU", constante do Anexo desta

Resolução.

Art. 2º As empresas têm o prazo de 01 (um) ano, a contar da data da publicação deste Regulamento para adequarem seus produtos.

Art. 3º O descumprimento aos termos desta Resolução constitui infração sanitária sujeitando os infratores às penalidades previstas na Lei nº. 6.437, de 20 de agosto de 1977 e demais disposições aplicáveis.

Art. 4º Revogam-se as disposições em contrário, em especial a Resolução CNNPA nº. 13/70; Resolução CNNPA nº. 26/70; Resolução CNNPA nº. 12/78, itens referentes a Cacau e Manteiga de Cacau; e Resolução ANVISA/MS RDC nº.227/03.

Art. 5º Esta Resolução de Diretoria Colegiada entra em vigor na data de sua publicação.

DIRCEU RAPOSO DE MELLO

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO PARA CHOCOLATE E PRODUTOS DE CACAU

#### 1. ALCANCE

Fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer o Chocolate e os Produtos de Cacau.

#### 2. DEFINIÇÃO

2.1. Chocolate: é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % (g/100 g) de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados.

2.2. Chocolate Branco: é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 20 % (g/100 g) de sólidos totais de manteiga de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados.

2.3. Massa (ou pasta ou liquor) de cacau: é o produto obtido das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) por processo tecnológico considerado seguro para a produção de alimentos.

2.4. Manteiga de Cacau e Cacau em Pó: são os produtos obtidos da massa (ou pasta ou liquor) de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.).

2.4.1. Cacau Solúvel: é o produto obtido a partir do cacau em pó adicionado de outro(s) ingrediente(s) que promova(m) a solubilidade em líquidos.

### 3. DESIGNAÇÃO

Os produtos devem ser designados de acordo com o item 2 (Definição), podendo ser acrescidos do(s) nome(s) do(s) ingrediente(s) que caracteriza(m) o produto. Podem ser utilizadas denominações consagradas pelo uso, expressões relativas ao processo de obtenção, forma de apresentação, finalidade de uso e ou característica específica.

### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4.1. BRASIL. Decreto nº. 55.871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 abr. 1965. Seção 1.

4.2. BRASIL. Decreto - Lei nº. 986, de 21 de outubro de 1969. Institui normas básicas sobre alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 21 out. 1969. Seção 1.

4.3. BRASIL. Resolução nº 4, de 24 de novembro de 1988. Aprova revisão das Tabelas I, III, IV e V referente a Aditivos Intencionais, bem como os anexos I, II, III e VII, todos do Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 19 dez. 1988. Seção 1.

4.4. BRASIL. Lei nº. 8.078, de 11 de setembro de 1990. Código de Defesa do Consumidor. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 12 set. 1990. Suplemento.

4.5. BRASIL. Portaria SVS/MS nº. 1.428, de 26 de novembro de 1993. Regulamento Técnico para Inspeção Sanitária de Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 02 dez. 1993. Seção 1.

4.6. BRASIL. Portaria SVS/MS nº. 326, de 30 de julho de 1997. Regulamento Técnico sobre as Condições Higiênico sanitárias e de Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 01 ago. 1997. Seção 1.

4.7. BRASIL. Portaria SVS/MS nº. 27, de 13 de janeiro de 1998. Regulamento Técnico Referente à Informação Nutricional Complementar. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 jan. 1998. Seção 1.

4.8. BRASIL. Portaria SVS/MS nº. 29, de 13 de janeiro de 1998. Regulamento Técnico referente a Alimentos para Fins Especiais. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 15 jan. 1998. Seção 1.

4.9. BRASIL. Portaria SVS/MS nº. 685, de 27 de agosto de 1998. Regulamento Técnico de Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 ago. 1998. Seção 1.

4.10. BRASIL. Resolução ANVS/MS nº. 16, de 30 de abril de 1999. Regulamento Técnico de Procedimento para Registro de alimentos e ou novos ingredientes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 03 mai. 1999. Seção 1.

- 4.11. BRASIL. Resolução ANVS/MS nº. 17, de 30 de abril de 1999. Regulamento Técnico que estabelece as Diretrizes Básicas para a Avaliação de Risco e Segurança dos Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 03 mai. 1999. Seção 1.
- 4.12. BRASIL. Resolução ANVS/MS nº. 386 de 05 de agosto de 1999. Regulamento Técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas funções. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 ago. 1999. Seção 1.
- 4.13. BRASIL. Resolução ANVS/MS nº 387 de 05 de agosto de 1999. Regulamento Técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5: Balas, Confeitos, Chocolates e Similares. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 ago. 1999. Seção 1.
- 4.14. BRASIL. Resolução ANVS/MS nº. 22, de 15 de março de 2000. Procedimentos de Registro e Dispensa da Obrigatoriedade de Registro de Produtos Importados Pertinentes à Área de Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 mar. 2000. Seção 1.
- 4.15. BRASIL. Resolução ANVS/MS nº. 23, de 15 de março de 2000. Manual de Procedimentos Básicos para Registro e Dispensa da Obrigatoriedade de Registro de Produtos Pertinentes à Área de Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, 16 mar. 2000. Seção 1.
- 4.16. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 12, de 02 de janeiro de 2001. Regulamento Técnico sobre os Padrões Microbiológicos para Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 10 jan. 2001. Seção 1.
- 4.17. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 234, de 19 de agosto de 2002. Regulamento Técnico sobre aditivos utilizados segundo as Boas Práticas de Fabricação e suas Funções. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 21 ago. 2002. Seção 1.
- 4.18. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 259, de 20 de setembro de 2002. Regulamento Técnico para Rotulagem de Alimentos Embalados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2002. Seção 1.
- 4.19. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 275, de 21 de outubro de 2002. Regulamento Técnico de Procedimentos Operacionais Padronizados aplicados aos Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos e a Lista de Verificação das Boas Práticas de Fabricação em Estabelecimentos Produtores/Industrializadores de Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 06 nov. 2002. Seção 1.
- 4.20. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 175, de 08 de julho de 2003. Regulamento Técnico de Avaliação de Matérias Macroscópicas e Microscópicas Prejudiciais à Saúde Humana em Alimentos Embalados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 jul. 2003. Seção 1.
- 4.21. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 359, de 23 de dezembro de 2003. Regulamento Técnico de Porções de Alimentos Embalados para Fins de Rotulagem Nutricional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 dez. 2003. Seção 1.
- 4.22. BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 360, de 23 de dezembro de 2003. Regulamento Técnico sobre Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 26 dez. 2003. Seção 1.

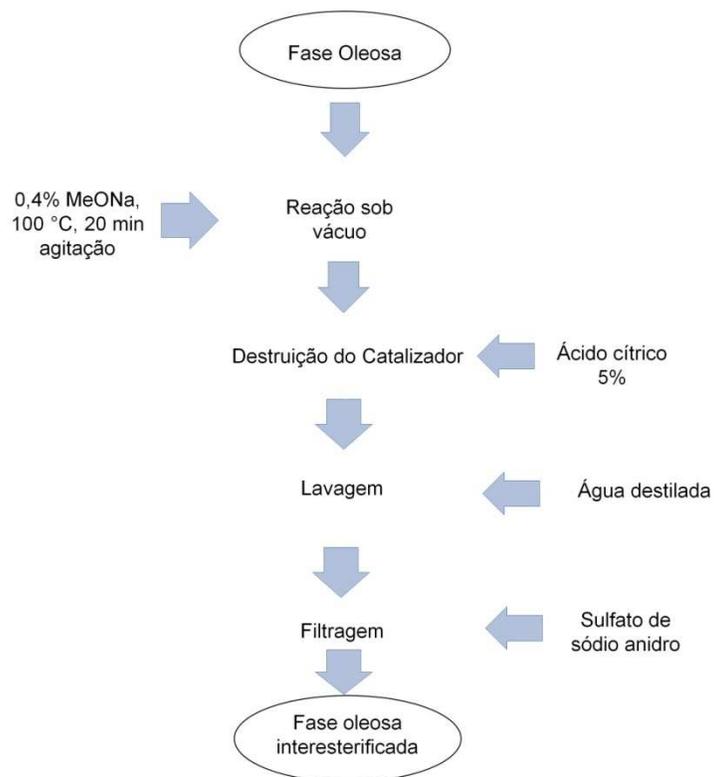
## 5. REQUISITOS GERAIS

- 5.1. Os produtos devem ser obtidos, processados, embalados, armazenados, transportados e conservados em condições que não produzam, desenvolvam e ou agreguem substâncias físicas, químicas ou biológicas que coloquem em risco a saúde do consumidor. Deve ser obedecida a legislação vigente de Boas Práticas de Fabricação.
- 5.2. Os produtos devem atender aos Regulamentos Técnicos específicos de Aditivos Alimentares e Coadjuvantes de Tecnologia de Fabricação; Contaminantes; Características Macroscópicas, Microscópicas e Microbiológicas; Rotulagem de Alimentos Embalados;

Rotulagem Nutricional de Alimentos Embalados; Informação Nutricional Complementar, quando houver; e outras legislações pertinentes.

5.3. A utilização de ingrediente que não é usado tradicionalmente como alimento, pode ser autorizada desde que seja comprovada a segurança de uso, em atendimento ao Regulamento Técnico específico.

## Anexo II



**Figura 23.** Fluxograma de processo para obtenção de gordura interesterificada segundo Grimaldi, Gonçalves e Ando (2005).