



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**UNICAMP** ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**FRACIONAMENTO TÉRMICO E OBTENÇÃO DE GORDURAS  
DE CUPUAÇU ALTERNATIVAS À MANTEIGA DE CACAU  
PARA USO NA FABRICAÇÃO DE CHOCOLATE**

**VALDECIR LUCCAS**

Orientador: Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo  
2001

**UNICAMP**  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	82
Nº CHAMADA	UNICAMP
	L962f
V	EX
TOMBO	48083
PROC.	16-837102
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	11/04/02
Nº CPD	

CM00165790-7

18 ID 235715

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L962f      Luccas, Valdecir  
 Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate / Valdecir Luccas. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Theo Guenter Kieckbusch.  
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

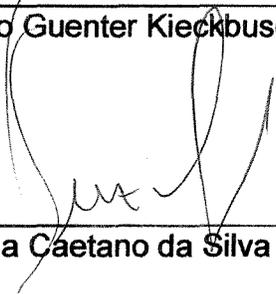
1. Cupuaçu. 2. Chocolate. 3. Polimorfismo (Cristalografia). 4. Óleos e gorduras. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

9 M A 2 1 1 1 1  
 UNIV. ESTADUAL DE CAMPINAS  
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA

Tese de Doutorado defendida por **Valdecir Luccas** e aprovada em 21 de novembro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



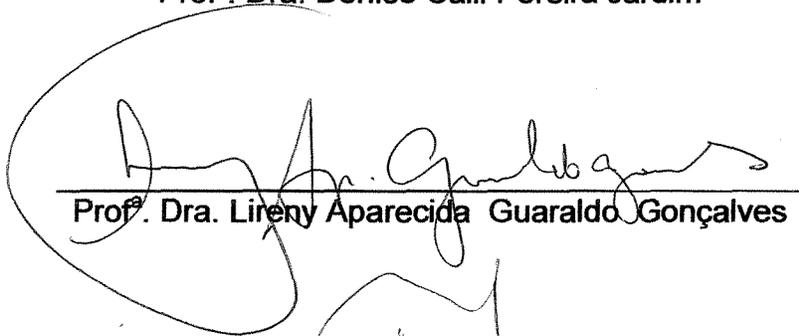
Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch



Prof.<sup>a</sup> Dra. Suzana Caetano da Silva Lanes



Prof.<sup>a</sup> Dra. Denise Calil Pereira Jardim



Prof.<sup>a</sup> Dra. Lireny Aparecida Gualdo Gonçalves



Prof. Dr. Nelson Horácio Pezoa Garcia

6120/2001

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química



---

Theo Guenter Kieckbusch

## Agradecimentos

---

Ao Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch pelo suporte técnico, orientação segura e dedicação com que sempre me distinguiu;

À Prof<sup>a</sup> Dra. Lireny A. G. Gonçalves e à Pesquisadora Dra. Jane Menegaldo Turatti pelas sugestões e colaboração no decorrer do trabalho;

Aos Professores Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes, Dra. Lireny A. G. Gonçalves, Dr. Nelson Horácio Pezoa Garcia e à Pesquisadora Dra. Denise Calil Pereira Jardim pelas sugestões e participação na banca. Também ao Professor Dr. Rahoma Sadeg Mohamed pelas sugestões e participação no exame de qualificação;

À Milena Yumi Ramos e à Graziela Ribeiro de Aguiar pelo inestimável auxílio na parte experimental;

Aos Pesquisadores e técnicos Ana Rauen, Roberto “Boy”, Bete e Sueli, do Centro de Química, e Eliete e Katumi, do LAFISE, pelo suporte nas análises químicas, sensoriais e estatísticas;

Aos colegas de trabalho do CEREAL CHOCOTEC – ITAL pela amizade, incentivo e apoio: Ana Elisa, Ana Lúcia, Cristiane, Denise, Fernanda, Flávio, Francly, Laura, Lindalva, Luciana, Magali, Marcão, Marina, Marquinhos, Marise, Pizzinatto, Priscila, Regina, Rita, Silvia e Thomaz;

À Prof<sup>a</sup> Dra. Marisa Jackix e à Kely Cohen pelo uso da temperadeira;

Aos colegas Álvaro, Celso e Fernanda (FEQ), e Victória, Rosana e Renato (FEA), pelas informações e colaboração nas análises de DSC, RMN e HPLC;

Ao Dr. Gâmel Eduardo Ayub pelas sugestões na etapa do Planejamento experimental;

À EMBRAPA pela concessão da bolsa de estudos;

À todas as pessoas que colaboraram para a realização desta Tese.

*À Deus pela oportunidade.*

*À minha família pelo incentivo e apoio,  
em especial aos meus Pais pelo esforço e  
exemplo de vida.*

*À minha esposa Silvana pela sua  
compreensão, companheirismo e apoio  
nos momentos mais difíceis, e foram  
tantos, sempre com muito amor, carinho  
e dedicação.*

***Dedico***

# Sumário

---

Nomenclatura para Ácidos Graxos e Triglicerídeos.....	xvii
Resumo.....	xix
Abstract.....	xxi
1. Introdução.....	01
2. Revisão Bibliográfica.....	07
2.1 Manteiga de cacau.....	07
2.1.1 Características gerais .....	07
2.1.2 Polimorfismo .....	11
2.1.3 Temperagem ou pré-cristalização da manteiga de cacau.....	14
2.2 Gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's).....	16
2.2.1 Classificação.....	17
2.2.1.1 Gorduras que necessitam de temperagem.....	17
2.2.1.2 Gorduras que não necessitam de temperagem.....	20
2.3 Métodos para modificação de óleos e gorduras .....	22
2.3.1 Hidrogenação.....	23
2.3.2 Interesterificação.....	24
2.3.3 Fracionamento.....	26
2.4 Principais matérias-primas utilizadas na produção de gorduras alternativas à manteiga de cacau.....	31
2.5 Cupuaçu.....	32
2.6 Chocolate.....	37
2.6.1 Histórico e características gerais.....	37

2.6.2 Processo de produção.....	
<b>3. Materiais, métodos e procedimento experimental.....</b>	<b>45</b>
3.1 Materiais.....	45
3.1.1 Matérias-primas.....	45
3.1.2 Vidrarias e reagentes.....	46
3.2 Métodos analíticos.....	46
3.2.1 Caracterização física e química das gorduras.....	46
3.2.2 Comportamento térmico das gorduras.....	50
3.2.3 Estudo do polimorfismo da gordura de cupuaçu.....	51
3.3 Procedimento experimental.....	51
3.3.1 Aferição dos indicadores de temperatura.....	51
3.3.2 Neutralização química da gordura de cupuaçu bruta.....	52
3.3.3 Fracionamento térmico.....	53
3.3.3.1 Equipamentos utilizados.....	53
3.3.3.2 Processo.....	53
3.3.3.3 Planejamento experimental.....	59
3.3.4 Definição das gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's).....	60
3.3.5 Efeito de mistura entre as gorduras: compatibilidade das CBA's com a manteiga de cacau.....	61
3.3.6 Influência da gordura de leite: efeito eutético .....	62
3.3.7 Fabricação do chocolate.....	62
3.3.7.1 Formulações.....	62
3.3.7.2 Processo.....	66
3.3.7.3 Caracterização das amostras.....	70
<b>4. Resultados e discussão .....</b>	<b>77</b>
4.1 Caracterização física e química das matérias-primas.....	77

4.2 Análises térmicas das matérias-primas.....	
4.3 Polimorfismo .....	95
4.4 Fracionamento térmico da gordura de cupuaçu.....	99
4.4.1 Ensaios preliminares.....	99
4.4.2 Planejamento experimental.....	104
4.4.3 Caracterização física, química e térmica das frações .....	114
4.4.4 Comportamento reológico da gordura de cupuaçu durante o fracionamento térmico.....	129
4.5 Gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA`s).....	132
4.5.1 Misturas e definição das CBA`s.....	132
4.5.2 Caracterização física, química e térmica das CBA`s.....	138
4.6 Compatibilidade entre as CBA`s e a manteiga de cacau: efeitos de mistura .....	145
4.7 Influência da gordura de leite: efeitos eutéticos .....	154
4.8 Caracterização dos chocolates.....	164
4.8.1 Análises físicas e químicas.....	165
4.8.2 Análises reológicas.....	170
4.8.3 Análise sensorial.....	173
5. Conclusões.....	177
6. Sugestões para futuros trabalhos.....	181
Referências bibliográficas.....	182

# Nomenclatura para Ácidos Graxos e Triglicerídeos

## Ácidos Graxos

C8:0	Ácido Caprílico
C10:0	Ácido Cáprico
C14:0	Ácido Mirístico
C15:0	Ácido Pentadecanóico
C16:0	Ácido Palmítico
C16:1 $\omega$ 7	Ácido Palmitoléico
C17:0	Ácido Margárico
C17:1	Ácido Cis-10 Heptadecenóico
C18:0	Ácido Estearíco
C18:1 $\omega$ 9	Ácido Oléico
C18:1 $\omega$ 9 T	Ácido Elaídico
C18:2 $\omega$ 6	Ácido Linoléico
C18:2 $\omega$ 6T	Ácido Trans Linoléico
C18:3 $\omega$ 3 $\alpha$	Ácido Linolênico
C20:0	Ácido Araquídico
C20:1 $\omega$ 11	Ácido Eicosenóico
C22:0	Ácido Behênico
C24:0	Ácido Lignocérico
$\omega$	Ômega
$\alpha$	Alfa
T	Trans

## Triglicerídeos

POP	1,3-Di-palmito-2-óleo Triacilglicerol
POS	1-Palmito-2-óleo-3-estearo Triacilglicerol
SOS	1,3-Di-estearo-2-óleo Triacilglicerol
POO	1-Palmito-2,3-di-óleo Triacilglicerol
SOO	1-Estearo-2,3-di-óleo Triacilglicerol
OOA	1,2-Di-óleo-3-araquido Triacilglicerol
PSS	1-Palmito-2,3-di-estearo Triacilglicerol
SOA	1-Estearo-2-óleo-3-araquido Triacilglicerol
OAA	1-Óleo-2,3-di-araquido Triacilglicerol
PLIP	1,3-Di-palmito-2-linoleato Triacilglicerol
PLIS	1-Palmito-2-linoleato-3-estearo Triacilglicerol
SLIS	1,3-Di-estearo-2-linoleato Triacilglicerol
OOO	Trioléina
SUS	1,2-Di-saturado-2-insaturado Triacilglicerol
SUU	1-Saturado-2,3-di-insaturado Triacilglicerol
SSS	Triacilglicerol Tri-saturado
UUU	Triacilglicerol Tri-insaturado

## Resumo

Análises térmicas da gordura de cupuaçu natural (*Theobroma grandiflorum* Schumann) proveniente de Manaus, AM, realizadas com um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), indicaram um comportamento polimórfico semelhante ao da manteiga de cacau. Quando submetidas ao processo de temperagem tradicional utilizado para a manteiga de cacau, ambas as gorduras mostraram preferência de cristalização nas Formas IV e V. As composições em ácidos graxos e triglicérides, obtidas por cromatografia, assim como a curva de sólidos da gordura de cupuaçu, obtida em RMN, sugerem o uso de frações específicas da mesma, misturadas com frações do óleo de palma, para a obtenção de gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's) com boas características de fusão, para uso na fabricação de chocolate e/ou produtos análogos.

Gordura de cupuaçu natural foi neutralizada e submetida a um processo de fracionamento térmico a seco em um reator de cristalização, com capacidade para 3 litros. Aplicou-se um Planejamento Fatorial ( $3^1 \times 2^1$ ), com a temperatura de cristalização variando em três níveis (26, 28 e 30°C) e a velocidade de agitação variando em dois níveis (10 e 20 rpm), envolvendo seis tratamentos com repetição, totalizando 12 ensaios. A fração estearina com propriedades mais adequadas foi a E30/20, obtida na temperatura de cristalização de 30°C e com uma rotação do agitador de 20 rpm, com tempo total de fracionamento de 11 horas e 15 minutos. Misturas de E30/20 com uma fração média de palma desodorizada conduziram a três gorduras, classificáveis como Gorduras Equivalentes à Manteiga de Cacau (CBE's), segundo os critérios analíticos estabelecidos pela União Européia (UE). Foram desenvolvidas 18 formulações de chocolate (ao leite, amargo e branco), variando-se a composição da fase gordurosa através da substituição de 16% da manteiga de cacau pelas gorduras alternativas, e 6 formulações padrões de chocolate, utilizando-se manteiga de cacau pura. Os resultados das avaliações físicas, químicas e sensoriais dos chocolates demonstraram não haver diferenças entre os chocolates produzidos com e sem o uso das CBA's.

**Palavras-chave:** cupuaçu, *Theobroma grandiflorum*, chocolate, fracionamento térmico, polimorfismo, gorduras alternativas à manteiga de cacau, CBA, CBE.

## Abstract

Thermal analyses of natural cupuaçu fat (*Theobroma grandiflorum* Schumann) acquired in Manaus, AM, were made by Differential Thermal Analyses with a DSC, and indicated similar polymorphic behavior to cocoa butter. When submitted to traditional tempering process used for cocoa butter, both fats crystallized preferentially in the Forms IV and V. The composition in fatty acids and in triglycerides, obtained by chromatography, as well as the cupuaçu solid fat content curve, obtained by RMN, suggest the use of specific cupuaçu fat fractions, in mixture with palm oil fractions, to obtain cocoa butter alternatives (CBA's) with good melting characteristics for the manufacture of chocolates and/or similar products.

Natural cupuaçu fat was neutralized and submitted to dry thermal fractionation in a 3 l crystallization vessel. A ( $3^1 \times 2^1$ ) factorial design was set up, with a 3-level variation of the crystallization temperature (26, 28 e 30°C) and 2-level variation of the stirrer speed (10 e 20 rpm), implying in six treatments with repetition, totalizing 12 tests. The stearin fraction showing the most adequate properties, denominated E30/20, was obtained at a crystallizing temperature of 30°C and at a rotation of the mixer of 20 rpm, with a total fractionation time of 11 hours and 15 minutes. Mixtures of E30/20 with deodorized palm mid fraction produced three fats, that could be classified as Cocoa Butter Equivalents (CBE's), attending the analytic criteria established by the European Union (UE). Eighteen chocolate formulations (milk, dark and white) were developed, varying the composition of the fat phase by substituting 16% of the cocoa butter with the alternatives butter, and six standard chocolate formulations, using only cocoa butter. Physical, chemical and sensorial evaluations of the chocolates showed no differences between the chocolate produced with and without the CBA's.

**Key-words:** cupuaçu, *Theobroma grandiflorum*, chocolate, thermal fractionation, polymorphism, cocoa butter alternatives fats, CBA, CBE.

---

## 1. Introdução

O Brasil é considerado hoje o quinto maior país produtor de chocolate depois de EUA, Alemanha, Reino Unido e França, respectivamente. Segundo dados fornecidos pela Associação Brasileira das Indústrias de Chocolates, Cacau, Balas e Derivados - ABICAB, a taxa média de crescimento em volume na produção de chocolate a nível mundial é de 2% ao ano. Na América Latina, é prevista uma taxa de crescimento anual médio de 3,5% em volume para os anos de 1999 a 2003 (ABICAB, 2000).

O consumo *per capita* de chocolate no Brasil subiu de 1,45 kg/hab./ano, em 1991, para 1,93 kg/hab./ano, em 1999. Os valores apresentados são uma média de consumo em todo o País, variando de 0,5 kg/hab./ano nas regiões Norte e Nordeste até 3,0 kg/hab./ano na região Sul (ABICAB, 2000).

A manteiga de cacau é uma das mais importantes e mais caras matérias-primas do chocolate. Ela é responsável por diversas características de qualidade, como dureza e quebra à temperatura ambiente (*snap*), fusão rápida e completa na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação (GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998).

As constantes flutuações de preço e oferta da manteiga de cacau no mercado mundial e os altos valores alcançados nos anos de 1960 a 1980 resultaram em uma intensiva procura por gorduras alternativas com maiores vantagens econômicas para uso na indústria de chocolate (MINIFIE, 1989; NESARETNAN, 1992).

Nos últimos anos, com o avanço nas técnicas de modificação de óleos e gorduras e a descoberta de novas matérias-primas para substituir a manteiga de cacau, são as considerações tecnológicas favoráveis dessas gorduras que atraem cada vez mais os fabricantes de chocolate. Algumas gorduras dispensam a temperagem, podem resultar em produtos com propriedades de fusão adequadas para climas mais quentes, conferem maior intensidade e retenção de brilho na superfície do chocolate e retardam o aparecimento do *fat bloom* (esbranquiçamento). Além disso, como são obtidas a partir da modificação física e/ou química de óleos e gorduras, sempre apresentam as mesmas características físicas e químicas, permitindo ao fabricante uma padronização de qualidade para seus produtos (BECKETT, 1994; GUNNERDAL, 1994). A escolha da melhor gordura alternativa depende da relação custo x benefício e do objetivo que se deseja ao produto.

Atualmente, a Legislação Brasileira proíbe a substituição total ou parcial da manteiga de cacau no chocolate. No Brasil, o chocolate que contém outros tipos de gorduras vegetais na formulação é denominado de *chocolate fantasia* ou *chocolate composto*, sendo vedado o emprego da designação chocolate no rótulo (CNNPA, 1978). Já em alguns países, como Inglaterra, Irlanda, Dinamarca, Japão, Suécia, Portugal, Finlândia e Áustria, é permitida a substituição parcial da manteiga de cacau por outras gorduras vegetais na proporção de até 5%, com base no peso total da formulação. Com a extensão dessa lei para todos os países membros na União Européia em março de 2000, e a possibilidade dessa lei se estender também para o Mercosul, abre-se uma nova perspectiva para as indústrias de óleos e gorduras e chocolates do Brasil, reforçando, ainda mais, a procura por gorduras alternativas à manteiga de cacau, principalmente partindo-se de matérias-primas nacionais (RESENDE, 2000).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schumann) é uma das mais importantes espécies do gênero *Theobroma*. Seu cultivo tem uma significativa

importância econômica e social para a região Amazônica, despontando hoje como a mais promissora cultura para exploração comercial, tanto nacional como internacional, com grande potencial de aproveitamento pela indústria alimentícia (EMBRAPA, 1999).

A produção de cupuaçu apresentou crescimento nos últimos cinco anos, saltando de 10 milhões de frutos colhidos em 1998 para 21,4 milhões em 2000, no Pará, seu maior produtor (NA ROTA, 2001).

A polpa e as sementes são as partes consumíveis do fruto: com a polpa são preparados diversos produtos como suco ou néctar, sorvetes, cremes, doces, licores, bombons, tortas, geléias, compotas, biscoitos, iogurtes e outros doces regionais. As sementes, que constituem cerca de 20% em peso do fruto, com um teor de gordura de aproximadamente 60%, podem ser utilizadas no desenvolvimento de produtos similares ao chocolate, tanto na forma de tabletes como em pó, os quais são conhecidos como “cupulate”.

Estudos demonstram que a gordura extraída de amêndoas fermentadas e torradas de cupuaçu apresenta semelhança com a manteiga de cacau no que se refere às suas características organolépticas (COUTINHO, 1969). No entanto, apresenta textura demasiadamente macia, limitando o seu uso na fabricação de chocolate (Bray e Slip, citado por JAMIELSON, 1943; COUTINHO, 1969; VASCONCELOS *et al.*, 1975; CHAAR, 1980; BERBERT, 1981; SILVA, 1988).

Esta tese pretende demonstrar a exequibilidade de se produzir chocolates com substituição parcial da manteiga de cacau pela gordura de cupuaçu modificada, com características físicas e aceitação sensorial equivalentes aos chocolates produzidos apenas com a manteiga de cacau.

Este objetivo foi alcançado através de uma seqüência de ensaios que podem ser enquadrados nas seguintes etapas experimentais:

- a) Determinação das propriedades físicas, químicas e térmicas da gordura de cupuaçu e comparação com duas amostras de manteiga de cacau, uma manteiga de cacau natural, de origem brasileira (Bahia) e uma manteiga de cacau desodorizada, importada, resultante de uma mistura entre amêndoas de cacau do Brasil (30%), da África do Sul (30%) e da Indonésia (40%);
- b) Estudo comparativo do polimorfismo da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
- c) Modificação das propriedades físicas da gordura de cupuaçu através do fracionamento térmico a seco, aumentando a sua resistência ao calor e melhorando as suas propriedades de fusão;
- d) Obtenção de gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's) para serem utilizadas na fabricação de chocolate através da realização de ensaios de misturas entre as estearinas de cupuaçu obtidas nos fracionamentos e a fração média de palma desodorizada;
- e) Avaliação da influência da incorporação de gordura de leite anidra às gorduras alternativas desenvolvidas, sobretudo em relação à ocorrência de efeitos eutéticos;
- f) Desenvolvimento de formulações de chocolate ao leite, amargo e branco através da substituição de 5% da manteiga de cacau pelas gorduras

alternativas (ou 16% com base na fase gordurosa) e avaliação das características físicas, químicas e sensoriais dos produtos finais.

O Capítulo 2 deste trabalho apresenta uma revisão bibliográfica sobre a manteiga de cacau e as principais matérias-primas utilizadas na produção de gorduras alternativas (CBA's), incluindo os métodos de modificação mais utilizados industrialmente. É dado um destaque para a gordura de cupuaçu. O Capítulo 3 apresenta as especificações das matérias-primas utilizadas durante o estudo, bem como as metodologias e o procedimento experimental. Os resultados obtidos no trabalho são apresentados e discutidos no Capítulo 4, enquanto as conclusões e sugestões para futuros trabalhos estão nos Capítulos 5 e 6, respectivamente.

---

## 2 - Revisão Bibliográfica

### 2.1 Manteiga de cacau

#### 2.1.1 Características gerais

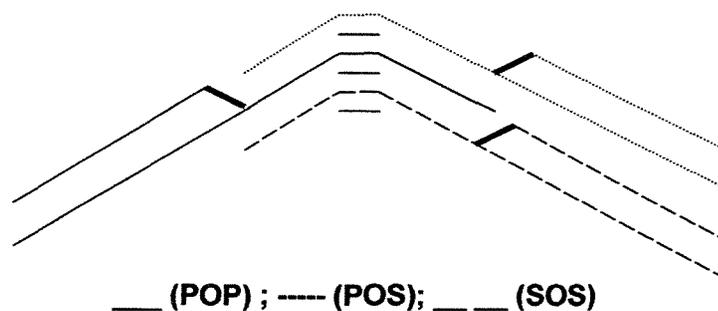
A manteiga de cacau, extraída mecanicamente a partir das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao*) fermentadas, secas e torradas, é um dos ingredientes de maior utilização nas indústrias de chocolates e produtos de confeitaria.

Ela se apresenta como uma gordura de coloração amarelada, com sabor e odor característicos. É dura e quebradiça a temperaturas inferiores a 30°C e derrete completamente a 35°C. Possui boa estabilidade oxidativa devido à presença de agentes antioxidantes naturais (tocoferóis) e boa viscosidade de trabalho, quando utilizada na fabricação de chocolate (ROSSEL, 1992; BECKETT, 1994).

No chocolate, a manteiga de cacau representa a fase contínua, responsável pela dispersão das partículas sólidas de cacau, açúcar e leite. Pode constituir até mais de 1/3 da formulação, sendo responsável por diversas características de qualidade como dureza e quebra à temperatura ambiente (*snap*), rápida e completa fusão na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação. Sua natureza polimórfica define as condições de processo e está diretamente ligada à estabilidade do produto, durante o armazenamento (GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998).

É composta basicamente por triglicerídeos (aproximadamente 98%), sendo o restante constituído por diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos livres, além de componentes menores solubilizados, tais como esteróis e tocoferóis. Três principais ácidos graxos são encontrados na composição da manteiga de cacau: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1). Praticamente todo o ácido oléico encontra-se esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto os ácidos saturados são mais encontrados nas posições 1 e 3. Esta particularidade faz com que a manteiga de cacau apresente três principais triglicerídeos simétricos, POP (1,3-Dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-Palmito-2-óleo-3-estearo triacilglicerol) e SOS (1,3-Diestearo-2-óleo triacilglicerol), os quais, somados, podem representar mais de 75% da composição em triglicerídeos da gordura, ou cerca de 90% do total dos triglicerídeos monoinsaturados. Em razão dessa simetria, a manteiga de cacau cristaliza-se em uma alta ordem estrutural, responsável pelas suas propriedades únicas de fusão e cristalização bem definidas, similares aos de uma substância pura (NESARETNAN, 1992; ROSSEL, 1992; GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998).

A Figura 2.1 esquematiza o empacotamento molecular de triglicerídeos simétricos similares aos presentes na manteiga de cacau, com o ácido oléico contendo a dupla ligação presente na posição central da molécula de glicerol.



**Figura 2.1** Conformação molecular com o empacotamento de triglicerídeos simétricos encontrados na manteiga de cacau (BECKETT, 1994)

5114 01111  
10/10/2010 10:10:10  
10/10/2010 10:10:10

As características físicas e químicas da manteiga de cacau são influenciadas por diversos fatores, tais como país de origem, condições climáticas e estações do ano. Comparada com as manteigas de cacau de outros países, a brasileira é caracterizada por apresentar maiores valores de índice de iodo, principalmente devido aos altos teores de ácido oléico. Possui ainda menores teores de triglicerídeos monoinsaturados do tipo POP, POS e SOS e maiores quantidades de triglicerídeos di-insaturados como SOO e POO, o que a torna uma gordura mais macia (Kanematsu *et al.*, 1978 e Klagge e Sen Gupta, 1990, citados por LIPP e ANKLAM, 1998; PODLAHA *et al.*, 1984; CHAISERI e DIMICK, 1989). As Tabelas 2.1 a 2.4 reúnem as principais características físicas e químicas da manteiga de cacau.

**Tabela 2.1** Propriedades físicas e químicas de manteigas de cacau de várias origens

Propriedades	Brasil	Costa Marfim	Costa Rica	Malásia	Equador
Acidez (% AGL oléico)	0,91	1,36	0,72	1,44	1,42
Índice de refração (a 40°C)	1,4578	1,4577	1,4580	1,4579	1,4579
Índice de iodo (cg I/g)	37,47	35,54	36,64	34,74	36,68
Índice de saponificação (mgKOH/g)	195,07	193,58	195,27	194,36	195,85

Fonte: CHAISERI e DIMICK (1989)

**Tabela 2.2** Composição em ácidos graxos presentes na manteiga de cacau em função do país de origem (% de área do cromatograma)

Ácidos graxos	País de origem				
	Brasil	Costa do Marfim	Malásia	Gana	Equador
C16:0	25,1	25,8	24,9	25,3	25,6
C18:0	33,3	36,9	37,4	37,6	36,0
C18:1	36,5	32,9	33,5	32,7	34,6
C18:2	3,5	2,8	2,6	2,8	2,6
C18:3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
C20:0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0
C22:0	0,2	1,0	0,2	0,2	0,1

Fontes: Kanematsu *et al.* (1978) e Klagge e Sen Gupta (1990), citados por LIPP e ANKLAM (1998)

**Tabela 2.3** Principais triglicerídeos presentes na manteiga de cacau em função do país de origem (% de área do cromatograma)

TAG's*	País de Origem						
	Brasil (Bahia)	Costa do Marfim	Malásia	Gana	Equador	Indonésia	Costa Rica
<b>POS</b>	34,6	36,6	36,6	37,3	36,3	40,6	38,7
<b>SOS</b>	23,7	23,8	28,4	26,8	26,9	28,1	27,4
<b>POP</b>	14,0	15,9	13,8	15,2	15,3	19,9	17,8
<b>SOO</b>	8,4	6,0	3,8	4,5	4,8	3,6	5,5
<b>PliS</b>	3,4	3,6	2,8	3,2	2,8	3,0	3,5
<b>POO</b>	5,5	4,4	2,7	2,6	3,5	1,6	2,6
<b>SOA</b>	1,6	1,6	2,5	2,2	2,1	0,5	0,4
<b>PliP</b>	1,7	1,9	1,5	1,9	1,9	1,1	1,0
<b>Slis</b>	2,1	1,8	2,0	2,1	1,5	1,7	3,0

\* TAG's: triacilgliceróis (triglicerídeos)

Fontes: PODLAHA et al. (1984) ; CHAISERI e DIMICK (1989)

**Tabela 2.4** Composição genérica em triglicerídeos da manteiga de cacau baseada no número de átomos de carbono

Número de átomos de carbono	(%)
<b>C50</b>	18
<b>C52</b>	49
<b>C54</b>	32
<b>C56</b>	0,4

Fonte: LEISSNER et al. (1993)

Técnicas importantes utilizadas para a caracterização física e térmica da manteiga de cacau incluem a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para determinação do teor de gordura sólida, a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) para quantificar variações entálpicas com a temperatura.

### 2.1.2 Polimorfismo

A existência de duas ou mais formas cristalinas distintas em uma mesma substância, ou polimorfismo, é reconhecida desde o ano de 1820 (NARINE e MARANGONI, 1999).

Os estados polimórficos apresentam propriedades físicas distintas e estão relacionados com os diferentes arranjos de empacotamento das cadeias hidrocarbonadas presentes nas moléculas dos triglicerídeos, durante a cristalização (MALSEN *et al.*, 1996 (a,b e c)).

O polimorfismo da manteiga de cacau é muito discutido na literatura técnica devido à sua grande influência nas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. Existe uma grande discrepância nos dados apresentados com relação ao número de formas cristalinas presentes e seus respectivos pontos ou faixas de fusão. As diferentes nomenclaturas sistemáticas atribuídas às formas cristalinas também confundem o leitor ( $\gamma$ , sub  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , etc).

Enquanto alguns autores indicam a presença de seis formas cristalinas distintas, outros consideram a existência de apenas três, sendo as demais consideradas fases metaestáveis, ou estados de transição onde coexistem duas formas cristalinas (DUCK, 1964; WILLE e LUTTON, 1966; RINNER, 1970; CHAPMAN, 1971; Keil e Hettich, 1953, Giddey e Clerc, 1961 e Witzel e Becker, 1969, citados por HUYGHEBAERT e HENDRICKX, 1971; LOVEGREN *et al.*, 1976; MERKEN e VAECK, 1980; Davis e Dimick, 1986, citados por LOISEL *et al.*, 1998; SCHLICHTER-ARONHIME e GARTI, 1988; SCHLICHTER *et al.*, 1988; MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; MALSEN *et al.*, 1996 (a, b e c)). Nesses estudos, as técnicas utilizadas para a identificação das formas polimórficas foram Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raio-X.

Estudos mais recentes utilizando simultaneamente Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Difração de Raio-X em função da temperatura (XRDT) confirmam a existência de seis formas cristalinas na manteiga de cacau, denominadas de I a VI (LOISEL *et al.*, 1998). De acordo com os autores, a existência das seis formas cristalinas estão essencialmente relacionadas à cristalização dos triglicerídeos monoinsaturados, predominantes na manteiga de cacau.

A Tabela 2.5 apresenta as formas cristalinas da manteiga de cacau com suas respectivas nomenclaturas sistemáticas e seus pontos ou faixas de fusão, segundo vários autores.

**Tabela 2.5** Formas cristalinas da manteiga de cacau com suas respectivas nomenclaturas sistemáticas e seus pontos de fusão (°C)

Duck (1964)	Wille e Lutton (1966)	Chapman (1971)	Huyghebaert e Hendrickx (1971)	Merkens e Vaeck (1980)	Davis e Dimick (1986), citados por Loisel <i>et al.</i> (1998)
$\gamma$ 18,0	I 17,3		I 14,9–16,1	$\gamma$ 16,0 - 18,0	I 13,1
$\alpha$ 23,5	II 23,3		II 17,0–23,2	$\alpha$ 20,7 - 24,2	II 17,7
$\beta''$ 28,0	III 25,5	III 20,7	III 22,8–27,1		III 22,4
$\beta'$ 33,0	IV 27,5	IV 25,6	IV 25,1–27,4	$\beta'$ 26,0 - 28,0	IV 26,4
$\beta$ 34,4	V 33,9	V 30,8	V 31,3 - 33,2	$\beta$ 33,7 - 34,9	V 30,7
	VI 36,3	VI 32,3	VI 34,9		VI 33,8

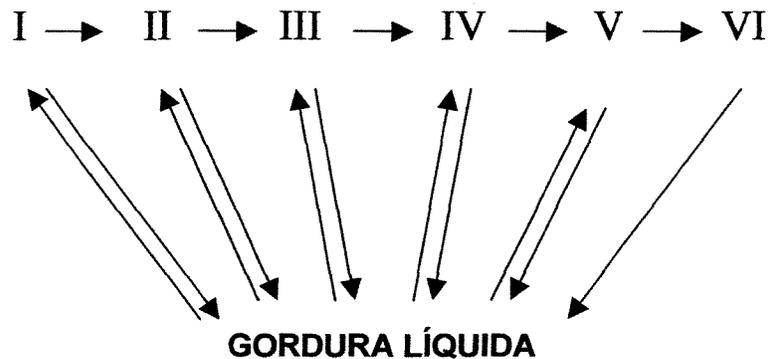
Fontes: HUYGHEBAERT e HENDRICKX (1971); LOISEL *et al.* (1998)

De acordo com Larson (1966), citado por YANO e SATO (1999), as formas instáveis são denominadas de alfa ( $\alpha$ ), as formas de estabilidade intermediária de beta prima ( $\beta'$ ) e as formas de alta estabilidade são chamadas de beta ( $\beta$ ).

A Forma Cristalina I ou  $\gamma$ , também conhecida como sub  $\alpha$ , é a menos estável e de menor ponto de fusão. É a primeira forma cristalina que se forma quando a gordura é submetida a um rápido resfriamento até baixas temperaturas. Após um aquecimento lento, rapidamente transforma-se para a Forma V, passando antes pelas Formas II, III e IV (CHAPMAN, 1971).

Segundo WILLE e LUTTON (1966), a transição da Forma V para a VI é muito lenta comparada com as demais, podendo levar até 4 meses para a completa transformação, sendo acelerada por flutuações de temperatura. De acordo com o autor, ao contrário das demais transições que ocorrem no estado líquido, a transformação da Forma V para a Forma Cristalina VI ocorre no estado sólido.

A Figura 2.2 apresenta um esquema das possíveis transformações de fase da manteiga de cacau.



**Figura 2.2** Possíveis transformações de fase da manteiga de cacau (CHAPMAN, 1971)

A estabilidade termodinâmica e o ponto de fusão das formas polimórficas aumentam com as transições da Forma I para a Forma VI. Na manteiga de cacau, a Forma Cristalina  $\beta$  ou VI é a mais estável, com o ponto de fusão mais alto. Assim como a manteiga de cacau, outras gorduras como as de soja, milho, girassol, amendoim e banha suína também cristalizam-se na Forma  $\beta$ , enquanto palma, algodão, sebo bovino, coco e palmiste cristalizam-se na Forma  $\beta'$  (YOUNG, 1985).

### 2.1.3 Temperagem ou pré-cristalização da manteiga de cacau

Devido à natureza polimórfica da manteiga de cacau, o chocolate deve ser pré-cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou de recobrimento.

A temperagem deve ser realizada de modo a induzir a formação de cristais finos, do Tipo V, conferindo ao chocolate propriedades de fusão adequadas e retardando a migração de gordura para a superfície do chocolate ou o *fat bloom* (SCHLICHTER-ARONHIME e GARTI, 1988; TALBOT, 1994).

O processo de temperagem pode ser dividido em três etapas (MINIFIE, 1989; TALBOT, 1994; JOHNSON, 1998): na primeira etapa o chocolate é derretido a 45-50°C com o objetivo de destruir qualquer forma cristalina presente. Em seguida, é realizado um resfriamento lento, sob movimentação constante da massa, até a temperatura de cristalização, que deve ser adequada para o crescimento de cristais do Tipo V. Nesta etapa, também se formam cristais instáveis, ou metaestáveis. A terceira e última etapa consiste em elevar a temperatura do chocolate o suficiente para ocorrer a fusão dos cristais instáveis, conferindo ao chocolate propriedades reológicas adequadas para moldagem ou recobrimento. As diferentes etapas envolvidas no processo de temperagem do chocolate ao leite estão descritas na Figura 2.3.

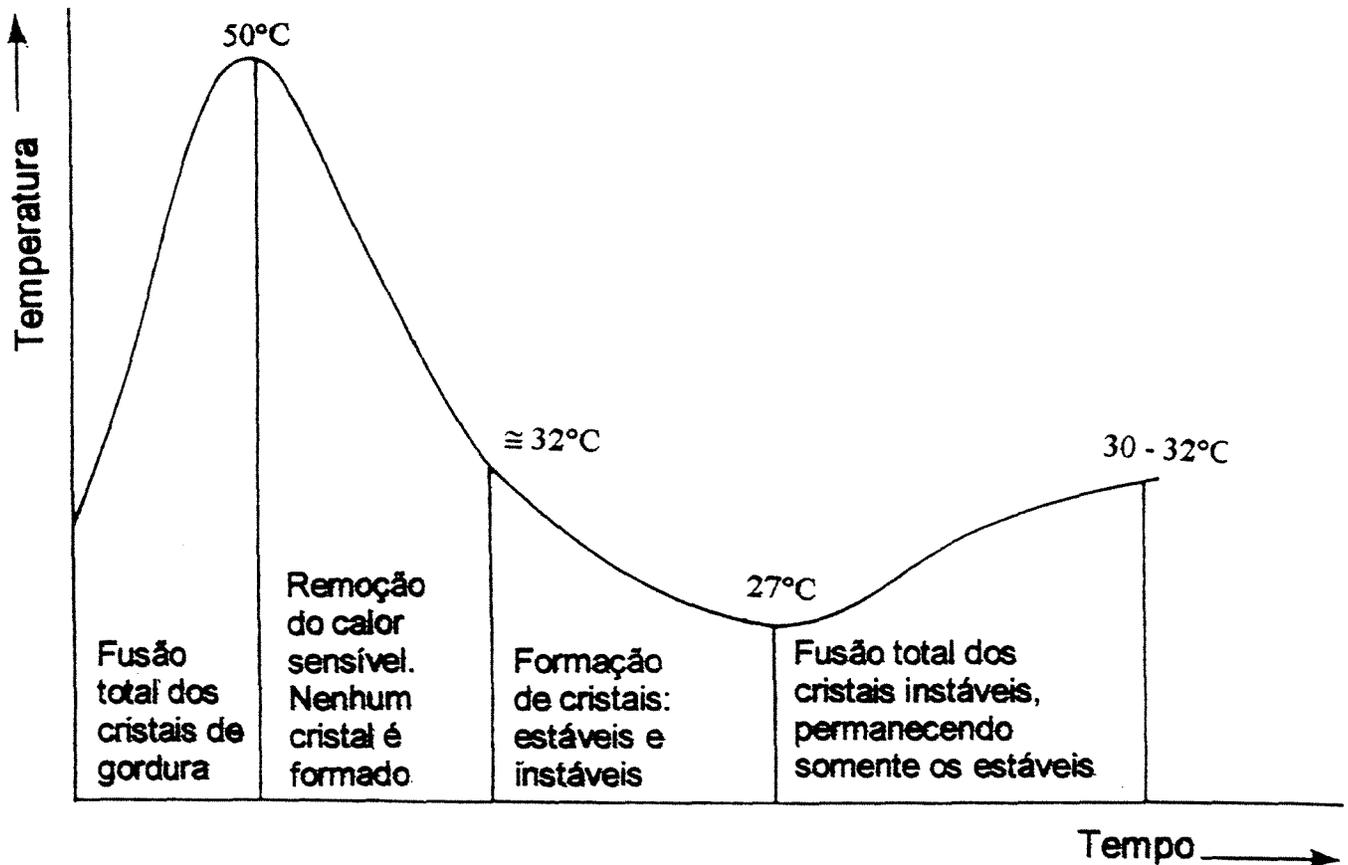


Figura 2.3 Temperagem do chocolate ao leite (TALBOT, 1994)

Existem três principais requisitos para se obter uma boa temperagem: temperatura de cristalização, tempo de resfriamento e movimento da massa fundida. O tempo de resfriamento deve ser suficiente para que haja a formação e crescimento dos cristais estáveis, enquanto o movimento é importante para a homogeneização dos cristais na massa.

A temperatura de cristalização varia em função da composição da fase gordurosa presente no chocolate. A presença de gordura de leite retarda a cristalização e diminui o ponto de fusão das formas polimórficas da manteiga de cacau, já que possui uma tendência em se cristalizar nas Formas alfa ( $\alpha$ ) ou beta prima ( $\beta'$ ). Assim, chocolates com altas concentrações de gordura de leite

requerem temperaturas mais baixas e maiores tempos de temperagem (CHAPMAN, 1971; JEFFERY, 1991; BARNA *et al.*, 1992; LOHMAN e HARTEL, 1994; WEYLAND, 1998).

De acordo com TIMMS (1980), a máxima concentração de gordura de leite em chocolate deve ser 30 a 35% em peso com base no total da fase gordurosa, acima do qual ocorrem efeitos eutéticos. O efeito eutético é caracterizado por diminuir o ponto de fusão da fase gordurosa devido à incompatibilidade química entre as moléculas dos triglicerídeos presentes nas gorduras. YELLA REDDY *et al.* (1996) produziram chocolates com até 40% de gordura de leite, ajustando o tempo e a temperatura de temperagem.

Manteigas de cacau ou gorduras alternativas mais duras, ricas em SOS, também necessitam menores tempos de temperagem e apresentam menores tendências em *fat bloom* (Tonnesmann, 1977 e Padleu, 1972, citados por YELLA REDY e PRABHAHAR, 1994).

## **2.2 Gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's)**

Gorduras alternativas à manteiga de cacau, por simplificação denominadas de CBA's (*Cocoa Butter Alternatives*), é o nome genérico dado a todas as gorduras que podem substituir, parcial ou totalmente, a manteiga de cacau no chocolate.

## 2.2.1 Classificação

As gorduras alternativas são classificadas em função da semelhança nas propriedades físicas e químicas com a manteiga de cacau e/ou com relação às características predominantes da fonte, podendo ser denominadas de gorduras equivalentes à manteiga de cacau - CBE's (*Cocoa Butter Equivalents*), gorduras substitutas não-láuricas - CBR's (*Cocoa Butter Replacers*) ou gorduras substitutas láuricas - CBS's (*Cocoa Butter Substitutes*) (PEASE, 1985; LIPP e ANKLAM, 1998).

De acordo com GUNNERDAL (1994), as CBA's podem ainda ser classificadas em dois grandes grupos: gorduras que necessitam de temperagem e gorduras que não necessitam de temperagem.

### 2.2.1.1 Gorduras que necessitam de temperagem

As gorduras que necessitam de temperagem são gorduras de origem não-láuricas que apresentam composição em triglicerídeos e curva de sólidos similares aos da manteiga de cacau. A forma cristalina mais estável também é a  $\beta$  e, por isso, exigem o processo de têmpera. Gorduras pertencentes a esse grupo são denominadas de gorduras equivalentes (CBE's) e podem ser misturadas à manteiga de cacau em qualquer proporção, sem alterar as suas propriedades físicas e químicas. Existem ainda os melhoradores - CBI's (*Cocoa Butter Improvers*) e os *extenders* - CBEX (*Cocoa Butter Extenders*), que apresentam propriedades semelhantes aos CBE's, mas com algumas particularidades: os CBI's possuem maior teor de triglicerídeos de alto ponto de fusão, principalmente o SOS (ponto de fusão de 43°C), aumentando a dureza da gordura. Industrialmente os CBI's são utilizados com a finalidade de controlar ou corrigir a dureza de uma manteiga de cacau que apresente uma curva de sólidos muito

macia ou para produzir chocolates para consumo em climas mais quentes, ou ainda quando se deseja minimizar o efeito eutético em chocolates com maior teor de gordura de leite. Normalmente são mais caros que os CBE's. Já os CBEX são gorduras equivalentes mais baratas, de menor compatibilidade com a manteiga de cacau e a gordura de leite (MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998).

Segundo PAULICKA (1973), para que haja uma boa compatibilidade entre um CBE e a manteiga de cacau, as gorduras devem possuir as seguintes características: propriedades térmicas equivalentes, tamanho, forma e empacotamento molecular similares e polimorfismos similares.

De acordo com a União Européia (UE), para que uma gordura alternativa possa ser considerada equivalente à manteiga de cacau, ela deve satisfazer aos seguintes limites, em termos de composição (BECKETT, 1994):

1. Conteúdo de triglicérides do tipo SOS maior ou igual a 65% (S=ácido graxo saturado; O= ácido oléico);
2. Conteúdo de ácidos graxos insaturados presentes na posição 2 (ou beta) dos triglicérides maior ou igual a 85%;
3. Conteúdo de ácidos graxos insaturados menor ou igual a 45%;
4. Conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados menor ou igual a 5%;
5. Conteúdo de ácido láurico menor ou igual a 1%;
6. Conteúdo de ácido *trans* menor ou igual a 2%.

As CBE's são obtidas por fracionamento térmico seguido de mistura com outras gorduras, podendo inclusive resultar em gorduras com propriedades físicas

e químicas superiores às da manteiga de cacau, neste caso denominadas de supercoberturas (ROSSEL, 1992). Quando utilizadas na produção de chocolates, em qualquer nível de substituição, todas as gorduras pertencentes a esse grupo conferem excelente qualidade ao produto, comparáveis aos chocolates fabricados com manteiga de cacau, podendo ser utilizadas na fabricação de tabletes, coberturas, bombons e outros produtos similares (PEASE, 1985). A primeira gordura equivalente à manteiga de cacau foi desenvolvida, em 1961, pela Unilever Co. (Inglaterra) e comercializada pela Lodens & Nucline Ltd., sendo patenteada pelo nome de COBERINE, e cujas propriedades físicas e químicas são apresentadas na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6** Propriedades físicas e químicas da COBERINE

Análises	COBERINE
Índice de iodo (cg I/g)	34,0
Índice de saponificação (mgKOH/g)	196 –197
Ponto de amolecimento (°C)	35,2
Principais ácidos graxos e triglicerídeos (%)	
C16:0	32,0
C18:0	28,2
C18:1	36,1
C18:2	2,0
POP	35,0
POS	19,0
SOS	28,0

Fontes: MINIFIE (1989); Van Dongen (1991), citado por LIPP e ANKLAM (1998)

### 2.2.1.2 Gorduras que não necessitam de temperagem

As gorduras pertencentes a esse grupo diferem em termos de composição em triglicerídeos da manteiga de cacau, mas podem conferir propriedades físicas similares ao chocolate. São economicamente mais viáveis do que a manteiga de cacau e as gorduras equivalentes. A principal vantagem tecnológica atribuída a essas gorduras é a eliminação da etapa de temperagem no processo, uma vez que se cristalizam diretamente na forma polimórfica beta prima ( $\beta'$ ) quando resfriadas. Dependendo da proporção de mistura com a manteiga de cacau pode ocorrer a formação de efeitos eutéticos, aumentando a susceptibilidade ao aparecimento do *fat bloom* (MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998).

De acordo com a matéria-prima utilizada, as gorduras que não necessitam de temperagem podem ser classificadas em dois tipos: gorduras substitutas não-láuricas- CBR's e gorduras substitutas láuricas – CBS's. As gorduras substitutas não-láuricas-CBR's normalmente são obtidas por hidrogenação e fracionamento de óleos ricos em ácidos graxos palmítico (C16:0) e/ou oléico (C18:1) e/ou linoléico (C18:2), como soja, o algodão, a palma e a canola. Possuem ácidos graxos com comprimentos de cadeia e pesos moleculares similares aos da manteiga de cacau, mas com distinta composição triglicéridica. Apresentam boa tolerância à gordura de leite e boa miscibilidade com a manteiga de cacau (até 20 a 25%), permitindo aos fabricantes de chocolates utilizarem leite em pó integral e líquor de cacau em suas formulações, melhorando as propriedades sensoriais do produto. Assim como com as gorduras equivalentes, pode-se utilizar para estas gorduras as mesmas linhas de produção já empregadas com manteiga de cacau (MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; GUNNERDAL, 1994).

Chocolates fabricados com gorduras não-láuricas podem apresentar algumas características peculiares, como por exemplo pobre *snap*, baixo perfil de fusão e uma sensação residual cerosa durante a degustação além de dificuldade na desmoldagem, sendo por isso freqüentemente utilizados para cobertura de biscoitos e recheios (PEASE, 1985; ROSSEL, 1992; MINSON, 1994).

Gorduras substitutas láuricas-CBS's são obtidas a partir dos óleos de palmiste, coco e babaçu, utilizando-se os processos de hidrogenação, fracionamento e interesterificação, simples ou combinados. Apresentam alto teor de ácido láurico (C12:0), aproximadamente 50%, resultando em triglicerídeos de cadeias curtas e uniformes, conferindo menor viscosidade à gordura. Elas possuem propriedades físicas muito similares à manteiga de cacau, com curva de sólidos apresentando queda íngreme em temperaturas próximas a 35°C. Com isso, chocolates elaborados com gorduras láuricas apresentam uma excelente *snap*, boa contração, brilho e desprendimento de aroma e sabor. No entanto, devido à grande diferença na composição química com a manteiga de cacau, a miscibilidade entre elas é muito baixa, exigindo linhas de produção específicas. Na prática, gorduras láuricas podem somente ser utilizadas juntas com pó de cacau de baixo teor de gordura, 10 a 12%. Elas também apresentam baixa tolerância à gordura do leite (GUNNERDAL, 1994).

Uma das principais desvantagens das CBS's é sua possibilidade de sofrer saponificação quando na presença de umidade ou de lipase ativa, sendo que os ácidos graxos láuricos liberados na hidrólise conferem forte sabor de sabão no produto (MINSON, 1994).

### 2.3 Métodos para modificação de óleos e gorduras

Óleos e gorduras obtidos diretamente de fontes animais ou vegetais apresentam limitadas aplicações na indústria alimentícia, principalmente em função das suas propriedades físicas e químicas intrínsecas. Os métodos de modificação permitem o desenvolvimento de gorduras técnicas ou *shortenings*, com diferentes perfis de fusão, perfeitamente adequadas para usos específicos em pães, bolos, chocolates, biscoitos, sorvetes, maioneses, margarinas, entre outros. Também possibilitam o desenvolvimento de gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's) a partir de matérias-primas mais econômicas e com maior abundância, além de viabilizar a obtenção de gorduras para frituras com maior estabilidade oxidativa e melhorar a estabilidade ao frio de óleos para saladas.

A modificação pode consistir de uma simples mistura de duas ou mais matérias-primas distintas, de modo a se obter as características desejadas. Avanços nesse método incluem a otimização de misturas de gorduras especiais por redes neurais (BLOCK *et al.*, 1997). No entanto, dependendo do perfil de funcionalidade desejado para a gordura e das características intrínsecas das matérias-primas, as indústrias utilizam diferentes métodos, os quais podem ser químicos (hidrogenação e interesterificação química), bioquímico (interesterificação enzimática) ou físico (fracionamento térmico), isoladamente ou em conjunto. Recentemente, a técnica de fracionamento de gorduras utilizando-se fluidos supercríticos tem sido aplicada para gordura de cupuaçu (AZEVEDO, 2001).

### 2.3.1 Hidrogenação

A hidrogenação é um dos mais antigos métodos utilizados para modificar a estrutura química de óleos e gorduras, com larga aplicação em escala industrial para margarinas e gorduras técnicas (Patterson, 1983, citado por YOUNG, 1985).

Trata-se de uma reação exotérmica, irreversível, que envolve três fases distintas: sólida (catalisador), líquida (óleo) e gasosa (hidrogênio). A reação ocorre dentro dos sítios ativos de um catalisador, normalmente o níquel, onde o hidrogênio gasoso entra em contato com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados presentes no óleo ou gordura, dando origem a reações de saturação ou isomerização, elevando o ponto de fusão e aumentando a sua estabilidade oxidativa. As duplas ligações podem ser reposicionadas (isomerização de posição) ou podem trocar da configuração *cis* para uma forma termodinamicamente mais estável denominada de *trans* (trans-isomerização) (KELLENS e HENDRIX, 1996).

Normalmente é feita uma hidrogenação parcial, uma vez que a completa saturação dos ácidos graxos resulta em produtos com pontos de fusão muito elevados, sem muita aplicação industrial.

Os catalisadores são muito sensíveis a envenenamentos por substâncias estranhas e, por essa razão, a matéria-prima e o hidrogênio devem possuir alto grau de pureza (KELLENS, 1996).

As principais variáveis que influenciam no processo de hidrogenação são o tempo de reação, a temperatura, a agitação, a pressão e as quantidades relativas de óleo e catalisador utilizadas.

Uma das principais desvantagens da hidrogenação é o elevado teor de isômeros *trans* formados durante o processo. De acordo com GUNNERDAL (1994), o teor de ácidos graxos *trans* presentes em gorduras vegetais hidrogenadas pode variar de 40% a 75%, dependendo do grau de hidrogenação da gordura. Segundo BARRERA-ARELLANO e BLOCK (1993), gorduras hidrogenadas disponíveis no mercado brasileiro àquela época apresentaram em média 39,7% de isômeros *trans*.

Do ponto de vista nutricional, estudos sobre a influência dos ácidos graxos *trans* na saúde humana ainda devem ser aprofundados no sentido de se identificar os mecanismos da participação destes nos processos metabólicos, tanto em termos qualitativos como quantitativos (MANCINI FILHO e CHEMIN, 1996).

### **2.3.2 Interesterificação**

A interesterificação é um processo de modificação de óleos e gorduras que promove uma redistribuição dos ácidos graxos nas cadeias de glicerol. A reação se inicia quando um catalisador apropriado é adicionado ao óleo ou gordura, promovendo a quebra dos triglicerídeos. Os ácidos graxos na forma livre voltam a se ligar em posições abertas dentro do mesmo triglicerídeo ou em triglicerídeos adjacentes, podendo resultar em produtos com características de fusão e cristalização distintas das matérias-primas originais (ERICKSON, 1995).

Existem dois tipos de interesterificação: a química e a enzimática. Na interesterificação química, o rearranjo na molécula de glicerol ocorre ao acaso e os ácidos graxos são redistribuídos estatisticamente de acordo com a lei da probabilidade até a obtenção do equilíbrio. A interesterificação química também pode ser dirigida, ou seja, promove-se uma cristalização parcial dos triglicerídeos formados através do abaixamento da temperatura do óleo. Com isso, a reação é induzida para a formação de gorduras com composições e propriedades diferentes

daquelas obtidas pela simples distribuição dos ácidos graxos de forma aleatória (ERICKSON, 1995).

Na interesterificação enzimática são utilizadas lipases imobilizadas, as quais induzem a substituição de ácidos graxos esterificados em posições específicas na molécula de glicerol. Três tipos de lipases podem existir, de acordo com sua especificidade (YOUNG, 1985): o primeiro grupo não mostra nenhuma especificidade e, portanto, os triglicerídeos formados são os mesmos da interesterificação química com catalisadores. No segundo grupo, estão as lipases específicas para a posição 1 e 3, ou seja, enzimas que promoverão a quebra dos ácidos graxos localizados nas posições extremas da molécula de glicerol, permitindo, assim, a obtenção de produtos que não podem ser obtidos pelo método químico. O terceiro grupo mostra especificidade para um ácido graxo em particular. Desta forma, ácido oléico, por exemplo, pode ser substituído em um triglicerídeo por ácido linoléico.

A interesterificação química envolve três etapas distintas: pré-tratamento do óleo, reação com o catalisador e destruição do catalisador (YOUNG, 1985; ERICKSON, 1995). O pré-tratamento consiste no refino do óleo ou gordura e secagem a vácuo, uma vez que a presença de ácidos graxos livres e umidade inativam o catalisador, reduzindo a sua atividade e diminuindo o rendimento da reação. Em seguida, é feito o resfriamento à temperatura de processo e introdução do catalisador. A parada da reação pode ser através da adição de água ou ácido ao sistema, os quais promovem a destruição do catalisador pela perda da sua atividade. Após a reação, promove-se uma lavagem do óleo ou gordura com água quente, seguido das etapas de secagem a vácuo e filtração a quente.

As variáveis que interferem mais diretamente na velocidade de reação do processo de interesterificação são a temperatura e a concentração do catalisador, as quais são definidas em função do produto desejado.

A escolha do tipo de catalisador a ser utilizado na reação depende de alguns fatores importantes como sua atividade, custo, risco de explosão, manuseio e facilidade de remoção após a reação. De acordo com ERICKSON (1995), sódio, potássio e a liga sódio/potássio são os mais eficientes catalisadores. No entanto, eles apresentam um alto risco de explosão quando em contato com umidade. Do ponto de vista econômico, os catalisadores mais baratos são os hidróxidos de sódio e potássio e o glicerol, embora o uso desses catalisadores pode levar à formação de uma quantidade excessiva de sabão e mono e diglicerídeos, diminuindo o rendimento da reação.

Os catalisadores mais utilizados são os alquilatos de sódio (metóxido de sódio e etóxido de sódio), por apresentarem alta atividade, serem de fácil manuseio, baixo preço e iniciar a reação em temperaturas baixas, entre 50°C a 70°C, além de serem facilmente removidos após a reação através de lavagem com água (SREENIVASAN, 1978).

### 2.3.3 Fracionamento

Devido ao impacto negativo dos isômeros *trans* na saúde e a tendência na manutenção do teor de vitaminas naturais presentes nos óleos e gorduras, estima-se que será cada vez mais crescente a busca por processos alternativos à hidrogenação. Por outro lado, a interesterificação química apresenta randomização e, assim como a hidrogenação, trata-se de um processo químico, envolvendo o uso de catalisadores e aditivos químicos, os quais devem ser eliminados após o processo, enquanto a interesterificação enzimática apresenta um custo ainda elevado. Neste contexto, o fracionamento térmico pode ser considerado o mais promissor, uma vez que se trata de um processo físico, realizado a baixas temperaturas, não havendo a formação de ácidos graxos *trans* (KELLENS, 1996).

O fracionamento começou a ter importância industrial com o óleo de palma e vem sendo utilizado há mais de três décadas. Consiste em um processo de separação termomecânico em duas etapas: cristalização parcial em fase líquida e filtração (THOMAS, 1985; KELLENS, 1996). Na primeira etapa, a gordura derretida é resfriada e mantida na temperatura de cristalização desejada até ocorrer a cristalização parcial dos triglicerídeos de maior ponto de fusão. Ao final da etapa de cristalização as duas fases são separadas por filtração, obtendo-se a estearina (fase sólida) e a oleína (fase líquida). As estearinas são constituídas por triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados, do tipo *SSS* (*saturado-saturado-saturado*) e *SSU* (*saturado-saturado-insaturado*), enquanto as oleínas de *UUU* (*insaturado-insaturado-insaturado*) e *UUS* (*insaturado-insaturado-saturado*).

A cristalização pode ser dividida em duas fases: nucleação e crescimento e maturação dos cristais. Na nucleação, são formados núcleos cristalinos microscópicos, praticamente invisíveis a olho nu, resultantes da agregação de moléculas de triglicerídeos em temperaturas próximas aos seus pontos de fusão. Os agregados transformam-se em cristais que crescem progressivamente durante o período de maturação na temperatura de cristalização até atingirem tamanhos suficientemente grandes para permitirem uma fácil e rápida separação durante a filtração.

Ao contrário da hidrogenação e da interesterificação, o processo de fracionamento é pouco exigente em relação à qualidade da matéria-prima. No entanto, óleos e gorduras de elevada pureza, preferencialmente refinados ou semi-refinados, contribuem para uma boa cristalização. Quantidades demasiadamente altas de alguns componentes presentes na matéria-prima bruta podem retardar a nucleação (caso de diglicerídeos) ou acelerá-la indesejavelmente (ceras), produzindo cristais de morfologia imprópria e de difícil filtração. Além disso, a presença de impurezas sólidas, água, sabões, proteínas, fosfolípidios e outras mucilagens podem igualmente interferir no processo (HAMM, 1995; KELLENS, 1996).

O tipo de sistema utilizado para separar as fases estearina e oleína depende das características do cristal formado, mas freqüentemente é a filtração. Também podem ser utilizadas a centrifugação e a decantação. A filtração pode ser realizada a vácuo, com filtro do tipo rotativo, ou pressurizada, com filtro-prensa com membranas. O filtro-prensa com membranas é o mais adequado, principalmente quando os cristais são duros e bem formados, e também o mais favorável economicamente (TRUJILLO *et al.*, 1988; TIRTIAUX, 1989; KELLENS, 1996).

Existem vários tipos de filtros-prensa no mercado, por exemplo o de barra superior e lateral, com alimentação central, e o de placas. A escolha do melhor equipamento depende de fatores tais como características da matéria-prima, condições de filtração, capacidade do filtro, etc (KELLENS, 1996). Normalmente o filtro-prensa opera a uma pressão máxima de 4 a 8 bars. Filtros-prensa com pressões de até 30 bar são utilizados atualmente em plantas de produção de gorduras alternativas à manteiga de cacau (KELLENS, 1996). A introdução de filtros-prensa de membrana de altas pressões, até 50 bar, particularmente necessários na fabricação de gorduras especiais é considerada uma das mais importantes evoluções na área (HAMM, 1995).

O fracionamento pode ser múltiplo, em duas ou mais etapas, onde a oleína resultante da primeira etapa é novamente fracionada, resultando em duas novas frações.

Existem três diferentes tipos de fracionamento térmico (APPLEWHITE, 1985; HAMM, 1995): fracionamento sem adição de solvente ou fracionamento seco (*Dry Fractionation*), fracionamento com detergente (*Lanza Fractionation*) e fracionamento com solvente orgânico (*Wet Fractionation*).

Dentre os três, o fracionamento a seco é o que tem apresentado utilização crescente, nos últimos anos, devido às suas vantagens técnicas e econômicas.

Por ser um processo puramente físico, dispensa o uso de aditivos ou catalisadores químicos e de etapas posteriores de purificação das frações para eliminação de resíduos sendo, portanto, menos poluentes ou mais “ecológico”. Além disso, é um processo completamente reversível, sem perdas de matérias-primas, e apresenta menor consumo de energia e menor custo de produção quando comparado com os demais (DEFFENSE, 1995; KELLENS, 1996).

A técnica de fracionamento a seco tem evoluído muito na última década graças aos avanços tecnológicos no processo de cristalização e uso de filtro-prensa de membrana (DEFFENSE, 1995).

A tecnologia básica do fracionamento a seco foi desenvolvida por TIRTIAUX, em 1959, para sebo de boi, mas teve o seu real desenvolvimento somente em 1967 com o óleo de palma, com a primeira planta comercial de processamento sendo instalada em 1969, em Bogotá-Colômbia (DEFFENSE, 1985; TIRTIAUX, 1989).

Os maiores exemplos de aplicação são o fracionamento em três estágios do óleo de palma para obtenção de fração média de palma (FMP), utilizada como principal componente (50 a 70%) na produção de gorduras equivalentes à manteiga de cacau (CBE), e o fracionamento de gordura de leite anidra para aplicação em chocolate, com o objetivo de aumentar a estabilidade ao *bloom* (DEFFENSE, 1995). O fracionamento a seco, isolado ou em conjunto com a hidrogenação e a interesterificação, também vem sendo utilizado na modificação de óleo de algodão, soja, canola, óleos de peixe, sebo de boi, banha de porco (TIRTIAUX, 1989) e gordura de frango (GROMPONE, 1994).

Do ponto de vista da tecnologia empregada e dos equipamentos utilizados, o fracionamento a seco é um processo simples. A cristalização sem solvente, contudo, é uma reação dinâmica e complexa uma vez que envolve sistemas em equilíbrio sólido-líquido. No fracionamento a seco, o próprio óleo

constitui a fase líquida. A supersaturação da fase líquida leva à cristalização, a qual depende de diversos fatores como características do óleo ou gordura (composição, viscosidade, calor específico, calor latente), taxa de resfriamento, intersolubilidade e formação de cristais mistos e formas polimórficas dos cristais (TIRTIAUX, 1989; DEFFENSE, 1987 e 1995).

A seletividade da cristalização depende do tipo de matéria-prima, do processo, dos equipamentos e dos parâmetros utilizados. Industrialmente destacam-se dois processos comerciais de fracionamento a seco, o *De Smet* e o *Tirtiaux*, ambos semicontínuos, os quais se diferenciam pelo tempo de processo, sendo o primeiro caracterizado por ser um processo mais rápido, com curto tempo de cristalização (DEFFENSE, 1995).

Os parâmetros de controle mais importantes são a temperatura de cristalização, a taxa de resfriamento da gordura e a velocidade de agitação. A temperatura de cristalização depende das propriedades térmicas e composição em triglicerídeos da gordura a ser fracionada. Para o caso específico de gorduras alternativas à manteiga de cacau, deve ser adequada para promover a separação de triglicerídeos monoinsaturados do tipo SOS, POP e POS (DIMICK e MANNING, 1987).

A taxa de resfriamento está relacionada com a superfície de troca térmica do reator, taxa de agitação e gradiente de temperatura empregado, e tem influência direta na forma e no tamanho dos cristais formados, na composição das frações e no rendimento do processo (DEFFENSE, 1987): um rápido resfriamento pode levar à formação de um grande número de cristais pequenos, resultando na formação de precipitados amorfos, muito macios, com pobres propriedades de filtração. Esta forma transforma-se lentamente em cristais metaestáveis do tipo  $\alpha$ , com características de microcristalinidade e tendência para desenvolver cristais mistos. O resfriamento lento e gradual resulta na formação de macrocristais estáveis do tipo  $\beta$  ou  $\beta'$ , facilmente separáveis da fase oleína durante a filtração,

originando estearinas mais consistentes. De acordo com Deman (1968) e Schaap e Rutten (1976), citados por GRALL e HARTEL (1992), a taxa de resfriamento deve ficar entre 0,01°C/min a 1°C/min, a fim de se obter cristais grandes o suficiente para uma boa filtração.

A velocidade de agitação, durante a cristalização, também tem influência na formação e no crescimento dos cristais (BLACK, 1975; GRALL e HARTEL, 1992; HAMM, 1995). À medida que os cristais começam a crescer, aumenta-se a viscosidade do meio, diminuindo-se a transferência de calor com as paredes do cristalizador e a transferência dos solutos à superfície dos cristais. A velocidade de agitação deve ser suficiente para promover uma cristalização homogênea dentro do reator. No entanto, se for muito alta pode impedir ou até mesmo destruir os cristais já formados. O tipo de agitador e a superfície de resfriamento do cristalizador estão relacionados com as taxas de transferência de calor e massa, afetando, também, a velocidade de cristalização. (KELLENS, 1996).

## **2.4 Principais matérias-primas utilizadas na produção de gorduras alternativas à manteiga de cacau**

Gorduras alternativas à manteiga de cacau-CBA's têm sido desenvolvidas a partir de diferentes fontes de óleos e gorduras. As mais estudadas são a palma, o palmiste, o algodão, a soja, a canola, o coco, o babaçu, óleos de baleia e de peixes, sebo bovino, gordura suína, óleo de caroço de manga, *Illipé* (obtido da espécie vegetal *Shorea Stenoptera*), *Shea* (obtido da espécie vegetal *Butyrospermum parkii*), *Kokum* (obtido da espécie vegetal *Garcinia indica*), *Sal* (obtida da espécie vegetal *Shorea robusta*), *Mowrah* (obtida da espécie *Bassia latifolia*), *Dhupa* (*Vetéria indica*), *Mango* (*Magnifera indica*), *Phulwara* (*Madhuka butyracea*), além de cacau de baixa qualidade (BALIGA e SHITOLE, 1981; PEASE, 1985; SRIDHAR *et al.*, 1991; YELLA REDDY e PRABHAKAR, 1990 e

1994; THIPPESWAMY e RAINA, 1991; NESARETNAM, 1992; WEYLAND, 1992; MINSON, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998)

Na Tabela 2.7 são apresentadas as características principais de algumas gorduras utilizadas como alternativas à manteiga de cacau.

**Tabela 2.7** Principais características de algumas gorduras utilizadas como alternativas à manteiga de cacau

Fonte	Classificação	Principais ácidos graxos	Principais triglicerídeos
<b>Palma</b>	<b>CBE</b>	C16:0, C18:1, C18:2	POP
<b>Phulwara</b>		C16:0, C18:1	POP
<b>Illipé</b>		C16:0, C18:0, C18:1	POS, SOS
<b>Shea, Kokun</b>		C18:0, C18:1	SOS, SOO
<b>Sal</b>		C18:0, C18:1	POS, SOS, SOO
<b>Mango</b>		C18:0, C18:1	SOS
<b>Dhupa</b>		C18:0, C18:1	SOS, POS
<b>Mowra</b>		C16:0, C18:0, C18:1	POS, POP
<b>Soja, algodão</b>	<b>CBR</b>	C16:0, C18:1, C18:2	Principalmente PEE e SEE*
<b>Canola</b>		C18:1, C18:2, C18:3	
<b>Girassol</b>		C18:1, C18:2	
<b>Coco</b>	<b>CBS</b>	C12:0, C14:0	Principalmente LLL,LLM, LMM**
<b>Palmiste, Babaçu</b>		C12:0, C14:0, C18:1	

\* E = ácido eláidico - C18:1 (tr9)

\*\* L = láurico - C12:0; M = mirístico - C14:0

## 2.5 Cupuaçu

Depois do cacau, o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schumann) é considerado a mais importante espécie do gênero *Theobroma*. Encontra-se

disseminado por toda a Bacia Amazônica, com maior concentração de produção e consumo na região Norte, tendo os estados do Pará, Amazonas, Rondônia e Acre como principais produtores (RODRIGUES, 1996; SEBRAE/AM, 1999). Ocasionalmente pode ser encontrado também em outros países como Equador, Guiana, Martinica, Costa Rica, São Tomé, Trinidad e Gana (CUATRECASAS, 1964).

Atualmente o cupuaçu vem conquistando o mercado de outras regiões do Brasil, despertando o interesse de países da Europa e Ásia, sobretudo Inglaterra, Japão e Suécia, além dos Estados Unidos. Como consequência do aumento na demanda, espera-se para os próximos anos uma produção mais organizada, com maior regularidade na oferta do produto para o setor industrial (RODRIGUES, 1996).

A produção de cupuaçu apresentou considerável crescimento nos últimos cinco anos, saltando de 10 milhões de frutos colhidos em 1998 para 21,4 milhões em 2000, no Pará, seu maior produtor (NA ROTA, 2001). Não foram encontrados na literatura dados para a produção total de cupuaçu no País. Esse crescimento é um reflexo da expansão das áreas de plantio, onde a cultura já não se limita mais ao extrativismo (NAZARÉ, 1990; RODRIGUES, 1996; HOMMA, 1996).

Na industrialização do cupuaçu, a polpa é a parte mais consumida, contribuindo com aproximadamente 40% da utilização do fruto. Os outros 60% restantes são constituídos pela casca do fruto (40%) e pelas sementes (20%) (SEBRAE/AM, 1999).

Com a polpa, são preparados diversos produtos como néctar (BARBOSA *et al.*, 1978), sorvetes, cremes, doces (COSTA *et al.*, 1960), licores (CALZAVARA, 1984), bombons (VENTURIERI, 1993), tortas, geléias, compotas, biscoitos, iogurtes e outros doces (RODRIGUES, 1996), os quais são processados de forma artesanal em pequenas escalas de produção. O sorvete produzido a partir da

polpa de cupuaçu é atualmente o produto com maior aplicação industrial (VENTURIERI, 1993; RODRIGUES, 1996).

As sementes, ricas em gordura, quando fermentadas e torradas adequadamente podem ser utilizadas no desenvolvimento de produtos de chocolate similares ao produzidos com cacau, tanto na forma de tabletes como em pó (CUATRECAZAS, 1964; VENTURIERI e AGUIAR, 1988; NAZARÉ *et al.*, 1990; ARAGÃO, 1992; Philocreon, 1962, citado por VENTURIERI, 1993; SEBRAE/AM, 1999; QUEIROZ, 1999; LANNES e MEDEIROS, 2000; MEDEIROS e LANNES, 2000). A casca do fruto contém nitrogênio, fósforo e enxofre, podendo ser utilizada como adubo químico ou para artesanato (CALZAVARA *et al.*, 1984).

A Tabela 2.8 apresenta a composição centesimal das sementes de cupuaçu.

**Tabela 2.8** Composição centesimal das sementes de cupuaçu

<b>Determinação</b>	<b>Concentração</b>
<b>Umidade (%)*</b>	8,38
<b>Proteína (%)</b>	11,86
<b>Gordura (%)</b>	57,73
<b>Carboidratos (%)</b>	24,25
<b>Fibras (%)</b>	1,94
<b>Cinzas (%)</b>	4,0

\* % do peso fresco

Fonte: Philocreon (1962), citado por VENTURIERI (1993)

Atualmente, algumas indústrias vêm pesquisando o uso industrial da gordura de cupuaçu em cosméticos, no entanto, devido ao alto teor lipídico presente nas sementes uma grande parte ainda encontra-se sem aplicação em grande escala, gerando excedentes de produção.

Diversas pesquisas encontradas na literatura apresentam as características físicas e químicas da gordura de cupuaçu, algumas comparando com as da manteiga de cacau (Bray e Slip, citado por JAMIELSON, 1943; COUTINHO, 1969; VASCONCELOS, 1975; CHAAR, 1980; BERBERT, 1981; SILVA, 1988; LANNES *et al.*, 2000).

As Tabelas 2.9 e 2.10 apresentam as propriedades físicas e químicas e a composição em ácidos graxos da gordura de cupuaçu, respectivamente, segundo vários autores.

**Tabela 2.9** Propriedades físicas e químicas da gordura de cupuaçu segundo vários autores

Propriedades	1	2	3	4	5
Ponto de fusão (°C)	32	33	29 - 30	32 - 34	32
Índ. de iodo (cg I/g)	44,8	33,0	34,5	45,9	46,8
Índ. Acidez (% AGL oléico)	---	---	3,3	4,2	---
Índ. de refração (40°C)	---	1.458	1,4583	1,4583	---
Índ. de sapon. (mgKOH/g)	---	191,0	191,0	174,6	---

1-Bray e Slip (1943), citado por JAMIELSON (1943); 2- COUTINHO (1969); 3 - SILVA (1988); 4- VASCONCELOS *et al.* (1975); 5- BERBERT (1981)

**Tabela 2.10** Composição em ácidos graxos da gordura de cupuaçu segundo vários autores

Ácidos graxos	CHAAR (1980)	BERBERT (1981)	SILVA (1988)	VASCONCELOS <i>et al.</i> (1975)
C16:0	6,7	11,5	7,2	5,8
C18:0	35,5	31,8	30,8	38,3
C18:1	45,0	40,3	43,9	42,8
C18:2	3,3	5,6	4,6	8,3
C20:0	9,1	9,8	11,0	4,8

De acordo com COUTINHO (1969), a gordura de cupuaçu extraída de amêndoas fermentadas e torradas apresenta aroma semelhante ao do chocolate.

VASCONCELOS *et al.* (1975) realizaram um estudo químico comparativo entre as gorduras de cupuaçu e cacau. Eles comprovaram que, embora as gorduras tivessem sido extraídas de sementes originárias de uma mesma região, arredores de Manaus, foram observadas algumas diferenças em relação à composição em ácidos graxos e propriedades físicas e químicas. Na composição em ácidos graxos, as principais diferenças foram no ácido oléico (42,8% na gordura de cupuaçu contra 29,6% na manteiga de cacau), linoléico (8,3% na gordura de cupuaçu contra 1,1% na manteiga de cacau) e araquídico (4,8% na gordura de cupuaçu contra 1,0% na manteiga de cacau). O maior teor de ácidos graxos insaturados refletiu no maior índice de iodo da gordura de cupuaçu, 45,9 (cg l/g) contra 32 a 42 (cg l/g) da manteiga de cacau.

BERBERT (1981) comparou as propriedades físicas e químicas da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau. Os resultados mostraram que a gordura de cupuaçu era mais macia, tornando-se inadequada para a fabricação de chocolate. O autor afirma ainda que a maciez da gordura, além de estar relacionada com o alto teor de ácidos graxos insaturados e com a sua distribuição na constituição dos triglicerídeos, poderia estar relacionada com a presença de álcoois e ésteres superiores, extraídos juntos com a gordura. De acordo com o autor, caso fosse confirmada essa hipótese, um refino dessa gordura poderia torná-la mais dura.

SILVA (1988) comparou a gordura de cupuaçu e a manteiga de cacau quanto às suas características físico-químicas, com o objetivo de utilizar a gordura de cupuaçu como sucedâneo na fabricação de chocolate. Com base nos resultados obtidos, o autor também concluiu que a gordura de cupuaçu na sua forma natural não apresenta características físicas e químicas adequadas para ser utilizada como sucedâneo de manteiga de cacau. O autor realizou ainda misturas

em diversas proporções entre a fração estearina de cupuaçu obtida por fracionamento com solvente, a fração sólida de dendê, denominada comercialmente de CALVETTA, e a manteiga de cacau, e concluiu que a adição de até 10% de gordura de cupuaçu, ou a sua estearina, na manteiga de cacau não alteram de forma significativa o comportamento de fusão da manteiga de cacau. Concluiu ainda que a mistura de estearina de cupuaçu com a estearina de dendê, na proporção de 1:1 e a mistura dessas duas com a manteiga de cacau em até 10% também podem ser utilizadas como sucedâneo da manteiga de cacau.

## 2.6 Chocolate

### 2.6.1 Histórico e características gerais

Embora o valor comercial do cacau tenha sido reconhecido ainda no século XVI, o chocolate em barras surgiu somente em meados do século XIX, com o desenvolvimento do processo de extração e separação da manteiga de cacau das sementes. Até então, o cacau era consumido apenas na forma de uma bebida espessa, denominada de *chocolatl*, fabricada a partir da mistura entre amêndoas de cacau fermentadas, torradas e moídas com água, adicionada de algumas especiarias (MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994).

Chocolate em barra, ou simplesmente chocolate, pode ser definido como uma dispersão de partículas muito finas de cacau, leite e açúcar completamente envolvidas por uma fase gordurosa contínua, composta pela manteiga de cacau e gordura de leite.

Constitui-se num alimento de elevado valor calórico, com 100 gramas de chocolate fornecendo aproximadamente 550 quilocalorias (VISSOTTO *et al.*, 1997). Pesquisas recentes mostram as funções nutricionais do chocolate,

particularmente sobre o ponto de vista da sua contribuição como fonte de substâncias antioxidantes na dieta humana (KATTENBERG, 2000).

As matérias-primas básicas utilizadas na produção de chocolate amargo são o líquido ou massa de cacau refinada, a manteiga de cacau e o açúcar (sacarose). Leite e derivados lácteos são incluídos na produção de chocolate ao leite. O chocolate branco não contém líquido de cacau, sendo elaborado apenas com açúcar, manteiga de cacau e leite. Além desses ingredientes básicos, também são utilizados, nas formulações, emulsificantes e aromatizantes.

A melhor manteiga de cacau é aquela procedente de amêndoas de cacau de boa qualidade, isentas de sujidades e de cascas, extraída por prensagem hidráulica e filtrada, podendo ou não ser desodorizada, classificada pelo *Codex alimentarius* como “manteiga de cacau prensada”. Também existem a “manteiga de cacau completamente refinada”, a qual pode ser extraída a partir de amêndoas com cascas por meio de prensas do tipo *expellers*, e a “gordura de extração”, quando o processo de extração é por solvente (BECKETT, 1994).

O comportamento físico, químico e reológico do chocolate é determinado pelas suas propriedades de escoamento, teor de gordura, distribuição do tamanho das partículas, teor de umidade e equipamentos utilizados na sua produção. Para que um chocolate possa ser considerado de boa qualidade ele deve possuir uma superfície com bom brilho e ser duro e quebradiço na temperatura de 20 a 25°C (*snap*). Deve fundir rápido e completamente na boca, acompanhado por uma sensação de frio e rápido desprendimento de aromas. Não deve apresentar residual ceroso e nem sensação de areiosidade durante a degustação. Em termos de processo, deve apresentar propriedades reológicas adequadas às linhas de produção e boas propriedades de contração durante o desmolde.

O teor de gordura total no chocolate (manteiga de cacau e gordura de leite) pode variar de 28 a 36%, dependendo da região e do objetivo a que se destina o produto. A denominação *cobertura* é dada para produtos preparados com menor proporção de açúcar e maior proporção de gordura, empregados normalmente no revestimento de bombons e outros produtos de confeitaria (CNNPA, 1978).

### 2.6.2 Processo de produção

Embora tenham surgido novos equipamentos e algumas inovações em termos de processo, as diferentes etapas de produção de chocolate bem como seus princípios se mantêm desde o início e estão hoje bem estabelecidas e fundamentadas em vários livros encontrados na literatura (LEES e JACKSON, 1975; MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994).

O processo tradicional envolve duas etapas: a primeira é o pré-processamento das amêndoas de cacau para obtenção do líquido e da manteiga de cacau. A segunda etapa envolve a mistura final com os demais ingredientes e preparo da massa de chocolate.

Após a obtenção das amêndoas fermentadas, secas e torradas, já desprovidas das cascas, seguem-se a moagem e o refino para a obtenção do líquido. O líquido é prensado obtendo-se a manteiga de cacau natural, que é então filtrada. A desodorização é opcional e serve para remoção parcial de ácidos graxos livres e algumas substâncias voláteis. A torta resultante, com teor mínimo de gordura por volta de 10%, pode ser alcalinizada e lecitinada e utilizada na fabricação de diversos alimentos em pó tais como chocolates, achocolatados e *cappuccinos*, bem como na fabricação de chocolate *composto ou fantasia*.

Existem processos alternativos para o pré-processamento das amêndoas de cacau, principalmente com relação à etapa de torração: os processos mais comuns são aqueles onde as amêndoas inteiras ou amêndoas quebradas em pequenos pedaços, denominados de *nibs*, são torradas. Existe também a possibilidade de se torrar a massa de cacau integral, ou líquido. Com relação aos equipamentos e métodos de torração, industrialmente são utilizados torradores convencionais com ar quente ou vapor, embora estudos recentes apontam para a viabilidade técnica do uso de microondas (FADINI, 1998).

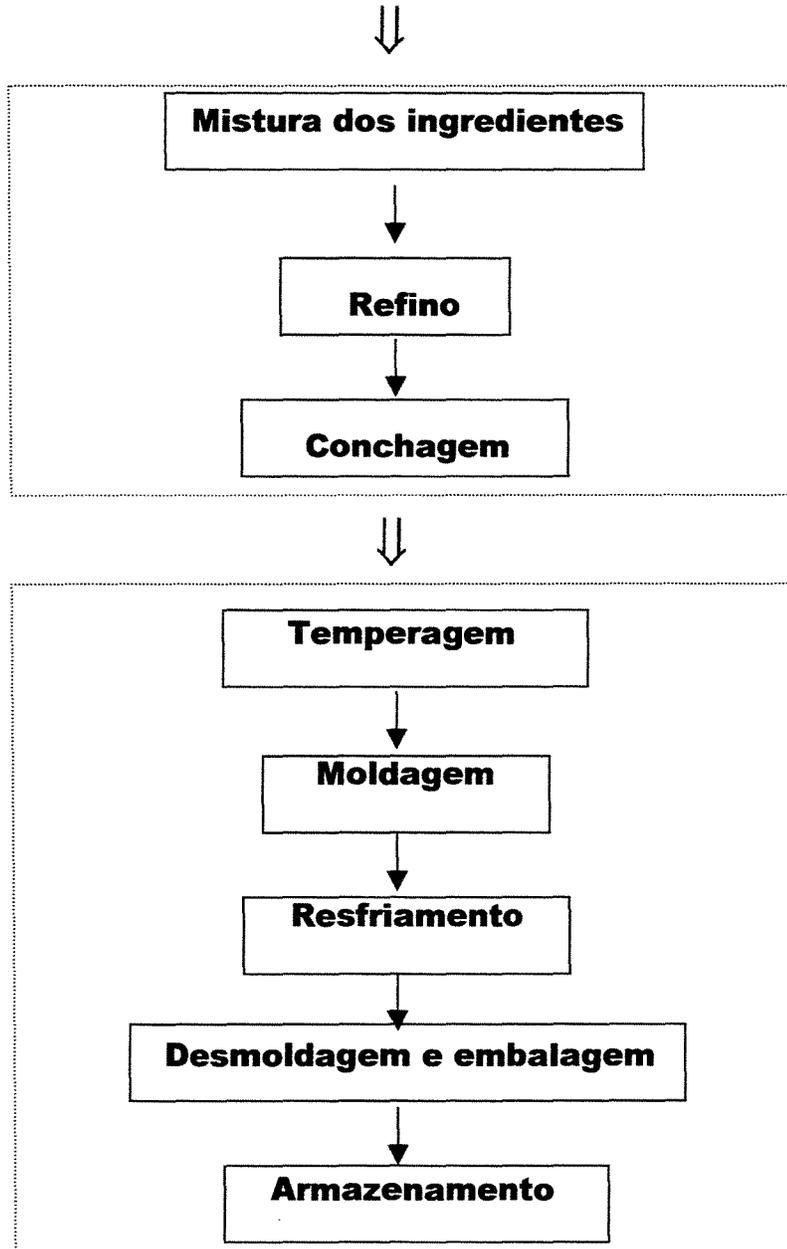
Uma vez obtidos o líquido e a manteiga de cacau, as etapas seguintes são a mistura com os demais ingredientes, o refino, a conchagem, a temperagem, a moldagem, o resfriamento, a desmoldagem, a embalagem e o armazenamento, conforme apresentado na Figura 2.4.

A primeira etapa realizada nas indústrias de processamento de chocolate é a mistura dos ingredientes. Atualmente existem diferentes tipos de misturadores disponíveis no mercado, mas de uma forma geral são equipamentos encamisados, aquecidos com água, onde a massa atinge temperaturas superiores às da fusão da manteiga de cacau. Os ingredientes são misturados por tempo suficiente para se transformarem em uma pasta homogênea, de consistência plástica, adequada para ser refinada. A granulometria do açúcar utilizado influencia na percentagem de matéria graxa adicionada nessa etapa e no tempo de mistura. Pode ser do tipo granulado ou moído, dependendo dos equipamentos utilizados na etapa posterior de refino.

A etapa de refino é de extrema importância, já que reduz o tamanho dos cristais de açúcar e cacau, tornando-os imperceptíveis na boca durante a degustação do chocolate. Também pode influenciar na viscosidade plástica e no limite mínimo de escoamento do chocolate, embora não haja pesquisas conclusivas sobre esse assunto.

**MATÉRIAS-PRIMAS**

(Açúcar, líquido ou massa de cacau, manteiga de cacau, leite e derivados)



**Figura 2.4** Fluxograma geral de processamento de chocolate

No processo tradicional, o refino da massa é realizado em refinadores verticais contendo cinco cilindros de aço encamisados, com circulação interna de água fria. Os cilindros são superpostos e os espaçamentos entre eles são ajustados manualmente por pressão. O primeiro cilindro, localizado na base do equipamento, possui a menor velocidade de rotação e serve como base para a alimentação da massa. Os cilindros subseqüentes trabalham com velocidades crescentes, promovendo o cisalhamento na massa e diminuindo a espessura da película formada.

O refinador de cinco cilindros pode ser substituído por dois refinadores de dois cilindros. Nesse caso, pode-se utilizar açúcar granulado e o tempo de mistura na etapa anterior é menor. Além disso, o refino em duas etapas apresenta outras vantagens, como por exemplo, dispensa a moagem preliminar do açúcar granulado, minimizando problemas de absorção de água e empedramento durante o armazenamento do açúcar refinado.

O teor de gordura presente na massa a ser refinada tem influência no rendimento do processo e na sua distribuição granulométrica na saída do último cilindro. Uma massa muito seca, com menor teor de gordura, passa mais rápido pelos cilindros, obtendo-se um melhor rendimento. No entanto, a distribuição granulométrica apresentará um maior percentual de cristais maiores. Por outro lado, altos teores de gordura na massa durante o refino deixam a massa mole, que desliza lentamente entre os cilindros, obtendo-se baixa produtividade e partículas menores. Na prática, um teor de gordura de 22 a 26% apresenta bons resultados.

O tamanho de partícula ideal no refino depende do tipo de chocolate e do mercado consumidor. A prática tem demonstrado que chocolates com tamanho de partícula superiores a 25 $\mu$ m, medidos através de micrômetros digitais, são suficientes para causar arenosidade durante a degustação. Por outro lado, a presença de um grande número de cristais muito pequenos, abaixo de 20 $\mu$ m,

também é indesejável, pois podem causar um aumento na viscosidade e no limite de escoamento do chocolate.

A etapa seguinte é a conchagem, cujas principais finalidades são as de refinar ou “arredondar” o sabor de chocolate, além de melhorar as propriedades de textura do produto. Durante esta etapa o chocolate é agitado continuamente durante longos tempos, dando lugar a diversas transformações físicas e químicas paralelas. Os tempos e temperaturas utilizados nos processos estão interligados, e dependem de vários fatores tais como tipo de chocolate, tipo de concha utilizada e qualidade que se deseja para o produto final.

Dependendo do equipamento a ser utilizado, a conchagem pode ser realizada em três fases consecutivas, denominadas de fase seca, fase plástica e fase líquida. A fase seca é realizada com a massa proveniente do refino. O baixo teor de gordura e o atrito entre as partículas, devido às forças de compressão e cisalhamento da massa, favorecem a eliminação de substâncias voláteis, arrastadas juntamente com a umidade evaporada. Essas substâncias são compostos químicos, tais como ácidos graxos de cadeia curta e aldeídos de baixo ponto de ebulição, formados durante a fermentação, os quais podem causar sabores ácidos e/ou adstringentes indesejáveis no produto final. Na fase plástica, é adicionada a gordura remanescente da formulação, proporcionando um maior envolvimento das partículas de cacau, açúcar e leite pela fase gordurosa, melhorando as características reológicas e de fusão do chocolate. É a fase mais longa da conchagem, onde os aminoácidos presentes no leite e os açúcares redutores induzem a reação de *Maillard*, conferindo cor e sabor ao chocolate. A redução final da viscosidade do chocolate se dá na última fase, denominada de fase líquida, onde são adicionados os emulsificantes, momentos antes do fim da etapa de conchagem. O chocolate adquire características reológicas adequadas para ser trabalhado nas etapas posteriores de moldagem ou recobrimento.

Durante a conchagem pode haver maior ou menor redução do tamanho das partículas da massa, dependendo das características de cisalhamento da concha utilizada.

Após a conchagem, tem-se o chocolate pronto, com teor de umidade inferior a 2%, necessitando ser pré-cristalizado ou temperado antes de adquirir a forma final durante o resfriamento em moldes, conforme já apresentado no Item 2.1.3 desta revisão.

Uma vez iniciado o processo de cristalização na temperagem, o subsequente resfriamento do chocolate em túneis de resfriamento garante a multiplicação dos cristais estáveis do tipo V na massa de chocolate, formando-se uma rede cristalina compacta e estável.

---

## 3. Materiais, Métodos e Procedimento Experimental

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Matérias-primas

As gorduras utilizadas neste projeto foram adquiridas diretamente junto às indústrias produtoras, sendo armazenadas em sacos de polietileno atóxico dentro de caixas de papelão, as quais foram mantidas em câmara fria a 10°C até o momento do uso. As amostras foram codificadas conforme apresentado a seguir:

GCB<sup>1</sup> - gordura de cupuaçu bruta (proveniente do Amazonas)

MC1<sup>2</sup> - manteiga de cacau brasileira (proveniente da Bahia)

MC2<sup>2</sup> - manteiga de cacau importada (mistura de manteigas de cacau provenientes do Brasil, da África do Sul e da Indonésia)

FMP<sup>3</sup> - fração média de palma desodorizada (proveniente da Malásia)

Para fins de comparação com a gordura de cupuaçu foram utilizados dois diferentes tipos de manteiga de cacau: a primeira (MC1) era uma manteiga de cacau natural, extraída por pressão mecânica da massa de cacau obtida a partir de amêndoas brasileiras, provenientes da Bahia, denominada neste projeto de manteiga de cacau brasileira; a segunda (MC2) era uma manteiga de cacau desodorizada, resultante de uma mistura de manteigas de cacau provenientes do

---

<sup>1</sup> Fornecida pela empresa Chocolates da Amazônia - CHOCAM

<sup>2</sup> Fornecida pela empresa Cargill Alimentos

<sup>3</sup> Fornecida pela empresa Loders Croklaan

Brasil (30%), da África do Sul (30%) e da Indonésia (40%), denominada de manteiga de cacau importada.

O açúcar impalpável ou de confeitiro (Glaçúcar), o líquido de cacau natural (Cargill), o leite em pó integral e desnatado (La Sereníssima) e a lecitina de soja (Chocolec), utilizados na fabricação dos chocolates também foram adquiridos junto aos fornecedores locais, sendo armazenados em ambiente seco, arejado e livre de odores estranhos.

### **3.1.2 Vidrarias e reagentes**

Foram utilizadas vidrarias de uso rotineiro em laboratório. Todos os reagentes químicos utilizados apresentavam grau de pureza exigidos pelos métodos analíticos.

## **3.2 Métodos analíticos**

### **3.2.1 Caracterização física e química das gorduras**

As metodologias das análises físicas e químicas das gorduras são apresentadas a seguir:

#### **ANÁLISES FÍSICAS**

Índice de refração - AOCS - Método Oficial Cc 7-25 (FIRESTONE, 1998);

Equipamento: Refratômetro Carl Zeiss

Teor de gordura sólida (Sólid Fat Content - SFC) - AOCS - Método Oficial Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998);

Equipamento: Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear, Minispec Bruker pc120

As gorduras foram previamente submetidas a um tratamento térmico em série, conforme apresentado a seguir. Os resultados apresentados são a média de duas determinações:

Tratamento térmico das gorduras:

- ◆ Fusão da gordura a 100°C;
- ◆ 100°C durante 15 minutos;
- ◆ 60°C durante 5 minutos;
- ◆ 90 ± 5 minutos a 0°C;
- ◆ 40 ± 0,5 horas a 26°C;
- ◆ 90 ± 5 minutos a 0°C;
- ◆ Estabilização da gordura durante 60 ± 5 min em cada temperatura antes da medida.

Ponto de fusão - AOCS - Método Oficial Cc 1-25 (FIRESTONE, 1998);

Antes da determinação do ponto de fusão pelo método capilar, as gorduras foram previamente submetidas a um tratamento térmico segundo as especificações da metodologia O.I.C.C. (1962).

## **ANÁLISES QUÍMICAS**

Acidez - AOCS - Método Oficial Ca 5a-40 (FIRESTONE, 1998);

Índice de iodo - AOCS - Método Oficial 1d-87 (FIRESTONE, 1998);

Índice de peróxidos - AOCS - Método Oficial Cd 8-53 (FIRESTONE, 1998);

Índice de saponificação - AOCS - Método Oficial Cd 3-25 (FIRESTONE, 1998);

Matéria insaponificável - AOCS - Método Oficial Ca 6a-40 (FIRESTONE, 1998);

Estabilidade Rancimat - AOCS - Método Oficial Cd 12b-92 (FIRESTONE, 1998);

Equipamento: Aparelho RANCIMAT METROHM 679

Condições: Temperatura: 110°C; Fluxo de ar: 10 Lt/h ; quantidade de amostra: 5 g.

Sabões em óleo - AOCS - Método Oficial Cc 17-95 (FIRESTONE, 1998);

Teor de umidade - AOAC - Método Oficial 984.20 (HELRICH, 1990);

Equipamento: Karl Fischer- TitroLine Alpha/Schott-Geräte GmbH TM125

Composição em ácidos graxos - AOCS - Método Oficial 1-62 (FIRESTONE, 1998);

A determinação da composição em ácidos graxos das gorduras foi feita por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos dos ácidos graxos, obtidos de acordo com o método de HARTMANN e LAGO (1973). Utilizou-se um cromatógrafo Konik, modelo HREC – 4000 A, com detector de ionização de chama. A identificação dos componentes foi feita por comparação com o tempo de retenção dos padrões de ésteres metílicos (Sigma). A quantificação foi realizada pela conversão das percentagens das áreas dos picos, em percentagem de massa. As condições utilizadas nas análises são apresentadas a seguir:

Coluna: Chrompack: “WCOT Fused Sílica” - 50m x 0,25mm

Fase estacionária: “CP – Sil 88” – df: 0,2µm

Gás de arraste: H<sub>2</sub> - alta pureza

Make up: N<sub>2</sub> - alta pureza

Comburente: ar sintético super seco

Amplificador: range 10<sup>12</sup>

Pressão/vazão hidrogênio na coluna: 16psi / 1,5ml/min

Vazão hidrogênio na chama: 30ml/min

Vazão ar sintético: 300ml/min

Splitter: 1/100

Temperatura no injetor : 250°C

Temperatura no detector: 300°C

Temperatura na coluna: 180–225°C (T<sub>inicial</sub>: 180°C; T<sub>final</sub>: 225°C;  
tempo inicial isotérmico: 2 minutos; aquecimento: 10°C/min; tempo final  
isotérmico: 10 minutos)

Aquisição de dados: Worstation Borwin 4

Composição triglicéridica - AOCS - Método Oficial Ce 5b-89 (FIRESTONE, 1998);

A determinação da composição triglicéridica foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), nas seguintes condições:

Cromatógrafo líquido: Perkin Elmer 250

Detector: índice de refração “Sicon Analytic”

Integrador: Hewlett Packard - HP 3395

Coluna: Lichrosorb RP-18 (5µm) de 25cm MERCK

Fase móvel: acetona:acetonitrila (62:38) , 1ml/min

Amostra injetada: solução a 5% em acetona

Volume injetado: 20µl

A identificação dos componentes foi realizada com o auxílio do *Software Peaksimple* versão 1.4 por meio da comparação com o tempo de retenção de padrões de triglicérides e através do programa de computação TRIGLIC (Plonis, 1992, citado por FERRARI, 1992), cujo cálculo é baseado na distribuição “1,3-Random-2-Random” ou “Random” dos triglicérides.

### 3.2.2 Comportamento térmico das gorduras

Determinaram-se as curvas de fusão das gorduras em um Calorímetro Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimeter - DSC) do tipo fluxo de calor, marca SHIMADZU, modelo DSC-50, com *software* acoplado. As seguintes condições foram utilizadas:

Gás de arraste: Nitrogênio puro (99%)

Fluxo de gás: 50ml/min

Cápsulas: alumínio

Referência: ar

O Calorímetro foi calibrado com *n*-decano (ponto de fusão:  $-29,66^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta H_f$ : 202,09J/g) e índio (ponto de fusão:  $156,60^{\circ}\text{C}$  ;  $\Delta H_f$ : 28,45J/g).

As gorduras foram tratadas termicamente antes da realização das análises devido à sua natureza polimórfica. As amostras, já dentro das cápsulas de alumínio, eram colocadas no interior de tubos de vidro fechados (RMN), os quais eram mantidos dentro dos banhos termostáticos, seguindo-se o programa de temperatura estabelecido no Método Oficial AOCS - Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998). Através do *software* do equipamento, foram determinados os seguintes parâmetros: temperatura de início de fusão – *Tonset* ( $^{\circ}\text{C}$ ), temperatura de término de fusão – *Tendset* ( $^{\circ}\text{C}$ ), temperatura máxima de fusão – *Tmáx* ( $^{\circ}\text{C}$ ), altura máxima do pico – *Alt. Máx* (mW/mg) e entalpia de fusão -  $\Delta H$  (J/g). As massas das amostras variaram de 7,30 a 11,20 mg .

Para a realização das análises, utilizou-se a metodologia de SABARIAH *et al.* (1998), com pequenas modificações. Imediatamente após a temperagem, as amostras eram mantidas a aproximadamente  $-30^{\circ}\text{C}$ , durante 5 minutos. Em seguida, a temperatura era elevada até  $80^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os resultados apresentados são a média de 2 determinações para cada amostra.

### 3.2.3 Estudo do polimorfismo da gordura de cupuaçu

Utilizou-se a metodologia de LOISEL *et al.* (1998), com pequenas modificações. As amostras, já dentro das cápsulas de alumínio, eram aquecidas em estufa a 80°C durante 10 minutos para garantir o completo derretimento dos cristais. Em seguida, as gorduras eram submetidas a um resfriamento super rápido, sendo mantidas a -45°C, durante 30 minutos. A taxa média de resfriamento foi de 20°C/seg. O aquecimento foi realizado em duas etapas distintas: primeiro a temperatura foi elevada a -10°C a uma taxa de 5°C/min. Em seguida, promoveu-se um aquecimento lento até 40°C a uma taxa de 0,3°C/min. As condições de operação do Calorímetro são as mesmas apresentadas no Item 3.2.2. As massas das amostras variaram de 7,8 mg a 13,2 mg. Os resultados apresentados são a média de 3 determinações para cada amostra.

## 3.3 Procedimento experimental

### 3.3.1 Aferição dos indicadores de temperatura

Antes do início dos testes experimentais realizou-se uma aferição dos indicadores de temperatura utilizados, através do uso de um termômetro de referência. As equações de correção são apresentadas a seguir:

Indicador digital de temperatura TESTO:

$$T_{\text{corrigida}} = 1,001 \times T_{\text{lida}} - 1,3 \quad (1)$$

Indicador digital de temperatura ROBERT SHAW LDT-900:

$$T_{\text{corrigida}} = 0,998 \times T_{\text{lida}} + 0,23 \quad (2)$$

### 3.3.2 Neutralização química da gordura de cupuaçu bruta

Devido à alta acidez apresentada pela gordura de cupuaçu bruta (3,30% AGL oléico), ela foi submetida a uma neutralização química. Utilizou-se a metodologia de TANGO *et al.* (1981) para óleo de palma, adaptado para escala laboratorial.

O sistema utilizado consistia de um bequer de 5 litros apoiado sobre uma placa de aquecimento com controle de temperatura. Um agitador mecânico com velocidade variável promovia a mistura e homogeneização da gordura durante os ensaios.

A quantidade de gordura bruta de cupuaçu utilizada para cada ensaio foi de 3 kg. Utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 20°Bè, com um excesso de 20% para auxiliar na remoção de gomas e outras impurezas, garantindo-se, assim, uma neutralização eficiente.

A solução de NaOH foi introduzida lentamente na gordura derretida (35°C) sob agitação de 75 rpm, mantendo-se essa agitação por 35 minutos. Em seguida, a rotação foi reduzida para 34 rpm e a gordura foi aquecida lentamente até a temperatura de 65°C. Após atingir essa temperatura, a gordura foi mantida em repouso durante 15 minutos sendo, posteriormente, separada da borra através de sucção e filtração. A lavagem da gordura neutralizada foi realizada com água destilada a 90°C contendo 0,5% de ácido cítrico. Este procedimento foi realizado em triplicata, com 10% de água em cada etapa. A gordura lavada foi, então, seca

em kitassato apropriado, sob vácuo, durante 30 minutos a 100°C e, em seguida, filtrada em estufa a 45°C, utilizando-se sulfato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

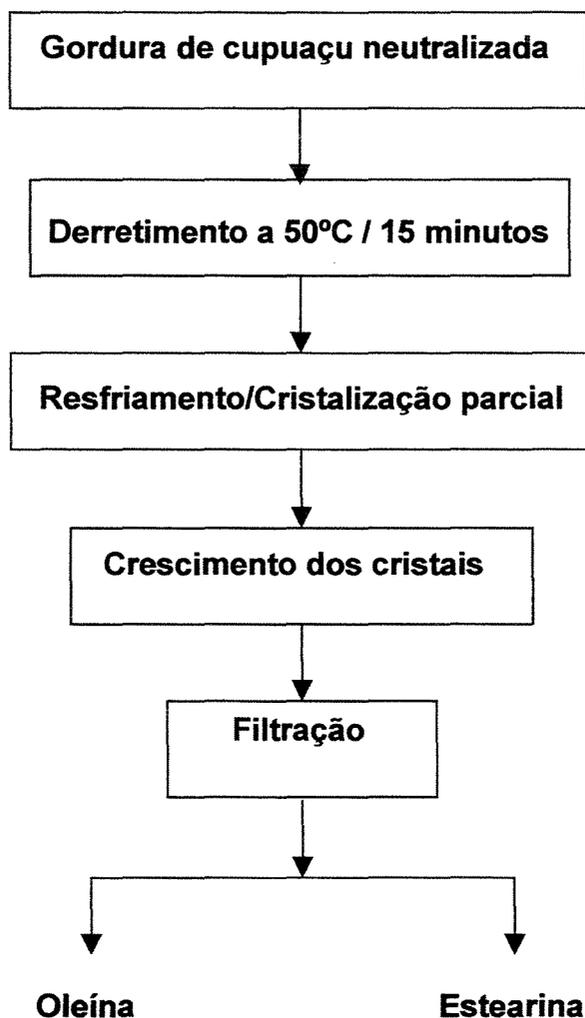
### **3.3.3 Fracionamento térmico**

#### **3.3.3.1 Equipamentos utilizados**

- Reator de cristalização de aço inoxidável (capacidade de 3 litro)
- Agitador mecânico MARCONI, modelo MA 099, variação de velocidade de  $\pm 1$  rpm, com impulsor de placas planas
- Banho termostatizado BROOKFIELD, modelo TC500, capacidade de 5 litros, com variação de temperatura de  $\pm 1$  °C
- Banho térmico marca AGM, capacidade 35 litros
- Registrador de dados TESTOSTOR, série 171, modelo 171-6, com software acoplado
- Indicador digital de temperatura marca TESTO
- Indicador digital de temperatura marca ROBERT SHAW, LDT-900
- Reômetro digital marca BROOKFIELD, modelo RVDVIII
- Bomba de vácuo tipo centrífuga, modelo 0411, Tipo 2 V.C.
- Sistema de filtração (Figura 3.2-c)
- Câmara com temperatura controlada, marca FANEM

#### **3.3.3.2 Processo**

A Figura 3.1 mostra o método de fracionamento térmico a seco utilizado. A quantidade de gordura de cupuaçu neutralizada usada em cada experimento foi de 600 gramas.

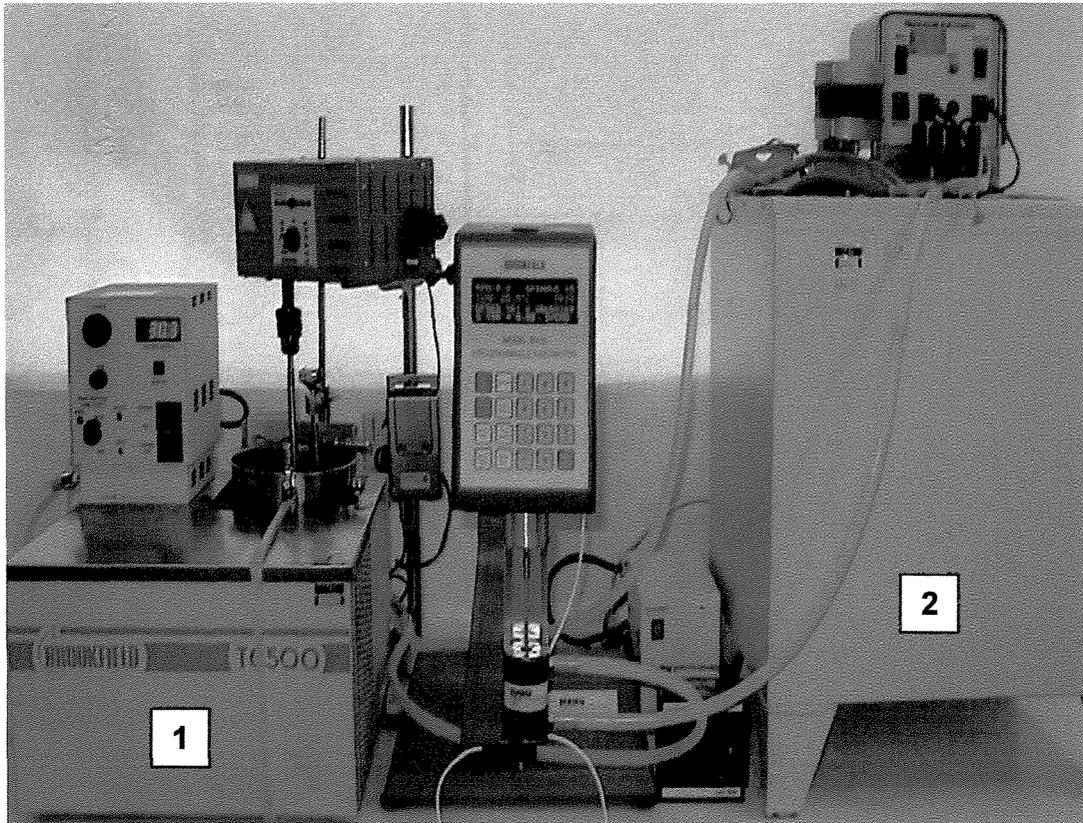


**Figura 3.1** Fluxograma do processo de fracionamento térmico a seco da gordura de cupuaçu

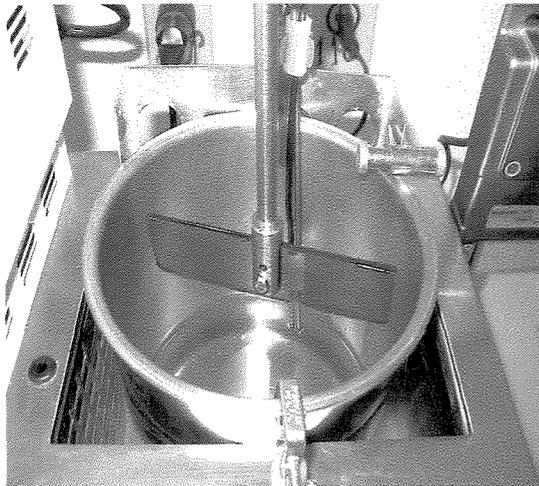
Na Figura 3.2-a é mostrado o arranjo experimental do processo de fracionamento térmico a seco utilizado. O reator de cristalização era de aço inoxidável, com diâmetro interno de 15 cm e altura de 16,6 cm (Figura 3.2-b). A distância entre o agitador e as paredes laterais do cristalizador era de 1,0 cm, enquanto a distância entre o agitador e o fundo era de 0,5 cm. A temperatura do sistema era controlada por meio da imersão do reator em um banho termostatizado. Inicialmente a gordura era aquecida até a temperatura de 50°C, sob agitação lenta, e mantida nessa temperatura durante 15 minutos para assegurar que todos os triglicerídeos presentes estivessem completamente

fundidos. Em seguida, a gordura era resfriada de forma lenta e gradual até a temperatura de cristalização e mantida nessa temperatura durante tempo suficiente para ocorrerem a formação e o crescimento dos cristais. Os cristais formados eram filtrados a vácuo em um sistema composto por dois kitassatos de 1000ml acoplados a 2 funis de *buechner* (15,5cm de diâmetro cada), interligados entre si por uma mangueira de borracha em forma de T, cuja terceira extremidade era conectada a uma bomba de vácuo (Figura 3.2-c). Todo o sistema era mantido dentro de uma câmara com temperatura controlada. A massa de gordura cristalizada era distribuída em partes aproximadamente iguais nos dois funis, sendo a filtração realizada em duas etapas distintas: na primeira etapa aplicava-se vácuo (0,8 atm) distribuído nos dois funis durante 30 minutos. Em seguida, uma das extremidades da mangueira era obstruída com uma pinça metálica, forçando a sucção em apenas um dos funis, e aplicava-se vácuo individualizado durante 15 minutos. Este procedimento era repetido para o outro funil, totalizando 45 minutos de filtração para cada porção da massa cristalizada. As frações de estearina, retidas nos filtros, eram reaquecidas em estufa, filtradas e secas com sulfato de sódio anidro, embaladas em potes de vidro hermeticamente fechados e armazenadas em *freezer* (-18°C) até o momento do uso. O acompanhamento do processo de cristalização era realizado através de análises periódicas de viscosidade aparente da gordura cristalizada e pela visualização dos cristais formados.

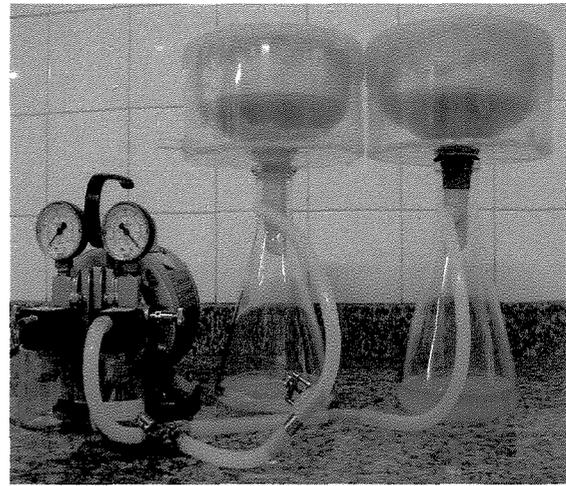
Para se obter um resfriamento lento e gradual da gordura, com uma taxa de resfriamento baixa (menor que 1°C/min), foram utilizados dois banhos térmicos, identificados na Figura 3.2-a por (1) e (2). A água mantida dentro do banho (1), onde estava o cristalizador, circulava no interior de uma serpentina de cobre imersa no banho (2), mantido inicialmente a uma temperatura de 50°C. O reaquecimento da água retardava o abaixamento da temperatura da gordura dentro do cristalizador, obtendo-se o resfriamento lento desejado. A taxa de esfriamento variou de 0,20 a 0,25°C/min, dependendo das condições de fracionamento utilizadas.



(a)



(b)



(c)

**Figura 3.2** Instalação para o fracionamento térmico a seco (a); detalhe do cristalizador (b); detalhe do sistema de filtração (c).

### 3.3.3.3 Planejamento experimental

Realizou-se um Planejamento Fatorial ( $3^1 \times 2^1$ ), com a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) variando em três níveis e a velocidade de agitação ( $V_a$ ) variando em dois níveis, envolvendo seis tratamentos com repetição, totalizando 12 ensaios. As respostas de interesse foram o tempo de fracionamento ( $t_f$ ), a diferença entre o ponto de fusão das frações estearina e oleína ( $\Delta P_f$ ), a diferença entre o índice de iodo das frações estearina e oleína ( $\Delta I_i$ ), o teor de gordura sólida da estearina na temperatura de 25°C ( $Se\ 25^\circ C$ ) e a diferença entre o teor de gordura sólida da estearina entre 25°C e 35°C ( $\Delta se\ 25^\circ C - 35^\circ C$ ).

As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram os fatores e níveis estudados e as especificações dos experimentos realizados no planejamento experimental, respectivamente.

**Tabela 3.1** Fatores e níveis estudados no Planejamento Experimental

Fatores	Níveis		
<b>Temperatura de cristalização-<math>T_c</math> (°C)</b>	26 ± 0,5°C	28 ± 0,5°C	30 ± 0,5°C
<b>Velocidade de agitação – <math>V_a</math> (rpm)</b>	10 ± 1rpm	----	20 ± 1rpm

**Tabela 3.2** Especificações dos experimentos realizados no Planejamento com suas respectivas replicatas (')

<b>Ensaio (n°)</b>	<b>Temperatura de cristalização – Tc (°C)</b>	<b>Velocidade de rotação Va - (rpm)</b>
<b>1</b>	26	10
<b>2</b>	28	10
<b>3</b>	30	10
<b>4</b>	26	20
<b>5</b>	28	20
<b>6</b>	30	20
<b>1'</b>	26	10
<b>2'</b>	28	10
<b>3'</b>	30	10
<b>4'</b>	26	20
<b>5'</b>	28	20
<b>6'</b>	30	20

Os dados obtidos foram avaliados estatisticamente, segundo o *Software* estatístico MINITAB.

### **3.3.4 Definição das gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's)**

Com a finalidade de se encontrar gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's) para serem utilizadas na fabricação de chocolate, foram realizadas misturas binárias em diversas proporções entre a estearina de cupuaçu com propriedades físicas e térmicas mais adequadas, obtida nos testes de fracionamento térmico a seco, e a fração média de palma desodorizada. A escolha das CBA's foi baseada na avaliação das características físicas e químicas das misturas, através das análises do teor de gordura sólida (SFC), em RMN, e do

índice de iodo, optando-se pelas que apresentaram propriedades mais similares às da manteiga de cacau pura, associada à máxima utilização de estearina de cupuaçu na mistura.

Antes das misturas, as gorduras foram fundidas em estufa à temperatura de 50°C. A Tabela 3.3 apresenta as proporções de mistura estudadas.

**Tabela 3.3** Misturas estudadas para composição das CBA's

<b>Estearina de cupuaçu (%)</b>	90	80	70	60	50	40	30	20	10
<b>Fração média de palma (%)</b>	10	20	30	40	50	60	70	80	90

### **3.3.5 Efeito de mistura entre as gorduras: compatibilidade das CBA's com a manteiga de cacau**

Foram realizadas misturas binárias da manteiga de cacau com a gordura de cupuaçu neutralizada e as gorduras alternativas obtidas (CBA's).

As gorduras foram fundidas em estufa à temperatura de 50°C e misturadas nas proporções de 80x20, 60x40, 40x60 e 20x80.

As amostras foram analisadas quanto ao teor de gordura sólida em Ressonância Magnética Nuclear, nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C, o que permitiu a construção de diagramas de curvas de sólidos em função da temperatura. Devido ao comportamento polimórfico das gorduras, todas as misturas foram submetidas a um tratamento térmico antes das análises, segundo o método AOCS Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998).

### 3.3.6 Influência da gordura de leite: efeito eutético

Com o objetivo de avaliar a ocorrência de efeitos eutéticos, foram realizadas misturas binárias da gordura de leite com a gordura de cupuaçu neutralizada, a manteiga de cacau, a estearina de cupuaçu com propriedades físicas e térmicas mais adequadas obtida nos testes de fracionamento térmico a seco e as gorduras alternativas obtidas (CBA's). As proporções estudadas foram de 5, 10, 15, 20 e 25% de adição de gordura de leite.

Foi utilizada uma gordura de leite anidra (óleo de manteiga), fornecida pela empresa New Zealand Milk Products – NZMP (Brasil), obtida por meio de processos de separação física a partir de leite *in natura*, livre de impurezas (99,9% de gordura láctea).

As amostras foram analisadas quanto ao teor de gordura sólida em Ressonância Magnética Nuclear, nas temperaturas de 10, 15, 20, 25, 30 e 35°C. Todas as misturas foram submetidas a um tratamento térmico antes das análises, segundo o método AOCS Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998).

### 3.3.7 Fabricação do chocolate

#### 3.3.7.1 Formulações

Foram produzidas 24 formulações de chocolate variando-se a fase gordurosa presente, com o objetivo de avaliar a influência das gorduras alternativas desenvolvidas (CBA's) na qualidade dos chocolates amargo, ao leite e branco. Todas as 24 amostras foram denominadas neste projeto de chocolate, sem levar em consideração a distinção entre *chocolate fantasia* ou *chocolate composto* e chocolate, conforme previsto na legislação vigente no Brasil.

As formulações utilizadas e o teor de gordura total das amostras (31%) foram escolhidos com base em informações bibliográficas (LEISSNER *et al.*, 1993) e tendências de legislação mundiais, respectivamente.

A manteiga de cacau foi parcialmente substituída pelas gorduras alternativas obtidas (CBA's) na quantidade máxima permitida pela Legislação vigente em alguns países, ou seja, 5% com base no peso total da formulação ou 16% com base no peso da fase gordurosa. Para fins de comparação, também foram produzidas amostras de chocolate consideradas padrões, utilizando-se somente manteiga de cacau.

As formulações de chocolate, contendo manteiga de cacau pura e com substituição parcial pelas CBA's para os tipos amargo, ao leite e branco, estão apresentadas nas Tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente. Os chocolates amargos foram produzidos utilizando-se o líquido ou massa de cacau refinada, o açúcar (sacarose) e a gordura (manteiga de cacau pura ou mistura da manteiga de cacau com as CBA's). Leite integral e leite desnatado foram incluídos na produção dos chocolates ao leite. Os chocolates brancos não contêm líquido de cacau e foram elaborados apenas com açúcar, leite em pó (integral e desnatado) e gordura. Em todas as formulações foi utilizada lecitina de soja como agente emulsificante.

A Tabela 3.6 mostra as especificações das 24 amostras produzidas em função da composição da fase gordurosa e do tipo (amargo, ao leite e branco).

**Tabela 3.4** Formulações dos chocolates ao leite, amargo e branco elaboradas com manteiga de cacau (MC1 e MC2)

<b>Ingredientes</b>	<b>Chocolate ao leite (%)</b>	<b>Chocolate amargo (%)</b>	<b>Chocolate branco (%)</b>
<b>Açúcar</b>	45,50	47,68	45,90
<b>Líquor de cacau</b>	8,20	42,00	---
<b>Manteiga de cacau</b>	22,30	9,92	25,70
<b>Leite pó integral</b>	17,30	---	20,00
<b>Leite pó desnatado</b>	6,30	---	8,00
<b>Lecitina de soja</b>	0,40	0,40	0,40
<b>Teor de gordura total (%)</b>	31,0	31,0	31,0
<b>Sólidos de cacau (%)</b>	4,08	20,92	---

(—) não contém

**Tabela 3.5** Formulações dos chocolates ao leite, amargo e branco elaboradas com substituição parcial da manteiga de cacau por CBA's (5% com base no peso total da formulação)

<b>Ingredientes</b>	<b>Chocolate ao leite (%)</b>	<b>Chocolate amargo (%)</b>	<b>Chocolate branco (%)</b>
<b>Açúcar</b>	45,50	47,68	45,90
<b>Líquor de cacau</b>	8,20	42,00	---
<b>Manteiga de cacau</b>	17,30	4,92	20,70
<b>Gordura alternativa</b>	5,00	5,00	5,00
<b>Leite pó integral</b>	17,30	---	20,00
<b>Leite pó desnatado</b>	6,30	---	8,00
<b>Lecitina de soja</b>	0,40	0,40	0,40
<b>Teor de gordura total (%)</b>	31,0	31,0	31,0
<b>Sólidos de cacau (%)</b>	4,08	20,92	---

(—) não contém

**Tabela 3.6** Especificações das 24 amostras produzidas em função da composição da fase gordurosa e tipo de chocolate (amargo, ao leite e branco)

Formulação	Fase gordurosa	Tipo de chocolate
1	MC2	Ao Leite
2	MC2	Amargo
3	MC2	Branco
4	MC1	Ao Leite
5	MC1	Amargo
6	MC1	Branco
7	MC2 + CBA1 (5%)	Ao Leite
8	MC2 + CBA1 (5%)	Amargo
9	MC2 + CBA1 (5%)	Branco
10	MC1 + CBA1 (5%)	Ao Leite
11	MC1 + CBA1 (5%)	Amargo
12	MC1 + CBA1 (5%)	Branco
13	MC2 + CBA2 (5%)	Ao Leite
14	MC2 + CBA2 (5%)	Amargo
15	MC2 + CBA2 (5%)	Branco
16	MC1 + CBA2 (5%)	Ao Leite
17	MC1 + CBA2 (5%)	Amargo
18	MC1 + CBA2 (5%)	Branco
19	MC2 + CBA3 (5%)	Ao Leite
20	MC2 + CBA3 (5%)	Amargo
21	MC2 + CBA3 (5%)	Branco
22	MC1 + CBA3 (5%)	Ao Leite
23	MC1 + CBA3 (5%)	Amargo
24	MC1 + CBA3 (5%)	Branco

*MC1 - Manteiga de cacau brasileira (Bahia)*

*MC2- Manteiga de cacau importada (mistura de manteigas de cacau do Brasil, África do Sul e Indonésia)*

*CBA1, CBA2 e CBA3 - Gorduras alternativas à manteiga de cacau obtidas a partir da mistura entre a estearina de cupuaçu e a fração média de palma (ver capítulo 4, Item 4.5).*

### 3.3.7.2 Processo

O processo de fabricação das amostras de chocolate seguiu o fluxograma apresentado na Figura 2.4. A mistura dos ingrediente foi realizada em um misturador planetário marca KITCHEN AID, modelo K5SS, com capacidade para 5 litros. Foram inicialmente misturados os ingredientes em pó. Em seguida, adicionou-se o líquido de cacau já derretido juntamente com parte da fase gordurosa. O teor de gordura total da massa nessa etapa foi de 25%, resultando numa massa de consistência plástica, adequada para o refino.

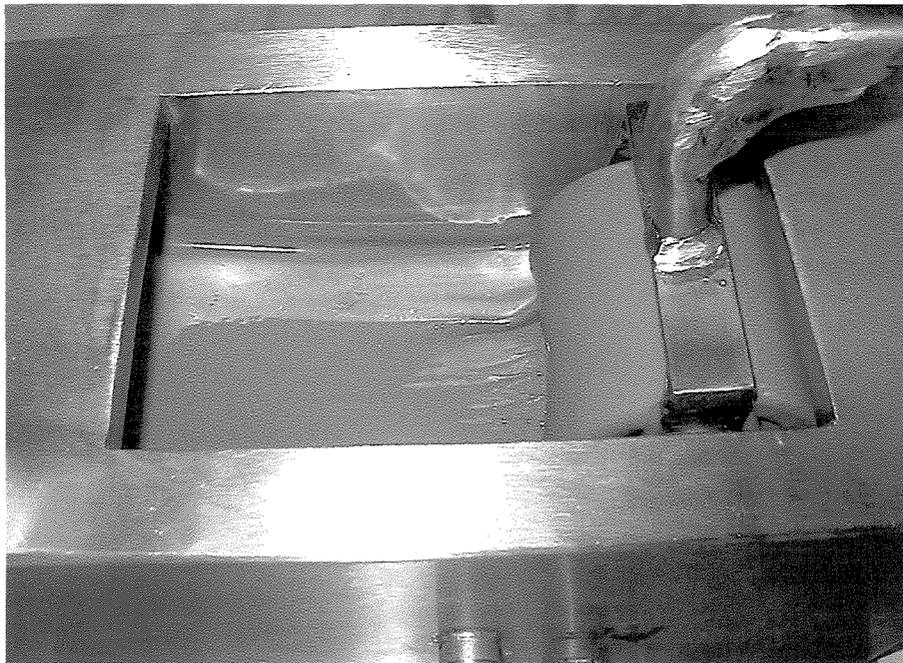
A massa proveniente do misturador foi refinada em um único estágio, utilizando-se um refinador marca DRAISWERK GMBH composto por 3 cilindros horizontais de aço inoxidável encamisados, resfriados internamente com água fria. Ajustou-se a distância entre os cilindros de tal forma que o tamanho de partícula da massa, após o refino, ficasse entre 20 e 25  $\mu\text{m}$ .

A conchagem foi realizada em uma miniconcha longitudinal, marca FRIWESSA, tipo PPC, com capacidade para 1 kg. Utilizaram-se lotes de 500 gramas de amostra para cada experimento. As amostras foram conchadas, durante 24 horas, a uma temperatura de 60°C. Em função das características mecânicas da concha longitudinal utilizada não foi possível realizar a conchagem seca uma vez que, em função do baixo teor de gordura presente na massa nessa etapa, poderiam ocorrer danos mecânicos ao braço da concha. O restante da gordura (6%), juntamente com a lecitina de soja, foi adicionado no início do processo de conchagem.

A concha longitudinal utilizada nos experimentos é mostrada na Figura 3.3.



(a)



(b)

**Figura 3.3** Concha longitudinal utilizada nos experimentos (a); detalhe do interior da concha durante conchagem de chocolate ao leite (b)

Após a conchagem, as amostras foram temperadas em uma temperadeira de laboratório, marca ACMC, modelo D 45134, com capacidade para 1 kg. Utilizou-se o método tradicional de temperagem, em três estágios, conforme apresentado na Figura 2.3 (TALBOT, 1994). As amostras foram inicialmente derretidas em estufa com circulação de ar forçado a 45°C e mantidas dentro da temperadeira, durante 10 minutos, a 40°C. Esta etapa foi necessária para promover uma estabilização na temperatura antes do início da temperagem. A Tabela 3.7 apresenta as condições de temperagem utilizadas para os três tipos de produto (amargo, ao leite e branco).

**Tabela 3.7** Condições utilizadas no processo de temperagem das amostras de chocolate

Tipo de Chocolate	Temperatura cristalização T <sub>c</sub> (°C)	Tempo de cristalização t <sub>c</sub> (min)	Temperatura de reaquecimento T <sub>r</sub> (°C)	Tempo de reaquecimento t <sub>r</sub> (min)
Amargo	29,0 ± 0,5	8	32,0 ± 0,5	3
Ao leite	28,0 ± 0,5	10	31,0 ± 0,5	3
Branco	27,5 ± 0,5	10	30,0 ± 0,5	3

A temperagem foi realizada em sala climatizada a 20 ± 1°C. Nessas condições, as taxas médias de resfriamento no primeiro estágio de temperagem para os tipos amargo, ao leite e branco foram de 2,10 °C/min, 2,0 °C/min e 1,86 °C/min, respectivamente.

As massas temperadas foram depositadas em moldes pré-aquecidos, com divisões no formato de barras retangulares de 8,2 x 2,5 x 0,7 cm. Preenchidos os moldes e retirado o excesso, seguiu-se uma vibração manual para eliminação de bolhas de ar presentes na massa de chocolate.

O resfriamento foi realizado em uma geladeira convencional, em temperaturas variando de 10 a 13°C. O tempo de resfriamento foi de 1 hora, garantindo-se, assim, uma boa formação da rede cristalina.

As etapas de desmoldagem e embalagem foram realizadas em sala climatizada a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . As barras de chocolate foram embaladas em papel alumínio e armazenadas em caixas de isopor, protegidas de umidade e luz, dentro de uma câmara com temperatura controlada a 20°C.

### **3.3.7.3 Caracterização das amostras**

As amostras produzidas com as diferentes fases gordurosas foram caracterizadas quanto ao tamanho de partícula, textura, viscosidade e limite de escoamento de Casson e teor de umidade. Também foi realizada uma análise sensorial que consistiu em um teste de comparação múltipla das amostras. A seguir, são apresentadas as metodologias utilizadas para essas análises.

#### ***a) Tamanho de partícula***

A literatura técnica consultada não forneceu nenhuma metodologia oficial para a análise do tamanho de partícula das amostras. Deste modo, optou-se pela sua determinação seguindo a metodologia utilizada pelo Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolate – CEREAL CHOCOTEC, do Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL. O equipamento utilizado foi um micrômetro digital marca MITUTOYO, com escala de 0 - 250 mm, o qual foi calibrado antes de cada medida. Para cada amostra foram tomadas 5 porções de diferentes regiões (aproximadamente 0,15 gramas), sendo cada porção diluída em óleo mineral puro marca Nujol (na proporção aproximada de 1:1), até adquirir uma consistência

homogênea. Para cada porção foram realizadas duas repetições, totalizando 10 medidas para cada amostra. Para minimizar os erros de medida, descartaram-se o maior e o menor valor obtido, e os resultados apresentados são a média de 8 determinações.

**b) Análises de textura - (JORGE *et al.*, 1999)**

Preparo das amostras: após as etapas de temperagem, resfriamento, desmoldagem e embalagem, as barras de chocolate foram mantidas em câmara com temperatura controlada a 20°C, durante 15 dias, para uma completa formação da rede cristalina. O uso da temperadeira permitiu uma padronização das condições de temperagem (temperatura e tempo de cristalização; temperatura e tempo de reaquecimento) para as 24 formulações, evitando-se erros decorrentes de uma temperagem manual em mesa de mármore.

Análise das amostras: as análises de textura foram realizadas em um Texturômetro Universal TA-XT2i, da Stable Micro Systems, com software acoplado, utilizando-se o *probe HDP/3PB - THREE POINT BEND RIG*. As condições utilizadas para as análises medidas foram:

Dimensão das barras: 8,2 x 2,5 x 0,7 cm

Massa das amostras: 20,29 ± 1,30 g

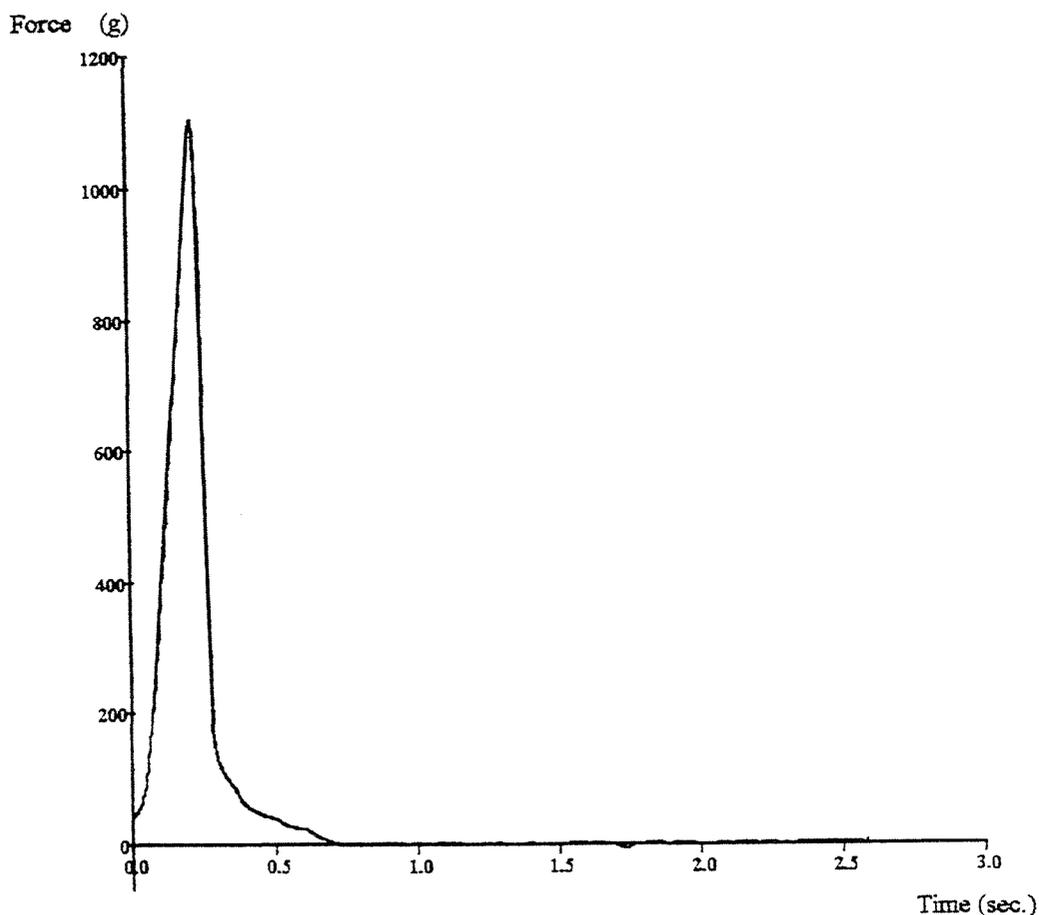
Distância entre as bases do *probe*: 6 cm

Velocidade de pré-teste: 3 mm/s

Velocidade de teste: 1,7 mm/s

Velocidade de pós-teste: 10 mm/s

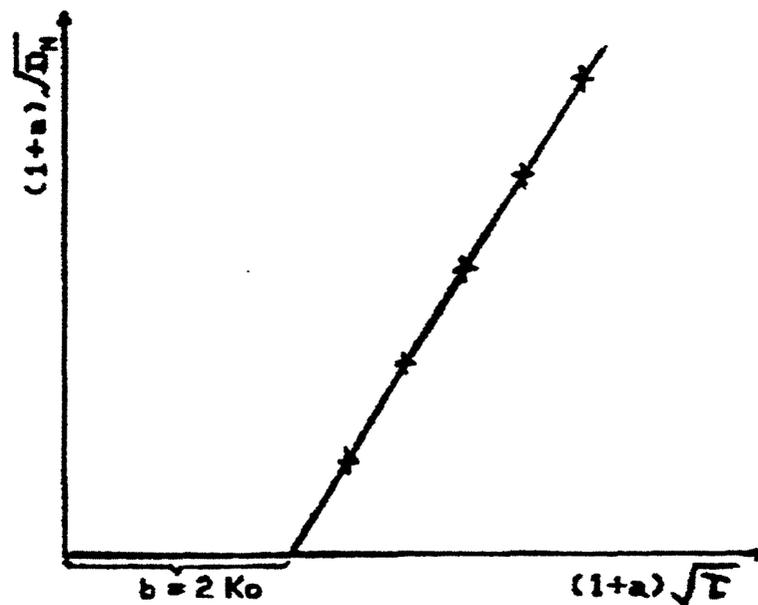
O parâmetro avaliado foi a força máxima de fratura aplicada no centro das barras, expresso em kgf, obtido através do registro da curva força x tempo, conforme exemplo apresentado na Figura 3.4. As análises foram realizadas em ambiente climatizado a 20°C. Foram realizadas 5 repetições para cada amostra. A análise dos resultados foi feita por grupos de chocolates, de acordo com o tipo (amargo, ao leite ou branco), comparando-se as amostras entre elas. A análise de variância e comparação de médias foi realizada pelo método de Dunnett (5%) (ABNT, 1995).



**Figura 3.4** Curva Força x Tempo, obtida em texturômetro TA-XT2i

**c) Viscosidade e limite de escoamento de Casson – (IOCCC, 1973)**

Para a determinação das propriedades reológicas das amostras, utilizou-se um Reômetro programável digital marca BROOKFIELD, modelo RVDVIII, dotado de adaptador para pequenas amostras para acondicionar o chocolate previamente fundido. O *spindle* utilizado nas medidas foi o do tipo cilíndrico (especificação: S15), cuja relação de raios dos cilindro interno e externo era de (0,75). O adaptador estava acoplado a um banho termostatzado e a temperatura da camisa foi mantida a  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , durante os experimentos. As medidas foram realizadas utilizando-se o programa de rotações apresentado por VISSOTTO *et al.* (1999). Com os resultados obtidos e armazenados na memória do equipamento foram construídas curvas correlacionando a taxa de cisalhamento ( $D_n$ ) com a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), e os parâmetros de Casson foram calculados através de regressão linear, conforme apresentado na Figura 3.5. Foram utilizados apenas os valores de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento que apresentaram torque no intervalo entre 10% e 95%. Para cada análise, foram coletadas porções de diferentes regiões da amostra analisada e realizadas três repetições para cada produto.



**Figura 3.5** Reograma de Casson

A Tabela 3.8 apresenta o programa utilizado nos experimentos.

**Tabela 3.8** Programa para o Reômetro Brookfield modelo RVDVIII

Tempo	Rotação (rpm)
3 min*	5
3 min**	50
3 s.	100
6 s.	50
15 s.	20
30 s.	10
60 s.	5
30 s.	10
15 s.	20
6 s.	50
3 s.	100

\* Uniformização da temperatura da amostra

\*\* Pré-cisalhamento da amostra

**d) Teor de umidade - AOAC - Método Oficial 60,654/1977 (HELRIK, 1990)**

Aproximadamente 0,05 a 0,1 grama de chocolate, na forma de raspas, foi rapidamente pesado em balança analítica com precisão de 4 casas decimais e dissolvido em uma solução de clorofórmio:metanol, na proporção de (1:1). O equipamento utilizado foi o Karl Fisher (TitroLine Alpha/Schott-Geräte GmbH TM 125). Os resultados apresentados são a média de três repetições.

## e) *Análise sensorial*

### Teste de comparação múltipla

As Amostras de nº 1 a 6 (Tabela 3.6) foram consideradas como amostras de referência (amostras “Padrão”) em cada categoria de chocolate (ao leite, amargo e branco; com MC1 e com MC2), sendo as demais avaliadas sensorialmente em relação ao “Padrão” quanto à dureza na primeira mordida e o tempo de derretimento, por uma equipe de 20 julgadores selecionados, utilizando-se as Escalas de Comparação Múltipla de 1 a 7 pontos e segundo as metodologias pertinentes a cada um dos atributos considerados, conforme descrito a seguir:

*Metodologia de avaliação da dureza na primeira mordida:* é a força necessária para partir cada amostra com os dentes incisivos. Quanto maior a força requerida, maior a dureza da amostra.

- 7 = Muito mais dura do que o Padrão (P);
- 6 = Moderadamente mais dura do que o Padrão (P);
- 5 = Ligeiramente mais dura do que o Padrão (P);
- 4 = Não há diferença entre o Padrão (P) e a amostra quanto à dureza;
- 3 = Ligeiramente menos dura do que o Padrão (P);
- 2 = Moderadamente menos dura do que o Padrão (P);
- 1 = Muito menos dura do que o Padrão (P).

*Metodologia de avaliação do tempo de derretimento:* é o tempo requerido para o produto derreter na boca. Colocar metade da amostra recebida sobre a língua, fechar a boca e avaliar o tempo necessário ao derretimento.

- 7 = Tempo de derretimento muito maior do que o Padrão (P);
- 6 = Tempo de derretimento moderadamente maior do que o Padrão (P);

- 5 = Tempo de derretimento ligeiramente maior do que o Padrão (P);
- 4 = Não há diferença entre o Padrão (P) e a amostra quanto ao tempo de derretimento;
- 3 = Tempo de derretimento ligeiramente menor do que o Padrão (P);
- 2 = Tempo de derretimento moderadamente menor do que o Padrão (P);
- 1 = Tempo de derretimento muito menor do que o Padrão (P).

Cada julgador recebeu, além do Padrão identificado como tal, quatro amostras codificadas com números aleatórios de três dígitos, sendo o “Padrão” também apresentado codificado entre as amostras. O teste foi conduzido em cabines individuais com iluminação vermelha para mascarar eventuais diferenças de cor entre as amostras, as quais foram apresentadas em copos descartáveis. A temperatura ambiente foi mantida a 20°C.

Os resultados das avaliações dos julgadores que classificaram o Padrão codificado entre as amostras, com valores da escala iguais ou maiores que 6 e iguais ou inferiores a 2, foram descartados, enquanto os resultados obtidos nos julgamentos corretos (pontuação 5 a 3 da escala para o “Padrão” codificado) foram submetidos à análise de variância e comparação de médias pelo teste de Dunnett, indicado para comparar amostras com um padrão (ABNT, 1995).

---

## **4. Resultados e Discussão**

Neste Capítulo são apresentados os resultados da tese. Os Itens 4.1 e 4.2 mostram as análises físicas e químicas e análises térmicas das gorduras utilizadas como matérias-primas, respectivamente. O Item 4.3 traz um estudo comparativo do polimorfismo da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). O fracionamento térmico a seco da gordura de cupuaçu é apresentado no Item 4.4. Os Itens 4.5 e 4.6 mostram os ensaios de mistura entre as gorduras para definir as gorduras alternativas e avaliar a compatibilidade destas com a manteiga de cacau, respectivamente. A influência da incorporação de gordura de leite anidra às gorduras alternativas desenvolvidas é apresentada no Item 4.7. Finalmente, o Item 4.8 apresenta uma comparação das análises físicas, químicas e sensoriais entre as formulações de chocolate ao leite, amargo e branco produzidas apenas com manteiga de cacau e com substituição de 5% da manteiga de cacau pelas gorduras alternativas obtidas.

### **4.1 Caracterização física e química das matérias-primas**

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises físicas e químicas de identidade e qualidade das gorduras utilizadas como matérias-primas nesse projeto: gordura de cupuaçu bruta (GCB), manteiga de cacau brasileira (MC1), manteiga de cacau importada (MC2) e fração média de palma desodorizada (FMP).

**Tabela 4.1** Propriedades físicas e químicas das gorduras utilizadas como matérias-primas

Determinações	GCB	MC1	MC2	FMP
<b>Acidez</b>	<b>3,30*</b>	1,07*	0,93*	0,02**
<b>Índ. de iodo (cg I/g)</b>	<b>45</b>	<b>39</b>	<b>35</b>	35
<b>Índ. Refração (a 40°C)</b>	<b>1,4580</b>	<b>1,4575</b>	<b>1,4575</b>	1,4555
<b>Índ. Peróxidos (meqO2/kg)</b>	<b>2,03</b>	0,70	1,20	0,55
<b>Índ. Saponificação (mgKOH/g)</b>	191,0	193,0	196,0	204,0
<b>Mat. Insaponificável (g/100g)</b>	0,42	0,47	0,47	0,18
<b>Umidade (%)</b>	0,13	0,18	0,17	0,16
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	<b>33,9</b>	<b>31,0</b>	<b>32,5</b>	31,6

\* (% AGL oléico)

\*\* (% AGL palmítico)

As propriedades físicas e químicas da gordura de cupuaçu neutralizada (GCN) são apresentadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Propriedades físicas e químicas da gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)

Determinações	GCN
<b>Acidez (% AGL oléico)</b>	<b>0,03</b>
<b>Índice de iodo (cg I/g)</b>	44
<b>Índice de peróxidos (meqO2/kg)</b>	0,80
<b>Umidade (%)</b>	0,17
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	33,6
<b>Sabões em óleo</b>	Isento

Observa-se, na Tabela 4.1, que os valores obtidos para a manteiga de cacau, brasileira (MC1) e importada (MC2), encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela resolução CNNPA 12/78 (CNNPA, 1978). Os valores encontrados para a fração média de palma (FMP) também estão dentro dos limites estabelecidos pela resolução 482 (ANVISA, 1999) para óleos e gorduras vegetais modificados.

A gordura de cupuaçu bruta (GCB) apresentou um alto teor de acidez (3,30%). A ocorrência de ácidos graxos livres em óleos e gorduras é o resultado da reação de hidrólise dos triglicerídeos. Um alto grau de hidrólise pode resultar na formação de um alto teor de mono e diglicerídeos, os quais podem influenciar nas características de cristalização da gordura (CHASERI e DIMICK, 1987). Esse resultado indica que as sementes de cupuaçu não foram manuseadas e/ou armazenadas corretamente, ou a extração da gordura não foi realizada em condições adequadas. Além disso, o alto índice de peróxidos encontrado (2,03 meqO<sub>2</sub>/kg) revela que a matéria-prima já sofreu reação de oxidação.

A gordura de cupuaçu bruta apresenta valores de índice de iodo, índice de refração e ponto de fusão maiores do que os da manteiga de cacau. Os índices de iodo e de refração são análises de identidade que estão relacionadas com o grau de insaturação das moléculas dos ácidos graxos presentes na gordura. Os resultados obtidos indicam que a gordura de cupuaçu apresenta um maior teor de ácidos graxos insaturados, tornando-a mais susceptível à deterioração por oxidação. O maior ponto de fusão apresentado pela gordura de cupuaçu bruta (33,9°C) não significa necessariamente que ela seja mais dura ou mais resistente ao calor que a manteiga de cacau, já que estas propriedades estão mais relacionadas à curva de sólidos da gordura e serão discutidas mais à frente.

A redução significativa do teor de acidez da gordura de cupuaçu bruta revela que o processo de neutralização química foi eficaz, reduzindo a acidez para níveis desejados (0,03%).

O rendimento obtido na etapa de neutralização química da gordura de cupuaçu bruta foi de 70%. Este valor não foi considerado um fator preocupante no projeto, já que o experimento foi realizado em laboratório, com pequenos lotes, e o objetivo principal desta etapa era o de obter uma gordura com baixo teor de ácidos graxos livres para iniciar os testes de fracionamento térmico.

Os resultados das propriedades físicas e químicas da gordura de cupuaçu bruta obtidos nesse projeto (Tabela 4.1) estão próximos aos apresentados por VASCONCELOS *et al.* (1975) - (ponto de fusão: 32 - 34°C; Índice de refração a 40°C: 1,4583; índice de iodo: 45,9 cg I/g; índice de saponificação: 174,6 mgKOH/g).

A composição em ácidos graxos e a composição em triglicerídeos das matérias-primas e da gordura de cupuaçu neutralizada são apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente. As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam os cromatogramas obtidos por HPLC das gorduras.

Observa-se, na Tabela 4.3, que a manteiga de cacau é composta basicamente por cinco ácidos graxos principais: palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1  $\omega$ 9), linoléico (C18:2  $\omega$ 6) e araquídico (C20:0), os quais, somados, constituem 98,9% (MC1) e 99,8% (MC2) da composição, com os três primeiros predominando. Os resultados obtidos são muito próximos aos apresentados na Tabela 2.2, onde a MC2 possui composição parecida com as manteigas de cacau originárias da Costa do Marfim, Malásia e Gana.

**Tabela 4.3** Composição em ácidos graxos das matérias-primas e da gordura de cupuaçu neutralizada – (% de área do cromatograma)

<b>Ácidos Graxos</b>	<b>GCB</b>	<b>GCN</b>	<b>MC1</b>	<b>MC2</b>	<b>FMP</b>
<b>C14:0</b>	--	--	0,1	--	0,7
<b>C16:0</b>	<b>7,0</b>	<b>7,3</b>	<b>23,3</b>	<b>25,7</b>	<b>54,9</b>
<b>C16:1 <math>\omega</math>7</b>	0,1	--	0,3	0,1	0,1
<b>C17:0</b>	0,2	--	0,3	0,1	--
<b>C18:0</b>	<b>34,2</b>	<b>34,7</b>	<b>34,0</b>	<b>37,1</b>	<b>7,1</b>
<b>C18:1 <math>\omega</math>9</b>	<b>41,9</b>	<b>44,0</b>	<b>36,8</b>	<b>33,6</b>	<b>34,2</b>
<b>C18:2 <math>\omega</math>6T</b>	0,2	--	--	--	--
<b>C18:2 <math>\omega</math>6</b>	<b>3,2</b>	<b>3,4</b>	<b>3,6</b>	<b>2,7</b>	<b>3,0</b>
<b>C18:3 <math>\omega</math>3<math>\alpha</math></b>	--	--	0,2	--	--
<b>C20:0</b>	<b>11,2</b>	<b>10,6</b>	<b>1,2</b>	<b>0,7</b>	--
<b>C20:1<math>\omega</math>11</b>	0,3	--	--	--	--
<b>C22:0</b>	1,7	--	0,2	--	--
<b>Saturados (%)</b>	<b>54,3</b>	<b>52,6</b>	<b>59,1</b>	<b>63,6</b>	<b>62,7</b>
<b>Monoinsaturados (%)</b>	<b>42,3</b>	<b>44,0</b>	<b>37,1</b>	<b>33,7</b>	<b>34,3</b>
<b>Poliinsaturados (%)</b>	<b>3,4</b>	<b>3,4</b>	<b>3,8</b>	<b>2,7</b>	<b>3,0</b>

$\omega$  = ômega ;  $\alpha$  = alfa ; T = trans

(--) não identificado

**Tabela 4.4** Composição em triglicerídeos das matérias-primas e da gordura de cupuaçu neutralizada - (% de área do cromatograma)

Triglicerídeo		GCN	MC1	MC2	FMP*
1	PLiP	1,12	1,90	1,80	7,93
2	OOO	<b>3,87</b>	---	---	
3	POO	6,97	7,24	3,51	
4	POP	1,85**	18,88	20,37	<b>70,20</b>
5	SOO	<b>18,84</b>	8,24	3,98	
6	POS	13,01	37,38	41,43	13,29
7	OOA	<b>8,61</b>	---	---	
8	SOS	29,13	24,89	26,96	
9	PSS	0,92	---	---	
10	SOA	<b>12,98</b>	1,47	1,95	
11	OAA	<b>2,70</b>	---	---	
<b>SUS</b>		<b>58,09</b>	<b>84,52</b>	<b>92,51</b>	<b>91,42</b>
SSS		0,92	---	---	
SUU		<b>25,81</b>	<b>15,48</b>	<b>7,49</b>	
UUU		<b>3,87</b>	---	---	

(\*) principais triglicerídeos ; (\*\*) POP + PLiS

(--) não identificado

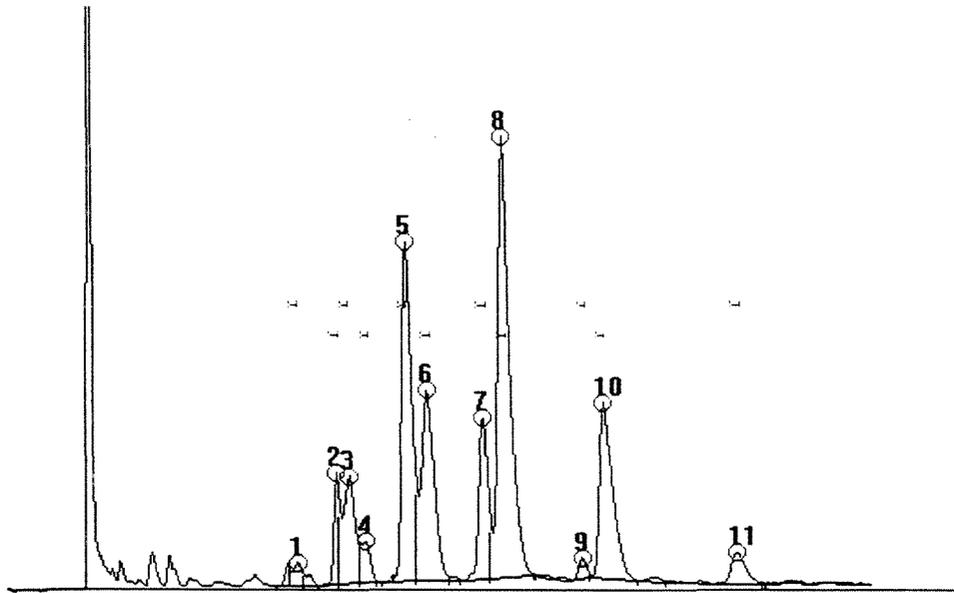


Figura 4.1 Cromatograma obtido por HPLC da gordura de cupuaçu neutralizada - GCN - (1-PIIP; 2-OOO; 3-POO; 4-POP; 5-SOO; 6-POS; 7- OOA; 8-SOS; 9-PSS; 10-SOA; 11-OAA)

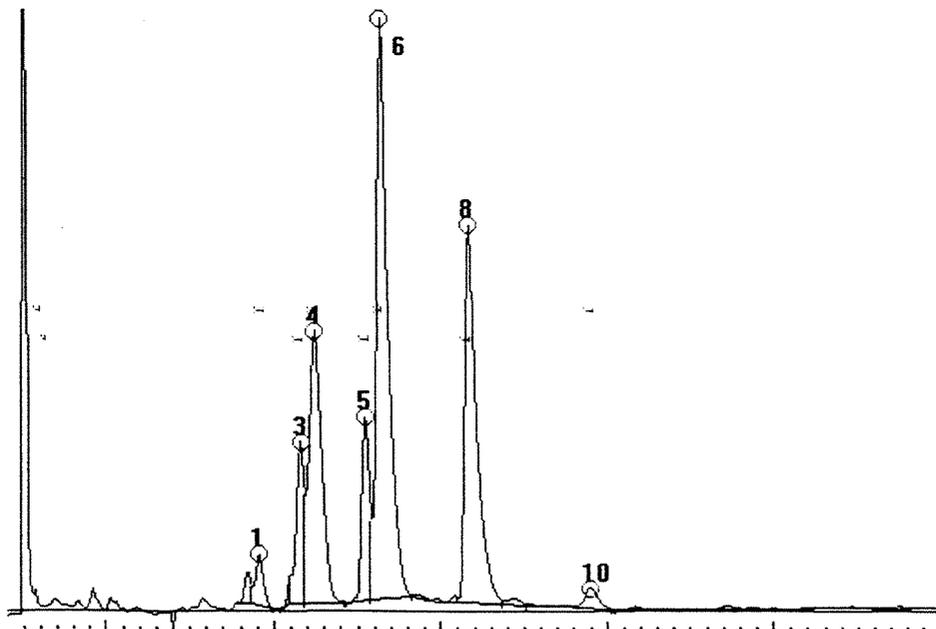
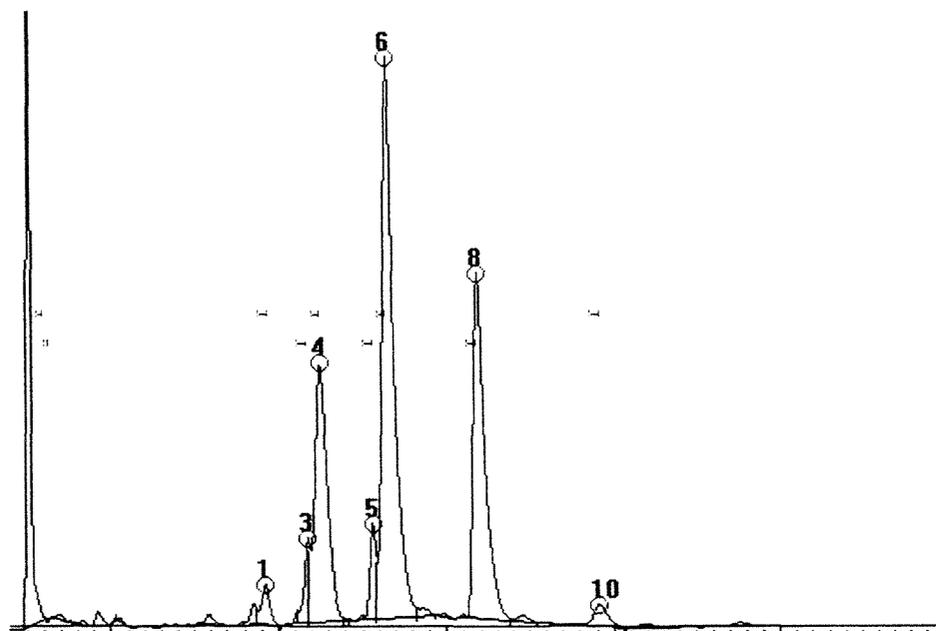
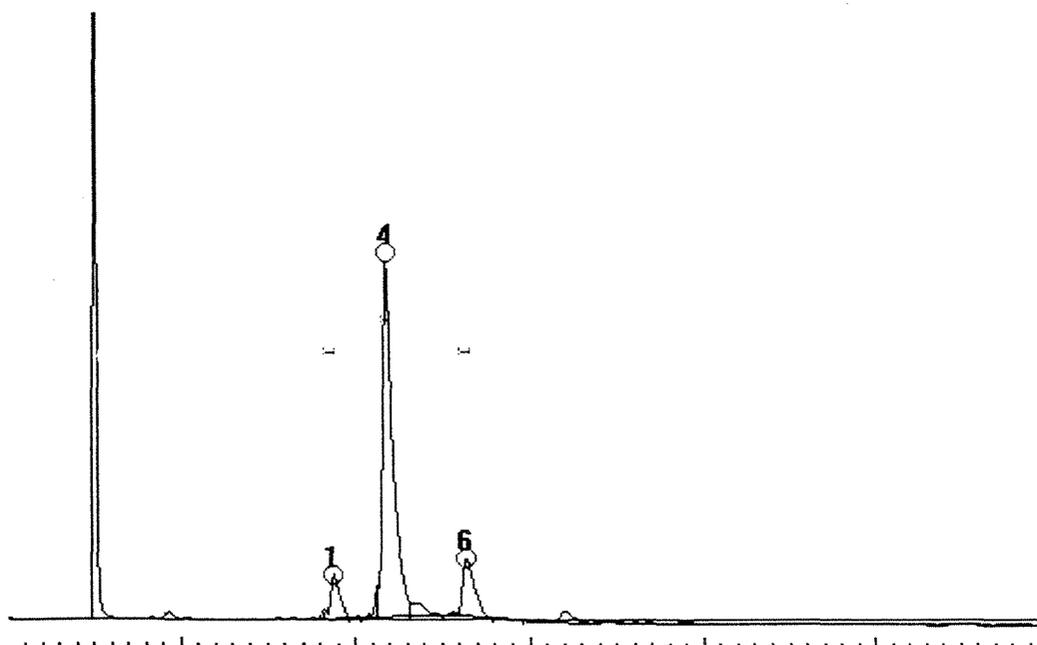


Figura 4.2 Cromatograma obtido por HPLC da manteiga de cacau brasileira -MC1 - (1-PIIP; 3-POO; 4-POP; 5-SOO; 6-POS; 8-SOS; 10-SOA)



**Figura 4.3** Cromatograma obtido por HPLC da manteiga de cacau importada - MC2 - (1-Plip; 3-POO; 4-POP; 5-SOO; 6-POS; 8-SOS; 10-SOA)



**Figura 4.4** Cromatograma obtido por HPLC da fração média de palma desodorizada – FMP - (1-Plip; 4-POP; 6-POS)

A manteiga de cacau brasileira (Bahia) apresentou maiores teores de ácidos graxos monoinsaturados (37,1% contra 33,7%) e poliinsaturados (3,8% contra 2,7%) quando comparada com a manteiga de cacau importada (obtida a partir da mistura de amêndoas do Brasil, África do Sul e Indonésia), o que a caracteriza como sendo uma gordura mais macia. Essas variações devem-se a diversos fatores, tais como País de origem, condições climáticas e estações do ano, e já haviam sido apresentadas por CHAISERI e DIMICK, (1989).

Quando comparada com a manteiga de cacau, a gordura de cupuaçu apresentou baixo teor de ácido palmítico e alto teor de ácido araquídico. Embora apresente um ponto de fusão mais elevado, a gordura de cupuaçu possui um maior teor de ácidos graxos monoinsaturados, principalmente o ácido oléico, o que pode ser a causa da sua maior maciez. Como já era esperado, o processo de neutralização química não alterou a composição em ácidos graxos da gordura de cupuaçu bruta. Os resultados apresentados na Tabela 4.3 são muito próximos aos obtidos por SILVA (1988), onde os teores dos ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e araquídico foram 7,2%, 30,8%, 43,9%, 4,6% e 11,0%, respectivamente.

A Tabela 4.4 mostra que 58,09% dos triglicerídeos presentes na gordura de cupuaçu neutralizada são do tipo *SUS* (saturado; insaturado; saturado), contra 84,52% e 92,51% das manteigas de cacau brasileira e importada, respectivamente. Este alto teor de triglicerídeos simétricos pode indicar que a gordura de cupuaçu possui características de cristalização e polimorfismo próximos aos da manteiga de cacau.

Observa-se, também, que a gordura de cupuaçu apresenta maior teor dos triglicerídeos SOO, OOA, OOO, SOA e OAA. Os três primeiros podem ser os responsáveis pelo amolecimento, enquanto o SOA e o OAA podem explicar o maior ponto de fusão da gordura de cupuaçu. Por outro lado, apresentou

baixo teor de POS e praticamente não apresentou POP, dois dos mais importantes triglicerídeos presentes na manteiga de cacau.

Embora apresente algumas semelhanças com a manteiga de cacau, de acordo com a definição da UE (União Européia), a gordura de cupuaçu não pode ser considerada como Gordura Equivalente à Manteiga de Cacau, ou CBE, já que não satisfaz a dois critérios analíticos estabelecidos: possui menos que 65% de triglicerídeos do tipo SOS (S= saturado; O=ácido graxo oléico) e apresenta mais que 45% de ácidos graxos insaturados.

A fração média de palma desodorizada (FMP), obtida a partir do fracionamento em dois estágios do óleo de palma, apresentou como triglicerídeo predominante o POP (70,20 %). Este resultado, juntamente com o índice de iodo obtido (35cgl/g), foi muito próximo ao apresentado por DEFFENSE (1985), para fração média de palma de alta qualidade, o que a caracteriza como uma excelente fonte de POP na formulação de gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's).

A estabilidade oxidativa das gorduras utilizadas como matérias-primas e da gordura de cupuaçu neutralizada, obtida em aparelho Rancimat na temperatura de 110 °C, é apresentada na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** Estabilidade oxidativa das gorduras obtida em Rancimat na temperatura de 110 °C

<b>Gordura</b>	<b>Período de indução (horas)</b>
<b>Gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)</b>	28,8
<b>Manteiga de cacau brasileira natural (MC1)</b>	43,5
<b>Manteiga de cacau importada desodorizada (MC2)</b>	28,0
<b>Fração média de palma desodorizada (FMP)</b>	34,7

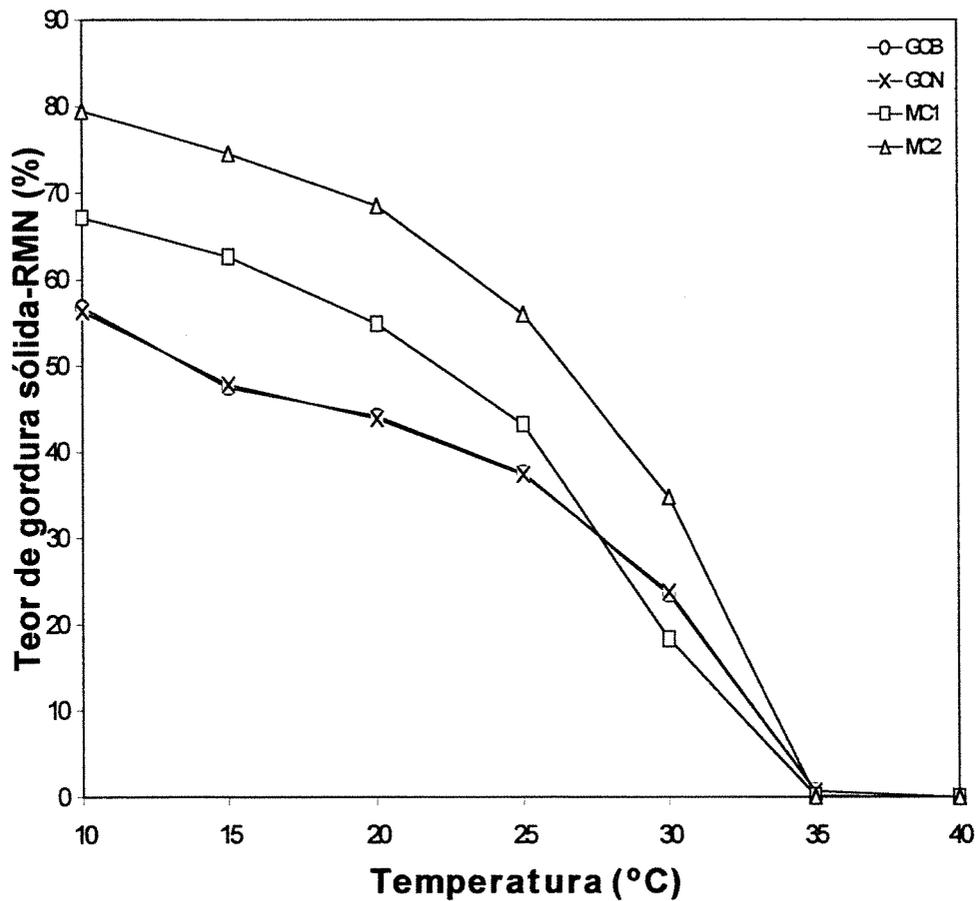
Constata-se que a manteiga de cacau brasileira (MC1) foi a gordura que apresentou o maior período de indução (43,5 horas) e, portanto, a maior estabilidade oxidativa na temperatura de 110°C. Este valor é muito próximo ao apresentado por WONG SOON (1991) para a manteiga de cacau do Pará (43 horas a 120 °C). O resultado é coerente, já que a MC1 é uma gordura natural, extraída por prensagem mecânica e filtrada, enquanto as outras gorduras sofreram tratamentos térmicos posteriores durante as etapas de refino: a gordura de cupuaçu foi neutralizada, enquanto a manteiga de cacau importada e a fração média de palma foram desodorizadas. O processo de desodorização pode ter causado um arraste parcial de substâncias antioxidantes presentes naturalmente na manteiga de cacau importada e na fração média de palma, diminuindo a estabilidade oxidativa dessas gorduras.

O período de indução obtido para a fração média de palma (34,7 horas) foi maior do que o apresentado por WONG SOON (1991), de 21 horas a 120°C. Não foram encontrados na literatura consultada informações sobre a estabilidade oxidativa da gordura de cupuaçu.

Mesmo tendo apresentado um alto teor de ácidos graxos livres e elevado índice de peróxidos no seu estado bruto, após a neutralização química a gordura de cupuaçu ainda apresentou uma boa estabilidade oxidativa, inclusive maior que o da manteiga de cacau desodorizada.

As curvas de sólidos (SFC) obtidas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) da gordura de cupuaçu e manteiga de cacau e da fração média de palma estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente. Todas as gorduras foram temperadas antes das análises, segundo o Método Oficial AOCS Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998).

A Tabela 4.6 apresenta uma comparação das características físicas das gorduras, após a etapa de temperagem, em função do teor de gordura sólida (SFC), segundo LEISSNER *et al.* (1993).



**Figura 4.5** Curvas de sólidos das gorduras de cupuaçu bruta (GCB) e neutralizada (GCN) e das manteigas de cacau brasileira (MC1) e importada (MC2)

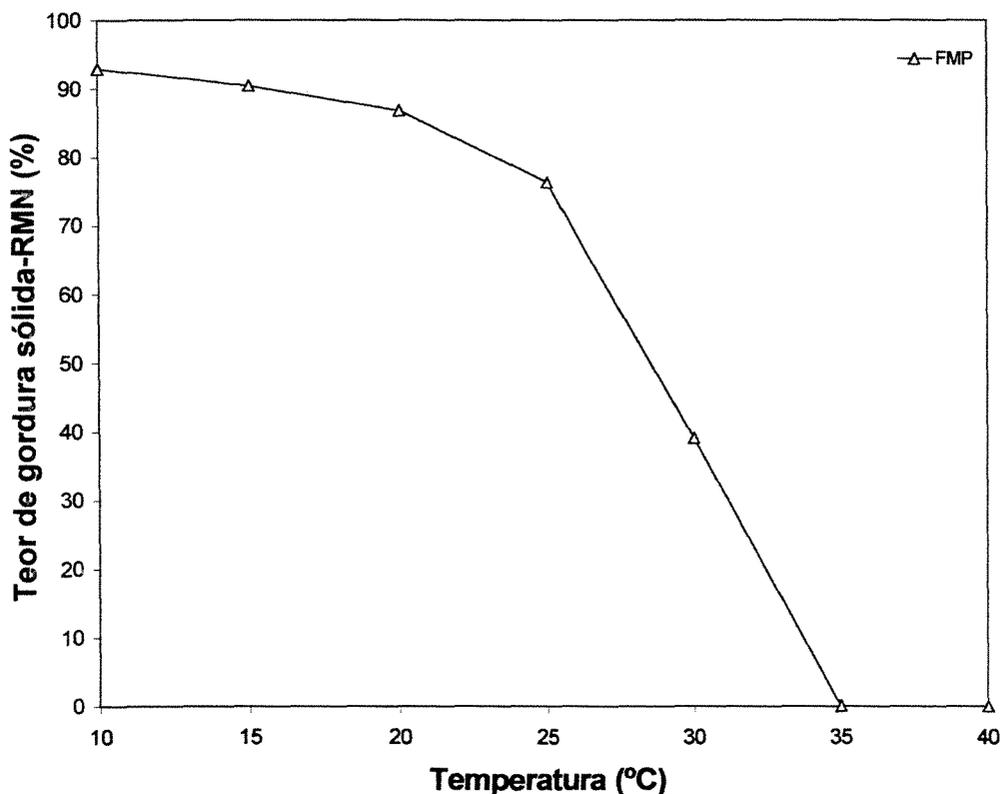


Figura 4.6 Curva de sólidos da fração média de palma (FMP)

Tabela 4.6 Características físicas das gorduras em função do teor de gordura sólida obtido em RMN

Matérias-primas	S (25°C)	$\Delta S$ (25°C-35°C)	S (37,5°C)
GCB	37,55	36,86	0,12
GCN	37,35	36,72	0,09
MC1	43,18	43,01	---
MC2	61,73	61,28	0,46
FMP	76,32	76,26	---

(—) não detectado

De acordo LEISSNER *et al.* (1993), o teor de gordura sólida em temperaturas inferiores a 25°C representa a dureza ou o caráter quebradiço de uma gordura. Um dos dados mais importantes e práticos utilizados industrialmente para se avaliar a qualidade da manteiga de cacau e gorduras alternativas é a diferença entre o teor de sólidos da gordura na faixa de 25 e 35°C, denominado de  $\Delta S$  (25°C e 35°C), já que representa o perfil de fusão da gordura na boca, o qual está associado diretamente à sensação de frio e ao desprendimento de sabor. A presença de sólidos em temperaturas superiores a 35°C é reconhecida como cera e é facilmente detectada durante a degustação.

Assim, para que uma gordura possa ser utilizada como alternativa à manteiga de cacau na fabricação de chocolate para consumo em climas tropicais, ela deve ser dura e quebradiça à temperatura ambiente (teores de sólidos a 25°C maiores que 50%), deve apresentar boas propriedades de fusão na boca (alto valor de  $\Delta S$  (25°C e 35°C)), além de não apresentar “residual ceroso” (inexistência ou valores muito baixos de sólidos acima de 35°C).

Constata-se, através da Tabela 4.6, que tanto a gordura de cupuaçu bruta como a neutralizada apresentaram menores valores de sólidos a 25°C, quando comparadas com as demais gorduras, refletindo na sua baixa dureza à temperatura ambiente. Também apresentaram menores valores de  $\Delta S$  (25°C-35°C), refletindo em suas pobres propriedades de fusão. Em nenhuma das gorduras foi detectado a presença de “cera”.

Estes resultados também estão evidenciados nas Figuras 4.5 e 4.6. A cauda na curva de sólidos da gordura de cupuaçu em temperaturas superiores a 25°C, Figura 4.5, pode estar relacionada com a presença do triglicerídeo SOA, conferindo à gordura um maior ponto de fusão, já que na metodologia utilizada (tubo capilar aberto), o ponto de fusão é dado quando 95% da gordura está na fase líquida.

Observa-se que a sobreposição das curvas de sólidos para a gordura de cupuaçu bruta e neutralizada, mostrada na Figura 4.5, indica que o processo de neutralização química não alterou as características físicas da gordura de cupuaçu, como já era esperado.

Destaca-se, também, as boas propriedades físicas da fração média de palma, Figura 4.6, cuja curva de sólidos apresenta um declive acentuado.

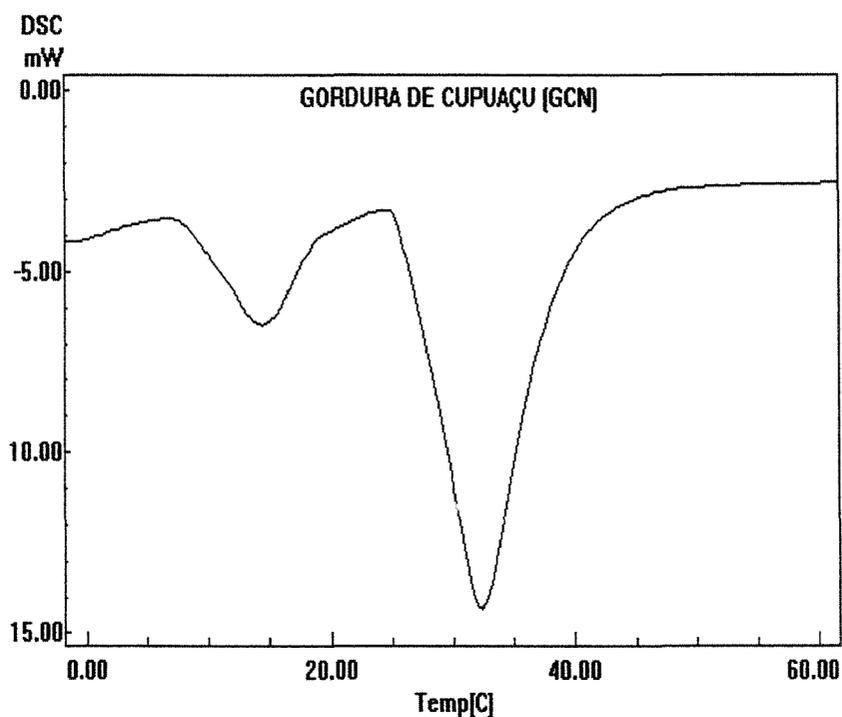
## 4.2 Análises térmicas das matérias-primas

Os resultados das propriedades térmicas de fusão bem como os termogramas da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu, obtidos em Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), são apresentados na Tabela 4.7 e nas Figuras 4.7 a 4.9, respectivamente. Todas as amostras foram temperadas antes das análises, segundo o Método Oficial AOCS- Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998). A altura máxima dos picos e a entalpia de fusão são apresentadas como valores absolutos, uma vez que no DSC marca SHIMADZU os termogramas obtidos apresentam sentido endotérmico para baixo.

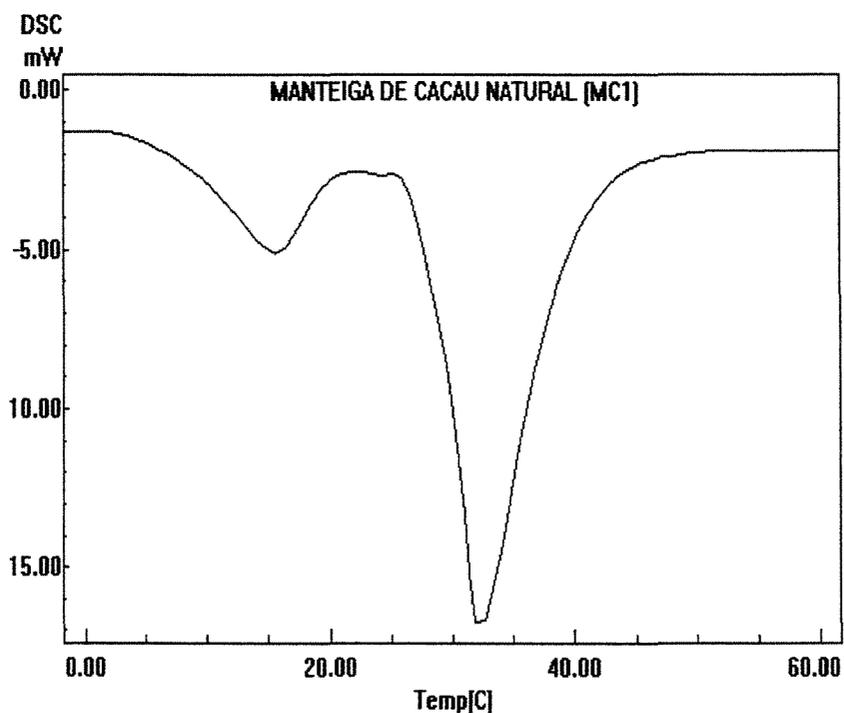
**Tabela 4.7** Comportamento térmico das gorduras obtido em DSC

Gorduras	Picos	T onset	T máx.	T endset	Alt. máx.	$\Delta H$	$\Delta H_2/\Delta H_1$
		(°C)	(°C)	(°C)	(mW/mg) (absoluto)	(J/g) (absoluto)	(J/g)
<b>GCN</b>	(1)	8,6	14,4	19,4	0,3	10,6	5,6
	(2)	26,1	32,4	38,8	1,2	59,1	
<b>MC1</b>	(1)	7,8	15,7	20,1	0,4	9,9	6,5
	(2)	28,4	31,9	40,2	1,7	64,6	
<b>MC2</b>	(1)	8,6	14,8	19,7	0,3	11,6	<b>7,9</b>
	(2)	26,4	32,7	42,1	1,7	<b>92,6</b>	

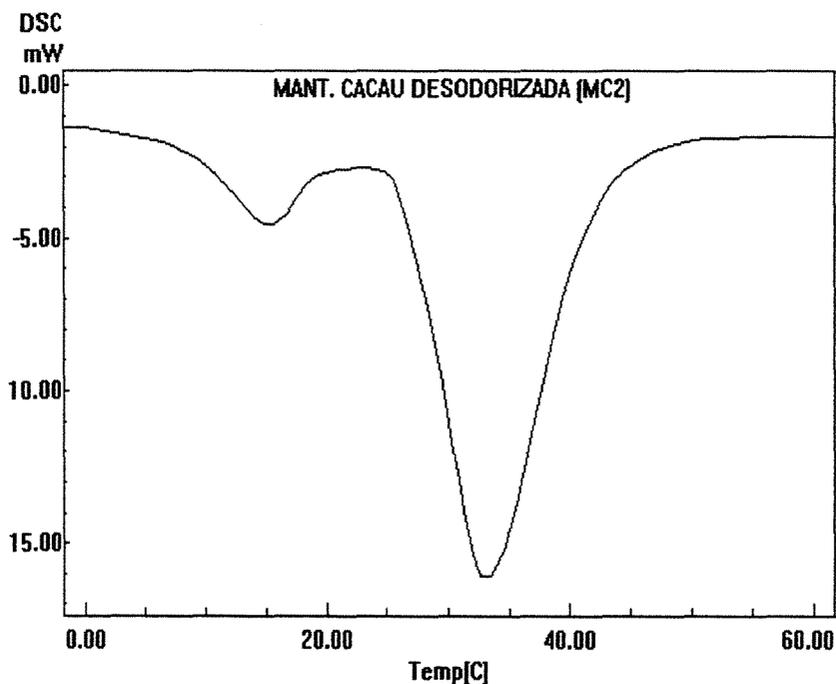
(1) primeiro pico ; (2) segundo pico



**Figura 4.7** Termograma obtido em DSC para a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)



**Figura 4.8** Termograma obtido em DSC para a manteiga de cacau natural brasileira (MC1)



**Figura 4.9** Termograma obtido em DSC para a manteiga de cacau desodorizada importada (MC2)

Em um termograma, o formato das curvas e a faixa de fusão de uma gordura estão diretamente relacionados com a sua composição química, história térmica e polimorfismo (Kaisersberger, 1989, citado por NASSU, 1994). Como as gorduras estudadas apresentam uma composição triglicéridica simples, onde predominam triglicérides simétricos do tipo *SUS*, após a temperagem obtiveram-se dois picos endotérmicos de fusão bem definidos, com destaque para o segundo pico, de maior magnitude, com faixa de fusão variando de 26,1 a 42,1°C e temperatura máxima variando de 31,9 e 32,7°C. Por análise de comparação da temperatura máxima do segundo pico com os pontos de fusão de triglicérides obtidos na literatura, quando cristalizados na forma V, pode-se concluir que o pico maior representa a fusão dos triglicérides monoinsaturados, de ponto de fusão mais elevado, como POP, POS, SOS e SOA. Já o primeiro pico representa principalmente a fusão dos triglicérides di-insaturados, de menor ponto de fusão, tais como POO e SOO

(ARISHIMA, *et.al*, 1991; KOYANO, *et. al.*, 1991; Lutton, 1975, Daubert e Clarke, 1954, citados por WONG SOON, 1991).

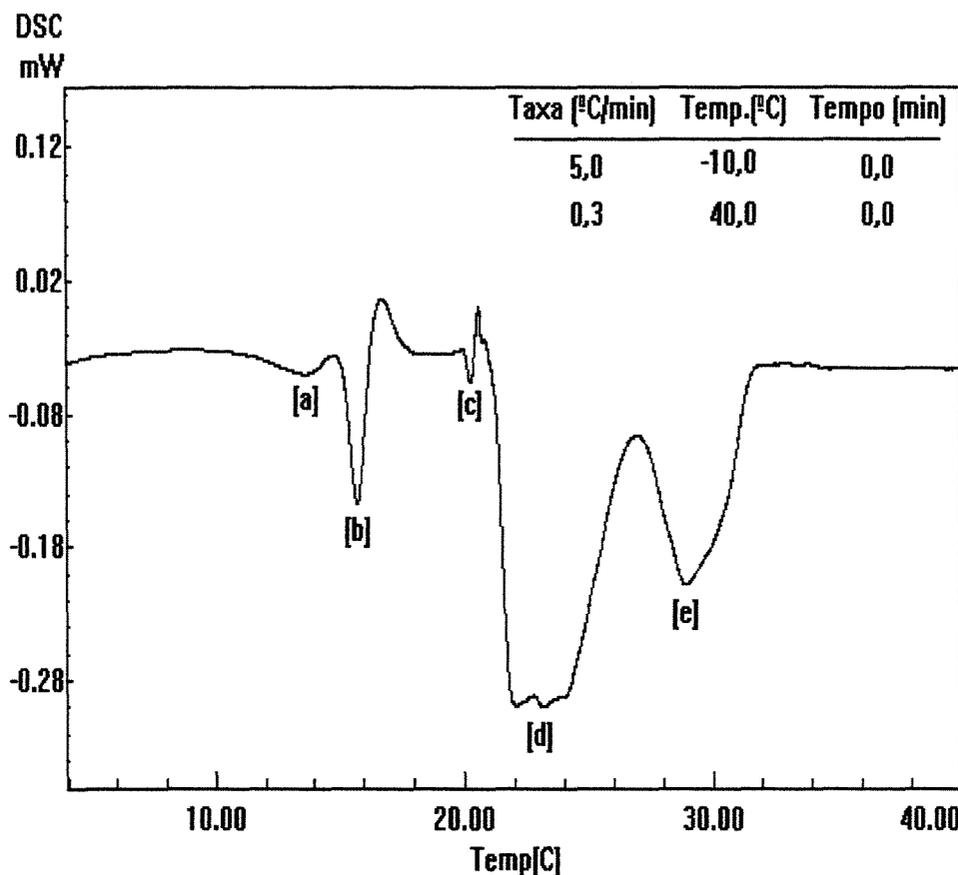
A entalpia de fusão de uma gordura corresponde ao seu calor latente, ou seja, é a energia que deve ser fornecida à amostra para que ocorra uma completa fusão da gordura. Constata-se que o maior valor de entalpia de fusão (em valores absolutos) para o pico maior foi o da manteiga de cacau importada, devido ao seu maior teor de triglicerídeos monoinsaturados e maiores teores de gordura sólida. O valor apresentado (92,6 J/g ou 22,1 cal/g) é muito próximo aos citados por WONG SOON (1991) para manteigas de cacau temperadas procedentes da Malásia.

Com relação à temperatura de início de fusão - *Tonset* (°C), temperatura de término de fusão - *Tendset* e temperatura máxima de fusão - *Tmáx*, não foram observadas grandes diferenças entre as gorduras, com destaque apenas para a manteiga de cacau importada, que apresentou maior valor de *Tendset* no segundo pico, comparada com as demais.

Uma outra forma de se comparar as diferentes gorduras é através do quociente entre as entalpias de fusão do segundo e do primeiro pico,  $\Delta H_2/\Delta H_1$ , mostrado na Tabela 4.7. Constata-se que o valor obtido para a manteiga de cacau importada foi o maior, devido ao seu maior teor de triglicerídeos monoinsaturados. A manteiga de cacau brasileira apresentou valores intermediários, enquanto a gordura de cupuaçu apresentou o menor valor. Esses resultados estão de acordo com o esperado e se refletem nas características de dureza das gorduras.

### 4.3 Polimorfismo

A Figura 4.10 e a Tabela 4.8 apresentam as transições polimórficas da manteiga de cacau importada (MC2), obtidas em DSC.



**Figura 4.10** Transições polimórficas da manteiga de cacau obtidas por DSC

**Tabela 4.8** Formas Cristalinas da manteiga de cacau com suas respectivas nomenclaturas sistemáticas e pontos de fusão

Picos	Formas (transições)	T onset (°C)	T máx. (°C)	T endset (°C)	Alt. Máx. (mW/mg) (absoluto)	ΔH (J/g) (absoluto)
(a)	I – II	11,3	13,6	14,7	0,003	1,0
(b)	II – III	15,1	15,8	16,4	0,024	4,3
(c)	III – IV	20,4	20,6	—	0,006	0,8
(d)	IV – V	21,1	23,3	26,5	0,044	33,3
(e)	V	27,4	29,0	31,5	0,023	12,2

(—) não detectado pelo software

No termograma apresentado na Figura 4.10, os vários picos detectados representam as transições polimórficas da manteiga de cacau.

O primeiro pico endotérmico, de menor magnitude (a), representa a fusão da Forma Cristalina I, de baixo ponto de fusão (temperatura máxima do pico de 13,6°C). Esta forma é caracterizada por ser muito instável e difícil de ser detectada em DSC, e foi obtida devido ao rápido resfriamento até a temperatura de -45°C, com taxa média de resfriamento de 20°C/seg. Ensaios preliminares mostraram que a permanência da amostra a -45°C, durante 30 minutos, foi fundamental para a estabilização da amostra na Forma I. O aquecimento lento de -10°C até 40°C, a uma taxa de 0,3°C/min, também foi determinante para a obtenção dessa forma cristalina. A Forma I se transformou rapidamente na Forma II, de maior ponto de fusão e maior estabilidade termodinâmica. O segundo pico endotérmico (b) representa a fusão da Forma II. Logo em seguida, a gordura líquida na Forma II se cristaliza na Forma III, como pode ser observado pelo pico exotérmico formado. O terceiro pico endotérmico (c) representa a fusão da Forma III. Observa-se que os picos endotérmicos (c) e (d) novamente estão separados por um pico exotérmico, o qual representa a cristalização da gordura líquida na Forma IV, cuja fusão é apresentada no pico (d). O pico (e) foi a última transição detectada e corresponde a fusão da Forma V.

Como já apresentada na revisão, segundo WILLE e LUTTON, (1966), ao contrário das demais transições que ocorrem no estado líquido, a transformação da Forma V para a Forma Cristalina VI somente ocorre no estado sólido. Além disso, é uma transição lenta comparada com as demais, podendo levar até 4 meses para a completa transformação e, portanto, não foi detectada nos ensaios com DSC.

Se compararmos os resultados obtidos aos da Tabela 2.5, observa-se que eles se aproximam mais dos valores encontrados por Davis e Dimick

(1986), citados por LOISEL *et al.* (1998), porém com valores um pouco inferiores para as Formas II, III, IV e V.

Testes similares foram realizados com a gordura de cupuaçu neutralizada, com o objetivo de se estudar a sua natureza polimórfica. Os resultados são apresentados na Figura 4.11 e na Tabela 4.9.

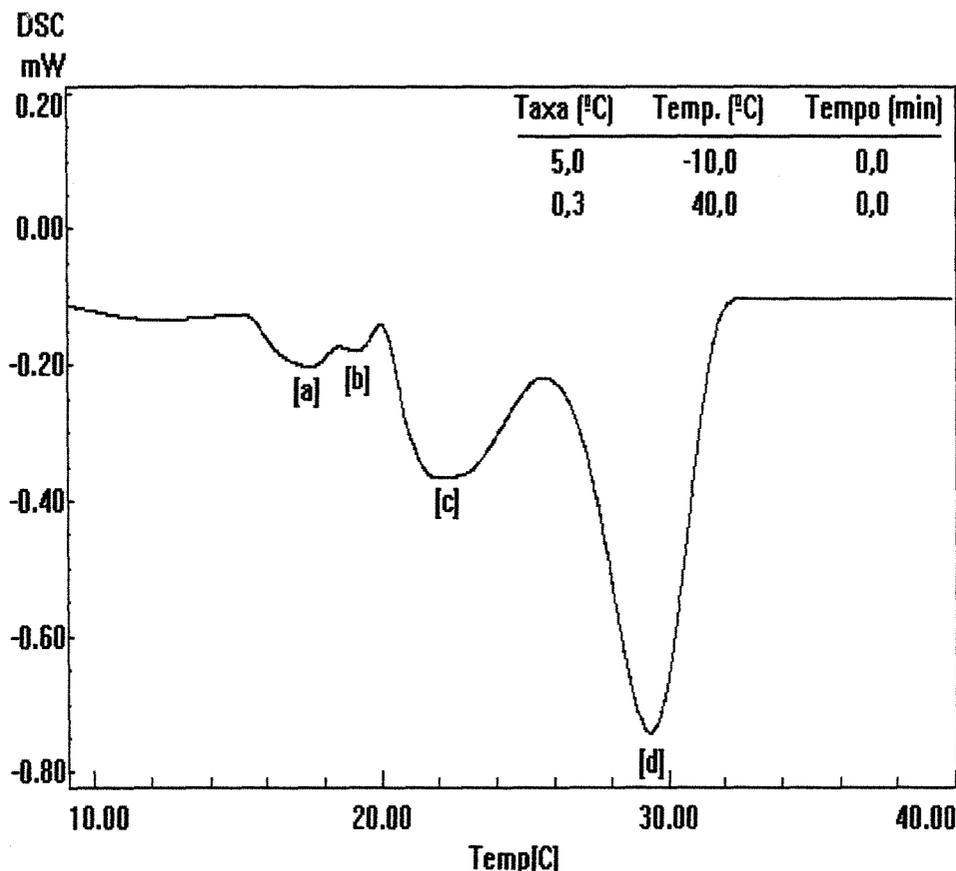


Figura 4.11 Transições polimórficas da gordura de cupuaçu obtidas por DSC

Tabela 4.9 Formas Cristalinas da gordura de cupuaçu com seus respectivos pontos de fusão

Picos	Formas (transições)	T onset (°C)	T máx. (°C)	T endset (°C)	Alt. Máx. (mW/mg) (absoluto)	ΔH (J/g) (absoluto)
(a)	II – III	15,6	17,5	18,4	0,004	2,1
(b)	III – IV	---	19,1	19,9	0,002	0,4
(c)	IV – V	20,2	21,8	25,4	0,016	10,7
(d)	V	26,8	29,4	31,7	0,040	26,9

(---) não detectado pelo software

Na Figura 4.11, observam-se quatro picos endotérmicos. O pico de maior magnitude (d), com temperatura máxima de 29,4°C e faixa de fusão entre 26,8°C e 31,7°C, apresentou valores muito próximos aos da manteiga de cacau para a fusão da Forma V (Tabela 4.8).

Como as transições entre as fases ocorrem progressivamente, de acordo com a estabilidade termodinâmica crescente das formas polimórficas, tudo indica que o pico (c) representa a fusão da Forma Cristalina IV. Além disso, os valores de *Tonset*, *Tmáxima* e *Tendset* também foram próximos aos obtidos para a manteiga de cacau nessa mesma transição (Tabela 4.8).

Como na manteiga de cacau, os próximos dois picos, (b) e (a), apresentam menores magnitudes. Novamente, se compararmos esses valores aos resultados obtidos para a manteiga de cacau, pode-se afirmar que os dois picos representam as fusões das Formas III e II, respectivamente. A Forma I não foi detectada para a gordura de cupuaçu.

Conclui-se que a gordura de cupuaçu apresenta comportamento polimórfico muito próximo ao da manteiga de cacau. Em ambos os casos, os maiores valores obtidos de entalpia de fusão são para as Formas IV e V, revelando a preferência de cristalização das duas gorduras nessas formas cristalinas quando submetidas ao mesmo processo de temperagem.

Os resultados obtidos indicam que, da mesma maneira como para a manteiga de cacau, a forma cristalina estável da gordura de cupuaçu também é a Forma  $\beta$  (ou V). Isso é particularmente importante na definição das condições de cristalização durante o fracionamento térmico. Além disso, servem para auxiliar na definição do processo de temperagem de chocolates fabricados com gordura de cupuaçu.

## 4.4 Fracionamento térmico da gordura de cupuaçu

### 4.4.1 Ensaio preliminares

Com base em informações obtidas na literatura, as variáveis de processo escolhidas para estudo no fracionamento térmico foram a temperatura de cristalização da gordura ( $T_c$ ) e a velocidade de agitação ( $V_a$ ). Foram realizados vários ensaios preliminares, com o objetivo de se determinar os limites mínimo e máximo dessas variáveis para a gordura de cupuaçu, que permitissem a obtenção de uma estearina adequada. Os ensaios preliminares também foram importantes para definir as melhores condições experimentais para o fracionamento térmico e para a etapa posterior de filtração. Esses estudos permitiram definir o tipo de impulsor mais adequado para o agitador, o lote ideal para cada fracionamento, a temperatura inicial de fracionamento e o tempo de estabilização da gordura derretida, o sistema de filtração, o melhor tipo de papel de filtro, as condições de vácuo, a espessura máxima tolerada para a torta de estearina e o tempo de filtração necessário.

O tipo de impulsor foi definido em função do fluxo desejado e das características geométricas e de troca térmica do reator de cristalização utilizado. Optou-se por um impulsor simples, do tipo placa plana, construído em acrílico, com 13 centímetros de comprimento e 3,5 centímetros de altura (Figura 3.2). As arestas eram arredondadas e a distância entre o impulsor e as paredes do reator eram de aproximadamente 1 centímetro, permitindo a boa formação e movimentação dos cristais de gordura durante o fracionamento, sem propiciar o aparecimento de zonas mortas dentro do reator.

A quantidade de gordura utilizada em cada experimento foi escolhida com base na capacidade do reator de cristalização e também em função da disponibilidade de matéria-prima. Foi escolhido um lote de 600 gramas de gordura

para cada ensaio, capaz de fornecer estearinas em quantidade suficiente para a realização das análises de caracterização física, química e térmica.

A temperatura inicial de fracionamento e o tempo de estabilização da gordura derretida foram definidos em função das características intrínsecas da gordura de cupuaçu, baseando-se no resultado da análise de teor de gordura sólida (SFC) obtido em Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

O sistema de filtração a vácuo escolhido era composto por dois funis de *buechner* acoplados a dois *kitassatos* de 1000 ml, interligados entre si por mangueiras de silicone (Figura 3.2). O aparato permitia a filtração de todo o lote de uma única vez, através da distribuição homogênea da massa cristalizada nos dois funis (aproximadamente 300 gramas em cada funil). Todo o sistema era mantido dentro de uma câmara com temperatura controlada, nas mesmas condições de temperatura do fracionamento. O tipo de filtro utilizado foi o de papel, WHATMAN número 1, o qual possibilitou uma boa separação dos cristais de estearina em vácuo de 0,8 atm. Nessas condições, a espessura da torta de estearina nunca ultrapassou 1 centímetro, permitindo um bom escoamento da fase oleína durante a etapa de filtração.

Nos testes preliminares, limitou-se o tempo de fracionamento a 24 horas para fins de viabilidade econômica do processo. As respostas de interesse foram o tempo de fracionamento ( $t_f$ ), o rendimento da fração estearina e as características físicas e químicas das frações obtidas: índice de iodo e ponto de fusão.

Para as condições geométricas do reator de cristalização, do impulsor e do sistema de filtração utilizados, os resultados obtidos dos ensaios preliminares permitiram concluir que:

a) Temperatura de cristalização ( $T_c$ ): não foi observada a olho nu a formação de cristais de gordura em temperaturas de fracionamento superiores a 32°C no

período de 24 horas. Por outro lado, temperaturas inferiores a 26°C levaram à cristalização e ao endurecimento total da gordura. Para temperaturas entre 26°C e 31°C e, em função da influência da velocidade de agitação, o fracionamento ocorreu mais rapidamente, levando de 3,5 a 15 horas.

b) Velocidade de agitação ( $V_a$ ): os ensaios preliminares confirmaram os dados da literatura consultada, com melhores resultados para rotações mais baixas. Velocidades altas de agitação (superiores a 30 rpm) proporcionaram a formação de um grande número de cristais pequenos, formando uma massa com aspecto “gelatinoso”, dificultando a etapa de filtração e levando a uma estearina de baixa qualidade (baixo ponto de fusão e alto índice de iodo).

c) Sistema de filtração: os ensaios preliminares indicaram que o uso de dois funis promoveu uma filtração mais rápida e eficiente, já que a coluna de massa semicristalizada dentro dos funis fica menor, facilitando a filtração. Com isso, obtêm-se estearinas com menor proporção de oleína ocluída e, conseqüentemente, mais duras. Observou-se também que para haver uma boa filtração, dois requisitos devem ser atendidos: os cristais devem estar bem formados, isto é, devem estar bem individualizados e consistentes e a massa (cristais + óleo) deve estar visualmente líquida, ou seja, não apresentar consistência pastosa. Estas características relacionam-se diretamente com a temperatura de fracionamento, a velocidade de rotação e o tempo de processo.

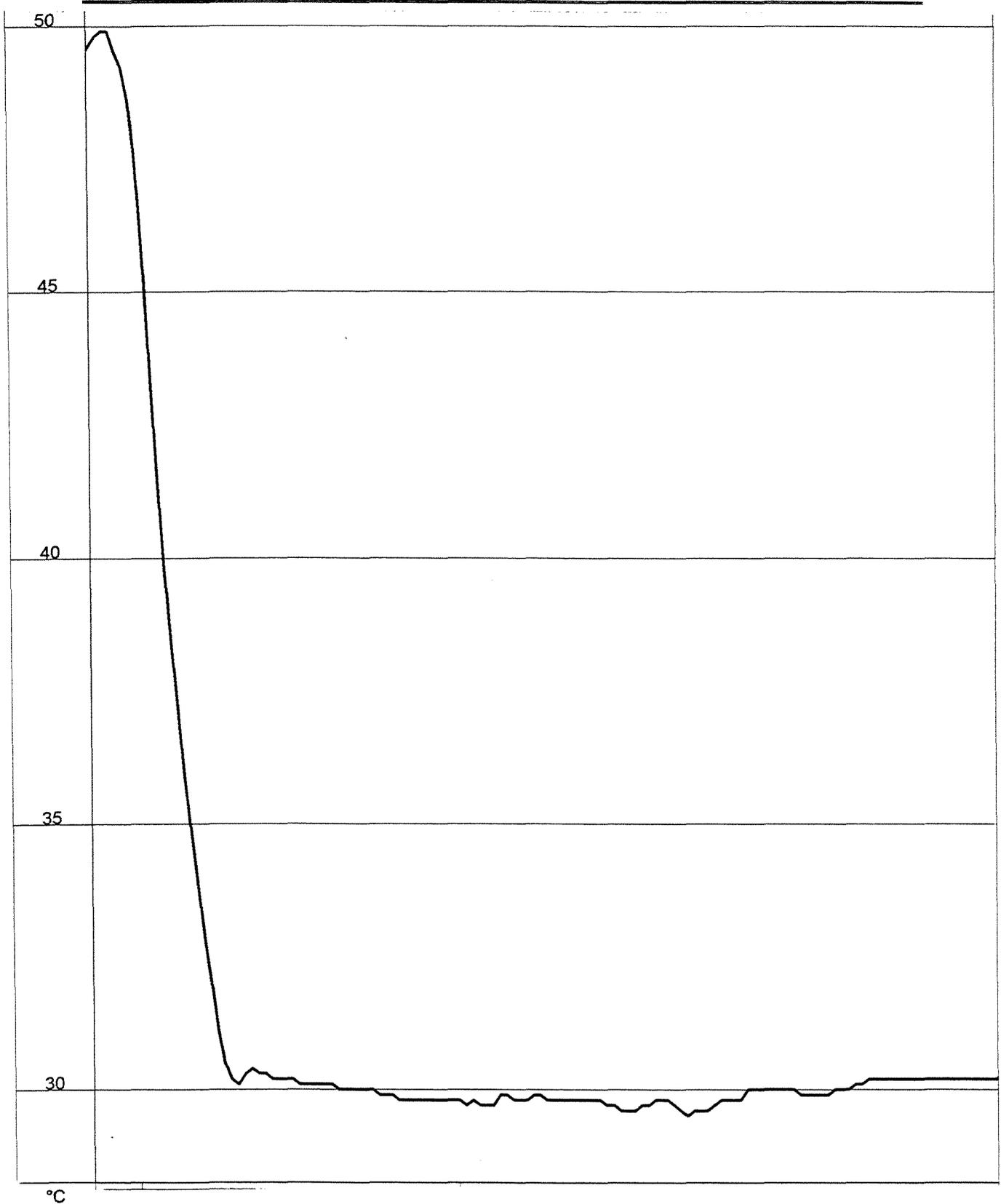
d) Vácuo: condições de vácuo muito fortes no início da etapa de filtração podem provocar a destruição parcial dos cristais formados devido à forte sucção. Isso ocorreu principalmente em condições de fracionamento com tempos menores e velocidades mais altas, onde os tamanhos dos cristais formados eram menores. Como os dois funis estavam conectados entre si por uma mangueira na forma de T, com alimentação única na bomba de vácuo, Figura 3.2, optou-se por realizar uma filtração em duas etapas: na primeira etapa aplicava-se o vácuo do sistema

(0,8 atm) distribuído nos dois funis, durante 30 minutos. Uma vez removida praticamente toda a oleína presente, uma das extremidades da mangueira era obstruída e aplicava-se o vácuo do sistema (0,8 atm) ) em cada funil durante 15 minutos, com a finalidade de se obter uma estearina bem seca, com o mínimo de oleína presente.

e) Filtro utilizado: o filtro utilizado deve ser resistente ao vácuo aplicado e deve apresentar porosidade adequada para reter os cristais formados durante o fracionamento. Filtros com poros muito grandes influenciam no rendimento de estearina, uma vez que há perda dos cristais menores através dos poros, durante a aplicação do vácuo. Os resultados mais satisfatórios foram alcançados com o filtro de papel WHATMAN número 1.

f) Curvas de resfriamento: o uso do banho auxiliar (AGM) dotado de serpentina interna para reaquecimentos da água foi eficiente, retardando o abaixamento da temperatura da gordura dentro do cristalizador e obtendo-se o resfriamento lento desejado. A taxa de resfriamento variou de 0,20 a 0,25°C/min, dependendo das condições de fracionamento utilizadas.

A Figura 4.12 mostra a curva de resfriamento da gordura de cupuaçu a 20 rpm na temperatura de 30°C, obtida no registrador de dados TESTOSTOR.



**Figura 4.12** Curva de resfriamento da gordura de cupuaçu neutralizada (GCN) a 20 rpm, na temperatura de 30°C.

Embora as curvas não tenham apresentado um perfil linear na etapa de resfriamento da gordura, as baixas taxas alcançadas (0,20 a 0,25°C/min) foram suficientes para uma boa formação dos núcleos de cristais, conforme já mencionado por Deman (1968) e Schaap e Rutten (1976), citados por GRALL e HARTEL (1992).

#### 4.4.2 Planejamento experimental

Com base nos resultados obtidos nos ensaios preliminares, optou-se por realizar um Planejamento Fatorial ( $3^1 \times 2^1$ ), com a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) variando em três níveis e a velocidade de agitação ( $V_a$ ) variando em dois níveis, envolvendo seis tratamentos com repetição, totalizando 12 ensaios. O objetivo do planejamento foi avaliar os efeitos principais e de interação dos fatores  $T_c$  e  $V_a$  nas respostas estudadas:  $t_f$  (tempo total de fracionamento),  $\Delta P_f$  (diferença entre o ponto de fusão das frações estearina e oleína),  $\Delta I_i$  (diferença entre o índice de iodo das frações estearina e oleína),  $Se_{25^\circ C}$  (teor de gordura sólida da estearina na temperatura de 25 °C) e  $\Delta Se (25^\circ C-35^\circ C)$  (diferença entre o teor de gordura sólida da estearina entre 25 e 35°C). A Tabela 4.10 mostra os fatores e níveis estudados no planejamento experimental.

**Tabela 4.10** Fatores e níveis estudados no Planejamento Experimental

Fatores	Níveis		
Temperatura de cristalização- $T_c$ (°C)	$26 \pm 0,5^\circ C$	$28 \pm 0,5^\circ C$	$30 \pm 0,5^\circ C$
Velocidade de agitação - $V_a$ (rpm)	$10 \pm 1rpm$	-----	$20 \pm 1rpm$

O tempo total de fracionamento ( $t_f$ ) foi definido através da determinação periódica da viscosidade aparente da massa de gordura durante a cristalização e por meio de análises visuais dos cristais formados. A Tabela 4.11 mostra os resultados obtidos no planejamento experimental.

**Tabela 4.11** Respostas obtidas no Planejamento Fatorial ( $3^1 \times 2^1$ )

Ordem	Variáveis		Respostas				
	Tc (°C)	Va (rpm)	tf (min)	$\Delta Pf$ ( $pf_e - pf_o$ )	$\Delta li$ ( $li_o - li_e$ )	Se (25°C)	$\Delta Se$ (25°C-35°C)
2	28	10	300	0,72±0,03	2,80±0,40	39,30	38,07
5	28	20	315	0,43±0,03	0,20±0,40	39,56	38,53
2	28	10	300	0,61±0,05	0,81±0,20	38,25	37,09
1	26	10	210	0,34±0,03	2,50±0,40	37,67	36,78
3	30	10	750	2,91±0,05	6,40±0,45	55,34	47,26
1	26	10	210	0,31±0,04	0,28±0,20	39,04	38,02
3	30	10	750	2,97±0,10	6,50±0,85	55,26	47,12
6	30	20	690	<b>3,95±0,05</b>	<b>7,30±0,20</b>	<b>59,96</b>	<b>47,99</b>
4	26	20	165	0,34±0,05	0,10±0,25	39,17	38,50
6	30	20	660	<b>3,40±0,05</b>	<b>6,40±0,10</b>	<b>52,23</b>	<b>47,45</b>
4	26	20	170	0,10±0,05	0,60±0,50	37,95	36,92
5	28	20	280	0,48±0,05	0,70±0,30	38,42	37,48

As Tabelas 4.12 a 4.16 mostram os resultados das Análises de Variância obtidos através do *Software* estatístico MINITAB para as cinco respostas estudadas.

**Tabela 4.12** Análise de Variância para tf

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F <sub>0</sub>	P
Tc (°C)	2	610137	610137	<b>1702,71</b>	0,000
Va (rpm)	1	4800	4800	<b>26,79</b>	0,002
Tc (°C) x Va (rpm)	2	2638	2638	<b>7,36</b>	0,024
Resíduo	6	1075	1075		
Total	11	618650			

**Tabela 4.13** Análise de Variância para  $\Delta Pf$

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F <sub>0</sub>	P
Tc (°C)	2	22,4569	22,4569	<b>355,33</b>	0,000
Va (rpm)	1	0,0588	0,0588	1,86	0,221
Tc (°C) x Va (rpm)	2	0,5366	0,5366	<b>8,49</b>	0,018
Resíduo	6	0,1896	0,1896		
<b>Total</b>	<b>11</b>	<b>23,2418</b>			

**Tabela 4.14** Análise de Variância para  $\Delta li$

Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F <sub>0</sub>	P
Tc (°C)	2	85,297	85,297	<b>50,13</b>	0,000
Va (rpm)	1	1,327	1,327	1,56	0,258
Tc (°C) x Va (rpm)	2	1,751	1,751	1,03	0,413
Resíduo	6	5,104	5,104		
<b>Total</b>	<b>11</b>	<b>93,479</b>			

**Tabela 4.15** Análise de Variância para Se (25°C)

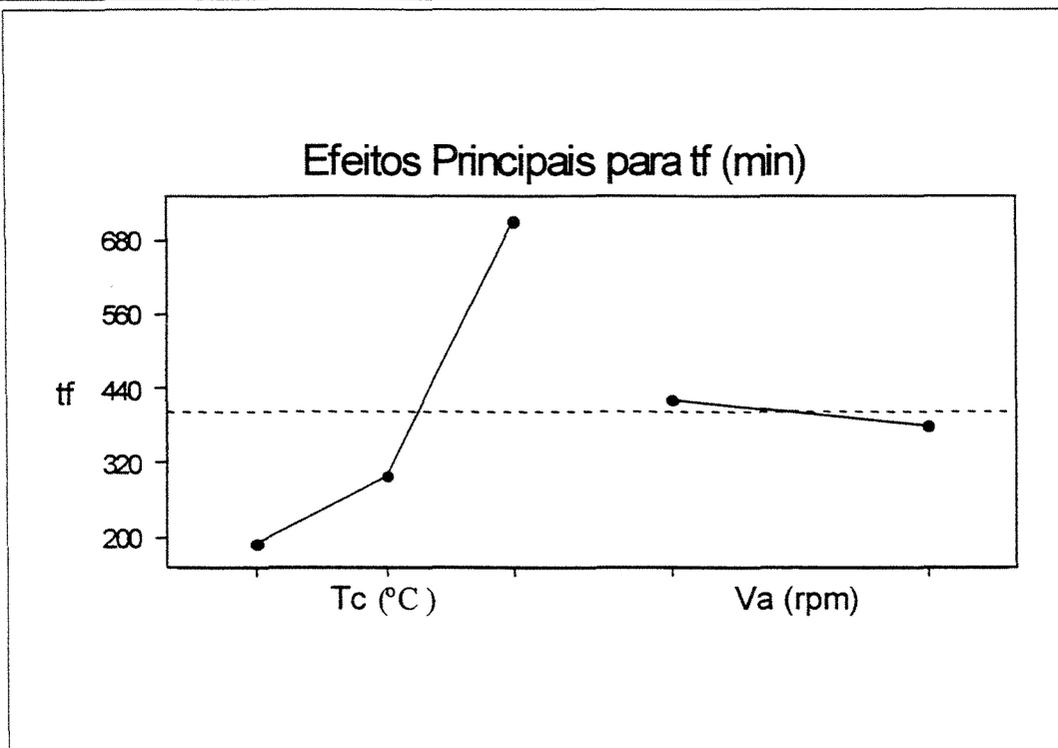
Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F <sub>0</sub>	P
Tc (°C)	2	773,52	773,52	<b>70,83</b>	0,000
Va (rpm)	1	0,49	0,49	0,09	0,774
Tc (°C) x Va (rpm)	2	0,23	0,23	0,02	0,979
Resíduo	6	32,76	32,76		
<b>Total</b>	<b>11</b>	<b>807,01</b>			

**Tabela 4.16** Análise de Variância para  $\Delta Se$  (25°C- 35°C)

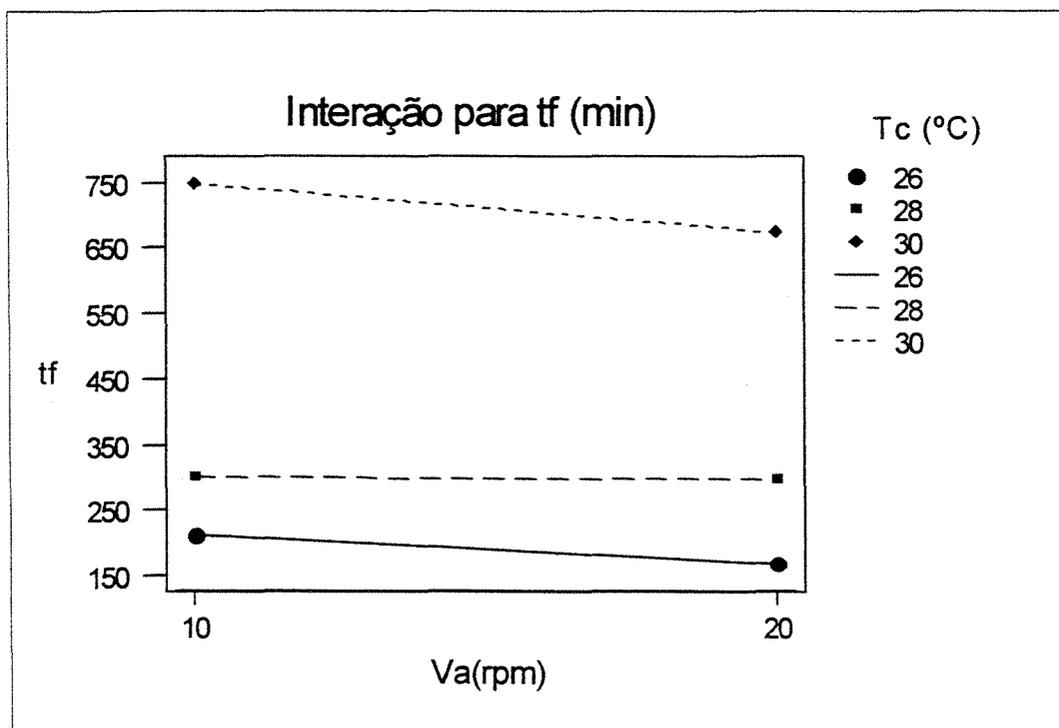
Fonte de variação	Graus de liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado médio	F <sub>0</sub>	P
Tc (°C)	2	255,240	255,240	<b>238,99</b>	0,000
Va (rpm)	1	0,533	0,533	1,00	0,356
Tc (°C) x Va (rpm)	2	0,024	0,024	0,02	0,978
Resíduo	6	3,204	3,204		
<b>Total</b>	<b>11</b>	<b>259,002</b>			

As Figuras 4.13 a 4.22, construídas a partir das Tabelas 4.12 a 4.16, auxiliaram na interpretação visual dos efeitos detectados como significativos e não-significativos.

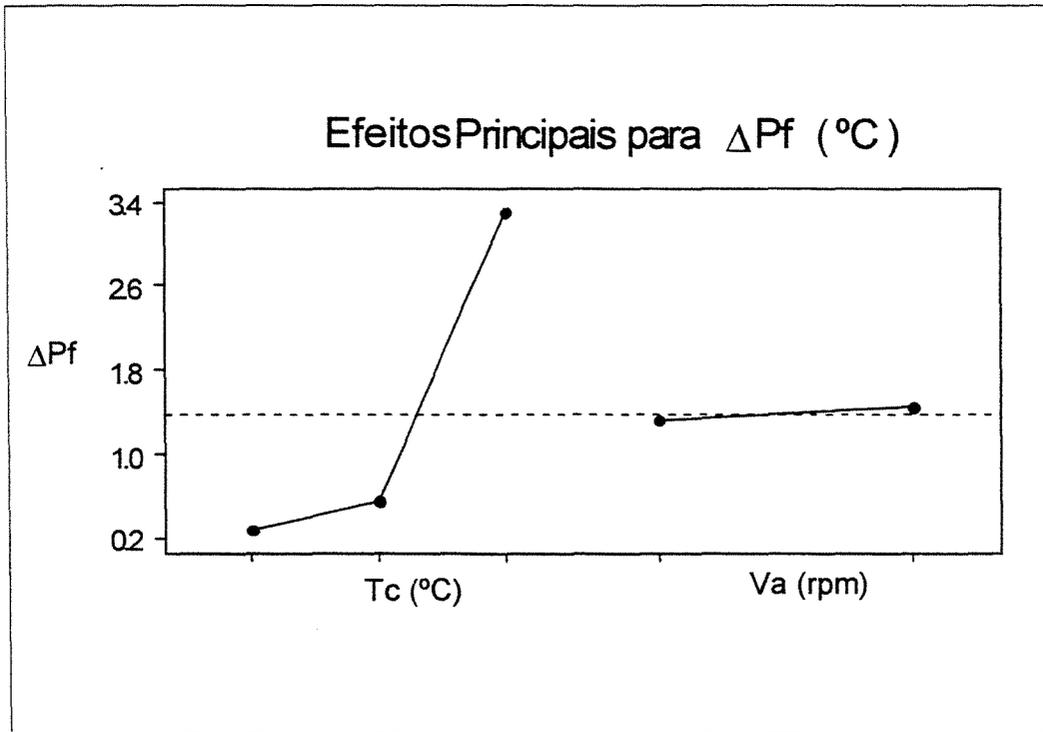
Através dos resultados das Análises de Variância, se considerarmos um nível de significância,  $\alpha$ , igual a 5%, temos que  $F_{\alpha}(v_1, v_2) = F_{5\%}(2,6) = 5,14$ , e ainda, se para  $F_0 > F_{\alpha}(v_1, v_2)$  o efeito em questão for significativo estatisticamente a um nível de confiança de 100 (1- $\alpha$ )%, ou seja, 95%, podemos concluir que o efeito principal da temperatura de cristalização (Tc) foi significativo para todas as respostas estudadas, com maior influência no tempo de fracionamento, enquanto o efeito principal da velocidade de agitação foi significativo somente para o tempo de fracionamento. A velocidade de agitação apresentou efeito de interação estatisticamente significativo ao nível de 5% com a temperatura de cristalização, para o tempo de fracionamento e para  $\Delta Pf$ , confirmando a necessidade da escolha correta dessa variável em processos de fracionamento térmico.



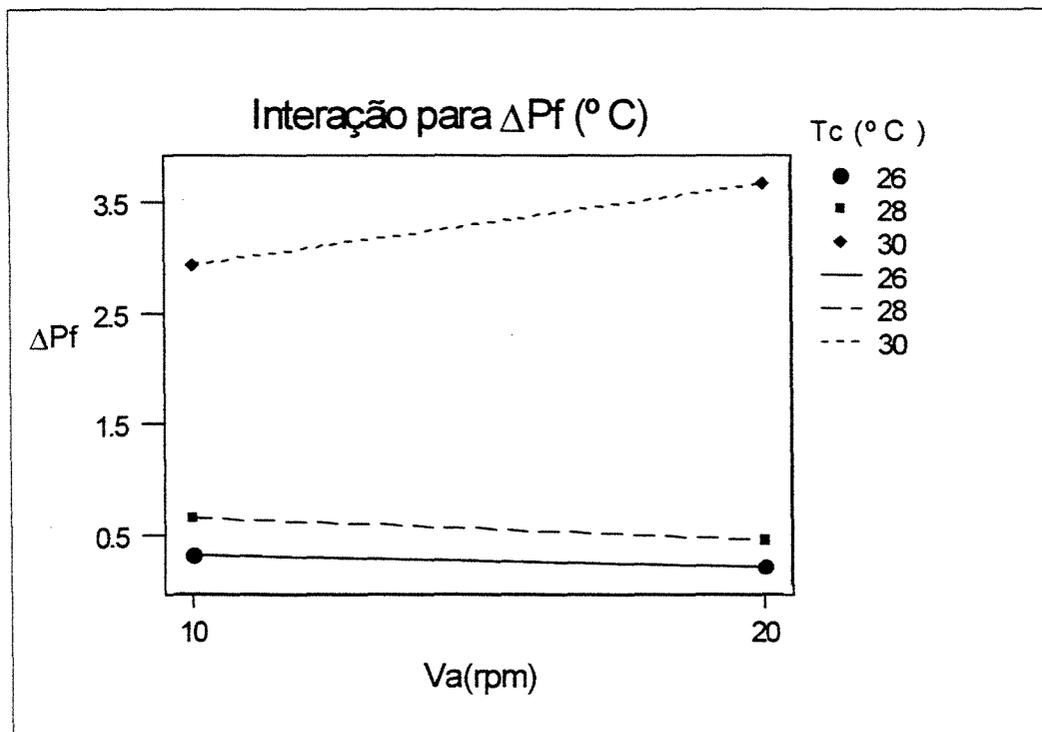
**Figura 4.13** Efeitos principais dos fatores temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de agitação ( $V_a$ ) no tempo de fracionamento ( $t_f$ )



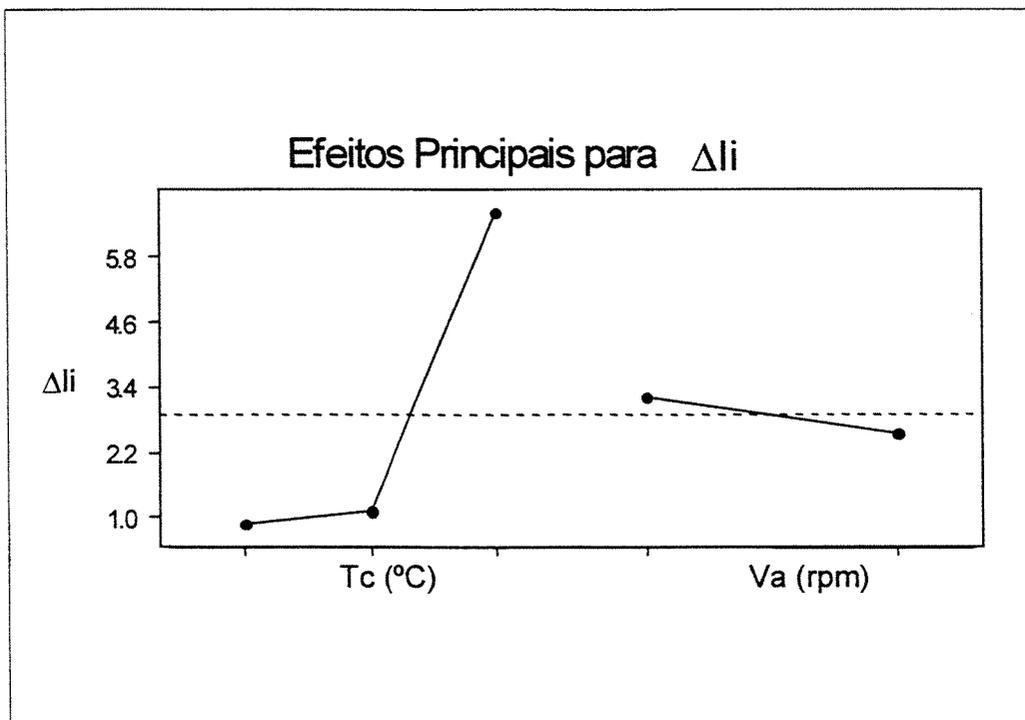
**Figura 4.14** Efeitos de interação entre os fatores temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de agitação ( $V_a$ ) no tempo de fracionamento ( $t_f$ )



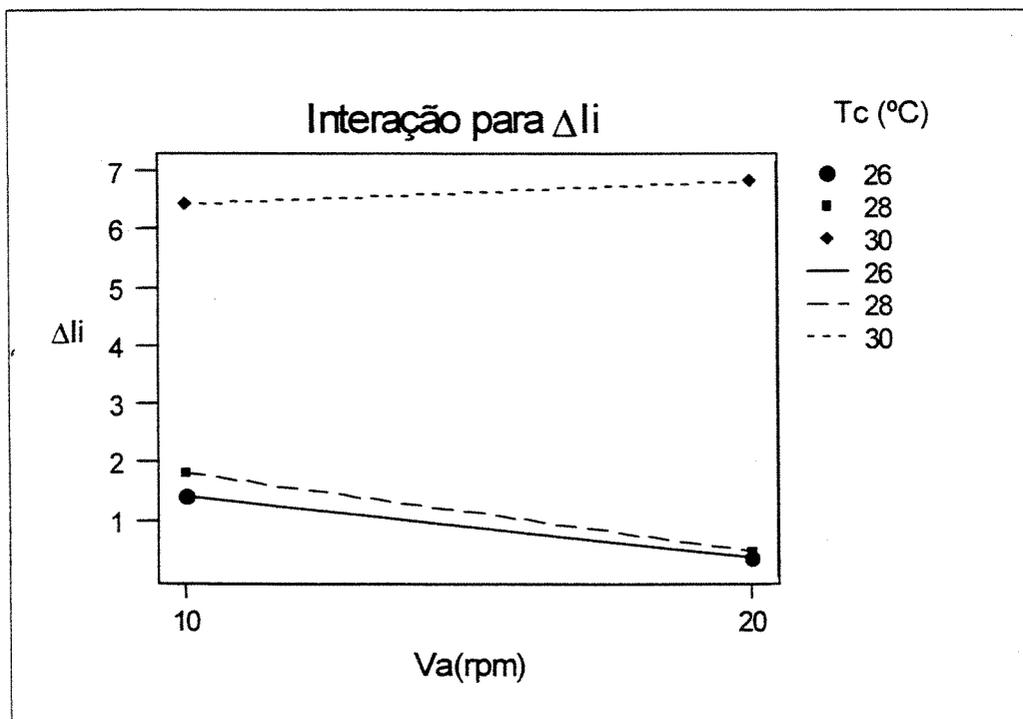
**Figura 4.15** Efeitos principais dos fatores temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de agitação ( $V_a$ ) no  $\Delta P_f$  das frações



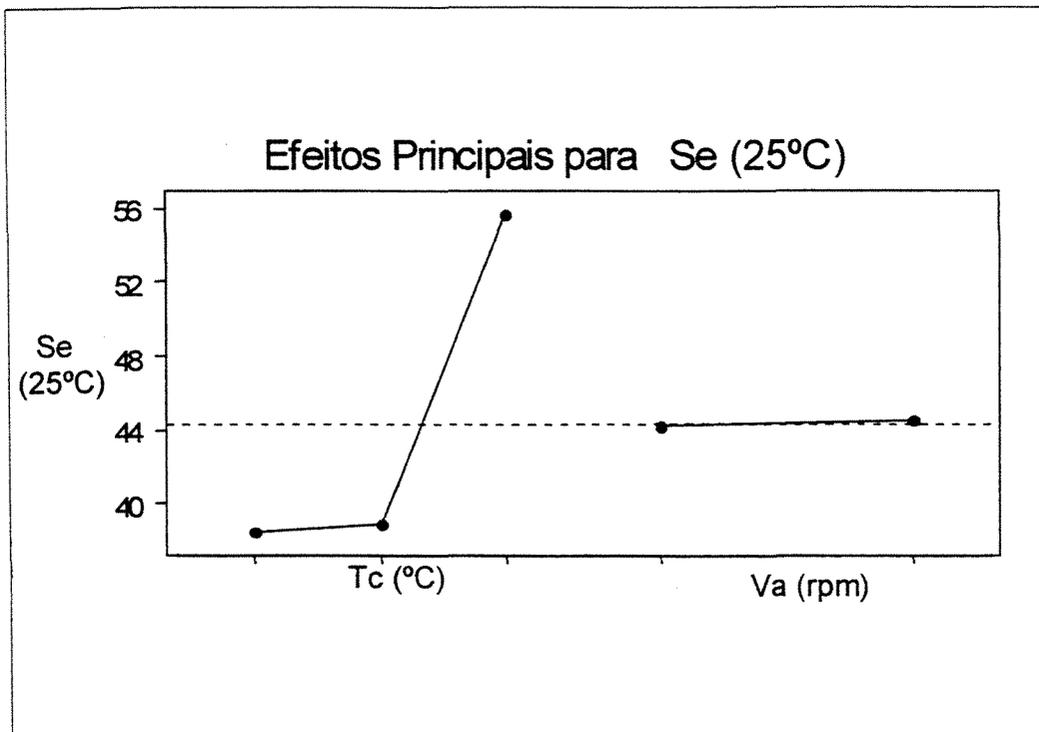
**Figura 4.16** Efeitos de interação entre os fatores temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de agitação ( $V_a$ ) no  $\Delta P_f$  das frações



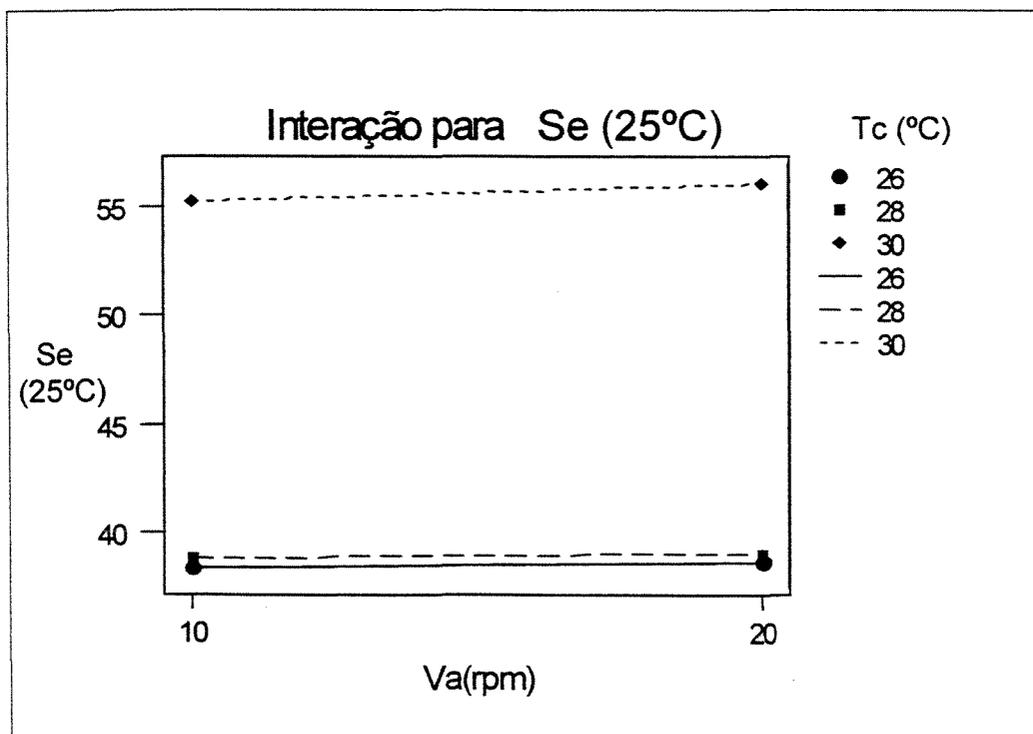
**Figura 4.17** Efeitos principais dos fatores temperatura de cristalização (Tc) e velocidade de agitação (Va) no  $\Delta li$  das frações



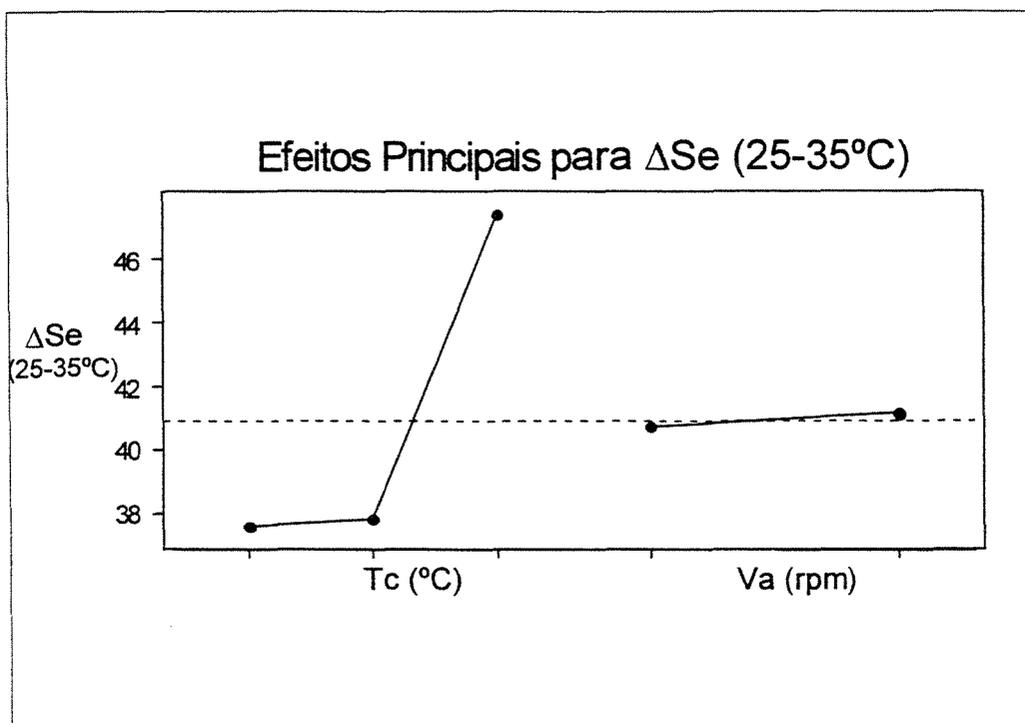
**Figura 4.18** Efeitos de interação entre os fatores temperatura de cristalização (Tc) e velocidade de agitação (Va) no  $\Delta li$  das frações



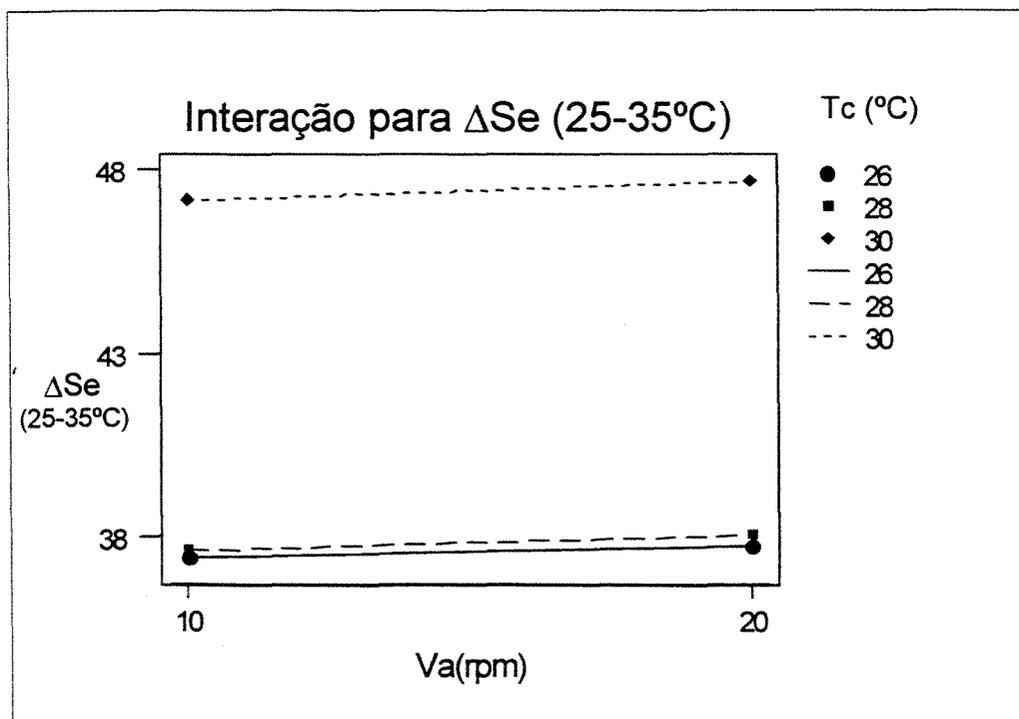
**Figura 4.19** Efeitos principais dos fatores temperatura de cristalização (Tc) e velocidade de agitação (Va) na dureza das estearinas (Se)



**Figura 4.20** Efeitos de interação entre os fatores temperatura de cristalização (Tc) e velocidade de agitação (Va) na dureza das estearinas (Se)



**Figura 4.21** Efeitos principais dos fatores temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de agitação ( $V_a$ ) no perfil de fusão das estearinas ( $\Delta Se$ )



**Figura 4.22** Efeitos de interação entre os fatores temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e velocidade de agitação ( $V_a$ ) no perfil de fusão das estearinas ( $\Delta Se$ )

Nas Figuras 4.13, 4.15, 4.17, 4.19 e 4.21, as inclinações das retas mostram as influências dos fatores  $T_c$  e  $V_a$  nas respostas  $t_f$ ,  $\Delta Pf$ ,  $\Delta PI$ ,  $Se_{25^\circ C}$  e  $\Delta Se$  ( $25^\circ C-35^\circ C$ ), respectivamente. Observa-se que para todas as respostas a temperatura de cristalização foi importante, com as retas apresentando um inclinação acentuada, o mesmo acontecendo com a velocidade de agitação para  $t_f$ , levando-se em consideração o grau de magnitude da escala do eixo das ordenadas. As Figuras 4.14, 4.16, 4.18, 4.20 e 4.22 mostram a importância do efeito de interação  $T_c \times V_a$  nas respostas  $t_f$ ,  $\Delta Pf$ ,  $\Delta PI$ ,  $Se_{25^\circ C}$  e  $\Delta Se$  ( $25^\circ C-35^\circ C$ ), respectivamente. Constata-se mais uma vez que, ao nível de 5%, o efeito de interação foi importante apenas para  $t_f$  e para  $\Delta Pf$ . Para  $t_f$ , a discrepância maior foi na temperatura de  $28^\circ C$ , onde a reta apresentou inclinação um pouco diferente das demais, enquanto para  $\Delta Pf$  o maior efeito foi da temperatura de  $30^\circ C$ . Nas demais Figuras, as retas foram paralelas para todas as condições, indicando não haver efeito de interação significativo.

Nas respostas estudadas, o tempo de fracionamento está correlacionado à produtividade e ao custo de processo, enquanto as demais respostas estão relacionadas diretamente com a qualidade das frações obtidas. Assim, se tomarmos como principal objetivo deste fracionamento térmico a qualidade da fração estearina, ou seja, a obtenção de uma estearina com altos valores de  $\Delta Pf$ ,  $\Delta I_i$ ,  $\Delta Se$  ( $25^\circ C-35^\circ C$ ) e  $Se_{25^\circ C}$ , adequada para ser utilizada pura ou como matéria-prima na obtenção de gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's), conclui-se que as melhores condições de fracionamento para a gordura de cupuaçu neutralizada foram temperatura de cristalização de  $30^\circ C$  e velocidade de agitação de 20 rpm.

#### 4.4.3 Caracterização física, química e térmica das frações

A nomenclatura utilizada para as frações estearina e oleína está apresentada na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17** Nomenclatura das frações estearina e oleína

Nomenclatura	Condição de fracionamento
<b>E26/10</b>	Estearina obtida a 26°C e 10 rpm
<b>E26/20</b>	Estearina obtida a 26°C e 20 rpm
<b>E28/10</b>	Estearina obtida a 28°C e 10 rpm
<b>E28/20</b>	Estearina obtida a 28°C e 20 rpm
<b>E30/10</b>	Estearina obtida a 30°C e 10 rpm
<b>E30/20</b>	Estearina obtida a 30°C e 20 rpm
<b>O26/10</b>	Oleína obtida a 26°C e 10 rpm
<b>O26/20</b>	Oleína obtida a 26°C e 20 rpm
<b>O28/10</b>	Oleína obtida a 28°C e 10 rpm
<b>O28/20</b>	Oleína obtida a 28°C e 20 rpm
<b>O30/10</b>	Oleína obtida a 30°C e 10 rpm
<b>O30/20</b>	Oleína obtida a 30°C e 20 rpm

As Tabelas 4.18 e 4.19 apresentam as composições em ácidos graxos das estearinas e das oleínas, respectivamente, obtidas nas diversas condições de fracionamento térmico.

**Tabela 4.18** Composição em ácidos graxos das estearinas (% de Área do cromatograma)

Ácidos graxos	E26/10	E26/20	E28/10	E28/20	E30/10	E30/20
<b>C16:0</b>	7,1	7,2	7,4	7,5	7,4	6,8
<b>C16:1 <math>\omega</math>7</b>	0,3	0,5	0,2	0,4	--	--
<b>C18:0</b>	33,1	33,0	33,4	33,7	38,6	<b>38,8</b>
<b>C18:1 <math>\omega</math>9</b>	42,4	41,5	42,0	42,0	39,6	<b>39,6</b>
<b>C18:2 <math>\omega</math>6</b>	3,5	3,2	3,5	3,5	2,3	2,6
<b>C18:3<math>\omega</math>3 <math>\alpha</math></b>	0,1	0,3	0,1	--	--	--
<b>C20:0</b>	10,7	9,8	10,3	9,9	9,5	10,8
<b>C20:1<math>\omega</math>11</b>	0,3	0,3	0,3	0,2	--	0,4
<b>C22:0</b>	1,7	1,5	1,5	1,4	1,8	1,1
<b>C24:0</b>	0,2	0,2	0,2	--	0,8	--
<b>Saturados (%)</b>	<b>52,8</b>	<b>51,7</b>	<b>52,8</b>	<b>52,5</b>	<b>58,1</b>	<b>57,5</b>
<b>Monoinsaturados (%)</b>	<b>43,0</b>	<b>42,3</b>	<b>42,5</b>	<b>42,6</b>	<b>39,6</b>	<b>40,0</b>
<b>Poliinsaturados (%)</b>	<b>3,6</b>	<b>3,5</b>	<b>3,6</b>	<b>3,5</b>	<b>2,3</b>	<b>2,6</b>

$\omega$  = ômega

$\alpha$  = alfa

(--) não identificado

**Tabela 4.19** Composição em ácidos graxos das oleínas (% de Área do cromatograma)

Ácidos Graxos	026/10	026/20	028/10	028/20	030/10	030/20
<b>C16:0</b>	8,0	7,6	8,4	7,6	7,3	9,3
<b>C16:1 <math>\omega</math>7</b>	0,2	0,3	—	0,2	0,2	—
<b>C18:0</b>	33,1	33,1	33,6	33,5	32,8	32,1
<b>C18:1 <math>\omega</math>9</b>	43,7	42,9	44,3	43,6	43,2	45,5
<b>C18:2 <math>\omega</math>6</b>	3,5	3,6	3,4	3,4	3,6	3,7
<b>C18:3<math>\omega</math>3 <math>\alpha</math></b>	—	—	—	0,2	0,1	—
<b>C20:0</b>	9,6	10,6	9,2	10,1	10,6	8,3
<b>C20:1<math>\omega</math>11</b>	0,3	0,3	—	—	0,3	—
<b>C22:0</b>	1,5	1,5	1,2	1,5	1,7	1,1
<b>C24:0</b>	0,2	0,2	—	—	0,2	—
<b>Saturados (%)</b>	52,4	53,0	52,4	52,7	52,6	<b>50,8</b>
<b>Monoinsaturados (%)</b>	44,2	43,5	44,3	43,8	43,7	<b>45,5</b>
<b>Poliinsaturados (%)</b>	3,5	3,6	3,4	3,6	3,7	<b>3,7</b>

 $\omega$  = ômega; $\alpha$  = alfa

(—) não identificado

Constata-se que somente as frações obtidas na temperatura de fracionamento de 30°C sofreram alterações importantes com relação à composição em ácidos graxos inicial da gordura de cupuaçu neutralizada (Tabela 4.3). Uma possível explicação para isso é que, em função do maior número de núcleos formados a 26 e 28°C, o crescimento dos cristais acabou sendo prejudicado. A viscosidade da massa de cristais aumentou rapidamente (ver Item 4.4.4), impedindo o prosseguimento do fracionamento térmico. Embora em termos de processo o tempo de fracionamento foi menor, nas condições de vácuo

utilizadas na etapa de filtração (0,8 atm), observaram-se perdas de cristais através do filtro. Já no fracionamento a 30°C, o menor número de núcleos formados permitiu um crescimento lento e progressivo dos cristais, os quais tornaram-se, ao final do fracionamento, firmes e resistentes, possibilitando uma filtração efetiva, sem perdas, com a fase oleína escoando livremente entre os cristais de estearina formados.

Nas estearinas obtidas a 30°C, houve uma redução na quantidade dos ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, principalmente os monoinsaturados, variando de 44% na gordura de cupuaçu neutralizada para 40% (20 rpm), com redução principal no ácido oléico. Também houve um aumento nos ácidos graxos saturados, variando de 52,6% da gordura de cupuaçu neutralizada para 57,5% (20 rpm), sendo o ácido esteárico o principal responsável por esse aumento. Por outro lado, nas oleínas as alterações foram muito pequenas, mesmo na temperatura de 30°C, com destaque para a oleína obtida a 20 rpm onde houve uma diminuição no teor de ácidos graxos saturados e um aumento no teor de ácidos graxos monoinsaturados.

As Tabelas 4.20 e 4.21 apresentam as composições em triglicerídeos das estearinas e das oleínas obtidas nas diversas condições de fracionamento térmico.

**Tabela 4.20** Composição em triglicerídeos das estearinas obtidas nas diversas condições de fracionamento térmico (% de Área do cromatograma)

Triglicerídeo	E26/10	E26/20	E28/10	E28/20	E30/10	E30/20
<b>PliP</b>	0,92	0,48	0,92	0,87	---	---
<b>OOO</b>	3,76	3,31	3,50	3,55	2,44	2,46
<b>POO</b>	6,45	7,74	6,23	5,80	4,20	4,03
<b>Plis + POP</b>	1,78	---	1,67	1,46	1,42	2,03
<b>SOO</b>	18,82	18,48	17,76	17,96	11,97	<b>12,88</b>
<b>POS</b>	13,25	13,11	12,67	12,85	11,83	11,04
<b>OOA</b>	8,31	8,53	8,08	8,26	5,21	5,80
<b>SOS</b>	28,28	30,28	30,33	30,02	37,50	<b>36,20</b>
<b>PSS</b>	1,11	0,75	1,04	1,02	0,44	0,76
<b>SOA</b>	14,66	14,53	14,91	15,43	21,4	<b>20,97</b>
<b>OAA</b>	2,66	2,79	2,89	2,78	3,59	3,83
<b>SUS</b>	58,89	58,40	60,50	60,63	72,15	<b>72,24</b>
<b>SSS</b>	1,11	0,75	1,04	1,02	0,44	<b>0,76</b>
<b>SUU</b>	25,27	26,22	23,99	23,76	16,17	<b>16,91</b>
<b>UUU</b>	3,76	3,31	3,50	3,55	2,44	<b>2,46</b>

(-) não detectado

**Tabela 4.21** Composição em triglicerídeos das oleínas obtidas nas diversas condições de fracionamento térmico (% de Área do cromatograma)

Triglicerídeo	O26/10	O26/20	O28/10	O28/20	O30/10	O30/20
<b>PIiP</b>	0,57	0,48	1,04	0,98	0,73	0,93
<b>OOO</b>	3,73	3,61	3,79	3,57	3,81	3,94
<b>POO</b>	6,21	6,01	6,53	6,04	6,78	6,24
<b>PIiS + POP</b>	1,96	1,57	2,08	1,89	1,55	3,02
<b>SOO</b>	19,20	19,70	18,62	18,37	20,04	21,23
<b>POS</b>	13,13	13,36	13,07	13,01	12,99	13,58
<b>OOA</b>	8,86	8,49	8,51	8,46	9,28	9,13
<b>SOS</b>	29,35	28,67	28,65	29,61	27,97	27,79
<b>PSS</b>	0,74	0,86	1,20	0,99	1,23	0,97
<b>SOA</b>	13,57	14,23	14,04	14,36	13,17	12,26
<b>OAA</b>	2,68	3,02	2,47	2,72	2,45	0,91
<b>SUS</b>	<b>58,58</b>	<b>58,31</b>	<b>58,88</b>	<b>59,85</b>	<b>56,41</b>	<b>57,58</b>
<b>SSS</b>	<b>0,74</b>	<b>0,86</b>	<b>1,20</b>	<b>0,99</b>	<b>1,23</b>	<b>0,97</b>
<b>SUU</b>	<b>25,41</b>	<b>25,71</b>	<b>25,15</b>	<b>24,41</b>	<b>26,82</b>	<b>27,47</b>
<b>UUU</b>	<b>3,73</b>	<b>3,61</b>	<b>3,79</b>	<b>3,57</b>	<b>3,81</b>	<b>3,94</b>

(-) não detectado

Da mesma forma como para a composição em ácidos graxos, os resultados apresentados nas Tabelas 4.20 e 4.21 mostram que as únicas frações estearina e oleína, que sofreram alterações em suas composições em triglicerídeos, foram aquelas obtidas no fracionamento térmico a 30°C. Em nenhuma temperatura, a velocidade de agitação influenciou na composição em triglicerídeos das frações. Nas estearinas, houve um aumento considerável no teor de triglicerídeos monoinsaturados (*SUS*), variando de 58,09% da gordura de cupuaçu neutralizada para 72,24% (20 rpm), atingindo valores mais próximos aos

da manteiga de cacau brasileira que é de 84,52%. Os principais triglicerídeos responsáveis por esse aumento foram o SOS e o SOA, indicando que nessa condição de fracionamento houve realmente uma separação dos triglicerídeos de maior e menor ponto de fusão. Por outro lado, houve uma queda no teor de triglicerídeos di-insaturados do tipo *SUU* (principalmente *SOO*), variando de 25,81% da gordura de cupuaçu neutralizada para 16,91% (20 rpm). O pequeno aumento no teor de triglicerídeos monoinsaturados (*SUS*) e diminuição dos triglicerídeos di-insaturados (*SUU*) nas estearinas obtidas a 28°C indica que houve uma pequena separação durante o fracionamento térmico nessa temperatura.

Como na composição em ácidos graxos, as alterações nas composições em triglicerídeos das oleínas foram muito pequenas, quando comparadas com a gordura de cupuaçu neutralizada. Isso já era esperado uma vez que, de acordo com DEFFENSE, (1995), os teores de triglicerídeos di-saturados (*SUS*) são os mesmos na oleína e na matéria-prima, quando esta é fracionada apenas em um estágio.

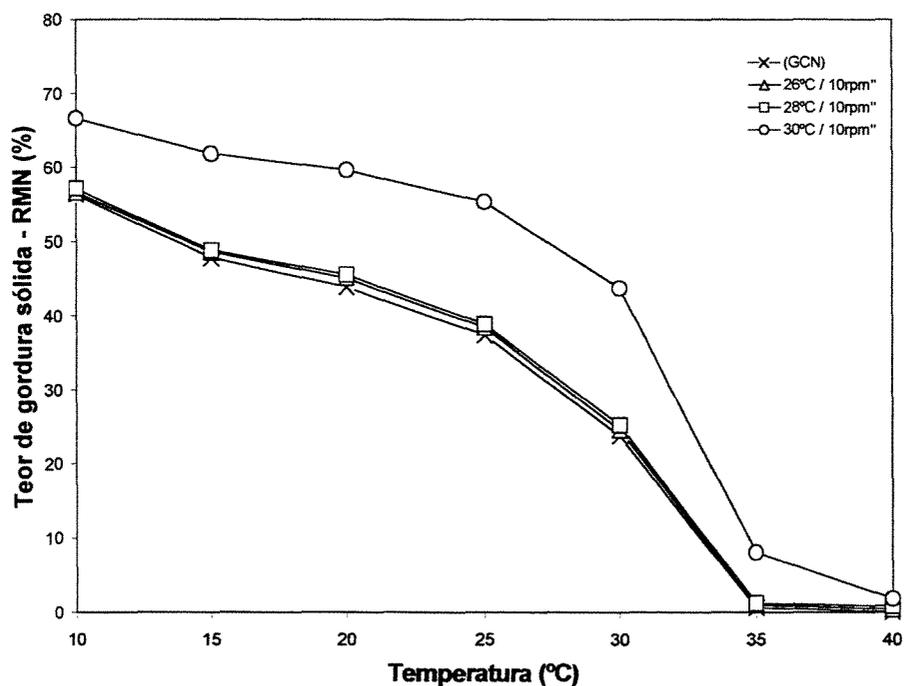
As Tabelas 4.22 e 4.23 e as Figuras 4.23 a 4.26 mostram os teores de gordura sólida (SFC) das frações. Todas as gorduras foram temperadas antes das análises segundo o Método Oficial AOCS - Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998).

**Tabela 4.22** Teores de gordura sólida (SFC) das frações estearina

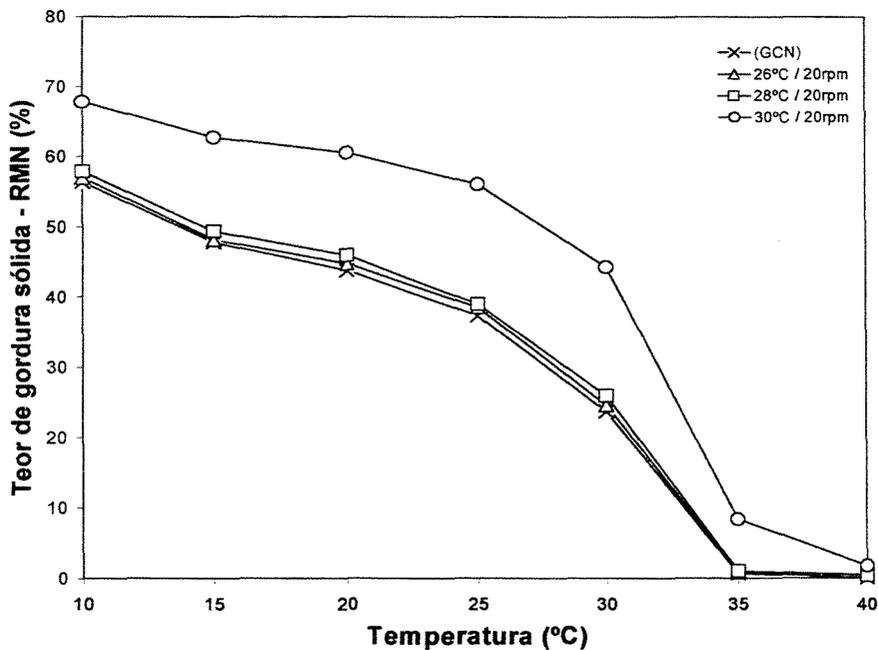
Fração	Teores de gordura sólida – SFC (%)						
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C
<b>E26/10</b>	56,65	48,55	45,08	38,36	24,60	0,96	0,44
<b>E26/20</b>	56,97	48,16	44,76	38,56	24,62	0,85	0,47
<b>E28/10</b>	57,13	48,76	45,49	38,78	25,21	1,20	0,84
<b>E28/20</b>	57,92	49,33	45,95	38,99	25,97	0,99	0,40
<b>E30/10</b>	66,64	61,84	59,63	55,34	43,69	8,08	1,88
<b>E30/20</b>	<b>67,85</b>	<b>62,72</b>	<b>60,56</b>	<b>56,10</b>	<b>44,29</b>	<b>8,38</b>	<b>1,77</b>

**Tabela 4.23** Teores de gordura sólida (SFC) das frações oleínas

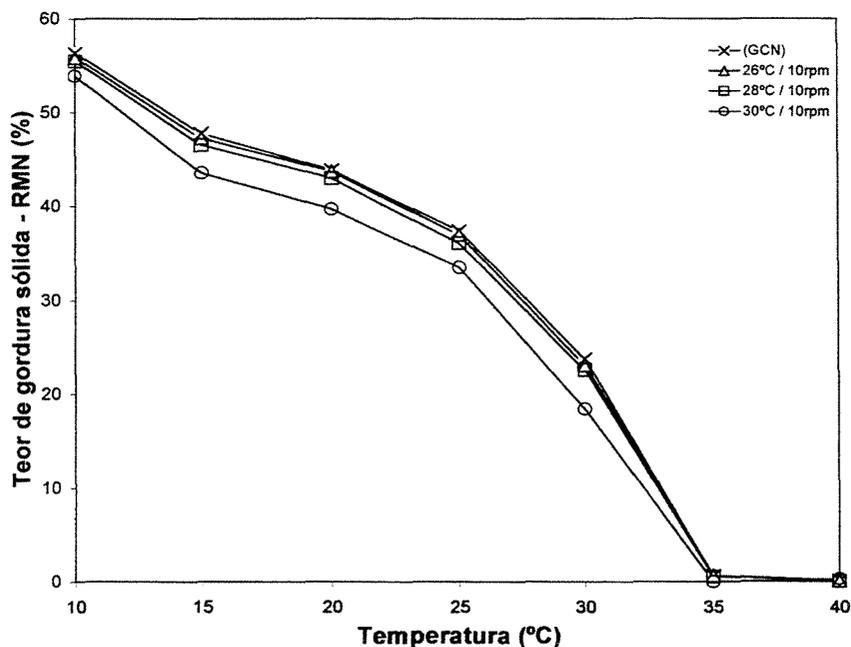
Fração	Teores de gordura sólida – SFC (%)						
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	37,5°C
<b>O26/10</b>	55,85	47,24	43,70	36,97	23,08	0,67	0,12
<b>O26/20</b>	55,91	47,18	43,76	36,82	23,03	0,78	0,26
<b>O28/10</b>	55,48	46,52	42,96	36,05	22,56	0,54	0,05
<b>O28/20</b>	56,08	47,89	44,24	37,53	23,74	0,86	0,52
<b>O30/10</b>	53,88	43,52	39,66	33,46	18,41	0,00	0,28
<b>O30/20</b>	<b>53,07</b>	<b>42,08</b>	<b>37,88</b>	<b>30,13</b>	<b>16,40</b>	<b>0,11</b>	<b>0,23</b>



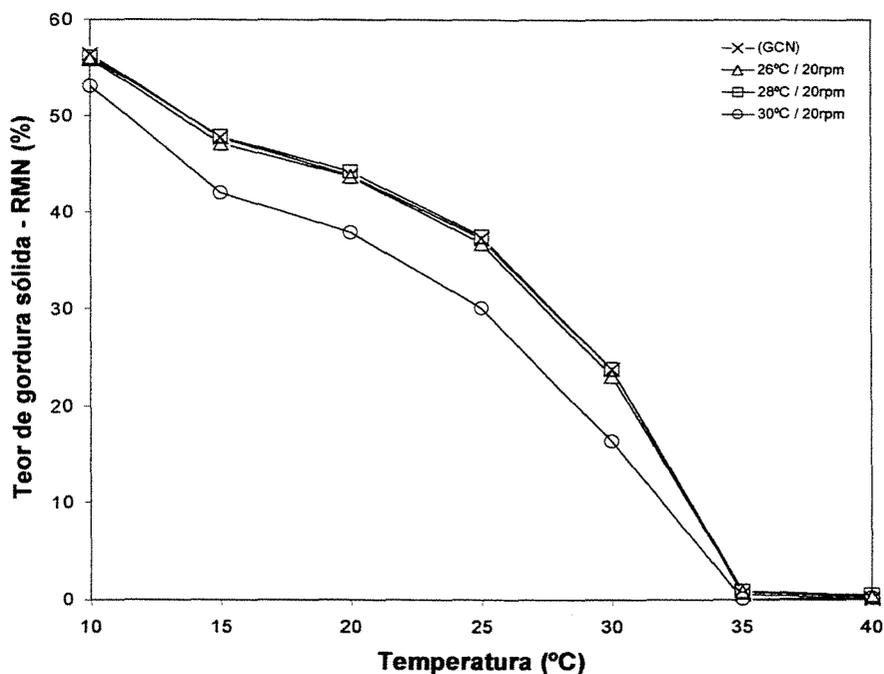
**Figura 4.23** Curvas de sólidos das frações estearinas obtidas nos fracionamentos a 26°C, 28°C e 30°C, na velocidade de agitação de 10 rpm, em comparação com a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)



**Figura 4.24** Curvas de sólidos das frações estearinas obtidas nos fracionamentos a 26°C, 28°C e 30°C, na velocidade de agitação de 20 rpm, em comparação com a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)



**Figura 4.25** Curvas de sólidos das frações oleínas obtidas nos fracionamentos a 26°C, 28°C e 30°C, na velocidade de agitação de 10 rpm, em comparação com a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)



**Figura 4.26** Curvas de sólidos das frações oleínas obtidas nos fracionamentos a 26°C, 28°C e 30°C, na velocidade de agitação de 20 rpm, em comparação com a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)

Em concordância com as análises químicas apresentadas nas Tabelas 4.18 a 4.21, os resultados acima mostram que somente as frações estearinas e oleínas obtidas na temperatura de 30°C sofreram modificações com relação ao teor de gordura sólida, principalmente as estearinas.

Nas Figuras 4.23 e 4.24, se fizermos uma comparação entre os comportamentos das curvas de sólidos das estearinas obtidas na temperatura de 30°C e da gordura de cupuaçu neutralizada, constata-se que o fracionamento térmico elevou a curva de sólidos da gordura de cupuaçu em toda a sua extensão, com maior ênfase na faixa de temperatura de 20 a 30°C, onde a diferença entre o teor de sólidos nas curvas foi maior. A 25°C houve um aumento considerável no teor de sólidos da gordura, indicando que houve melhorias nas suas propriedades físicas, aumentando a sua dureza em temperaturas ambientes. Isso é altamente desejável, uma vez que a fração tornou-se mais adequada para o uso como

gordura alternativa à manteiga de cacau na fabricação de chocolate para consumo em climas tropicais. Também houve um aumento no valor de  $\Delta Se$  (25°C-35°C), inclusive com a curva tornando-se mais íngreme, refletindo na sua melhoria em termos de propriedades de fusão. Por outro lado, houve um aumento no teor de gordura sólida em temperaturas superiores a 35°C, mantendo-se em 1,88% (10 rpm) e 1,77% (20 rpm) a 37,5°C (Tabela 4.22). Isso poderia causar um sabor residual ceroso caso esta gordura fosse utilizada como única fonte de gordura vegetal na elaboração do chocolate.

A velocidade de agitação teve pouca influência nas propriedades físicas das frações, principalmente nas estearinas, onde praticamente não houve diferenças entre as frações obtidas a 10 e 20 rpm nas três temperaturas de fracionamento. Na temperatura de 30°C, a estearina obtida a 20 rpm apresentou teores de sólidos levemente superiores, quando comparada com a estearina obtida a 10 rpm, melhor observado através da Tabela 4.22. As oleínas obtidas a 30°C também se diferenciaram um pouco das demais, com a curva apresentando teores de sólidos menores que a gordura de cupuaçu neutralizada em toda a sua extensão, com destaque para a oleína obtida a 20 rpm, cujas diferenças de sólidos foram maiores, conforme mostrados nas Figuras 4.23 e 4.26.

Os resultados das propriedades térmicas de fusão bem como os termogramas das frações estearinas e oleínas, obtidos em Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), são apresentados nas Tabelas 4.24 e 4.25 e nas Figuras 4.27 a 4.29. Todas as amostras foram pré-temperadas antes das análises, segundo o método AOCS - Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998).

**Tabela 4.24** Comportamento térmico (DSC) das frações estearinas em comparação com a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)

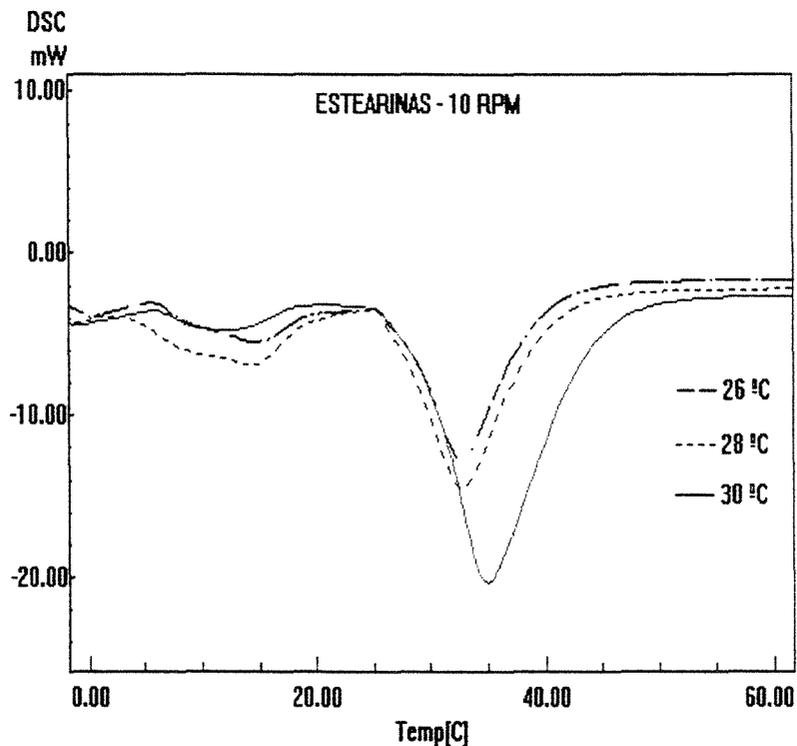
Amostras	Picos	Tonset (°C)	Tmáx. (°C)	Tendset (°C)	Alt. máx. (mW/mg) (absoluto)	$\Delta H$ (J/g) (absoluto)	$\Delta H_2/\Delta H_1$ (J/g)
<b>GCN</b>	(1)	8,6	14,4	19,4	0,324	10,6	5,6
	(2)	26,1	32,4	38,8	1,221	59,1	
<b>E26/10</b>	(1)	6,0	14,6	19,8	0,233	11,9	4,1
	(2)	28,0	32,9	39,1	1,065	48,4	
<b>E26/20</b>	(1)	4,9	14,9	20,1	0,218	12,2	4,6
	(2)	29,8	32,3	39,5	1,370	55,8	
<b>E28/10</b>	(1)	3,7	14,1	19,4	0,351	21,7	2,9
	(2)	26,8	32,8	39,5	1,288	62,7	
<b>E28/20</b>	(1)	1,9	14,1	19,5	0,273	19,1	2,7
	(2)	28,3	32,6	39,3	1,200	52,2	
<b>E30/10</b>	(1)	6,5	12,1	17,9	0,122	5,6	<b>16,4</b>
	(2)	29,2	35,1	44,2	1,605	91,6	
<b>E30/20</b>	(1)	9,4	14,3	19,0	0,100	3,6	<b>22,3</b>
	(2)	30,9	34,1	42,3	1,820	80,4	

(1) primeiro pico ; (2) segundo pico

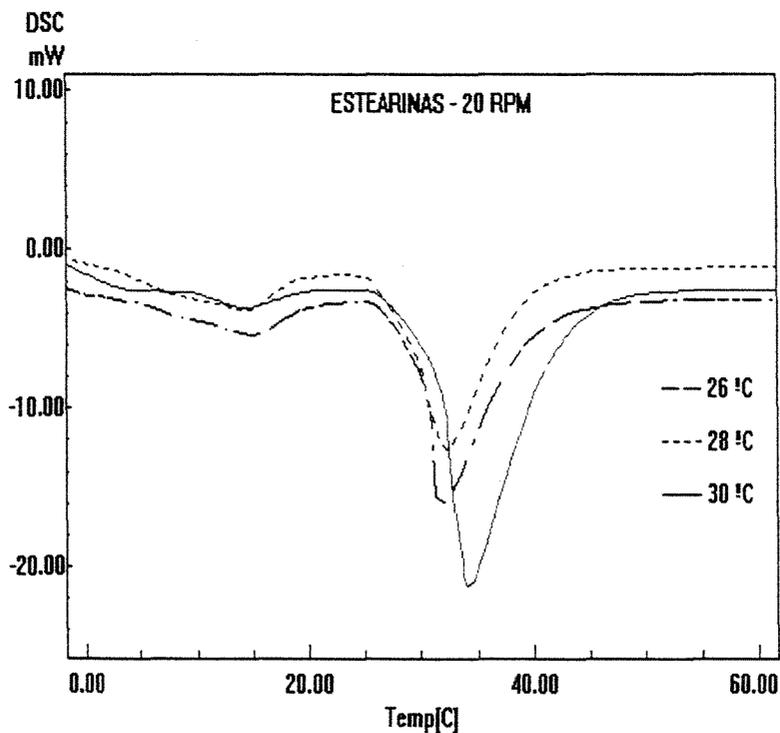
**Tabela 4.25** Comportamento térmico (DSC) das frações oleínas em comparação com a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)

Oleínas	Picos	Tonset (°C)	T máx. (°C)	Tendset (°C)	Alt. máx. (mW/mg) (absoluto)	$\Delta H$ (J/g) (absoluto)	$\Delta H_1/\Delta H_2$ (J/g)
<b>GCN</b>	(1)	8,6	14,4	19,4	0,324	10,6	0,2
	(2)	26,1	32,4	38,8	1,221	59,1	
<b>O26/10</b>	(1)	2,3	13,6	19,0	0,402	25,3	0,4
	(2)	26,4	32,8	39,1	1,239	59,1	
<b>O26/20</b>	(1)	6,3	15,6	20,8	0,254	14,2	0,4
	(2)	29,7	31,1	38,0	0,988	37,2	
<b>O28/10</b>	(1)	3,6	14,0	19,9	0,334	21,3	0,4
	(2)	28,2	32,3	39,6	1,248	58,1	
<b>O28/20</b>	(1)	3,8	14,2	18,9	0,382	22,6	0,4
	(2)	25,9	32,2	39,6	1,277	63,7	
<b>O30/10</b>	(1)	5,5	13,9	19,3	0,326	17,7	0,3
	(2)	25,9	32,2	40,4	1,023	53,7	
<b>O30/20</b>	(1)	8,2	15,1	19,9	0,280	13,3	0,3
	(2)	25,7	32,9	40,0	1,027	52,3	

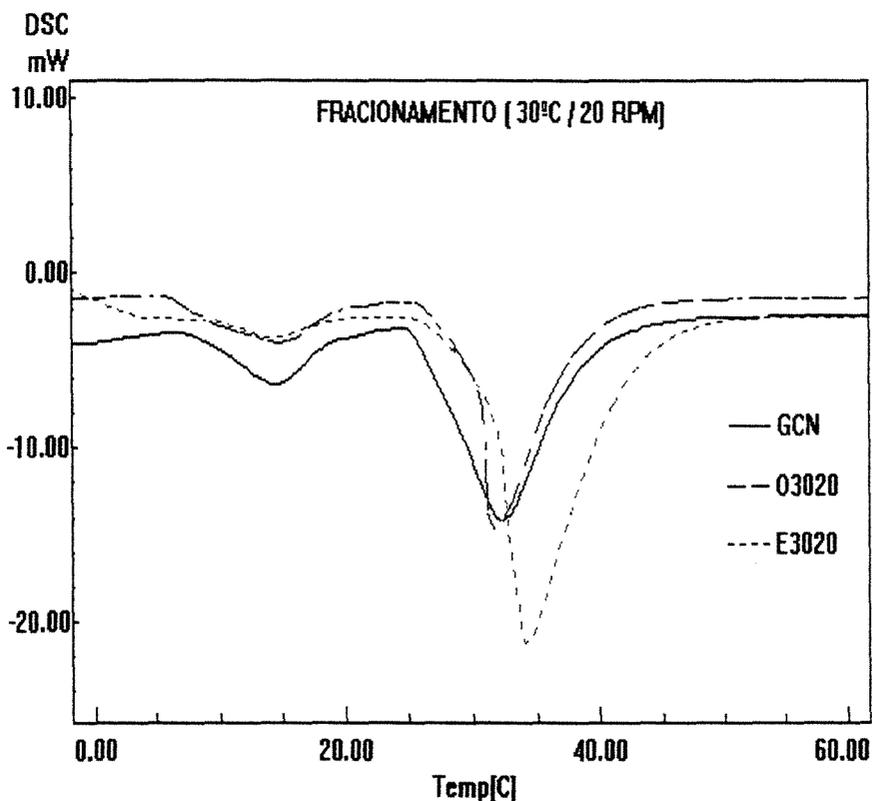
(1) primeiro pico ; (2) segundo pico



**Figura 4.27** Termogramas para as estearinas de cupuaçu temperadas obtidas na velocidade de agitação de 10 rpm



**Figura 4.28** Termogramas para as estearinas de cupuaçu temperadas obtidas na velocidade de agitação de 20 rpm



**Figura 4.29** Comparação entre os termogramas obtidos em DSC para a gordura de cupuaçu neutralizada temperada e as frações estearina e oleína temperadas obtidas no fracionamento térmico realizado a 30°C e 20 rpm

As Figuras 4.27 e 4.28 mostram a influência da temperatura de cristalização e da velocidade de agitação nas propriedades térmicas das frações estearinas obtidas a 26°C, 28°C e 30°C, comparando-se os resultados com as propriedades térmicas da gordura de cupuaçu neutralizada. Observa-se através dos termogramas que, independente da velocidade de agitação, o comportamento térmico das gorduras foi muito parecido. Os maiores valores obtidos para a entalpia de fusão,  $T_{onset}$ ,  $T_{máxima}$  e  $T_{endset}$  para o pico de maior magnitude foram os apresentados pelas estearinas fracionadas a 30°C, confirmando os resultados já apresentados nas análises químicas e físicas das frações.

Os valores de  $\Delta H_2/\Delta H_1$  obtidos para a estearina a 30°C, Tabela 4.24, foram bem superiores aos demais, com destaque para a estearina obtida a 20

rpm. Por outro lado, os resultados de  $\Delta H1/\Delta H2$  para as oleínas, apresentados na Tabela 4.25, mostram que em todas as condições de fracionamento os valores foram maiores que o da gordura de cupuaçu neutralizada. No entanto, foram muito próximos, indicando não haver grandes diferenças entre as oleínas.

As diferenças entre os comportamentos térmicos da estearina, oleína e gordura de cupuaçu neutralizada, apresentados na Figura 4.29, confirmam claramente a separação física que ocorreu durante o fracionamento térmico a 30°C.

O rendimento das frações estearinas ( $\eta$ ) nas diversas condições dos experimentos, bem como o tempo de início da cristalização ( $t_{ic}$ ), obtido através de análises visuais da formação dos primeiros cristais durante o fracionamento, são apresentados na Tabela 4.26. Os valores apresentados são a média das duas réplicas realizadas para cada condição de fracionamento no Planejamento Fatorial.

**Tabela 4.26** Parâmetros de fracionamento térmico da gordura de cupuaçu

Condição dos ensaio	Tempo do início da Cristalização - $t_{ic}$ (minutos)	Rendimento da fração estearina - $\eta$ (%)
26°C/10rpm	118	31,16
26°C/20rpm	108	32,97
28°C/10rpm	120	35,10
28°C/20rpm	170	31,20
30°C/10rpm	345	<b>37,63</b>
30°C/20rpm	259	<b>38,04</b>

Observa-se que na temperatura de 26°C a cristalização iniciou-se antes, seguido pelo fracionamento a 28°C e a 30°C, respectivamente. Esse comportamento já era esperado, uma vez que à medida que se diminui a temperatura de cristalização da gordura, maior será a fração sólida de triglicerídeos na gordura, acelerando o processo de cristalização. A velocidade de agitação também teve influência no tempo de início de cristalização. Exceto para 28°C, o início da cristalização ocorreu antes em velocidades maiores (20rpm), com destaque para a temperatura de 30°C, onde a 20 rpm, cristais foram observados 86 minutos antes que a 10 rpm. Nas temperaturas de fracionamento utilizadas nos experimentos, quanto mais rápido se iniciou a cristalização, menor foi o tempo de fracionamento da gordura (tf). Os maiores rendimentos das frações estearinas foram alcançados nos fracionamentos realizados a 30°C. Esse resultado é o contrário do que se esperava, uma vez que, em temperaturas menores, devido ao maior número de triglicerídeos formados, dever-se-ia ter um rendimento maior da fração estearina. Uma possível explicação para isso é a perda de cristais pequenos formados a 26 e 28°C, os quais passaram através do filtro, diminuindo o rendimento da fração estearina.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que a fração estearina com propriedades físicas e térmicas mais adequadas é a E30/20, obtida na temperatura de cristalização de 30°C e velocidade de agitação de 20 rpm, e será usada na produção de gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA's).

#### **4.4.4 Comportamento reológico da gordura de cupuaçu durante o fracionamento térmico**

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram o comportamento reológico da gordura de cupuaçu, bem como as influências da temperatura de cristalização e da velocidade de agitação na viscosidade aparente, medida a 40°C e 20rpm, durante o fracionamento térmico a seco.

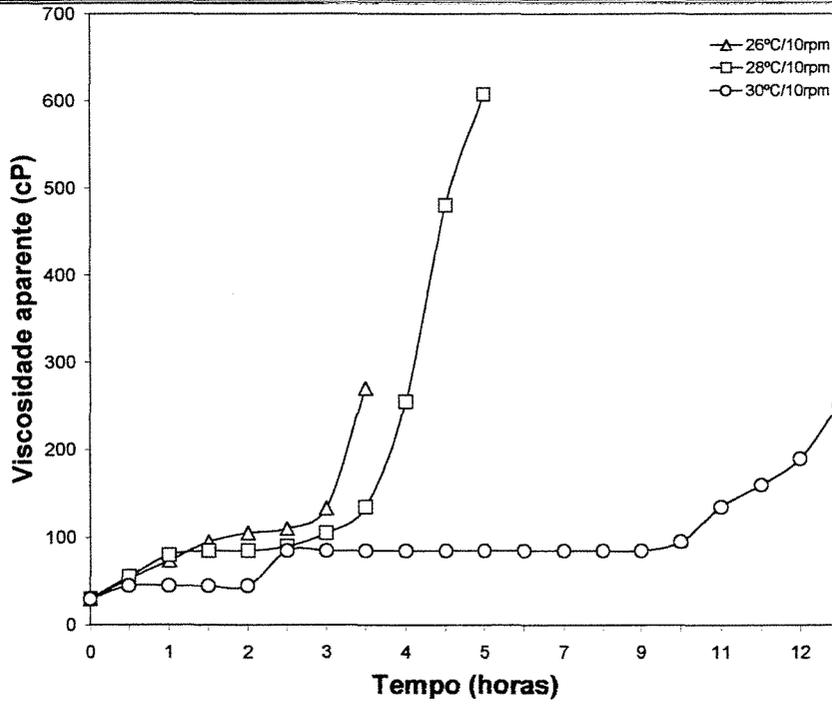


Figura 4.30 Curvas de viscosidade aparente da gordura de cupuaçu durante o fracionamento térmico a 26, 28 e 30°C e 10 rpm

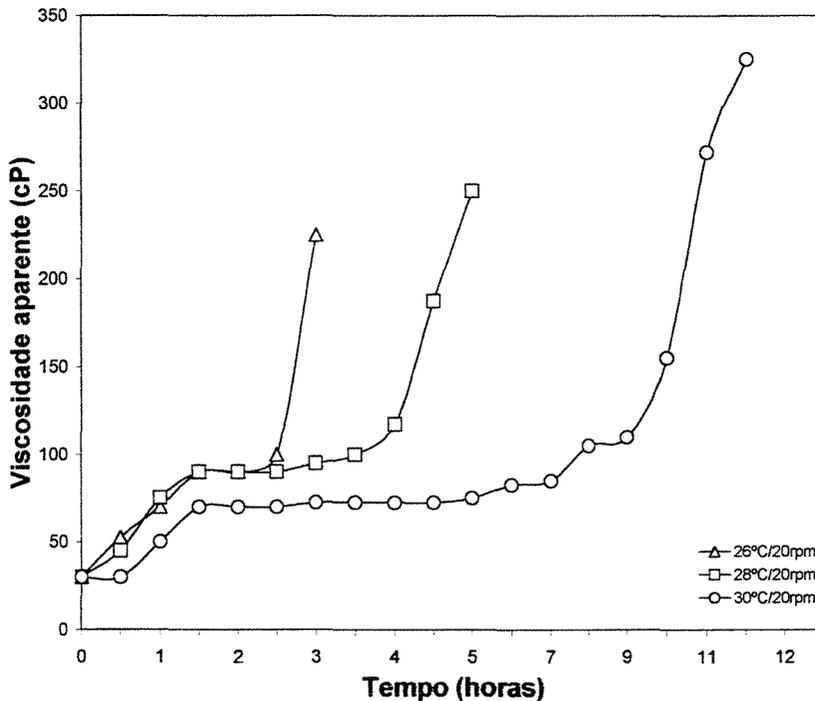


Figura 4.31 Curvas de viscosidade aparente da gordura de cupuaçu durante o fracionamento térmico a 26, 28 e 30°C e 20 rpm

Observa-se que na etapa inicial de resfriamento, quando a gordura fundida é resfriada até a temperatura de cristalização, a viscosidade aumenta gradualmente em função do tempo. A segunda etapa de fracionamento pode ser dividida em duas partes: na primeira parte, onde ocorre o início do crescimento dos cristais, a temperatura e a viscosidade permanecem constantes. Isso pode ser verificado tomando-se como base os tempos de início da cristalização apresentados na Tabela 4.26. Se tomarmos como exemplo os resultados obtidos a 20 rpm para as temperaturas de 26°C, 28°C e 30°C, Figura 4.31, observa-se que a cristalização se inicia aos 108, 170 e 259 minutos, respectivamente, ou seja, mesmo com o início da cristalização não há qualquer alteração nas curvas de viscosidade. Na segunda parte, os cristais continuam crescendo e o atrito entre eles dentro do reator torna-se cada vez maior, aumentando a viscosidade da gordura até o momento onde ocorre um aumento abrupto da viscosidade. Nesse ponto, o alto calor de cristalização liberado promove um leve aumento da temperatura da gordura.

Durante os experimentos, encontraram-se dificuldades em determinar o tempo final do fracionamento térmico. Teoricamente, esse tempo corresponde ao equilíbrio no processo de cristalização da gordura, no qual os cristais formados entram em equilíbrio com a fase líquida remanescente. Esperava-se que houvesse um equilíbrio na viscosidade da gordura ao final do processo, o que não aconteceu em nenhuma das temperaturas de fracionamento utilizadas.

## 4.5 Gorduras alternativas à manteiga de cacau (CBA'S)

### 4.5.1 Misturas e definição das CBA's

As Tabelas 4.27 a 4.29 mostram os resultados das análises físicas e químicas das misturas entre a E30/20 e a fração média de palma desodorizada (FMP), em comparação com a manteiga de cacau.

**Tabela 4.27** Comparação entre os índices de iodo das misturas (E30/20 + FMP) e da manteiga de cacau (MC1 e MC2)

<b>Mistura E30/20 / FMP - (%)</b>	<b>Índice de iodo- Wijs (cg I/g)</b>
<b>100/0</b>	<b>39,90 ± 0,30</b>
<b>90/10</b>	37,86 ± 0,02
<b>80/20</b>	<b>37,38 ± 0,01</b>
<b>70/30</b>	37,17 ± 0,08
<b>60/40</b>	36,47 ± 0,03
<b>50/50</b>	36,10 ± 0,30
<b>40/60</b>	<b>35,60 ± 0,20</b>
<b>30/70</b>	35,40 ± 0,20
<b>20/80</b>	35,80 ± 0,40
<b>10/90</b>	35,30 ± 0,20
<b>0/100</b>	35,00 ± 0,00
<b>MC1</b>	<b>39</b>
<b>MC2</b>	<b>35</b>

**Tabela 4.28** Comparação entre o SFC das misturas (E30/20 + FMP) e da manteiga de cacau (MC1 e MC2)

Mistura E30/20 x FMP (%)	Teores de gordura sólida – SFC (%)					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
<b>100/0</b>	<b>67,85</b>	<b>62,72</b>	<b>60,56</b>	<b>56,10</b>	<b>44,29</b>	<b>8,38</b>
<b>90/10</b>	66,31	62,67	57,15	51,55	37,29	2,33
<b>80/20</b>	<b>68,32</b>	<b>64,19</b>	<b>56,69</b>	<b>47,94</b>	<b>30,79</b>	<b>0,95</b>
<b>70/30</b>	71,25	66,72	57,94	44,23	24,25	0,83
<b>60/40</b>	73,90	69,14	59,25	43,18	17,72	0,69
<b>50/50</b>	76,62	71,99	61,90	43,21	12,01	0,96
<b>40/60</b>	<b>78,70</b>	<b>73,28</b>	<b>63,91</b>	<b>45,38</b>	<b>7,37</b>	<b>0,09</b>
<b>30/70</b>	81,38	75,52	66,77	48,87	5,33	0,07
<b>20/80</b>	84,26	79,61	71,77	56,95	13,86	0,07
<b>10/90</b>	90,19	85,67	78,97	63,39	33,13	0,42
<b>0/100</b>	<b>91,96</b>	<b>89,85</b>	<b>86,28</b>	<b>76,32</b>	<b>39,12</b>	<b>0,14</b>
<b>MC1</b>	<b>67,12</b>	<b>62,59</b>	<b>54,83</b>	<b>43,18</b>	<b>18,31</b>	<b>0,17</b>
<b>MC2</b>	<b>79,47</b>	<b>74,51</b>	<b>68,47</b>	<b>55,97</b>	<b>34,75</b>	<b>0,07</b>

**Tabela 4.29** Comparação entre as características físicas das misturas (E30/20 + FMP) e da manteiga de cacau (MC1 e MC2)

<b>E30/20 / FMP (%)</b>	<b>S (25°C)</b>	<b>ΔS (25°C- 35°C)</b>	<b>S (35°C)</b>
<b>100/0</b>	<b>56,10</b>	<b>47,72</b>	<b>8,38</b>
<b>90/10</b>	51,55	49,22	2,33
<b>80/20</b>	<b>47,94</b>	<b>46,99</b>	<b>0,95</b>
<b>70/30</b>	44,23	43,40	0,83
<b>60/40</b>	43,18	42,49	0,69
<b>50/50</b>	43,21	42,25	0,96
<b>40/60</b>	<b>45,38</b>	<b>45,29</b>	<b>0,09</b>
<b>30/70</b>	48,87	48,80	0,07
<b>20/80</b>	56,95	56,88	0,07
<b>10/90</b>	63,39	62,97	0,42
<b>0/100</b>	<b>76,32</b>	<b>76,18</b>	<b>0,14</b>
<b>MC1</b>	<b>43,18</b>	<b>43,00</b>	<b>0,17</b>
<b>MC2</b>	<b>55,97</b>	<b>55,90</b>	<b>0,07</b>

Observa-se através da Tabela 4.27 que, mesmo na sua forma pura, a estearina de cupuaçu obtida a 30°C e 20rpm (E30/20) apresentou um índice de iodo muito próximo ao da manteiga de cacau brasileira (39,9 contra 39,0). A mistura de pequenas quantidades de fração média de palma (FMP) reduziu o índice de iodo devido à diferença entre os teores de ácidos graxos saturados presentes nas duas gorduras (62,7% na FMP contra 57,5% na E30/20). Foi

necessária, entretanto, a adição de mais de 50% de FMP para se alcançar valores de índice de iodo próximos ao da manteiga de cacau importada.

As Tabelas 4.28 e 4.29 apresentam os teores de gordura sólida e as características de fusão das gorduras. Como já discutido no Item 4.4.3, a E30/20 apresentou propriedades físicas próximas à manteiga de cacau brasileira (MC1). A 35°C, no entanto, apresentou teor de gordura sólida de 8,38%, o que pode causar um sabor residual ceroso, caso esta gordura venha a ser utilizada como única fonte de gordura vegetal na elaboração de chocolate. A adição de 20% de fração média de palma abaixou o teor de sólidos a 35°C para 0,95%, resultando em uma gordura muito similar a MC1, inclusive com propriedades superiores, com maiores valores de  $S_{25^{\circ}\text{C}}$  e  $\Delta S$  (25°C-35°C), caracterizando-se como uma gordura mais dura e com melhores propriedades de fusão.

A adição de FMP em proporções superiores a 20% elevou os teores de sólidos nas temperaturas de 10, 15 e 20°C, mas decresceu em temperaturas superiores, formando pontos eutéticos de mistura. Resultados similares a esses já tinham sido apresentados para misturas da fração média de palma com gordura de *illipe* e também com estearina de *shea* (WONG SOON, 1991). De acordo com o autor, esse comportamento na curva de sólidos está relacionado aos altos teores de di-glicerídeos e de ácidos graxos saturados na posição 2, presentes na fração média de palma. Segundo Errboe, citado por WONG SOON, (1991), a fração média de palma possui 13% de ácidos graxos saturados presentes na posição dois das moléculas de glicerol, contra 6% da gordura de *illipe* e 4,5% da estearina de *shea*. O teor de di-glicerídeos de diferentes frações médias de palma, apresentado por DEFFENSE (1985), variou de 2,5 a 5,6%, dependendo do processo e das condições utilizadas na sua produção. Não foram encontrados na literatura consultada os teores de di-glicerídeos e de ácidos graxos saturados presentes na posição dois para a gordura de cupuaçu.

Assim, para a obtenção de uma gordura alternativa para a manteiga de cacau importada (MC2), pode-se dividir a análise dos resultados em duas frentes: se o objetivo estiver focado na obtenção de uma gordura para uso em regiões tropicais, com temperaturas médias de 25°C, a melhor opção, priorizando o máximo uso de gordura de cupuaçu, continua sendo a mistura da E30/20 com 20% de FMP. Por outro lado, se o objetivo for uma gordura para uso em regiões mais frias no Brasil, ou até mesmo para importação para países com temperaturas abaixo de 20°C, a gordura com propriedades mais próximas e com maior percentagem de gordura de cupuaçu foi a mistura contendo 60% de FMP, a qual apresentou um SFC muito similar a MC2 em temperaturas inferiores a 25°C.

É importante lembrar que as análises para definir as gorduras alternativas foram realizadas considerando uma substituição completa da manteiga de cacau. No entanto, embora a estearina de cupuaçu pura tenha apresentado um teor de sólidos elevado a 35°C, ela também pode ser considerada uma gordura alternativa, quando misturada com a manteiga de cacau em até 5%, com base no peso da formulação. Os diagramas de mistura estão apresentados mais adiante, no Item 4.6.

Com base nos resultados apresentados, três gorduras foram escolhidas como alternativas à manteiga de cacau: E30/20, denominada de CBA1, mistura de 80% de estearina de cupuaçu com 20% de fração média de palma, denominada de CBA2 e mistura de 40% de estearina de cupuaçu com 60% de fração média de palma, denominada de CBA3. As Figuras 4.32 a 4.34 mostram uma comparação entre as curvas de sólidos das CBA's escolhidas.

O perfil das curvas confirmam os resultados apresentados nas Tabelas 4.27 a 4.29.

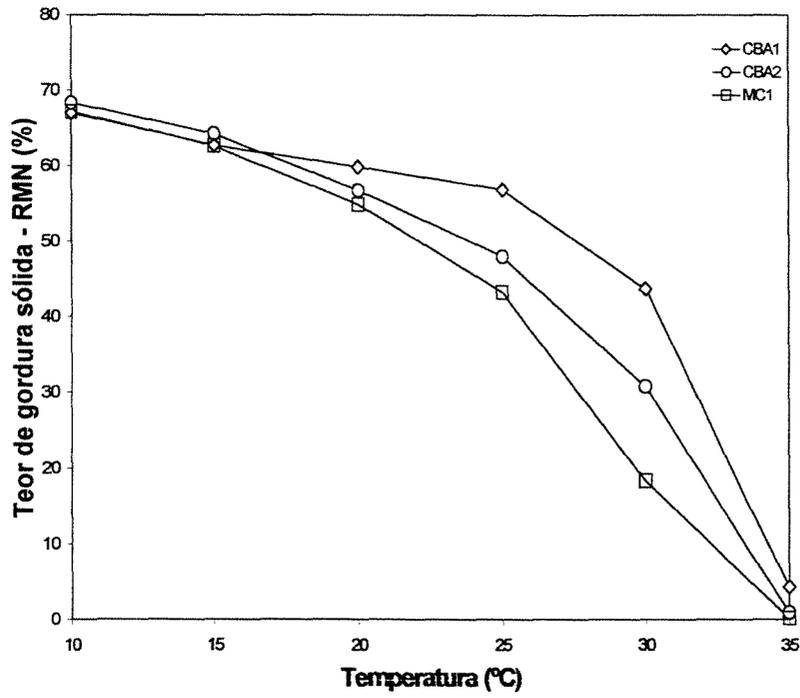


Figura 4.32 Curvas de sólidos (SFC) das gorduras CBA1, CBA2 e MC1

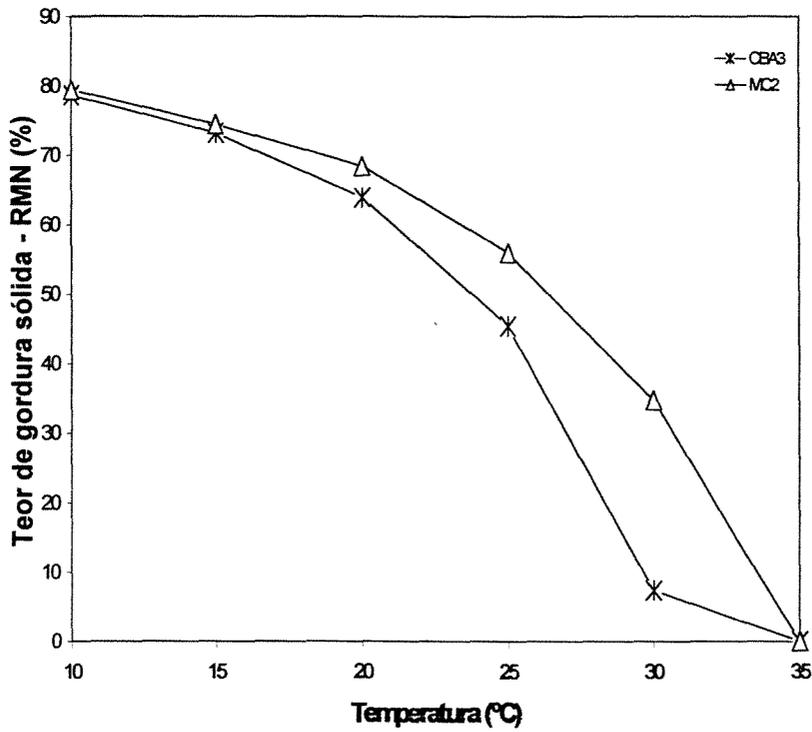
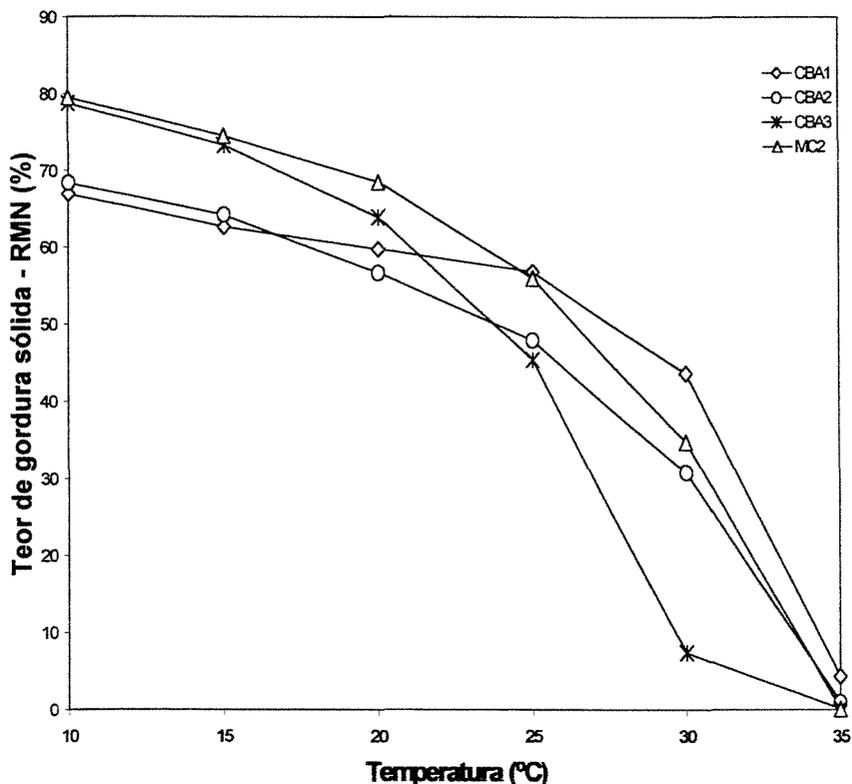


Figura 4.33 Curvas de sólidos das gorduras CBA3 e MC2



**Figura 4.34** Curvas de sólidos (SFC) das gorduras CBA1, CBA2, CBA3 e MC2

#### 4.5.2 Caracterização física, química e térmica das CBA's

As Tabelas 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam as propriedades físicas e químicas, a composição em ácidos graxos e a composição em triglicerídeos, respectivamente, das três gorduras escolhidas como CBA's. Os cromatogramas das gorduras alternativas CBA1, CBA2 e CBA3 estão apresentados nas Figuras 4.35, 4.36 e 4.37, respectivamente.

A Tabela 4.33 e as Figuras 4.38 e 4.39 mostram uma comparação entre as propriedades térmicas das CBA's com a manteiga de cacau. Todas as amostras foram pré-temperadas antes das análises, segundo o método AOCS - Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998).

**Tabela 4.30** Propriedades físicas e químicas das CBA's

Determinações	CBA1	CBA2	CBA3
<b>Acidez (% AGL oléico)</b>	0,1	0,1	0,1
<b>Índice de iodo (cg I/g)</b>	<b>39,90</b>	<b>37,38</b>	<b>35,60</b>
<b>Índice de refração (a 40°C)</b>	1,4575	1,4575	1,4570
<b>Índice de peróxidos (meqO2/kg)</b>	1,6	1,6	1,2
<b>Umidade (%)</b>	0,06	0,05	0,05
<b>Estabilidade oxidativa - Rancimat 110°C (Horas)</b>	<b>16,6</b>	<b>19,9</b>	<b>35,9</b>
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	36,2	31,3	<b>29,9</b>

**Tabela 4.31** Composição em ácidos graxos das CBA's (% de área do cromatograma)

Ácidos Graxos	CBA1	CBA2	CBA3
<b>C14:0</b>	--	--	0,4
<b>C16:0</b>	<b>6,8</b>	<b>16,7</b>	<b>35,1</b>
<b>C18:0</b>	<b>38,8</b>	<b>31,6</b>	<b>19,5</b>
<b>C18:1 <math>\omega</math>9</b>	<b>39,6</b>	<b>38,5</b>	<b>35,8</b>
<b>C18:2 <math>\omega</math>6</b>	2,6	2,6	2,7
<b>C20:0</b>	<b>10,8</b>	<b>9,5</b>	<b>5,5</b>
<b>C20:1 <math>\omega</math>11</b>	0,4	--	--
C22:0	1,1	1,2	0,8
<b>Saturados (%)</b>	<b>57,5</b>	<b>59,0</b>	<b>61,3</b>
<b>Monoinsaturados (%)</b>	<b>40,0</b>	<b>38,5</b>	<b>35,8</b>
<b>Poliinsaturados (%)</b>	<b>2,6</b>	<b>2,6</b>	<b>2,7</b>

 $\omega$  = ômega

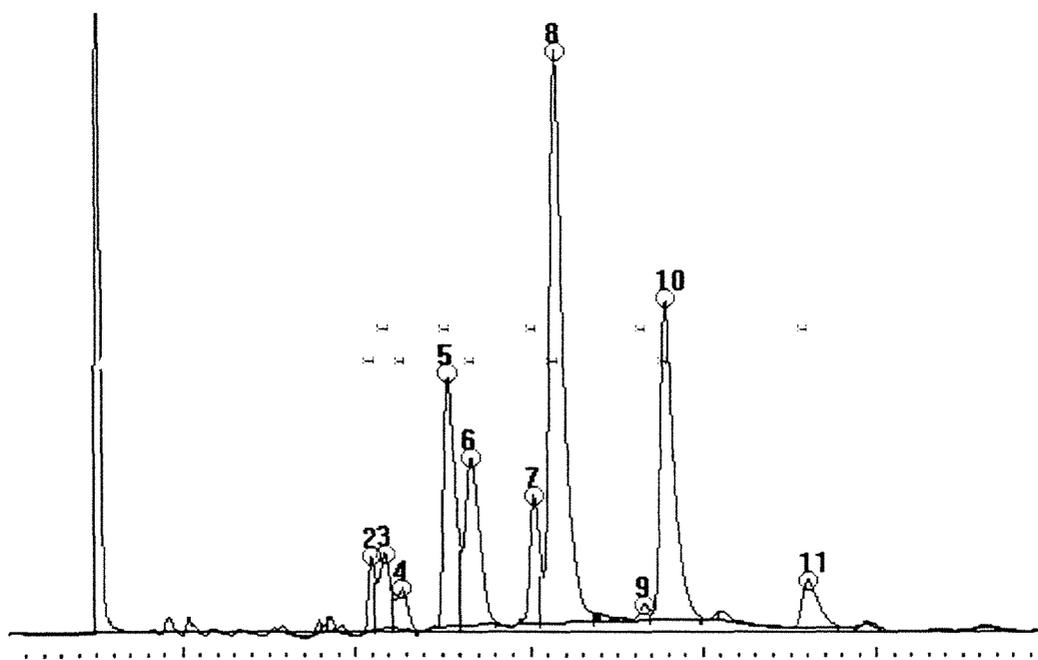
(–) não identificado

**Tabela 4.32** Composição em triglicerídeos das CBA's (% de área do cromatograma)

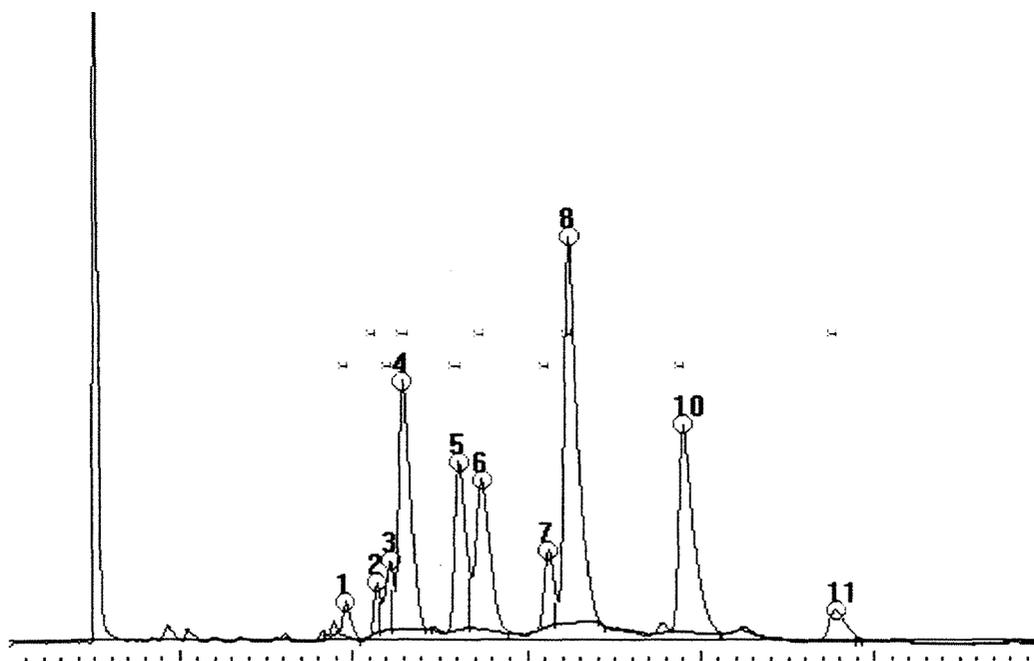
Triglicerídeo	CBA1	CBA2	CBA3
1- PlIP	---	<b>1,55</b>	<b>4,90</b>
2- OOO	2,46	1,87	0,89
3- POO	4,03	3,43	2,65
4- POP	<b>2,03*</b>	<b>16,41</b>	<b>44,78</b>
5- SOO	12,88	10,72	5,04
6- POS	<b>11,04</b>	<b>12,24</b>	<b>13,34</b>
7- OOA	5,80	4,29	1,92
8- SOS	36,20	29,09	<b>16,08</b>
9- PSS	0,76	---	---
10-SOA	20,97	17,30	<b>9,51</b>
11-OAA	3,83	3,10	<b>0,89</b>
<b>SUS</b>	<b>70,24</b>	<b>76,59</b>	<b>88,61</b>
<b>SSS</b>	0,76	---	---
<b>SUU</b>	<b>16,91</b>	<b>14,15</b>	<b>7,69</b>
<b>UUU</b>	<b>2,46</b>	<b>1,87</b>	<b>0,89</b>

\* POP + PLIS

(—) não detectado



**Figura 4.35** Cromatograma obtido por HPLC da gordura alternativa CBA1 (2-OOO; 3-POO; 4-POP; 5-SOO; 6-POS; 7-OOA; 8-SOS; 9-PSS; 10-SOA; 11-OAA)



**Figura 4.36** Cromatograma obtido por HPLC da gordura alternativa CBA2 (1-PIIP; 2-OOO; 3-POO; 4-POP; 5-SOO; 6-POS; 7-OOA; 8-SOS; 10-SOA; 11-OAA)

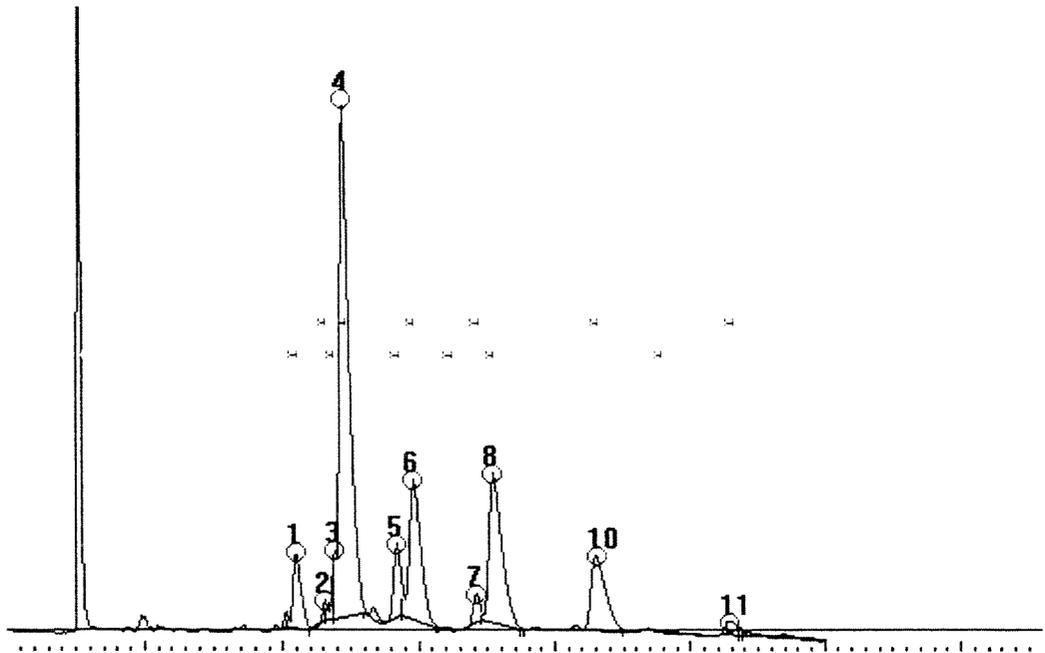


Figura 4.37 Cromatograma obtido por HPLC da gordura alternativa CBA3 (1-PIIP; 2-OOO; 3-POO; 4-POP; 5-SOO; 6-POS; 7-OOA; 8-SOS; 10-SOA; 11-OAA)

Tabela 4.33 Comportamento térmico das CBA's e comparação com a manteiga de cacau

CBA's	Picos	Tonset (°C)	Tmáx. (°C)	Tendset (°C)	Alt. máx. (mW/mg) (absoluto)	$\Delta H$ (J/g) (absoluto)	$\Delta H_2/\Delta H_1$ (J/g)
CBA1	(1)	9,3	14,3	19,0	0,100	3,6	22,3
	(2)	30,9	34,1	42,3	1,820	80,4	
CBA2	(1)	6,7	13,8	17,9	0,295	13,2	5,6
	(2)	27,8	33,0	40,7	1,538	73,3	
CBA3	(1)	12,4	17,5	21,1	0,328	10,7	4,2
	(2)	29,3	31,1	37,7	1,275	44,6	
MC1	(1)	7,8	15,7	20,1	0,35	9,9	6,5
	(2)	28,4	31,9	40,2	1,71	64,6	
MC2	(1)	8,6	14,8	19,7	0,28	11,6	7,9
	(2)	26,4	32,7	42,1	1,66	92,6	

(1) primeiro pico ; (2) segundo pico

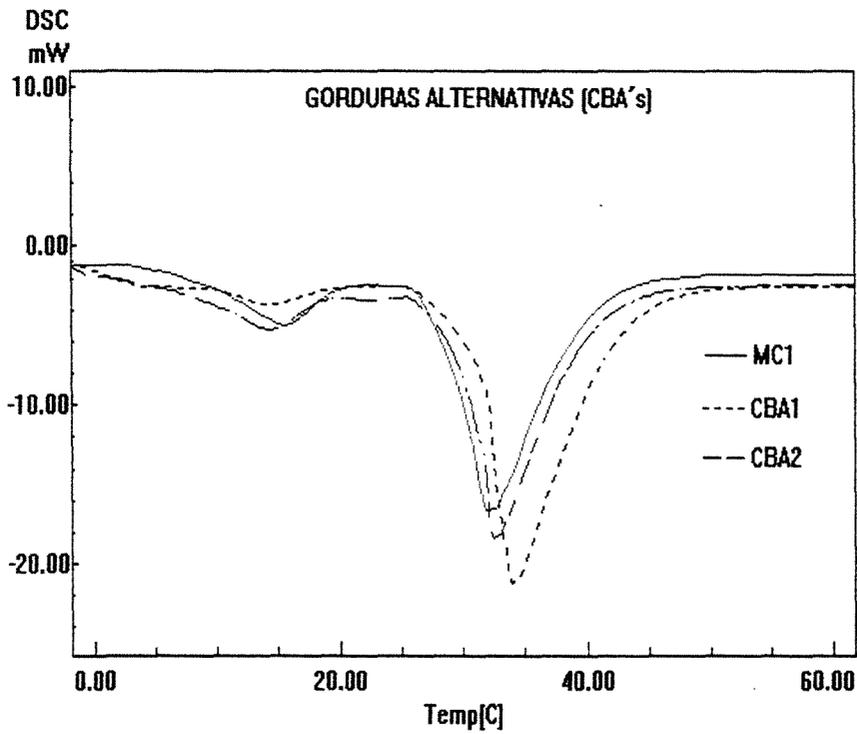


Figura 4.38 Termogramas obtidos em DSC para MC1, CBA1 e CBA2

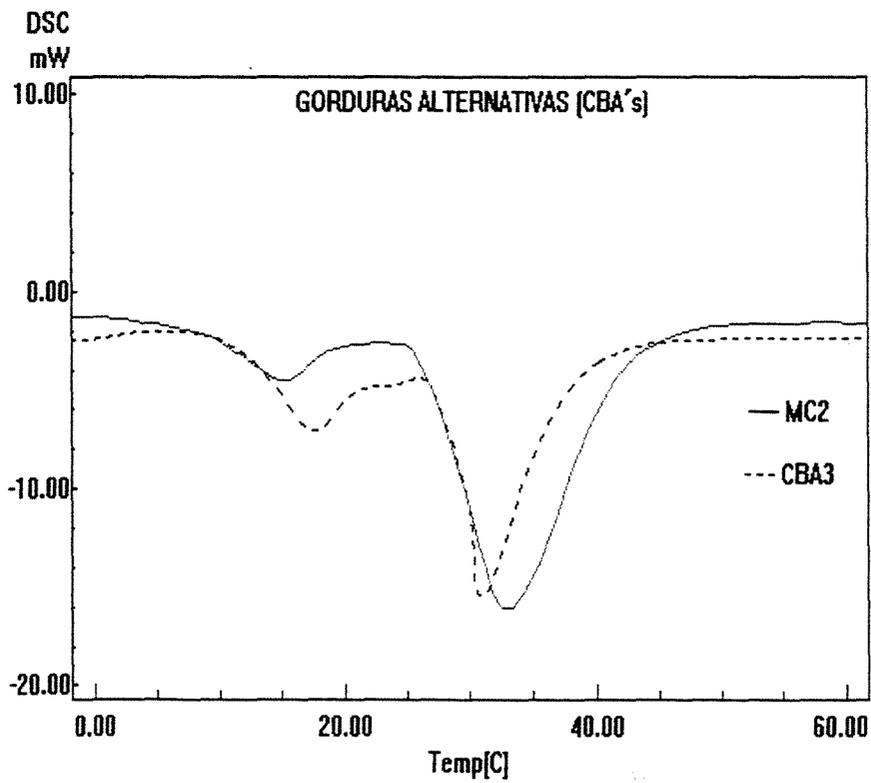


Figura 4.39 Termogramas obtidos em DSC para MC2 e CBA3

As Tabela 4.30 a 4.32 mostram o efeito da incorporação da fração média de palma (FMP) nas propriedades físicas e químicas das CBA's formuladas. Na Tabela 4.31, observa-se que à medida que se aumentou a FMP houve um aumento no teor de ácido palmítico (C16:0), variando-se de 6,8% na CBA1 para 35,1% na CBA3, ocasionando um decréscimo nos ácidos graxos esteárico (C18:0), oléico (C18:1) e araquídico (C20:0). O aumento no teor de ácidos graxos saturados foi o responsável pelo aumento da estabilidade oxidativa das gorduras, conforme apresentado na Tabela 4.30. A composição em triglicerídeos, Tabela 4.32, mostra que houve um aumento nos triglicerídeos PliP, POS e POP, principalmente POP, que variou de 2,03% na CBA1 para 44,78% na CBA3.

Embora o teor de triglicerídeos do tipo *SUS* aumentou de 70,24% na CBA1 para 88,61% na CBA3, o menor teor dos triglicerídeos *SOS*, *SOA* e *OAA* na CBA3 refletiu em suas propriedades físicas, diminuindo o ponto de fusão da gordura para 29,9°C. Isso também pode explicar o comportamento da curva de sólidos desta gordura, apresentado nas Figuras 4.33 e 4.34, onde houve uma queda mais acentuada do teor de sólidos na temperatura de 30°C.

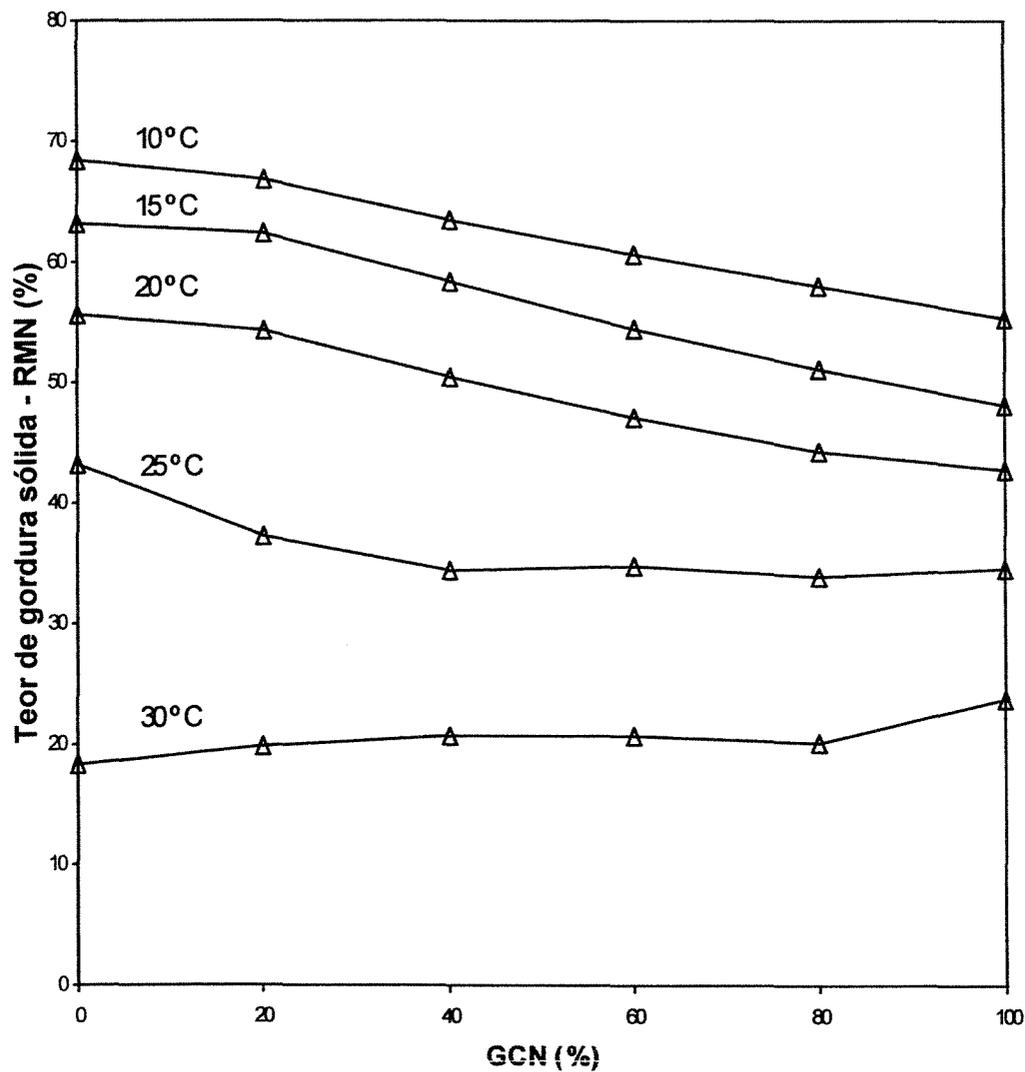
Conforme apresentado no Item 2.2.1.1, de acordo com a definição da UE (União Européia) as três gorduras alternativas selecionadas, CBA1, CBA2 e CBA3, podem ser consideradas Gorduras Equivalentes à Manteiga de Cacau, ou CBE's, uma vez que satisfazem todos os critérios analíticos estabelecidos (BECKETT, 1994).

Os resultados das análises térmicas apresentados na Tabela 4.33 e Figuras 4.38 e 4.39 mostram uma comparação dos termogramas das CBA's com a manteiga de cacau brasileira (MC1) e importada (MC2). Em comparação com a manteiga de cacau brasileira, constata-se que a CBA1 apresentou maiores valores para *Tonset*, *Tmáxima* e *Tendset* para o segundo pico. Também apresentou maior valor de entalpia de fusão, inclusive com valores de  $\Delta H_2/\Delta H_1$  bem superiores. Isso está relacionado com a maior presença de triglicerídeos de maior ponto de fusão

na CBA1, aumentando a sua resistência térmica e exigindo mais energia durante a fusão da gordura. Já a manteiga de cacau importada (MC2) apresentou propriedades térmicas superiores, quando comparada com a CBA3, conforme apresentado na Figura 4.39.

#### **4.6 Compatibilidade entre as CBA'S e a manteiga de cacau: efeitos de mistura**

Os diagramas com as curvas de sólidos das misturas binárias entre a manteiga de cacau, brasileira e importada, e a gordura de cupuaçu neutralizada e gorduras alternativas obtidas estão apresentados nas Figuras 4.40 a 4.46. Nas Figuras, o “zero” das abcissas corresponde à manteiga de cacau pura (MC1 ou MC2).



**Figura 4.40** Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau brasileira (MC1) e a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)

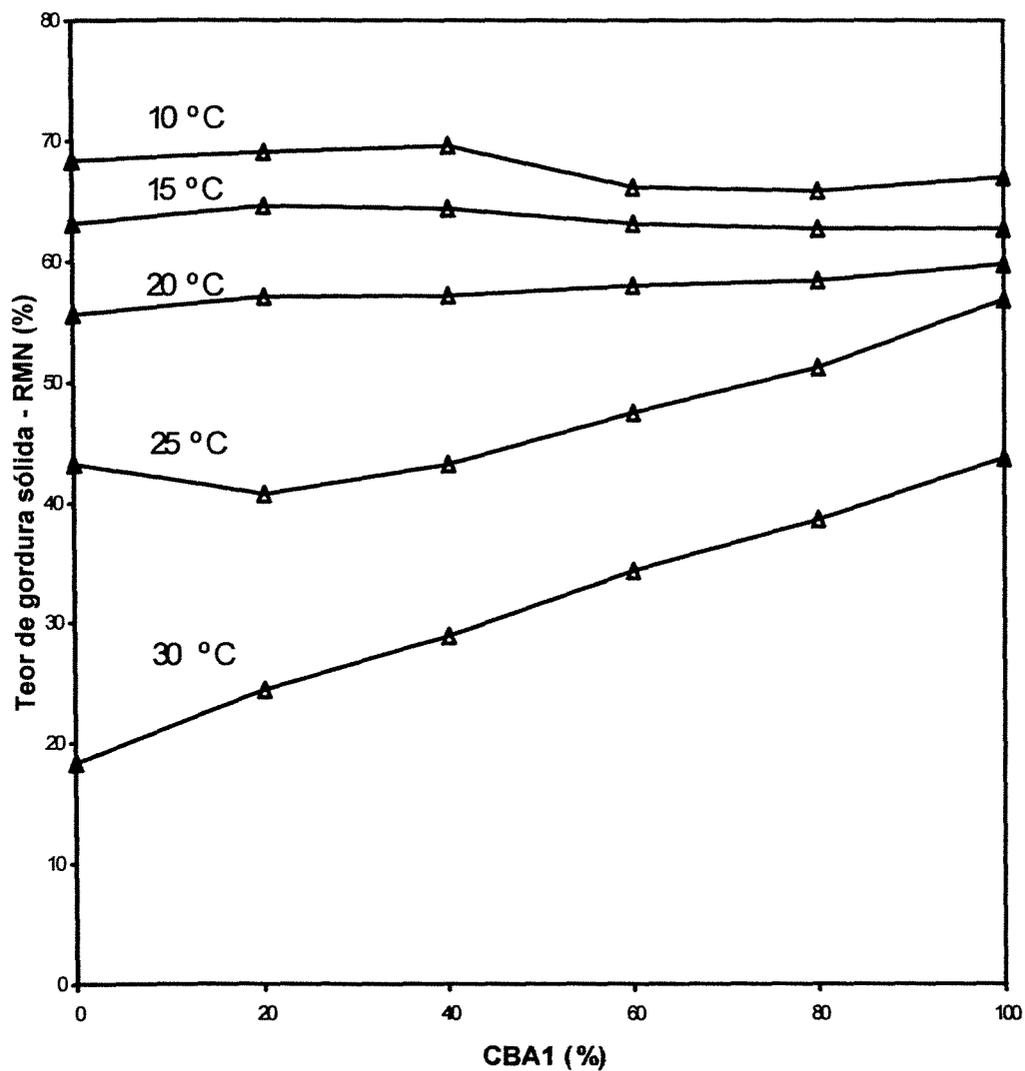
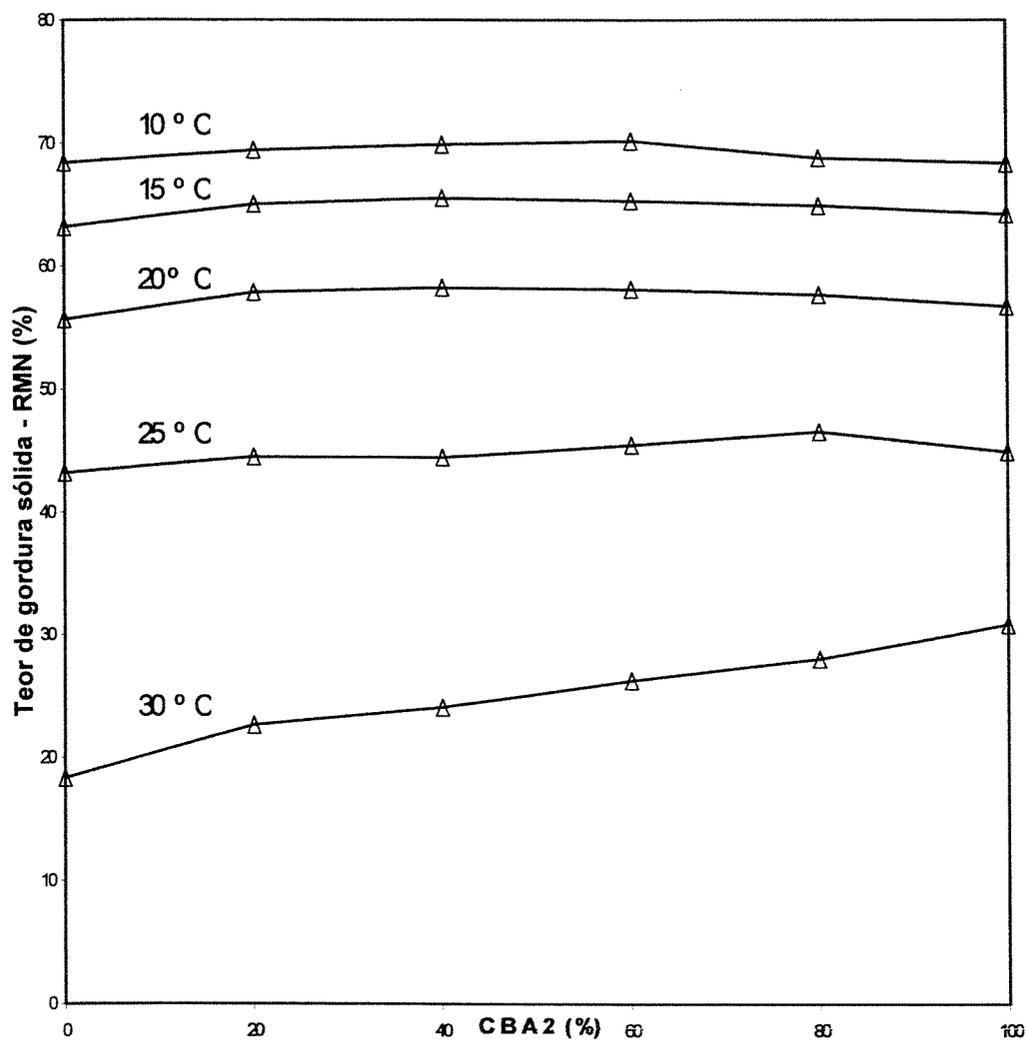
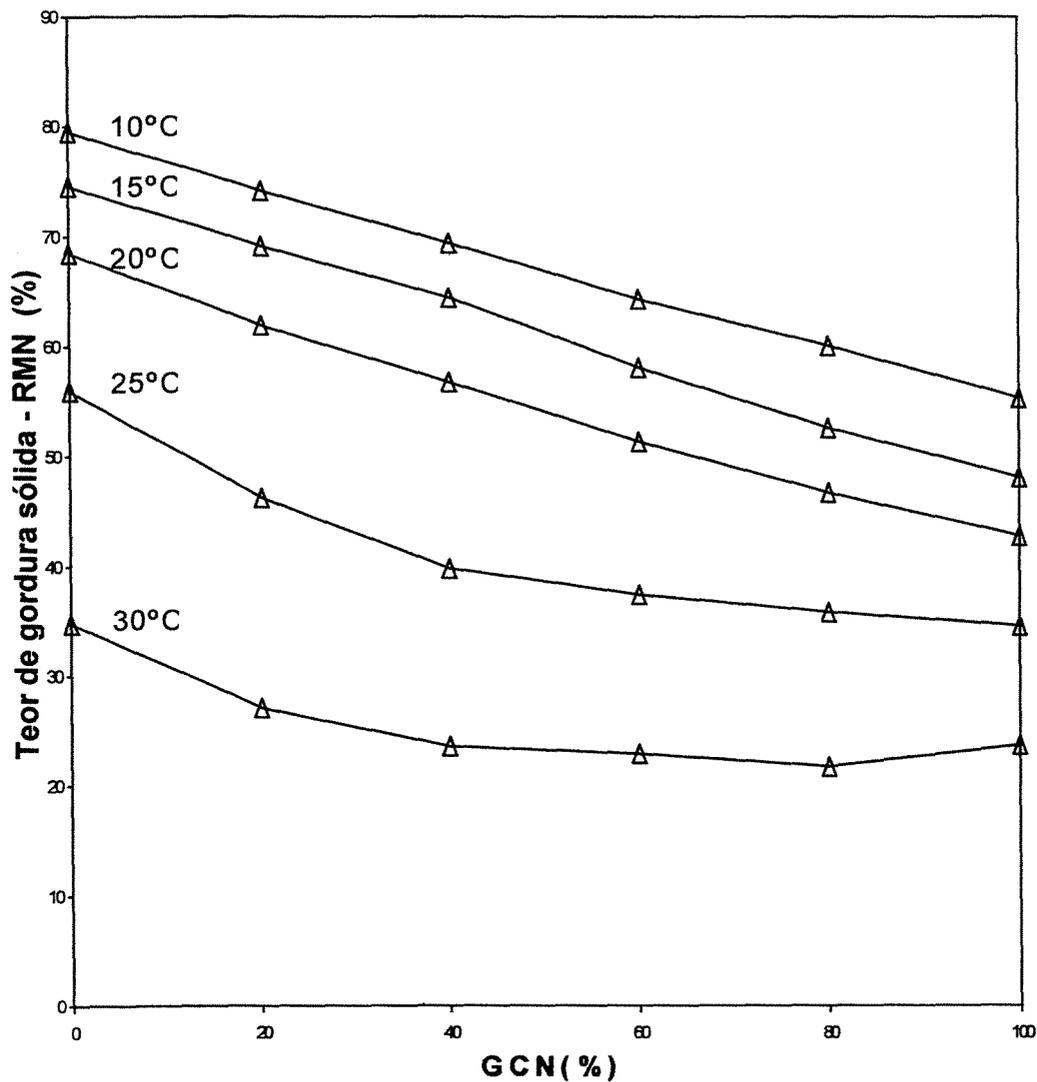


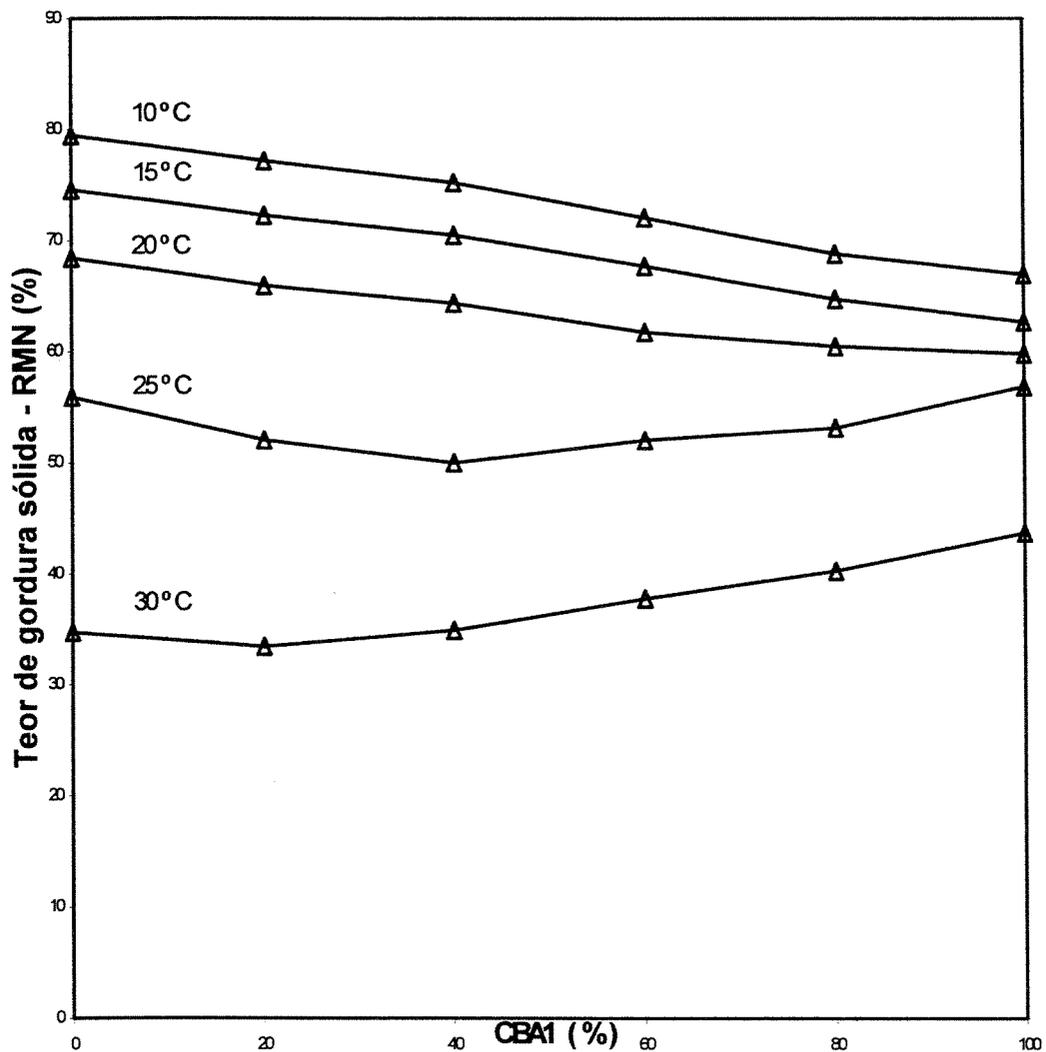
Figura 4.41 Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau brasileira (MC1) e a gordura alternativa CBA1



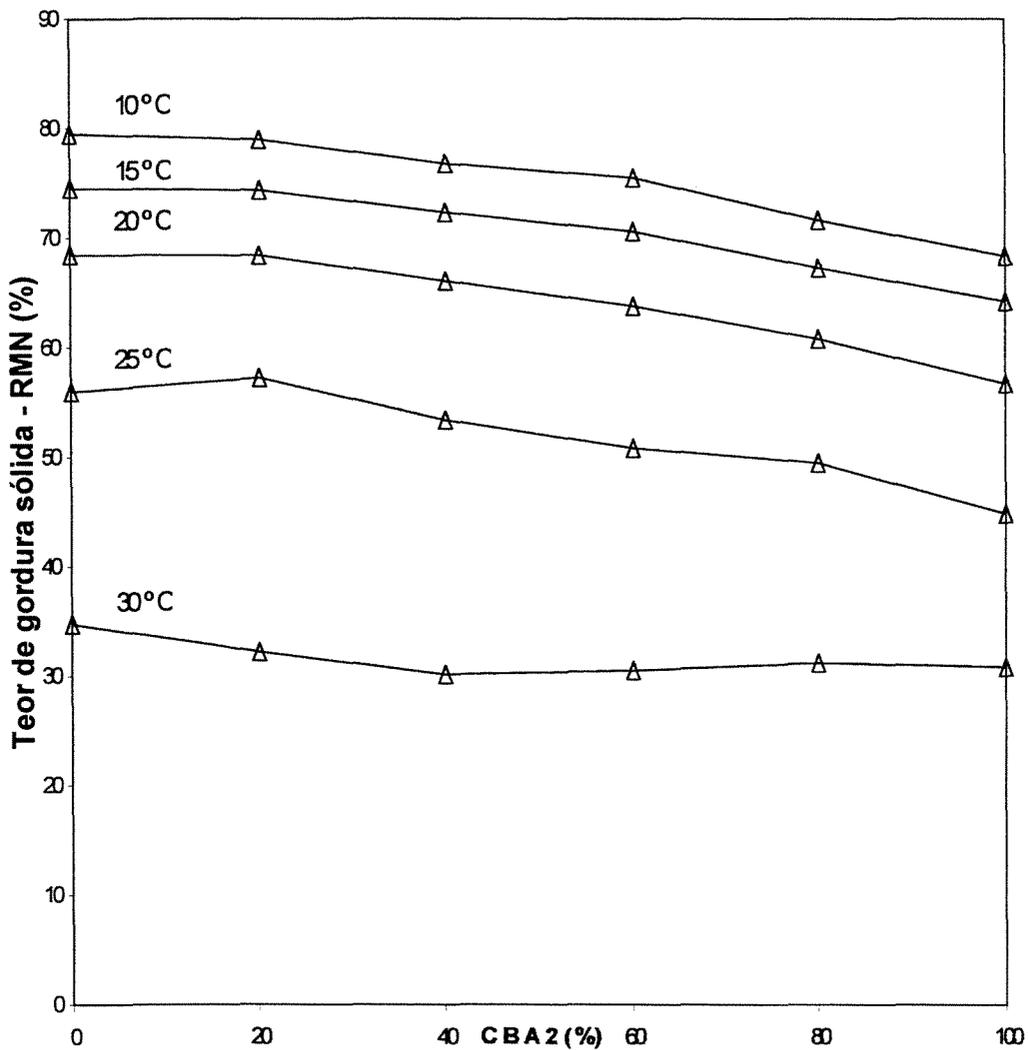
**Figura 4.42** Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau brasileira (MC1) e a gordura alternativa CBA2



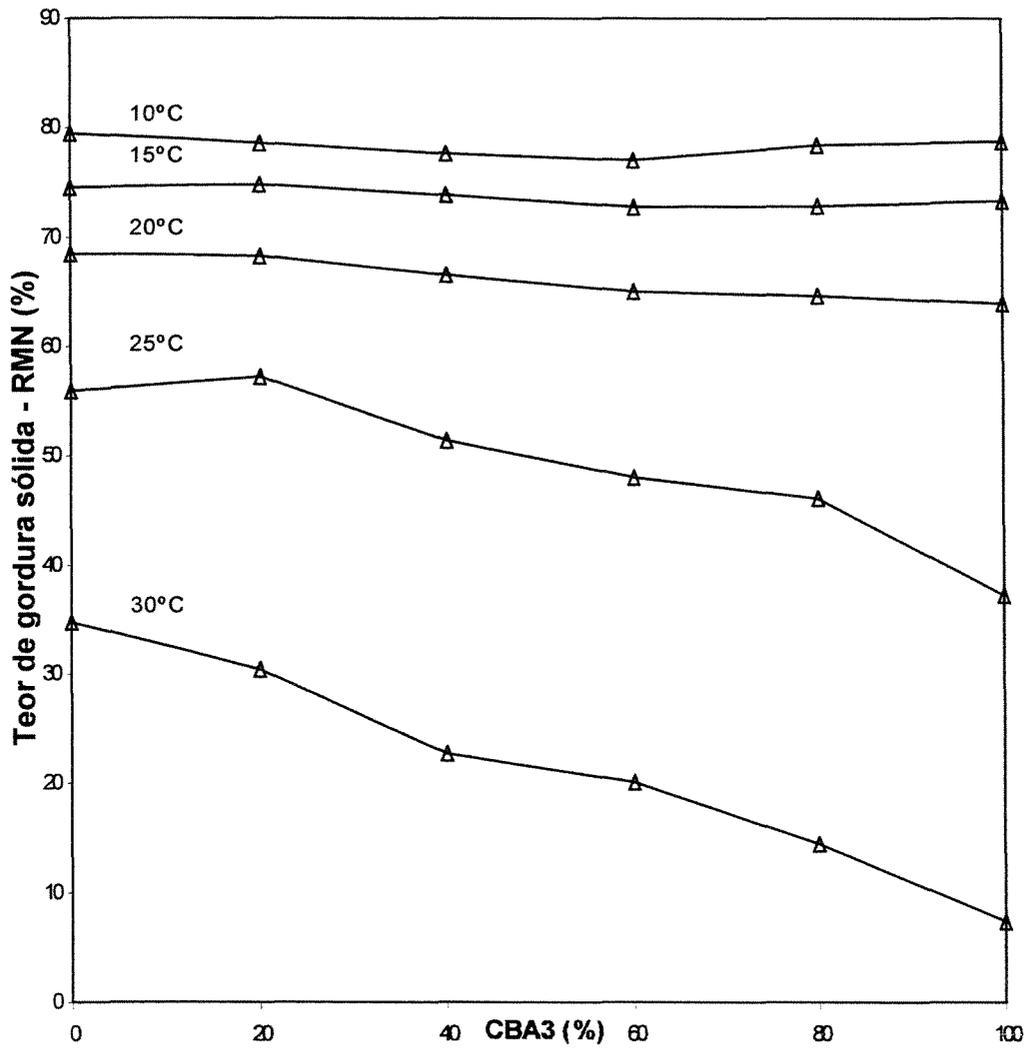
**Figura 4.43** Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau importada (MC2) e a gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)



**Figura 4.44** Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau importada (MC2) e a gordura alternativa CBA1



**Figura 4.45** Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau importada (MC2) e a gordura alternativa CBA2



**Figura 4.46** Efeitos de mistura entre a manteiga de cacau importada (MC2) e a gordura alternativa CBA3

As Figuras 4.40 e 4.43 mostram que a mistura da gordura de cupuaçu neutralizada à manteiga de cacau, mesmo em proporções inferiores a 20%, causou uma redução no teor de sólidos, principalmente no caso da manteiga de cacau importada (MC2). Na Figura 4.40, a elevação da curva de sólidos em temperaturas superiores a 25°C pode estar relacionada com a presença do triglicerídeo SOA, de maior ponto de fusão, presente na gordura de cupuaçu.

Na Figura 4.42 observa-se que, exceto para a temperatura de 30°C, as curvas de sólidos foram horizontais, indicando uma compatibilidade total entre a manteiga de cacau brasileira (MC1) e a gordura alternativa CBA2, em qualquer proporção de mistura. Também houve uma boa compatibilidade entre a MC1 e a CBA1 em temperaturas inferiores a 20°C, conforme visto na Figura 4.41. Em ambos os casos também houve uma elevação do teor de sólidos da mistura na temperatura de 30°C.

Nas Figuras 4.44 a 4.46, observa-se que a adição de até 20% de qualquer uma das três gorduras alternativas não alterou significativamente os teores de gordura sólida das misturas, com destaque para a CBA2 e a CBA3, cujo teor de sólidos a 25°C foi inclusive maior. A adição de CBA3 em quantidades superiores a 20% causaram uma queda do teor de sólidos da mistura.

#### 4.7 Influência da gordura de leite: efeitos eutéticos

Chocolate ao leite e chocolate branco são mais macios, quando comparados com chocolate amargo, devido ao efeito eutético causado pela mistura entre a gordura de leite e a manteiga de cacau. Muitas vezes esta é uma característica desejada, entretanto, excesso de gordura de leite pode alterar demasiadamente as propriedades de fusão do chocolate, tornando-o impróprio para o consumo em climas tropicais. A presença da gordura de leite também altera as propriedades de cristalização da fase gordurosa e, conseqüentemente, as condições de processamento do chocolate durante a temperagem. Da mesma forma como para manteiga de cacau, foi necessário conhecer a influência da incorporação da gordura de leite nas propriedades físicas das gorduras alternativas obtidas.

As propriedades físicas e químicas da gordura de leite anidra (GLA), utilizada nos ensaios de mistura, estão sumarizadas nas Tabelas 4.34 e 4.35 e na Figura 4.47.

**Tabela 4.34** Propriedades físicas e químicas da gordura de leite anidra (GLA)

Determinações	GLA
Acidez (% AGL palmítico)	0,3
Índ. de iodo (cg I/g)	32
Índ. Refração (a 40°C)	1,4535
Índ. Peróxidos (meqO <sub>2</sub> /kg)	0,20
Índ. Saponificação (mgKOH/g)	227,50
Mat. Insaponificável (g/100g)	0,36
Ponto de fusão (°C)	34,20

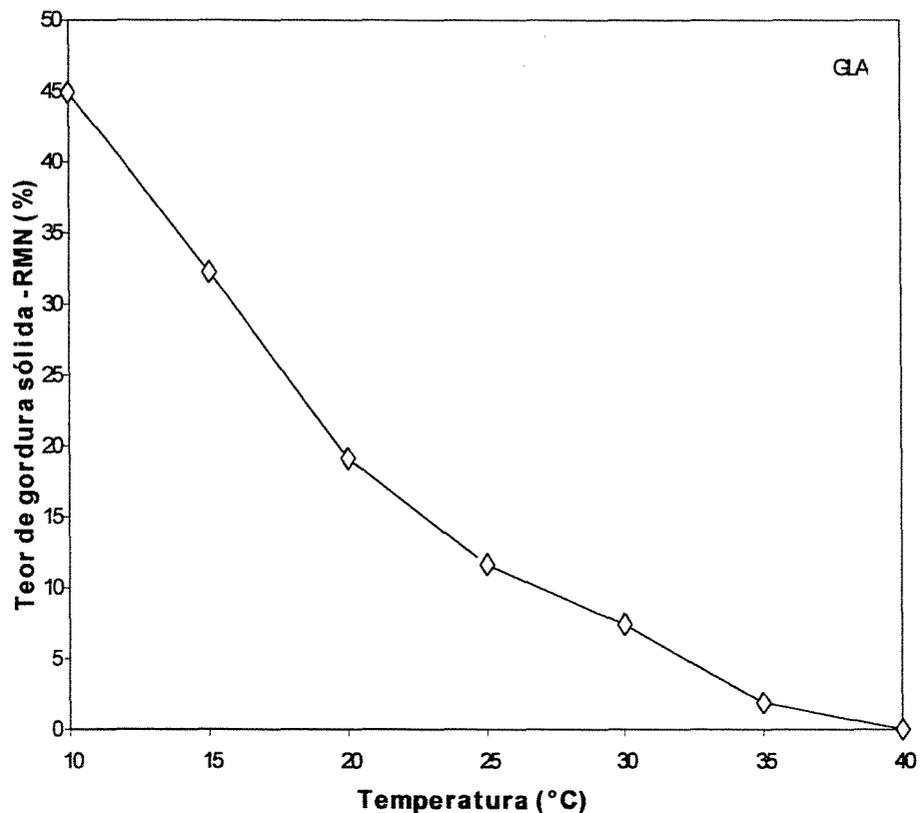
**Tabela 4.35** Principais ácidos graxos da gordura de leite anidra (GLA)  
(% de área do cromatograma)

<b>Ácidos Graxos</b>	<b>GLA</b>
<b>C8:0</b>	2,8
<b>C10:0</b>	3,3
<b>C14:0</b>	12,1
<b>C15:0</b>	2,4
<b>C16:0</b>	34,2
<b>C16:1 ω7</b>	2,5
<b>C17:1</b>	0,2
<b>C18:0</b>	13,1
<b>C18:1 ω9T</b>	3,6
<b>C18:1 ω9</b>	21,5
<b>C18:2 ω6T</b>	0,5
<b>C18:2 ω6</b>	1,2
<b>C18:3ω3 α</b>	1,0
<b>C20:1ω11</b>	0,6
<b>Saturados (%)</b>	<b>72,0</b>
<b>Monoinsaturados (%)</b>	<b>24,8</b>
<b>Poliinsaturados (%)</b>	<b>2,2</b>

$\omega$  = ômega

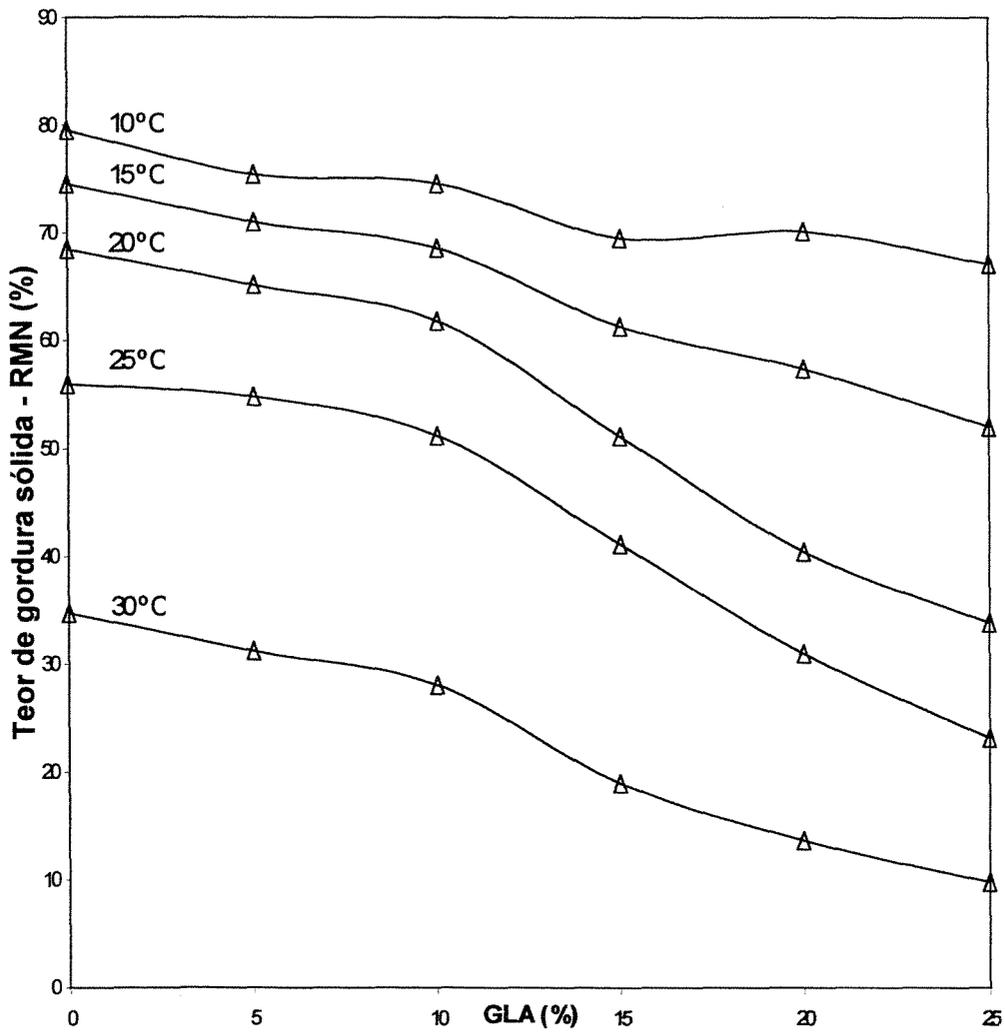
$\alpha$  = alfa

T = trans

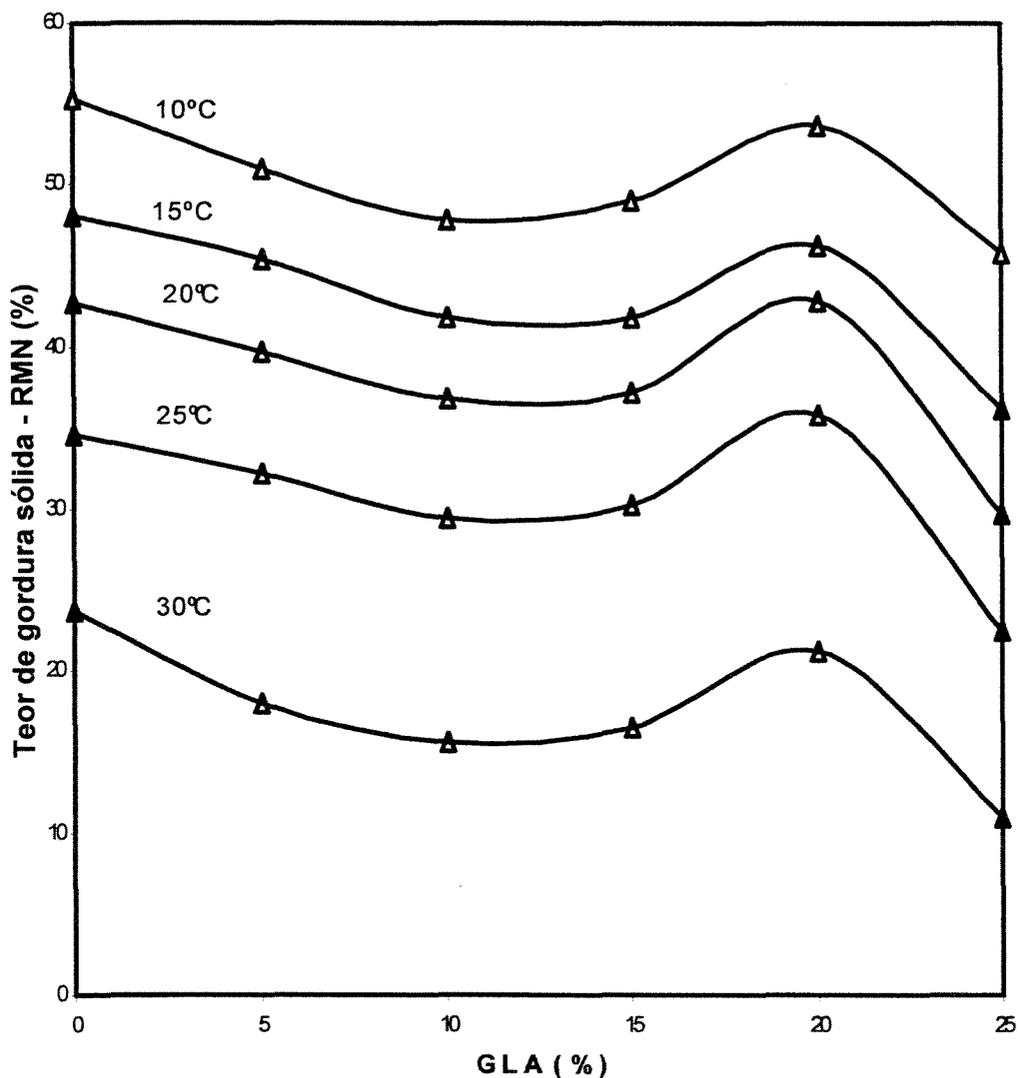


**Figura 4.47** Curva de sólidos (SFC) obtida por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) da gordura de leite anidra (GLA)

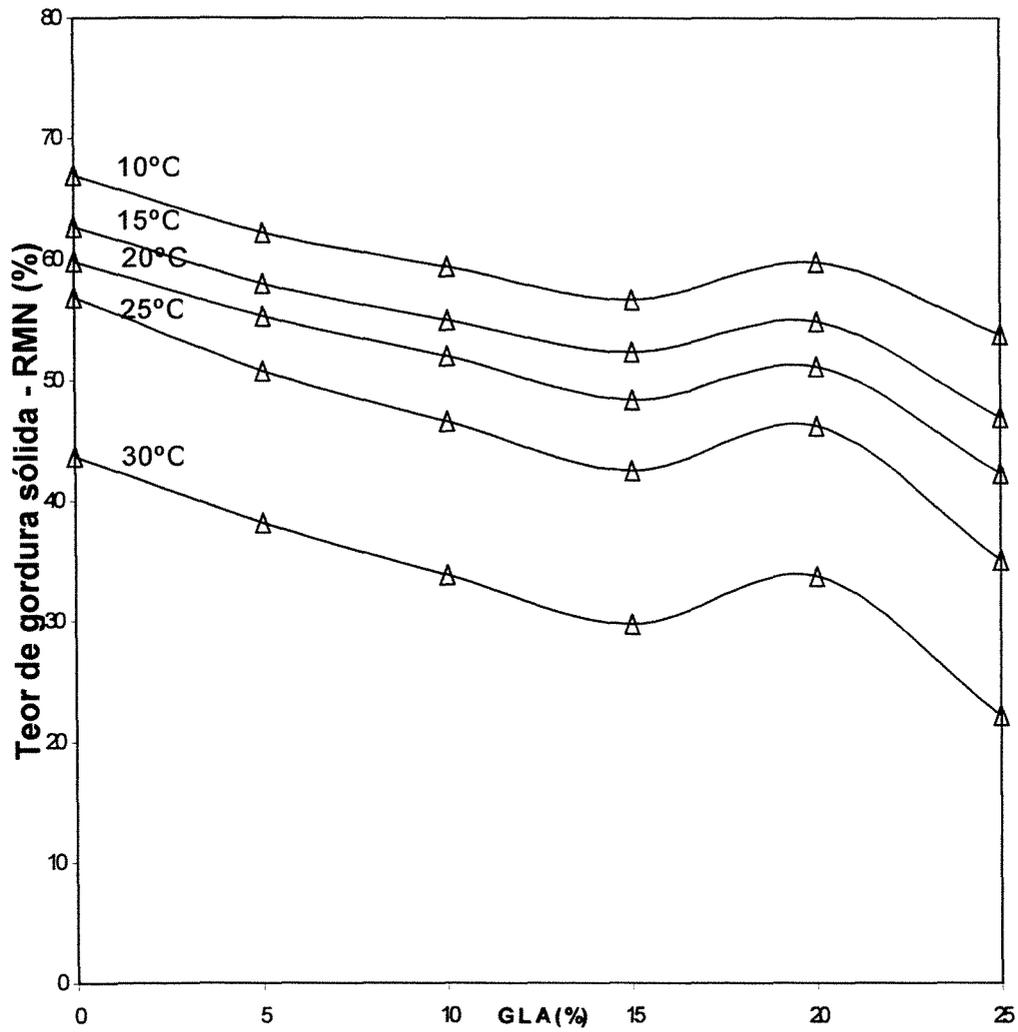
Os diagramas apresentados nas Figuras 4.48 a 4.52 mostram o efeito da incorporação de gordura de leite anidra (GLA) nas proporções de 5, 10, 15, 20 e 25% na manteiga de cacau, gordura de cupuaçu neutralizada e gorduras alternativas CBA's.



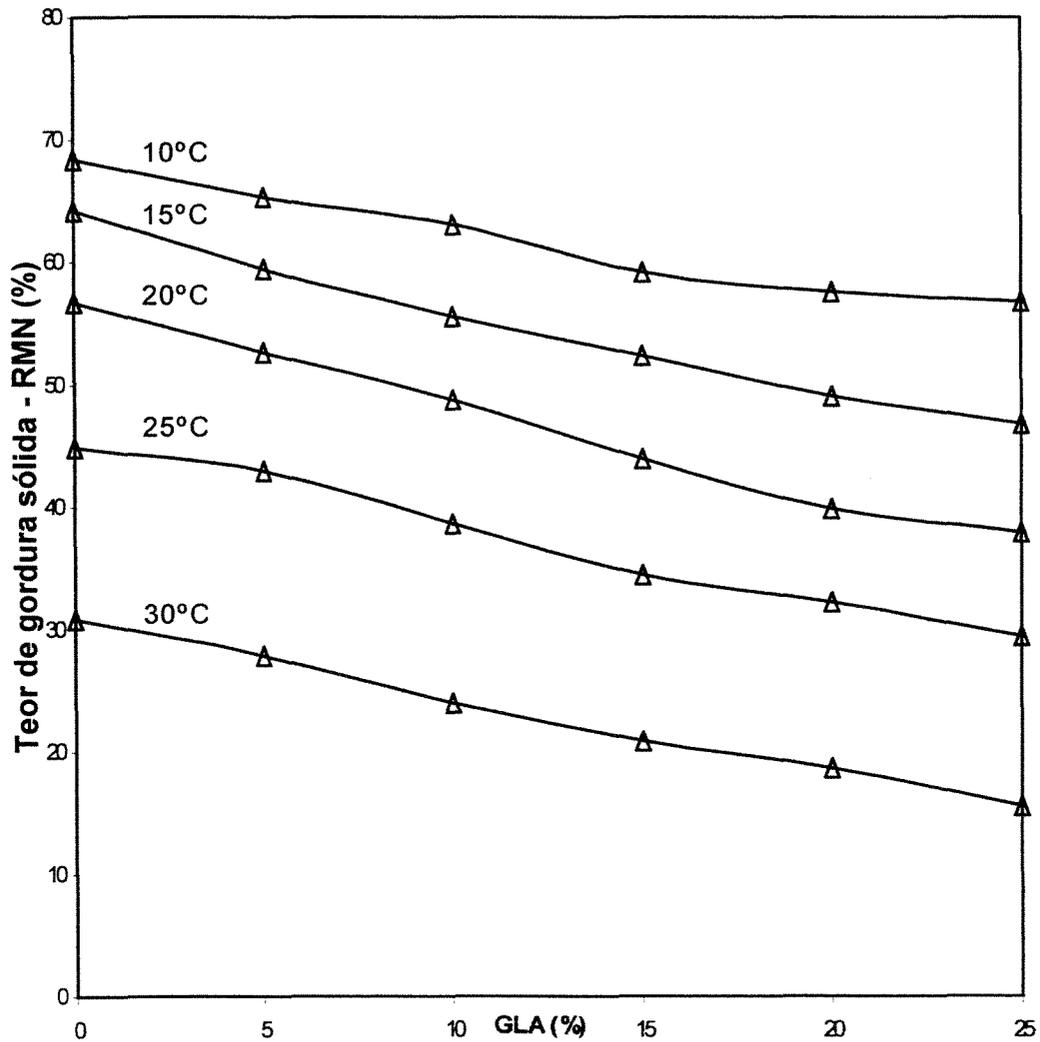
**Figura 4.48** Efeito da incorporação de gordura de leite anidra (GLA) na manteiga de cacau importada (MC2)



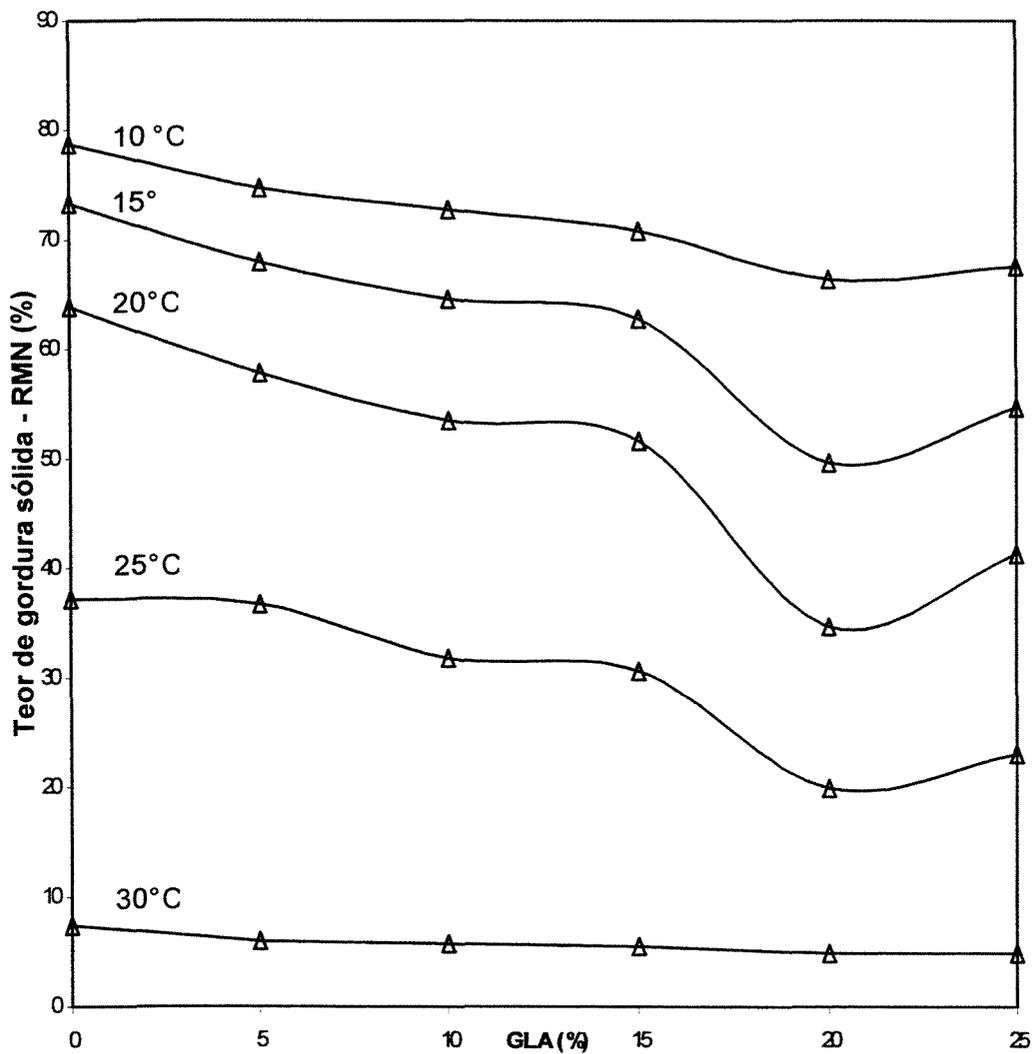
**Figura 4.49** Efeito da incorporação de gordura de leite anidra (GLA) na gordura de cupuaçu neutralizada (GCN)



**Figura 4.50** Efeito da incorporação de gordura de leite anidra (GLA) na gordura alternativa CBA1



**Figura 4.51** Efeito da incorporação de gordura de leite anidra (GLA) na gordura alternativa CBA2



**Figura 4.52** Efeito da incorporação de gordura de leite anidra (GLA) na gordura alternativa CBA3

O efeito de amolecimento da manteiga de cacau com a adição de gordura de leite é muito estudado, devido à sua influência nas características físicas e organolépticas de chocolate ao leite (TIMMS, 1984; JORGE, 1999; FULL *et al.*, 1996).

Devido à distribuição dos ácidos graxos de cadeia curta nas moléculas de glicerol, uma parte dos triglicerídeos da gordura de leite apresenta-se na forma líquida a temperaturas ambientes, conferindo à gordura uma consistência semi-sólida.

De acordo com TIMMS (1984), a principal causa do amolecimento da manteiga de cacau é o efeito de diluição devido à presença dos triglicerídeos líquidos na gordura de leite.

Nas Figuras 4.48 a 4.52, os diferentes comportamentos apresentados das curvas de sólidos estão relacionados com a complexa interação entre os triglicerídeos presentes nas gorduras.

A Figura 4.48 apresenta curvas de sólidos típicas para a manteiga de cacau, mostrando o decréscimo progressivo do teor de sólidos com aumento de gordura de leite. Um comportamento similar foi obtido para a CBA2, conforme mostrado na Figura 4.51, o que é um resultado coerente, já que esta gordura apresenta propriedades físicas e químicas similares às da manteiga de cacau brasileira, conforme já mostrado anteriormente.

Na Figura 4.49, observa-se um comportamento atípico na curva de sólidos em todas as temperaturas. Como para a manteiga de cacau (Figura 4.48), também há um decréscimo na curva até aproximadamente 15% de gordura de leite. A partir daí, há novamente um aumento, alcançando, por volta de 20% de gordura de leite, valores próximos aos da gordura de cupuaçu neutralizada pura. Em concentrações de gordura de leite superiores a 20% o teor de sólidos volta a

decrecer. Esse comportamento se repete na Figura 4.50, para a mistura entre CBA1 e GLA. Já para a mistura entre CBA3 e GLA, a Figura 4.52 mostra que houve um efeito contrário, ocorrendo um decréscimo na curva de sólidos em 20% de gordura de leite. Uma possível explicação para esses distintos comportamentos de fusão pode ser o complexo mecanismo de cristalização de sistemas gordurosos, quando estes são submetidos a tratamentos térmicos específicos. Em um sistema gorduroso, o tipo de cristal formado depende, sobretudo, dos tipos de triglicerídeos presentes em cada uma das gorduras, bem como da proporção de mistura entre elas. Diferentes triglicerídeos apresentam diferentes formas cristalinas, cada uma destas com suas propriedades físicas particulares (polimorfismo). A gordura de leite é caracterizada por apresentar mais de 40 tipos diferentes de ácidos graxos, com diferentes tamanhos de cadeia, o que proporciona a formação de uma grande variedade de triglicerídeos de 26 a 54 átomos de carbono (DEFENSE, 1987). Em função da composição triglicéridica diversificada e da natureza dos cristais da gordura de leite, a incorporação de quantidades superiores a 15% de GLA na gordura de cupuaçu neutralizada e nas gorduras alternativas CBA1 e CBA3 pode ter induzido à formação de cristais mistos, resultantes de uma combinação de diferentes triglicerídeos durante a cristalização da mistura. Isso pode ter provocado mudanças no comportamento polimórfico das gorduras (GCN, CBA1 e CBA3), alterando seus hábitos de cristalização e, conseqüentemente, os tipos e o número de cristais formados durante o tratamento térmico utilizado – Método Oficial AOCS - Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998). No entanto, resultados conclusivos sobre a formação de cristais mistos nas misturas binárias em questão (GCN x GLA ; CBA1 x GLA; CBA3 x GLA) só poderão ser obtidos realizando-se estudos mais aprofundados sobre os tipos de cristais formados, os quais podem ser obtidos através do uso da técnica de Difração de Raio-X.

## 4.8 Caracterização dos chocolates

Para facilidade do leitor, são repetidas aqui as especificações das 24 amostras de chocolates, já apresentadas no Capítulo 3.

Formulação	Fase gordurosa	Tipo de chocolate
1	MC2	Ao Leite
2	MC2	Amargo
3	MC2	Branco
4	MC1	Ao Leite
5	MC1	Amargo
6	MC1	Branco
7	MC2 + CBA1 (5%)	Ao Leite
8	MC2 + CBA1 (5%)	Amargo
9	MC2 + CBA1 (5%)	Branco
10	MC1 + CBA1 (5%)	Ao Leite
11	MC1 + CBA1 (5%)	Amargo
12	MC1 + CBA1 (5%)	Branco
13	MC2 + CBA2 (5%)	Ao Leite
14	MC2 + CBA2 (5%)	Amargo
15	MC2 + CBA2 (5%)	Branco
16	MC1 + CBA2 (5%)	Ao Leite
17	MC1 + CBA2 (5%)	Amargo
18	MC1 + CBA2 (5%)	Branco
19	MC2 + CBA3 (5%)	Ao Leite
20	MC2 + CBA3 (5%)	Amargo
21	MC2 + CBA3 (5%)	Branco
22	MC1 + CBA3 (5%)	Ao Leite
23	MC1 + CBA3 (5%)	Amargo
24	MC1 + CBA3 (5%)	Branco

*MC1-Manteiga de cacau brasileira (Bahia); MC2- Manteiga de cacau importada (mistura de manteigas de cacau do Brasil, África do Sul e Indonésia); CBA1, CBA2 e CBA3 - Gorduras alternativas à manteiga de cacau obtidas a partir da mistura entre a estearina de cupuaçu e a fração média de palma.*

#### 4.8.1 Análises físicas e químicas

A Tabela 4.36 mostra os resultados das análises de umidade das 24 amostras de chocolate produzidas. Os tamanhos de partícula das amostras são apresentados nas Tabelas 4.37, 4.38 e 4.39, para chocolate ao leite, amargo e branco, respectivamente.

**Tabela 4.36** Teor de umidade das amostras de chocolates ao leite, amargo e branco

Tipo de chocolate	Formulação	Teor de umidade (%)*
Ao leite	1	1,66 ± 0,02
	4	0,68 ± 0,06
	7	1,16 ± 0,06
	10	1,16 ± 0,02
	13	0,99 ± 0,06
	16	1,00 ± 0,07
	19	1,11 ± 0,03
	22	1,18 ± 0,06
Amargo	2	0,89 ± 0,07
	5	1,56 ± 0,11
	8	0,63 ± 0,01
	11	1,16 ± 0,08
	14	1,88 ± 0,06
	17	1,08 ± 0,05
	20	1,62 ± 0,04
	23	0,95 ± 0,04
Branco	3	1,62 ± 0,05
	6	1,36 ± 0,02
	9	0,86 ± 0,03
	12	0,62 ± 0,05
	15	1,15 ± 0,01
	18	1,69 ± 0,09
	21	0,87 ± 0,03
	24	1,42 ± 0,02

(média ± desvio-padrão)

**Tabela 4.37** Tamanho de partícula para as amostras de chocolate ao leite, após as etapas de refino e conchagem

Formulação	Após o refino ( $\mu\text{m}$ )*	Após a conchagem ( $\mu\text{m}$ )*
1	22,7 $\pm$ 1,2	21,5 $\pm$ 0,9
4	22,7 $\pm$ 1,9	<b>19,8 <math>\pm</math> 1,4</b>
7	24,8 $\pm$ 1,9	23,8 $\pm$ 1,5
10	20,6 $\pm$ 2,2	20,4 $\pm$ 2,7
13	24,4 $\pm$ 1,7	24,0 $\pm$ 1,6
16	24,2 $\pm$ 1,0	23,4 $\pm$ 0,9
19	24,8 $\pm$ 2,4	24,6 $\pm$ 1,7
22	24,0 $\pm$ 3,1	23,2 $\pm$ 1,0

(média  $\pm$  desvio-padrão)

**Tabela 4.38** Tamanho de partícula para as amostras de chocolate amargo, após as etapas de refino e conchagem

Formulação	Após o refino ( $\mu\text{m}$ )*	Após a conchagem ( $\mu\text{m}$ )*
2	22,4 $\pm$ 2,7	<b>18,0 <math>\pm</math> 1,3</b>
5	25,0 $\pm$ 1,5	24,4 $\pm$ 1,7
8	20,7 $\pm$ 0,5	<b>18,6 <math>\pm</math> 1,3</b>
11	21,6 $\pm$ 2,7	20,9 $\pm$ 1,8
14	24,2 $\pm$ 2,9	23,3 $\pm$ 0,9
17	21,5 $\pm$ 1,0	<b>18,8 <math>\pm</math> 0,7</b>
20	21,9 $\pm$ 1,6	<b>18,7 <math>\pm</math> 0,5</b>
23	22,5 $\pm$ 1,6	20,2 $\pm$ 1,2

(média  $\pm$  desvio-padrão)

**Tabela 4.39** Tamanho de partícula para as amostras de chocolate branco, após as etapas de refino e conchagem

Formulação	Após o refino ( $\mu\text{m}$ )*	Após a conchagem ( $\mu\text{m}$ )*
<b>3</b>	23,4 $\pm$ 2,2	<b>19,3 <math>\pm</math> 1,7</b>
<b>6</b>	24,4 $\pm$ 1,1	24,3 $\pm$ 1,4
<b>9</b>	24,2 $\pm$ 2,4	23,1 $\pm$ 2,4
<b>12</b>	22,2 $\pm$ 1,6	21,6 $\pm$ 1,8
<b>15</b>	24,8 $\pm$ 1,0	23,6 $\pm$ 1,5
<b>18</b>	23,9 $\pm$ 3,0	23,7 $\pm$ 1,3
<b>21</b>	21,0 $\pm$ 1,5	<b>19,3 <math>\pm</math> 1,2</b>
<b>24</b>	23,9 $\pm$ 3,4	23,0 $\pm$ 0,9

(média  $\pm$  desvio-padrão)

O teor de umidade e o tamanho de partícula do chocolate estão diretamente relacionados às condições de processo. Os baixos valores de umidade apresentados na Tabela 4.36 indicam que mesmo sem a conchagem seca e com a adição da lecitina de soja no início da etapa de conchagem, o tempo de 24 horas foi suficiente para reduzir a umidade inicial presente nas matérias-primas a níveis desejados (menor que 2%). As variações no teor de umidade entre as amostras (0,62 a 1,88%) podem ter sido devido às diferentes umidades relativas do ar, no ambiente de conchagem, ao longo dos dias em que foram realizados os testes.

Nas Tabelas 4.37 a 4.39, constata-se que os valores de tamanho de partícula das amostras, após a conchagem, variaram de 18 a 24,6  $\mu\text{m}$ . Houve uma redução do tamanho de partícula durante a etapa de conchagem, sendo que para algumas Amostras (2, 3, 4, 8, 17, 20 e 21) o tamanho de partícula ficou abaixo dos 20  $\mu\text{m}$ , previamente estabelecida como limite mínimo no Item 3.3.7.2. Isso ocorreu

em função das características da concha longitudinal utilizada, devido à sua maior força de cisalhamento, e também em função do longo tempo de conchagem.

A Tabela 4.40 mostra os resultados das forças de fratura das barras de chocolates amargo, ao leite e branco, comparando-as em cada categoria através do Método de Dunnett para um nível de erro de 5%.

Os resultados apresentados na Tabela 4.40 mostram que as maiores forças de fratura foram as dos chocolates amargos. Para os chocolates ao leite e branco, os valores foram muito próximos, com uma pequena superioridade para o chocolate ao leite. Esse resultado está de acordo com a literatura, e mostra claramente o efeito do amolecimento causado pela incorporação da gordura de leite.

Observa-se que as amostras preparadas com a manteiga de cacau importada (MC2) apresentaram forças de fratura maiores, quando comparadas com as mesmas formulações preparadas com manteiga de cacau brasileira (MC1). Estes resultados são coerentes e comprovam a maior dureza da MC2.

Não foram identificadas diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% para os chocolates amargos elaborados com as distintas fases gordurosas. Para os chocolates ao leite, apenas a Amostra 10 se diferenciou das demais, enquanto nos chocolates brancos as Amostras 3 e 24 também apresentaram diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5%, quando comparadas entre elas em cada categoria de chocolate. Embora tenha sido feita uma padronização no método de produção das barras de chocolate (Item 3.3.7.2), com o máximo cuidado para que todas as barras tivessem a mesma dimensão (8,2 x 2,5 x 0,7 cm), uma possível explicação para esse resultado pode ter sido pequenas diferenças nas espessuras das Amostras 3, 10 e 24, o que pode ter influenciado nas análises de força de fratura.

Tabela 4.40 Força de fratura dos chocolates amargo, ao leite e branco

Chocolate	Formulação	Força de Fratura (Kgf)*
Amargo	2	8,81 ± 0,39 a
	8	8,71 ± 0,76 a
	14	8,95 ± 0,69 a
	20	8,86 ± 1,09 a D.M.S. (5%) = 1,27
Amargo	5	7,58 ± 0,38 a
	11	7,29 ± 0,57 a
	17	8,70 ± 0,58 a
	23	7,99 ± 1,11 a D.M.S. (5%) = 1,17
Ao leite	1	7,30 ± 1,15 a
	7	6,51 ± 0,38 a
	13	6,08 ± 0,56 a
	19	6,59 ± 0,76 a D.M.S. (5%) = 1,26
Ao leite	4	5,99 ± 0,60 b
	10	<b>4,52 ± 0,30 a</b>
	16	5,72 ± 0,41 b
	22	5,39 ± 0,35 b D.M.S. (5%) = 0,70
Branco	3	<b>6,95 ± 0,94 b</b>
	9	4,98 ± 0,11 a
	15	5,52 ± 0,71 a
	21	5,91 ± 0,32 a D.M.S. (5%) = 1,00
Branco	6	5,45 ± 0,46 b
	12	5,03 ± 0,57 b
	18	5,22 ± 0,47 b
	24	<b>4,69 ± 0,27 a</b> D.M.S. (5%) = 0,75

\* (média ± desvio-padrão)

\*\* Letras diferentes significa que as amostras diferem estatisticamente entre si ao nível de erro de 5%

D.M.S. (5%) : Diferença Mínima Significativa do teste de Dunnett ao nível de erro de 5%

Se levarmos em consideração os diagramas de mistura obtidos para as gorduras, Figuras 4.40 a 4.46, para um nível de substituição da manteiga de cacau de 16% (5% com base no peso total da formulação), observa-se que algumas amostras apresentaram resultados diferentes do esperado na temperatura de 20°C (temperatura de análise). Uma provável causa para isso foram os distintos métodos de temperagem utilizados para a gordura e para os chocolates. Enquanto para as gorduras foi utilizado o Método Oficial AOCS - Cd 16b-93 (FIRESTONE, 1998), os chocolates foram temperados em uma temperadeira, utilizando-se um perfil de temperatura de acordo com TALBOT (1994), e mantidos a 20°C durante 15 dias para uma completa estabilização da rede cristalina. Devido à natureza polimórfica das gorduras, os tipos de cristais formados nos dois procedimentos podem ter interferido na dureza das amostras, já que diferentes cristais possuem diferentes pontos de fusão.

#### 4.8.2 Análises reológicas

As Tabelas 4.41, 4.42 e 4.43 apresentam os resultados das análises reológicas dos chocolates ao leite, amargo e branco, respectivamente.

**Tabela 4.41** Propriedades reológicas dos chocolates ao leite

Formulação	Viscosidade plástica de Casson $\eta_{Ca}$ (Pa.s)*	Limite de escoamento $\tau_{Ca}$ (Pa)*
1	5,59 ± 0,52	24,84 ± 2,43
4	5,65 ± 0,45	<b>34,57 ± 0,47</b>
7	6,29 ± 0,18	20,94 ± 1,31
10	<b>9,18 ± 0,12</b>	30,62 ± 3,00
13	5,30 ± 0,03	24,25 ± 0,07
16	4,64 ± 0,01	17,12 ± 0,01
19	4,36 ± 0,05	28,33 ± 1,18
22	5,34 ± 0,26	29,47 ± 1,86

\* (média ± desvio-padrão)

Tabela 4.42 Propriedades reológicas dos chocolates amargos

Formulação	Viscosidade plástica de Casson	Limite de escoamento
	$\eta_{Ca}$ (Pa.s)*	$\tau_{Ca}$ (Pa)*
2	2,65 ± 0,05	22,78 ± 1,86
5	5,26 ± 0,08	16,05 ± 0,22
8	3,89 ± 0,53	28,21 ± 1,36
11	4,69 ± 0,00	24,69 ± 0,55
14	3,89 ± 0,03	19,37 ± 0,47
17	3,96 ± 0,00	19,88 ± 0,64
20	5,95 ± 0,12	26,27 ± 0,91
23	5,70 ± 0,19	23,39 ± 0,24

\* (média ± desvio-padrão)

Tabela 4.43 Propriedades reológicas dos chocolates brancos

Formulação	Viscosidade plástica de Casson	Limite de escoamento
	$\eta_{Ca}$ (Pa.s)*	$\tau_{Ca}$ (Pa)*
3	5,31 ± 0,25	26,01 ± 1,13
6	5,05 ± 0,08	16,71 ± 0,17
9	6,92 ± 0,35	24,59 ± 0,34
12	5,68 ± 0,53	<b>34,71 ± 2,42</b>
15	5,03 ± 0,11	28,07 ± 3,52
18	4,86 ± 0,63	19,97 ± 0,01
21	4,07 ± 0,23	19,15 ± 1,49
24	5,02 ± 0,47	30,60 ± 2,67

\* (média ± desvio-padrão)

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.41 a 4.43 mostram que, exceto para as Amostras 4, 10 e 12, os valores de viscosidade plástica de Casson e

limite de escoamento de Casson para as demais amostras não apresentaram grandes variações (em ordem de grandeza) em função das diferentes fases gordurosas presentes. Se fizemos uma comparação entre as categorias, os chocolates amargos apresentaram valores de viscosidade plástica de Casson um pouco inferiores, quando comparados com os chocolates ao leite e branco, provavelmente em função da ausência da gordura de leite nas formulações.

As Amostras 10 e 12 são chocolates ao leite e branco, respectivamente, ambas produzidas com manteiga de cacau brasileira (MC1) com 5% de CBA1. A Amostra 10 apresentou alto valor de viscosidade plástica de Casson (9,18 Pa.s), enquanto a Amostra 12 apresentou alto valor de limite de escoamento de Casson (34,71 Pa). Como o teor de umidade e o tamanho de partícula das Amostras 10 e 12 não apresentaram grandes diferenças comparadas com as demais formulações, uma possível explicação para esses resultados poderia ser o alto teor de gordura sólida (SFC) presente na CBA1 em temperaturas superiores a 35°C, ou seja, mesmo a 40°C, temperatura em que foram realizadas as análises reológicas, ainda poderia haver a presença de sólidos na fase gordurosa. No entanto, para o chocolate amargo (Amostra 11), não foi observada nenhuma mudança nas propriedades reológicas do produto com a adição de CBA1. Assim, tudo indica que o aumento nos valores de viscosidade e limite de escoamento de Casson das Amostras 10 e 12 foi devido à interação entre a CBA1 e a gordura de leite, aumentando o teor de sólidos da fase gordurosa, conforme já discutido no Item 4.7, embora a presença da manteiga de cacau possa ter minimizado esse efeito. A Amostra 4 é um chocolate ao leite produzido com manteiga de cacau pura e apresentou alto valor de limite de escoamento de Casson (34,57 Pa). Esse resultado não era esperado, e pode estar relacionado à absorção de umidade da amostra durante a realização das análises.

Quando comparados com os resultados obtidos por VISSOTTO *et. al.* (1997), para diferentes chocolates tipo cobertura comercializados no Brasil, os valores de viscosidade e limite de escoamento obtidos nesse estudo são mais

altos. Diversos fatores, no entanto, podem ter influenciado nos resultados, tais como teor de gordura das formulações, tamanho de partícula e umidade das amostras analisadas, além das condições de processo utilizadas na fabricação dos chocolates.

#### 4.8.3 Análise sensorial

A análise sensorial das 24 amostras de chocolates foi realizada conforme metodologia apresentada no Item 3.3.7.3.e. Os valores médios obtidos para os julgamentos corretos, isto é, cujo Padrão codificado foi corretamente identificado na avaliação sensorial das amostras de chocolate amargo, ao leite e branco são apresentados nas Tabelas 4.44 a 4.48.

**Tabela 4.44.** Valores médios obtidos na avaliação sensorial da dureza e tempo de derretimento das amostras de chocolate amargo produzidos com MC2, em relação ao “Padrão”\*

Amostra	Dureza	Tempo de derretimento
<b>Padrão codificado (Amostra nº 2)</b>	(4,1 ± 0,8) a	(4,2 ± 0,7) a
<b>Amostra nº 8</b>	(3,5 ± 1,1) a	(4,1 ± 1,2) a
<b>Amostra nº 14</b>	(4,1 ± 1,1) a	(4,1 ± 1,2) a
<b>Amostra nº 20</b>	(4,2 ± 1,2) a	(3,9 ± 1,5) a
<b>D.M.S.(5%)**</b>	0,948	0,981

\*Resultado médio entre 15 julgamentos corretos para a dureza e 17 julgamentos corretos para o tempo de derretimento. Valores expressos como média ± desvio-padrão. Para cada atributo, médias seguidas de letras diferentes do Padrão codificado, diferem estatisticamente do Padrão ao nível de erro de 5%.

\*\* D.M.S (5%): diferença mínima significativa do teste de Dunnett ao nível de erro de 5%.

**Tabela 4.45.** Valores médios obtidos na avaliação sensorial da dureza e tempo de derretimento das amostras de chocolate amargo produzidos com MC1 em relação ao “Padrão”\*

Amostra	Dureza	Tempo de derretimento
<b>Padrão codificado (Amostra nº 5)</b>	(4,2 ± 0,9) a	(4,0 ± 1,0) a
<b>Amostra nº 11</b>	(4,3 ± 1,3) a	(3,5 ± 1,3) a
<b>Amostra nº 17</b>	(4,3 ± 1,1) a	(4,0 ± 1,2) a
<b>Amostra nº 23</b>	(4,1 ± 0,8) a	(3,7 ± 0,8) a
<b>D.M.S.(5%)</b>	0,931	1,017

\*Resultado médio entre 15 julgamentos corretos para a dureza e 14 julgamentos corretos para o tempo de derretimento.

**Tabela 4.46** Valores médios obtidos na avaliação sensorial da dureza e tempo de derretimento das amostras de chocolate ao leite produzidas com MC2 em relação ao “Padrão”\*

Amostra	Dureza	Tempo de derretimento
<b>Padrão codificado (Amostra nº 1)</b>	(4,3 ± 0,6) a	(4,1 ± 0,8) a
<b>Amostra nº 7</b>	(3,8 ± 0,8) a	(3,7 ± 1,3) a
<b>Amostra nº 13</b>	(3,7 ± 0,9) a	(4,0 ± 1,2) a
<b>Amostra nº 19</b>	(3,9 ± 0,9) a	<b>(3,1 ± 0,9) b</b>
<b>D.M.S.(5%)</b>	0,730	0,875

\*Resultado médio entre 14 julgamentos corretos para a dureza e 16 julgamentos corretos para o tempo de derretimento.

**Tabela 4.47.** Valores médios obtidos na avaliação sensorial da dureza e tempo de derretimento das amostras de chocolate ao leite produzidas com MC1 em relação ao “Padrão”\*

Amostra	Dureza	Tempo de derretimento
<b>Padrão codificado (Amostra nº 4)</b>	(4,3 ± 0,8) a	(4,3 ± 0,6) a
<b>Amostra nº 10</b>	(5,1 ± 1,2) a	<b>(5,5 ± 0,9) b</b>
<b>Amostra nº 16</b>	(4,5 ± 0,9) a	(4,5 ± 1,1) a
<b>Amostra nº 22</b>	(3,9 ± 0,9) a	(3,7 ± 1,4) a
<b>D.M.S.(5%)</b>	0,854	0,875

\*Resultado médio entre 13 julgamentos corretos para a dureza e 18 julgamentos corretos para o tempo de derretimento. Valores expressos como média ± desvio-padrão.

**Tabela 4.48.** Valores médios obtidos na avaliação sensorial da dureza e tempo de derretimento das amostras de chocolate branco produzidas com MC2 em relação ao “Padrão”\*

Amostra	Dureza	Tempo de derretimento
<b>Padrão codificado (Amostra nº 3)</b>	(3,8 ± 0,7) a	(4,0 ± 0,8) a
<b>Amostra nº 9</b>	(3,8 ± 0,8) a	(3,4 ± 1,1) a
<b>Amostra nº 15</b>	(3,5 ± 1,0) a	(3,6 ± 1,3) a
<b>Amostra nº 21</b>	(3,6 ± 0,8) a	(3,4 ± 1,0) a
<b>D.M.S.(5%)</b>	0,797	0,788

\*Resultado médio entre 13 julgamentos corretos para a dureza e 18 julgamentos corretos para o tempo de derretimento.

Com relação ao parâmetro “dureza”, verifica-se através das Tabelas 4.44 a 4.48 que nenhuma das amostras apresentaram diferenças estatisticamente

significativas ao nível de erro de 5%, quando comparadas com seus respectivos padrões. Embora as análises de força de fratura obtidas no texturômetro TA-XT2i mostraram que as Amostras 9, 10, 15, 21 e 24 foram mais macias, essas diferenças não foram detectadas pelos julgadores.

Com relação ao parâmetro “tempo de derretimento”, foram identificadas diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% em relação aos respectivos padrões somente para as Amostras 10 e 19, ambas para chocolate ao leite.

A Amostra 10 possui como fase gordurosa a manteiga de cacau brasileira (MC1) misturada com 5% de gordura alternativa CBA1 e obteve média situada entre “tempo de derretimento ligeiramente maior do que o P” e “tempo de derretimento moderadamente maior do que o P”. A CBA1 é a estearina de cupuaçu pura, isto é, sem adição de fração média de palma, obtida diretamente do fracionamento da gordura de cupuaçu a 30°C e 20rpm. Como apresentado na Tabela 4.27, ela apresenta um teor de sólidos ainda elevado na temperatura de 35°C (8,38%). Mesmo misturada com a manteiga de cacau o derretimento do chocolate ao leite ainda foi mais lento comparado com o padrão feito com MC1 pura. A adição de CBA1, no entanto, não alterou o tempo de derretimento quando misturada com a MC2 na Amostra 7. A Amostra 19 obteve média correspondente a “tempo de derretimento ligeiramente menor do que o P”. Esta amostra é produzida com manteiga de cacau importada (MC2) misturada com 5% de gordura alternativa CBA3.

---

## 5. Conclusões

A realização deste projeto de pesquisa nos permitiu chegar às seguintes conclusões:

- ❖ A gordura de cupuaçu natural apresenta dureza ( $S_e$  25°C) e perfil de fusão ( $\Delta S_e$  25-35°C) inferiores aos da manteiga de cacau brasileira (MC1) e importada (MC2);
- ❖ O comportamento polimórfico da gordura de cupuaçu é semelhante ao da manteiga de cacau. Ambas as gorduras possuem preferência de cristalização nas Formas IV e V, quando submetidas ao processo de temperagem tradicional utilizado para a manteiga de cacau;
- ❖ O fracionamento térmico a seco mostrou ser eficiente na separação das frações mais insaturadas (oleínas) presentes na gordura de cupuaçu. As melhores estearinas foram obtidas na temperatura de cristalização de 30°C e velocidade de agitação de 20 rpm, com tempo médio de fracionamento de 11:25 minutos;
- ❖ O parâmetro mais importante no fracionamento foi a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), cujo efeito principal foi estatisticamente significativo ao nível de 5% para todas as respostas estudadas, com maior influência no tempo de fracionamento;

- ❖ As três gorduras alternativas desenvolvidas, CBA1, CBA2 e CBA3, podem ser consideradas como Gorduras Equivalentes à Manteiga de Cacau (CBE's), uma vez que satisfazem todos os critérios analíticos estabelecidos pela União Européia (UE);
- ❖ A CBA1 apresentou elevado teor de gordura sólida a 35°C (8,38%), podendo causar um sabor residual ceroso, caso esta gordura venha a ser utilizada como única fonte de gordura vegetal na elaboração de chocolate;
- ❖ A adição de 20% de fração média de palma na CBA1 abaixou o teor de sólidos a 35°C para 0,95%, resultando em uma gordura com propriedades superiores à MC1, com maiores valores de  $Se_{25^{\circ}C}$  e  $\Delta Se(25^{\circ}C-35^{\circ}C)$ , caracterizando-se como uma gordura mais dura e com melhores propriedades de fusão;
- ❖ A CBA3 apresentou propriedades físicas muito próximas à MC2 em temperaturas inferiores a 20°C. Em temperaturas superiores, no entanto, ocorreu um decréscimo no teor de sólidos. Por outro lado, quando utilizada na proporção de até 5% junto com a MC2, não alterou as propriedades de dureza da gordura;
- ❖ Na análise sensorial, nenhuma das amostras de chocolate apresentaram diferenças estatisticamente significativas ao nível de erro de 5% para o parâmetro "dureza". Embora as análises de força de fratura obtidas no texturômetro TA-XT2i mostraram que algumas amostras apresentaram menores forças de fratura do que o esperado, essas diferenças não foram detectadas pelos julgadores;

- ❖ Com relação ao parâmetro “tempo de derretimento”, foram identificadas diferenças estatisticamente significativas ao nível de 5% em relação aos respectivos padrões somente para as amostras 10 e 19, ambas chocolates ao leite;
- ❖ Todas as gorduras alternativas desenvolvidas podem ser utilizadas com sucesso na fabricação de chocolate contribuindo com até 5% com base no peso total da formulação, sem alterar as características físicas e sensoriais do produto. Por apresentarem comportamentos polimórficos semelhantes aos da manteiga de cacau, os procedimentos tradicionais de temperagem podem ser utilizados.

---

## **6. Sugestões para futuros trabalhos**

- ❖ Realizar estudos complementares sobre o polimorfismo da gordura de cupuaçu, utilizando-se a técnica de Difração de Raio-X;
- ❖ Realizar o fracionamento térmico a seco com lotes maiores de gordura de cupuaçu e procurar gerar fatores de ampliação de escala;
- ❖ Realizar estudos mais aprofundados com relação aos efeitos da incorporação da gordura de leite anidra nas propriedades de fusão das CBA's desenvolvidas, sobretudo, sob o ponto de vista da formação de cristais mistos;
- ❖ Produzir chocolates com substituição total da manteiga de cacau pelas gorduras alternativas desenvolvidas e proceder as análises físicas, químicas e sensoriais dos produtos.

---

## Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução n.482 de 23 de setembro de 1999. **Óleo e gordura vegetal modificados**. Brasília, DF, 1999. Anexo 17, 35p.

APPLEWHITE, T.H. (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley and Sons, 1985. 3v.

ARAGÃO, C.G. **Mudanças físicas e químicas da semente de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) durante o processo fermentativo**. 1992. 115 p. Dissertação (Mestrado) - INPA, Universidade do Amazonas, Manaus.

ARISHIMA, T. *et al.* Polymorphism of POS – I. Occurrence and polymorphic transformation. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.68, p. 710-715, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CHOCOLATE, CACAU, BALAS E DERIVADOS. **Panorama de mercado**. Campinas, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13526**: teste de comparação múltipla em análise sensorial dos alimentos e bebidas. Rio de Janeiro, 1995. 9 p.

AZEVEDO, A. B. A., **Extração e fracionamento da gordura de cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum*) com fluidos supercríticos**. 2001. 108p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BALIGA, B.P.; SHITOLE, A.D. Cocoa butter substitutes from mango fat. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.58, p.110-114, 1981.

BARBOSA, W.C.; NAZARÉ, R.F.R.; NAGATA, I. **Estudos tecnológicos de frutas da Amazônia**. Belém: EMBRAPA/CPATU, 1978. 19p. (Comunicado técnico, n.3).

BARNA, C.M.; HARTEL, R.W.; MARTIN, S. Incorporation of milk fat fractions in milk chocolate. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.72, p.107-116, 1992.

BARRERA-ARELANO, D.; BLOCK, J.M. Ácidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.44, n.4/5, p.286-293, 1993.

BECKETT, S.T. **Industrial chocolate manufacture and use**. 2.ed. London: Chapman and Hall, 1994. 408p.

BERBERT, P.R.F. Determinação do teor, ácidos graxos e características físicas das gorduras das sementes do *Theobroma grandiflora* L. e do *Theobroma bicolor* L. e comparação com a gordura do *Theobroma cacao* L. **Revista Theobroma**, Itabuna, v.11, n.2, p.91-98, 1981.

BLACK, R.G. Partial crystallization of milkfat and separation of fractions by vacuum filtration. **The Australian Journal of Dairy Technology**, Highett, v.12, p.153-156, 1975.

BLOCK, J.M. et al. Blending process optimization into special fat formulation by neural networks. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.74, n.12, p.1537-1541, 1997.

CALZAVARA, B.B.G.; MULLER, C.H.; KAHWAGE, O.N.C. **Fruticultura tropical: o cupuaçuzeiro - o cultivo, beneficiamento e utilização do fruto**. Belém: EMBRAPA/CPATU, 1984. 101p. (Documentos, n.32).

CHAAR, J.M. **Composição do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*) e conservação do seu néctar por meios físicos e químicos**. 1980. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CHASERI, S.; DIMICK, P.S. Cocoa butter. Its composition and properties. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.67, n.12, p.115-122, 1987.

\_\_\_\_\_. Lipid and hardness characteristics of cocoa butter from different geographic regions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.66, n.11, p.1771-1776, 1989.

CHAPMAN, G.M. Cocoa butter and confectionery fats studies using programmed temperature x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.48, p.824-830, 1971.

COMISSÃO NACIONAL DE NORMAS E PADRÕES PARA ALIMENTOS. Resolução n.12 de julho de 1978. **Legislação de chocolate**. Ministério da Saúde. Brasília, 1978.

COSTA, D.; MOTTA, S.; CARVALHO, M.C. **Sobre o valor nutritivo do doce de cupuaçu**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1960. 6p. (Coleção estudo e pesquisa alimentar, n.14).

COUTINHO, R.B.S. Industrialização das sementes de cupuaçu. **Revista de Farmácia e Bioquímica da Amazônia**, Belém, p.283-286, jul./set. 1969.

CUATRECASAS, J. Cacao and its allies: a taxonomic revision of the genus *Theobroma*. **Contributions from United State National Herbarium**, Washington, v.35, n.6, p. 1-13, 1964.

DEFFENSE, E. Fractionation of palm oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v.62, n.2, p.376-385, 1985.

\_\_\_\_\_. Multi-step fractionation and spreadable butter. **Feet Wissenschaft Technologie - Fat Science Technology**, Jahrgang, v.89, n.5, p.502-507, 1987.

\_\_\_\_\_. Dry multiple fractionation: trends in products and applications. **Lipid Technology**, Oxford, v.3, n.34-38, 1995.

DIMICK, P.S.; MANNING, D.M. Thermal and compositional properties of cocoa butter during static cristallization. **Journal of the American oil Chemists Society**, Chicago, v.64, p.1663-1669, 1987.

DUCK, W. The measurement of unstable fat in finished chocolate. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.35, n.6, p.67-72, 1964.

EMBRAPA. **Cadeia produtiva do cupuaçu no Amazonas**. Manaus, 1999. 35p. (Série agronegócios).

ERICKSON, M.D. Interesterification. In: ERICSON, D.R. **Practical handbook of soybean processing and utilization**. Champaign: AOCS Press, 1995. cap.16, p.277-296.

FADINI, A. L. **Comparação da eficiência do processo convencional de torração do cacau frente ao processo por microondas**. 1998. 122p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FERRARI, R.A. **Estudo comparativo da composição lipídica do milho híbrido nutrimaiz com as cultivares genitoras**. 1992. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FIRESTONE, D. (Ed.). **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 5.ed.. Illinois: American Oil Chemists Society, 1998. 2v.

FULL, N.A. *et al.* Physical and sensory properties of milk chocolate formulated with anhydrous milk fat fractions. **Journal of Food Science**, Chicago, v.61, n.5, p.1068-1072, 1996.

GRALL, D.S.; HARTEL, R.W. Kinetics of butterfat crystallisation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.69, n.8, p.741-747, 1992.

GROMPONE, M.A. *et al.* Fraccionamiento térmico de aceite de pollo. **Grasas y Aceites**, Sevilla, v.45, n.6, p.390-34, 1994.

GUNNERDAL, J. Cocoa butter alternatives in confectionary production. **Agro-Food-Industry**, Milano, v.3/4, p.28-32, 1994.

HAMM, W. Trends in edible oil fractionation. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v.6, p.121-126, 1995.

HARTMANN, L.; LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids. **Laboratory Practices**, London, v.22, p.475-476, 1973.

HELDRICH, K. (Ed.). **Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists**: agricultural chemicals; contaminants; drugs. 15.ed. Arlington: AOAC, 1990. 2v.

HOMMA, A.K.O. Cupuaçu: potencialidades e mercado, algumas especulações. In: WORKSHOP SOBRE AS CULTURAS DO CUPUAÇU E DA PUPUNHA NA AMAZÔNIA, 1996, Manaus. **Anais...** Manaus, 1996. p.1-17.

HUYGHEBAERT, A.; HENDRICKX, H. Polymorphism of cocoa butter, shown by differential scanning calorimetry. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v.4, n.2, p.59-63, 1971.

INTERNATIONAL OFFICE OF COCOA, CHOCOLATE AND SUGAR CONFECTIONER. **Rev. Int. Choc. [RIC]**, v.28, p.216-218, 1973.

JAMIELSON, S. **Vegetables fats and oils**. 2.ed. New York: Reinhold, 1943. 500p.

JEFFERY, M.S. The effect of cocoa butter origin, milkfat and lecithin levels on the temperability of cocoa butter systems. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.6, p.76-82, 1991.

JOHNSON, G. Chocolate tempering: a confectioner's perspective. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.78, n.9, p.65-73, 1998.

JORGE, M.C.; RODRIGUEZ, I.; HOMBRE, R. Evaluation of an instrumental method of texture analysis for quality control of chocolate bars. **Alimentaria**, Madrid, v.36, n.305, p.73-76, 1999.

KATTENBERG, H. Nutritional functions of cocoa and chocolate. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, n.2, p. 33-37, 2000.

KELLENS, M.; HENDRIX, M. **Desarrollos en la modificacion de grasas: características y beneficios de las combinaciones de hidrogenación-interesterificación-fraccionamiento**. [s.l]: [s.n], 1996. 51p.

KOYANO, T. *et al.* Polymorphism of POS – II. Kinetics of melt crystalization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.68, p. 716-718, 1991.

LANNES, S.C.S.; MEDEIROS, M.L. Avaliação química e utilização da torta de cupuaçu e de cacau em pó artesanal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: SBCTA, 2000. v.3, p.11-18.

LANNES, S.C.S., MEDEIROS, M.L., GIOIELLI, L.A. Interações físicas entre gorduras de cupuaçu e de cacau. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17., 2000, Fortaleza. **Resumos...** Fortaleza: SBCTA, 2000. v.2, p.6-150.

LEES, R.; JACKSON, E. B. **Sugar confectionary & chocolate manufacturing.** New York: Chemical Publishing, 1975. 365p.

LEISSNER, R. *et al.* **Cocoa butter alternatives:** handbook karlshamns oils & fats academy. [s.l.]: [s.n.], 1993. 3v.

LIPP, M.; ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternatives fats for use in chocolate - part A. compositional data. **Food Chemistry**, Oxford, v.62, n.1, p.73-97, 1998.

LOHMAN, M.H.; HARTEL, R.W. Effect of milk fat fractions on fat bloom in dark chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.71, p.267-275, 1994.

LOISEL, C. *et al.* Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.75, n.4, p.425-439, 1998.

LOVEGREN, N.V.; GRAY, M.S.; FEUGE, R.O.. Polymorphic changes in mixtures of confectionery fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.53, p.83-88, 1976.

MALSSSEN, K.V.; PESCHAR, R.; SCHENK, H. Real-time x-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. I. Temperature dependent crystallization behavior. **Journal of the American oil Chemists' Society**, Chicago, v.73, n.10, p.1209-1215, 1996a.

\_\_\_\_\_. Real-time x-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. II. The relationship between melting behavior and composition of  $\beta$ -cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.73, n.10, p.1217-1223, 1996b.

\_\_\_\_\_. Real-time x-ray powder diffraction investigations on cocoa butter. III. Direct  $\beta$ -crystallization of cocoa butter: occurrence of a memory effect. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.73, n.10, p.1225-1230, 1996c.

MANCINI FILHO, J.; CHEMIN, S. Implicações nutricionais dos ácidos graxos *trans*. **Óleos & Grãos**, São Paulo, v.31, p.41-45, 1996.

MEDEIROS, M.L., LANNES, S.C.S. Instantaneização de *achocolatado* de cupuaçu. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 18., 2000, São Carlos. **Resumos...** São Carlos: USP, 2000. 1 CD-ROM.

MERKEN, G.V.; VAECK, S.V. Etude du polymorphisme du beurre de cacao par calorimétrie DSC. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v.13, p.314-317, 1980.

MINIFIE, B.W. **Chocolate, cocoa and confectionery science and technology**. 3.ed. New York: Chapman & Hall, 1989. 904p.

MINSON, E. Compound coatings fats and oils. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.5, p.118-125, 1994.

NARINE, S.S.; MARANGONI, A.G. Relating structure of fat crystal networks to mechanical properties: a review. **Food Research International**, Oxford, v.32, p.227-248, 1999.

NA ROTA do açaí chega o cupuaçu. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 14 fev. 2001. Por conta própria, p.1.

NASSU, R.T. **Estudo do comportamento térmico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC)**. 1994. 93p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

NAZARÉ, R.F.R.; BARBOSA, W.C.; VIÉGAS, R.M.F. **Processamento das sementes de cupuaçu para a obtenção de cupulate**. Belém: EMBRAPA/CPATU, 1990. 38p. (Boletim de pesquisas, n.108).

NESARETNAN, K. Engkabang (Illipe) - an excellent component for cocoa butter equivalent fat. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.60, p.15-20, 1992.

OFFICE INTERNATIONAL DU CACAO ET DU CHOCOLAT. **Analytical methods of the Office International du Cacao et du Chocolat**. [s.l.], 1962. P.8b.

PAULICKA, F.R. Phase behaviour of cocoa butter extenders. **Chemistry and Industry**, London, v.9, p.835-839, 1973

PEASE, J.J. Confectionery fats from palm oil and lauric oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.62, n.2, p.426-430, 1985.

PODLAHA, O.; TOREGARD, B.; PUSCHL, B. TG-type composition of 28 cocoa butters and correlation between some of the TG-type components. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v.17, p.77-82, 1984.

QUEIROZ, M.B. **Estudo dos parâmetros de torração para amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schumann*)**. 1999. 107p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

REZENDE, M. A guerra do chocolate. **Gazeta Mercantil**, São Paulo, 7 abr. 2000. Fim de semana, p.5.

RINNER, U. Investigation of the polymorphism of fats and oils by temperature programmed x-ray diffraction. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v.3, n.6, p.101-106, 1970.

RODRIGUES, D.M. **Aspectos da produção e da comercialização do cupuaçu (*Theobroma Grandiflorum Schum*) na região norte**. 1996. 43p. Monografia - Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, Belém.

ROSSELL, B. Vegetable fats for chocolate, couvertures and coatings. **Lipid Technology**, Oxford, v.9/10, p.106-112, 1992.

SABARIAH, S.; ALI, A.R.M.; CHONG, C.L. Chemical and physical characteristics of cocoa butter substitutes, milk fat and Malasyan cocoa butter blends. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.75, n.8, p.905-910, 1998.

SCHLICHTER-ARONHIME, J.; GARTI, N. In: GARTI, N. e SATO, K. **Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids**. Surfactant Science Series, v.31, New York: Marcel Dekker Inc., 1988. p.363-393.

SCHLICHTER-ARONHIME, J.; SARIG, S.; GARTI, N. Reconsideration of polymorphic transformations in cocoa butter using the DSC. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.65, n.7, p.1140-1144, 1988.

SEBRAE/AM. **Chocolate de cupuaçu**. 2.ed.. Manaus, 1999. 44p.

SILVA, W.G. **Gordura de cupuaçu - "sucedâneo de manteiga de cacau"**. 1988. 120p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SREENIVASAN, B. Interesterification of fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.55, n.11, p.769-805, 1978.

SRIDHAR, R.; LAKSHMINARAYANA, G.; KAIMAL, T.N.B. Modification of selected indian vegetable fats into cocoa butter substitutes by lipase-catalyzed ester interchange. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.68, n.10, p.726-730, 1991.

TALBOT, G. Chocolate temper. In: BECKETT, S.T. (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2.ed.. London: Chapman & Hall, 1994. cap. 11, p.156-166.

TANGO, J.S. *et al.* Características físicas e químicas do óleo dendê. **Boletim do Ital**, Campinas, v.18, n.4, p.509-542, 1981.

THIPPESWAMY, H.T.; RAINA, P.L. Lipids of Kokum (*Garcinia indica*) and Dhupa (*Vetéria indica*). Part II. **Journal of Food Science and Technology**, Mysore, v.28, n.4, p.195-199, 1991.

THOMAS, A.E. Fracionation and winterization: processes and products. In: THOMAS, H. **Bailey's industrial oil and fat products**. New York: John Wiley and Sons, 1985. v.3, cap.1, p. 1-25.

TIMMS, R.E. The phase behaviour of mixtures of cocoa butter and milk fat. **Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, London, v.13, p.61-65, 1980.

\_\_\_\_\_. Phase behaviour of fats and their mixtures. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v.23, p.1-38, 1984.

TIRTIAUX, A. Dry fractionation. **Lipid Technology**, Oxford, v.1, n.1, p.17-19, 1989.

TRUJILLO-QUIJANO, J.A.; ESTEVES, W.; WIRTH, H.G. Considerações técnico-econômicas sobre o fracionamento de óleo-de-dendê. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia em Alimentos**, Campinas, v.2, n.1/2, p.37-52, 1988.

VASCONCELOS, M.N.L. *et al.* Estudo químico das sementes do cupuaçu. **Acta Amazônica**, Manaus, v.5, n.3, p.293-295, 1975.

VENTURIERI, G.A.; AGUIAR, J. P.L. Composição do chocolate caseiro de amêndoas de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum Schum*). **Acta Amazônia**, Manaus, v.18, n.1/2, p.3-8, 1988.

VENTURIERI, G.A. **Cupuaçu**: a espécie, sua cultura, usos e processamento. Belém: Clube do Cupu, 1993. 108p.

VISSOTTO, F.Z. *et al.* Propriedades reológicas de chocolates comerciais tipo cobertura. **Coletânea do Itai**, Campinas, v.27, n.1/2, p.129-137, jan./dez. 1997.

VISSOTTO, F. Z. *et al.* Caracterização físico-química e reológica de chocolates comerciais tipo cobertura elaborados com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of food Technology**, v.2, n.1/2, p.139-148, jan./dez.1999.

WEYLAND, M. Cocoa butter fractions: a novel way of optimizing chocolate performance. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.72, n.5, p. 53-57, 1992.

\_\_\_\_\_. Shelf life of chocolate and compound coatings. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.78, n.9, p.121-140, 1998.

WILLE, R.L.; LUTTON, E.S. Polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 43, n.8 , p.491-496, 1966.

WONG SOON. **Speciality fats versus cocoa butter**. Published in Malaysia, 1991, 522p.

YANO, J.; SATO, K. FR-IR studies on polymorphism of fats: molecular structures and interactions. **Food Research International**, Oxford, v.32, n.4 , p.249-259, 1999.

YELLA REDDY, S.; PRABHAKAR, J. V. Cocoa butter substitutes from Sal (*Shorea robusta*) fat. **International Journal of Food Science and Technology**, Oxford, v.25, n.6, p.711-717, 1990.

YELLA REDDY, S.; PRABHAKAR, J.V. Cocoa butter extenders from Kokum (*Garcinia indica*) and Phulwara (*Madhuca butyracea*) butter. **Journal of American Oil Chemists' Society** , Chicago, v.71, n.2, p.217-219, 1994.

YELLA REDDY, S. *et al.* Tempering method for chocolate containing milk fat fractions. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.73, n.6, p.723-727, 1996.

YOUNG, F.V.K. Interchangeability of fats and oils. **Journal of American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.62, n.2, p.372-375, 1985.