



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE *HARDFATS* SOBRE AS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DO ÓLEO DE PALMA VISANDO A APLICAÇÃO EM CHOCOLATES.

GLAZIELI MARANGONI DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Co-orientadora: Pesquisadora Dra. Ana Paula Badan Ribeiro

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo.

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

OL4i Oliveira, Glazieli Marangoni
 Influência da adição de hardfats sobre as propriedades
 tecnológicas do óleo de palma visando a aplicação em
 chocolates / Glazieli Marangoni Oliveira. --Campinas, SP:
 [s.n.], 2011.

 Orientadores: Theo Guenter Kieckbusch, Ana Paula Badan
 Ribeiro.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Óleo de palma. 2. Cristalização. 3. Manteiga de cacau.
 4. Chocolate. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II. Ribeiro, Ana
 Paula Badan. III. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Influence of the addition of hardfats on technological properties of palm
oil aiming the application in chocolate.

Palavras-chave em Inglês: Palm oil, Crystallization, Cocoa butter, Chocolate.

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Roberta Ceriani, Renato Grimaldi

Data da defesa: 30-09-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Glazieli Marangoni de Oliveira e aprovada em 30 de setembro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Prof. Dra. Roberta Ceriani

Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP



Prof. Dr. Renato Grimaldi - UNICAMP

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno e orientada pelo Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch.



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter iluminado meu caminho e guiado meus passos.

Aos meus pais pelo amor, confiança, apoio, fé e dedicação, eles são a estrutura de minha vida.

À Emanuele, minha filha, fonte de energia, inspiração e garra.

Ao meu esposo Felipe Alves, por seu companheirismo e amor dedicados a mim e a nossa Manu.

À minha nova família, os Villalba, em especial a minha sogra, Maria Lourdes, que sempre me deu suporte nos momentos mais difíceis.

Ao professor Dr. Theo Guenter Kieckbusch, pela oportunidade, orientação, ensinamentos, e por acreditar em meu trabalho, fazendo parte do meu crescimento pessoal e profissional.

À luz amiga e co-orientadora Dra. Ana Paula Badan Ribeiro, pelos conhecimentos, paciência, conselhos e dedicação.

Aos Drs. Chiu Chih Ming e Renato Grimaldi, pela disponibilidade em proporcionar o suporte necessário na realização dos experimentos e também pelo ombro amigo.

À todos do Laboratório de Óleos e Gorduras, que contribuíram com um sorriso, carinho e sabedoria, entre eles: Prof^a Dra. Lireny, Ingrid, Marcela, Aliciane, Maria Cristina, Gabriel, Julio e Suzana.

Às minhas colegas do Lapbio, pelo suporte e amizade, Andréa Krause e Mariana.

À FAPESP pelo apoio à pesquisa.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Por ultimo, mas não menos importante, aos meus colegas do temático, que compartilharam os prazeres e dificuldades desta jornada.

Sonhe com aquilo que você quiser.
Seja o que você quer ser,
porque você possui apenas uma vida
e nela só se tem uma chance
de fazer aquilo que se quer.

Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.
Dificuldades para fazê-la forte.
Tristeza para fazê-la humana.
E esperança suficiente para fazê-la feliz.

As pessoas mais felizes
não têm as melhores coisas.
Elas sabem fazer o melhor
das oportunidades que aparecem
em seus caminhos.

A felicidade aparece para aqueles que choram.
Para aqueles que se machucam.
Para aqueles que buscam e tentam sempre.
E para aqueles que reconhecem
a importância das pessoas que passam por suas vidas.

(Clarice Lispector)

In memoriam a Matheus Villalba de Azevedo.

RESUMO

A palma (*Elaeis guineensis*) é uma das principais fontes de óleos vegetais, sendo o óleo de palma amplamente utilizado na indústria de alimentos, como por exemplo, na produção de chocolates. Entretanto, sua utilização para este fim é limitada por seu polimorfismo β' preferencial, lenta cristalização e formação de grandes aglomerados cristalinos na etapa de pós-processamento. Como alternativa de adequações destas propriedades para aumentar a compatibilidade com a manteiga de cacau, esta pesquisa avaliou a adição de gorduras totalmente hidrogenadas (*hardfats*) a amostras comerciais de óleo de palma. Os *hardfats* apresentam composição triacilglicérica homogênea e bem definida, com triacilgliceróis (TAGs) de alto ponto de fusão, desejável na obtenção de chocolates de boa qualidade. Além disso, os *hardfats* podem atuar como moduladores do processo de cristalização, agindo como núcleos preferenciais no processo de ordenação da rede cristalina e como indutores de hábitos polimórficos específicos. O presente trabalho estudou cinco distintos *hardfats* no óleo de palma, são eles: palmiste (PMTH), palma (PATH), algodão (AGTH), soja (SJTH) e crambe (CRTH). Misturas com 1%, 3% e 5%, de cada *hardfat*, originaram quinze diferentes combinações de gorduras. Os resultados obtidos por análises de composições de ácidos graxos e triacilgliceróis, assim como as isotermas de cristalização e teor de sólidos obtidos por RMN e, as análises térmicas, realizadas por intermédio de um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), indicam que o uso de *hardfats* com cadeias alquilas similares ao do óleo de palma, como PATH e AGTH, proporciona maior compatibilidade na estrutura cristalina e conseqüentemente melhor empacotamento. A adição de *hardfats*, que apresentam na composição química, ácidos graxos de cadeias maiores, como a SJTH e CRTH, influenciaram significativamente na aceleração da cristalização do óleo de palma e na redução do tamanho dos cristais, proporcionando maior dureza destas formulações. Todas as misturas mostraram preferência de cristalização de hábitos cristalinos β' , mas as misturas com os SJTH e CRTH, entretanto formaram uma miscelânea de Cristais $\beta'+\beta$. A adição destes *hardfats* provavelmente aumentará a resistência térmica de chocolates. Tomando-se por base este conjunto de resultados, sugere-se a aplicação dos *hardfats* de algodão e soja, na proporção de 5% e o *hardfat* de crambe na proporção de 1%, no óleo de palma visando à aplicação em chocolates por meio da substituição parcial da manteiga de cacau.

Palavras-chave: óleo de palma, cristalização, manteiga de cacau, chocolate.

ABSTRACT

Palm threes (*Elaeis guineensis*) are one of the main sources of industrial vegetable oils. Palm oil, extracted from the pulp of the fruit is widely used in the food industry, as for instance, in the production of chocolates. However, in many applications the amount of palm oil added is restricted by its preferential β' -polymorphism, slow crystallization rates and formation of large crystalline clusters in the stage of post-processing. In this research the addition of fully hydrogenated vegetable oils (hardfats) to industrial palm oil samples was evaluated aiming the adjustment of those attributes in order to increase the compatibility with cocoa butter. Hardfats can behave as modulators in the crystallization process and are able to induce specific polymorphic habits due to their homogeneous triacylglycerols profile. Five different hardfats were added to palm oil, in the proportion of 1%, 3% and 5%: palm kernel (FHPKO), palm (FHPO), cottonseed (FFHCO), soybean (FHSO) and crambe (FHCR), rendering fifteen fat mixture formulations. Results obtained through GC analyses for the fatty acids and triacylglycerols profiles, as well as crystallization isotherms and solid fat content by NMR and also thermal analysis using a Differential Scanning Calorimeter (DSC) indicate that the use of hardfats like FHPO and FHCO that have carboxylic chain lengths similar to palm oil implements the compatibility of their mixture with cocoa butter. The addition of hardfats with longer chains like FHSO and FHCR showed significant effect on the increase of the rate of crystallization of palm oil and in the reduction of the crystals size inducing higher hardness to these formulations. All the mixtures showed a preference for the β' -polymorphism, except for the mixtures with FHSO and FHCR, which produced an assortment of $\beta'+\beta$ crystal habits. The addition of these hardfats will probably increase the thermal resistance of chocolates. It is suggested the application of hardfats of cottonseed and soybean in the proportion of 5% and hardfat of crambe in the proportion of 1% in palm oil aiming the application in chocolate by partial substitution of cocoa butter.

Key Word: palm oil, crystallization, cocoa butter, chocolate

SUMÁRIO

RESUMO	vii
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Lipídios (óleos e gorduras)	3
2.2. Cristalização de lipídios	6
2.2.1. Nucleação	7
2.2.2. Crescimento	10
2.3. Polimorfismo	12
2.4. Microestrutura	16
2.5. Consistência	17
2.6. Chocolates	18
2.7. Manteiga de cacau	19
2.8. Gorduras alternativas à manteiga de cacau	21
2.9. Óleo de palma	22
2.10. Hidrogenação	23
2.10.1. <i>Hardfat</i> de óleo de palmiste	25
2.10.2. <i>Hardfat</i> de óleo de palma	25
2.10.3. <i>Hardfat</i> de óleo de algodão	25
2.10.4. <i>Hardfat</i> de soja	25
2.10.5. <i>Hardfat</i> de óleo de crambe	26
2.11. Emprego de modificadores de cristalização em gorduras	26
CAPÍTULO 3	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Matérias-primas	28
3.2. Preparação das misturas	28
3.2.1. Adição de <i>hardfats</i>	28
3.3. Métodos analíticos	29
3.3.1. Quantificação de lipídios minoritários	29
3.3.2. Composição em ácidos graxos	29
3.3.3. Composição em triacilgliceróis	29
3.3.4. Isotermas de cristalização	30

3.3.5.	Conteúdo de gordura sólida (SFC).....	30
3.3.6.	Ponto de fusão	30
3.3.7.	Diagrama de iso-sólido.....	31
3.3.8.	Consistência.....	31
3.3.9.	Polimorfismo.....	31
3.3.10.	Microestrutura	32
3.3.11.	Comportamento térmico via DSC (<i>differential scanning calorimetry</i>)	32
3.3.12.	Período de nucleação e energia livre de nucleação.....	33
CAPÍTULO 4.....	35	
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1.	Quantificação de lipídios minoritários.....	35
4.2.	Composição em ácidos graxos	35
4.3.	Composição em triacilgliceróis	36
4.4.	Isotermas de cristalização.....	42
4.5.	Conteúdo de gordura sólida	48
4.6.	Ponto de fusão	50
4.7.	Diagrama de iso-sólido.....	52
4.8.	Consistência.....	56
4.9.	Microestrutura	64
4.10.	Polimorfismo.....	72
4.11.	Comportamento térmico via DSC.....	78
4.12.	Período de nucleação e energia livre de nucleação.....	86
CAPÍTULO 5.....	90	
5.	CONCLUSÕES	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93	
APÊNDICE A.....	100	
APÊNDICE B.....	101	
APÊNDICE C.....	103	
APÊNDICE D.....	104	

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O óleo de palma é obtido do mesocarpo do fruto, *Elaeis guineensis*. Essa matéria prima responde por aproximadamente 23% da produção mundial dos principais óleos e gorduras vegetais e seu volume de processamento vem apresentando um crescimento contínuo na indústria de alimentos. Em consequência, inúmeros estudos são focados no óleo de palma, sobretudo no comportamento de cristalização e em seus aspectos nutricionais (SMITH, 2001a).

De acordo com a RDC número 264 de 2005, “chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25% (g/100 g) de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados” (ANVISA, 2011a).

Com a vigência desta legislação, aprovou-se o uso de gorduras vegetais alternativas, como o óleo de palma, para a substituição parcial da manteiga de cacau em chocolates, ampliando, portanto, as perspectivas dos fabricantes mediante a flexibilização de formulações e estabelecendo o desafio de encontrar um equilíbrio entre a redução de custos e a conservação da qualidade.

Entretanto, a utilização do óleo de palma na produção de chocolates é limitada por seu polimorfismo β' preferencial, lenta cristalização e formação de grandes aglomerados cristalinos na etapa de pós-processamento. Como alternativa de melhoramento destas propriedades e para aumentar da compatibilidade com a manteiga de cacau, pode-se fazer uso da adição de *hardfats*, também conhecidos como *hardstocks*. Esses aditivos consistem em produtos industriais de baixo custo, resultantes do processo de hidrogenação total de óleos líquidos. Os *hardfats* apresentam composição triacilglicérica homogênea e bem definida, com triacilgliceróis (TAGs) de alto ponto de fusão, que podem caracterizar tais componentes pela presença do Polimorfo β , desejável na obtenção de chocolates de boa qualidade. Além disso, os *hardfats* podem atuar como moduladores do processo de cristalização, agindo como núcleos

preferenciais no processo de ordenação da rede cristalina e como indutores de hábitos polimórficos específicos.

Para um controle do mecanismo polimórfico dos cristais das gorduras é necessário o entendimento de múltiplos fatores como: interações entre diferentes triacilgliceróis, parâmetros externos (temperatura, grau de saturação da solução, adição de indutores), compatibilidade entre gorduras de diferentes composições, emulsificantes, cinética e taxa de cristalização, entre outras (SATO, 2001).

Os triacilgliceróis podem apresentar diferentes combinações de ácidos graxos insaturados e saturados, com distinções nos tamanhos de cadeia e nas conformações da dupla ligação, *cis* ou *trans*, originando uma notável diversidade na estrutura polimórfica e, conseqüentemente, complexos perfis de cristalização. (RIBEIRO, 2009a)

O efeito de condições tempo-temperatura sobre a funcionalidade dos óleos vegetais pode ser visualizado na organização dos TAGs durante um processo termodinâmico metaestável. Uma pequena variação nestas condições tem implicações na cinética das transformações polimórficas e conseqüentemente no perfil de temperatura de fusão e cristalização. Quando óleos vegetais são resfriados inicia-se a formação de pequenos núcleos, que desenvolvem cristais dentro da fase líquida. Os primeiros a se cristalizar são os TAGs com alto ponto de fusão, ou seja, os mais saturados (VAZQUEZ *et al.*, 2001).

O foco deste estudo é direcionado para a exploração e controle de todas as etapas envolvidas na cristalização de misturas entre o óleo de palma e *hardfats* segundo as etapas de nucleação, crescimento, amadurecimento de cristais e estabilização da rede cristalina.

Portanto, o objetivo foi avaliar a influência da adição de diversos *hardfats*, a diferentes concentrações, sobre as propriedades de cristalização do óleo de palma. Consideração será dada à caracterização da química das matérias-primas e a determinação da interdependência entre a cinética de cristalização, perfil de sólidos, polimorfismo, comportamento térmico, variação da energia livre durante as etapas de cristalização até atingir o equilíbrio; microestrutura e propriedades mecânicas da rede cristalina.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lipídios (óleos e gorduras)

Lipídios são representados por ácidos graxos e seus derivados, ou ainda substâncias relacionadas biosinteticamente ou funcionalmente com estes compostos, podendo ser polares ou apolares (LARSSON *et al.*, 2006).

Gorduras plásticas consistem em uma rede de cristais preenchida com uma fase contínua de óleo (WALSTRA, 2003). Os óleos naturais são líquidos à temperatura ambiente e as gorduras são aparentemente sólidas, todos formados por uma complexa mistura de TAGs. TAGs são constituídos por três ácidos graxos combinados a três carbonos de uma molécula de glicerol por meio de ligações ésteres, conforme a Figura 2.1. Cada ácido graxo pode ocupar diferentes posições na molécula (*sn-1*, *sn-2* ou *sn-3*), possibilitando uma grande diversidade de combinações.

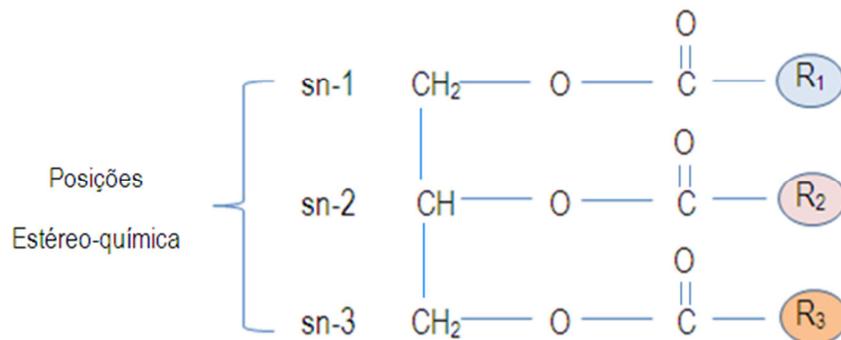


Figura 2.1. Molécula de triacilglicerol. R_1 , R_2 e R_3 representam a cadeia alquílica. Elas podem ser iguais ou diferentes, podendo ser curta (2-4 carbonos), média (6-10 carbonos) ou longa (maior que 12 carbonos) e, conter uma ou mais insaturações (CURI *et al.*, 2002).

Grande parte do comportamento dos lipídios depende das características da cadeia alquila dos ácidos graxos presentes, como por exemplo: ácidos graxos saturados ou insaturados, configuração *cis* ou *trans*, tamanho de cadeia e número de carbonos par ou ímpar. A presença de cadeias longas e saturadas aumenta o ponto de fusão da gordura, em razão à conformação linear acarretando em uma maior interação das moléculas e conseqüentemente, permitindo um melhor empacotamento das cadeias. A maioria dos insaturados presentes na natureza tem configuração “*cis*”, de menor ponto de fusão quando comparado à configuração *trans*, uma vez que sua dupla ligação não permite um empacotamento tão eficiente das moléculas, fazendo com que as interações entre elas sejam menores (CURI, 2002). As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram o ponto de fusão para alguns ácidos graxos e TAGs, assim como suas notações simplificadas.

Tabela 2.1. Ponto de fusão e notações de alguns ácidos graxos (Fonte: O'BRIEN, 2004).

Ácido Graxo	Representação	Notação	T _{fusão} (°C)
Butírico	B	C4:0	-8,0
Capróico	Co	C6:0	-3,4
Caprílico	Ci	C8:0	16,7
Cáprico	C	C10:0	31,6
Láurico	La	C12:0	44,2
Mirístico	M	C14:0	54,4
Palmítico	P	C16:0	62,9
Esteárico	S	C18:0	69,6
Oléico	O	C18:1	16,0
Elaídico	EI	C18:1, <i>t</i>	43,7
Linoléico	L	C18:2	-7,0
Linolênico	Ln	C18:3	-13,0
Behênico	Be	C22:0	79,9
Erúcico	Er	C22:1	33,5
Lignocérico	Lg	C24:0	84,2

Tabela 2.2. Ponto de fusão e notações de alguns triacilgliceróis (Fonte: O'BRIEN, 2004).

Triacilgliceróis	Ponto de fusão (°C)
Trissaturados de cadeia longa	
SSS	73,5
SPS	68,7
PSS	65,2
PPS	62,9
PPP	66,2
Trissaturados de cadeia longa e média	
SCS	60,7
PSM	58,3
PCP	51,5
PCiP	47,9
Trissaturados de cadeia média	
MMLa	43,5
LaLaLa	46,5
CCLa	35,5
CCC	31,5
Dissaturados-monoinsaturados	
SSO	39,8
SPO	40,2
SOS	41,2
PSO	40,4
PPO	40,4
POP	35,3
Dissaturados-monopolinsaturados	
PLS	24,9
PPL	18,6
Monossaturados-diinsaturados	
SOO	23,7
POO	19,2
SOL	6,1
SLL	1,1
PLO	-2,8
PLL	-5,6
Triinsaturados	
OOO	5,1
OOL	-1,1
OLL	-6,7
LLL	-13,3

2.2. Cristalização de lipídios

Cristalização é um termo capaz de englobar todos os fenômenos diferenciados relacionados à formação de estruturas cristalinas (HARTEL, 2001).

Para a formação de um cristal, a energia de moléculas na fase líquida deve exceder as condições de equilíbrio. Este estado pode ser alcançado em razão do resfriamento abaixo do ponto de fusão do composto ou pela produção de uma solução de concentração maior que a concentração de solubilidade. Uma vez sob as condições de não equilíbrio, há um direcionamento da força termodinâmica para a cristalização, ou seja, as moléculas no estado líquido se organizam e formam uma estrutura cristalina até alcançar um sistema de menor energia (HARTEL, 2001).

Entretanto, para um melhor entendimento da formação da estrutura cristalina, se faz necessário o controle de todas as etapas inerentes à cristalização. Três diferentes eventos caracterizam o processo: indução da cristalização ou nucleação, crescimento dos cristais e amadurecimento destes cristais. Estes fenômenos ocorrem quase que simultaneamente a diferentes taxas, desde que haja uma contínua variação nas condições termodinâmicas que produzem a cristalização (VAZQUEZ *et al.*, 2001).

Óleos e gorduras vegetais não apresentam pontos de fusão e temperaturas de cristalização bem definidos. Eles são caracterizados por perfis de temperatura de fusão e cristalização, que interferem diretamente em suas propriedades funcionais, como consistência, estabilidade, espalhabilidade e palatabilidade, determinando e limitando suas aplicações em produtos alimentícios. Este perfil de cristalização é evidenciado no resfriamento de óleos vegetais, no qual os TAGs mais saturados se cristalizam primeiramente, desenvolvendo um sólido dentro da fase líquida (VAZQUEZ *et al.*, 2001). Diferentes técnicas analíticas, como ressonância magnética nuclear pulsada (RMN) e microscopia sob luz polarizada, podem ser usadas na investigação do processo de cristalização em função do tempo.

Modelos mecânicos de cristalização de TAGs são utilizados como ferramentas de estudo para óleos e gorduras. O modelo de Fisher-Thurnbull estabelece a dependência da taxa de nucleação com a energia livre de ativação, considerando uma fração de energia adicional em razão à difusão de moléculas cristalizadas (solução com alta viscosidade), ao passo que o modelo de Avrami descreve um mecanismo para o crescimento dos cristais e uma taxa global de cristalização (VAZQUEZ *et al.*, 2001).

2.2.1. Nucleação

Nucleação ou formação de uma fase cristalina é provavelmente uma das etapas mais importantes para o controle de cristalização de alimentos. Esta fase depende da formulação, tipo e concentração dos promotores ou inibidores de nucleação e das condições de processo, calor latente e taxa de transferência de massa (HARTEL, 2001).

Existem dois distintos mecanismos de nucleação, classificados em nucleação primária (homogênea ou heterogênea) e secundária. A nucleação de cristais, que ocorre em uma fase supersaturada sem a intervenção de partículas ou substratos externos, é conhecida como nucleação homogênea primária. Este mecanismo, porém, não é facilmente encontrado em procedimentos espontâneos, mas em ambientes em que preexistem superfícies externas ou matrizes que promovem a formação de uma nova fase cristalina. Este fenômeno é conhecido como nucleação heterogênea primária (AQUILANO & SGUALDINO, 2001).

A nucleação heterogênea primária requer níveis de supersaturação significativamente menores do que a nucleação homogênea primária, visto que as matrizes reduzem a energia livre efetiva da superfície, por um decréscimo da tensão interfacial do cristal fundindo (MARANGONI, 2005).

A nucleação secundária é o processo pelo qual se formam novos núcleos de cristais em contato com os cristais pré-existentes ou com fragmentos de cristais e acontece após a nucleação primária já ter ocorrido (MARANGONI, 2005).

A força motriz termodinâmica necessária para a mudança do estado líquido para o sólido pode ser representada por um óleo ou gordura super-resfriado ou supersaturado. Para poucos graus abaixo do ponto de fusão, há uma região metaestável, em que se inicia a agregação das moléculas em pequenos grupos conhecidos como embriões. Nesta etapa embriões são continuamente formados e dissolvidos (MARANGONI, 2005).

Para a formação de um núcleo mais estável durante a fusão é necessária que a energia de interação entre as moléculas de TAGs seja maior do que a energia cinética, de modo a superar os efeitos Brownianos associados a esta última (MARANGONI, 2005).

Um constante aumento do super-resfriamento é capaz de promover a formação de núcleos mais estáveis, que crescem até atingir determinado raio crítico (r_c). A variação de energia livre nesta etapa é originada por uma contribuição positiva da área superficial, proporcional ao tamanho do sólido e a tensão

interfacial sólido-líquido ($\Delta G_s > 0$). Por outro lado, a formação de um cristal acarreta a diminuição de diferença do potencial químico entre o sólido e o líquido, proporcional ao volume ($\Delta G_v < 0$). A somatória destes efeitos promove um aumento na variação da energia livre (ΔG_n) até atingir um máximo ($\Delta G_{\text{crítico}}$) correspondente à energia livre de nucleação. Após este extremo e a fim de minimizar a energia livre, núcleos menores que r_c se dissolvem, enquanto os maiores crescem espontaneamente e o ΔG_n tende a decrescer até atingir o equilíbrio (MARANGONI, 2005). A Equação [2.1] descreve este comportamento, que pode também ser acompanhado pela curva na Figura 2.2:

$$\Delta G_n = \Delta G_s + \Delta G_v \quad [2.1]$$

onde o ΔG_n representa a variação da energia livre de nucleação (J), A_n é a área da superfície do núcleo (m^2), δ é a energia livre da superfície por unidade de área ($J m^{-2}$), V_n o volume do núcleo (m^3), $\Delta\mu$ é a diferença do potencial químico entre o sólido e o líquido ($J mol^{-1}$) (relacionado com o grau de supersaturação) e V_m^s é o volume molar do sólido (m^3) (MARANGONI, 2005).

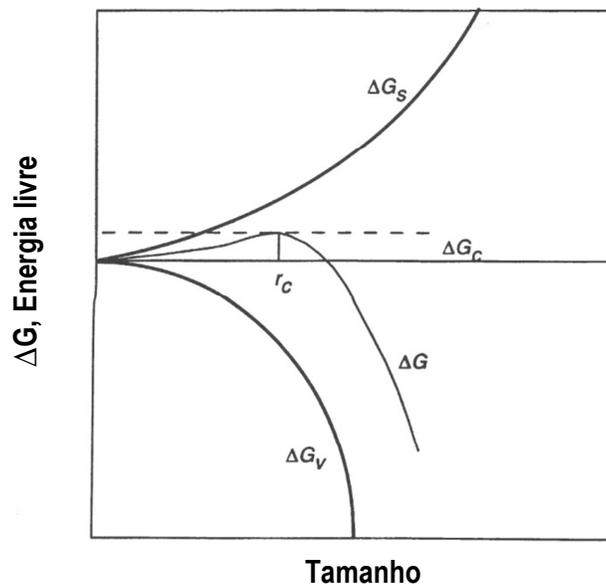


Figura 2.2. Mudança da energia livre (ΔG) associada à formação de um núcleo estável; ΔG_s : energia livre de formação de superfície; ΔG_v : energia livre de formação de volume; ΔG_c : energia livre crítica para a

formação de um núcleo; r_c : raio crítico do núcleo. (Fonte: HARTEL, 2001).

Considerando a formação de um núcleo esférico, a variação da energia livre de nucleação (Equação 2.1) pode ser representada mediante a convencional formulação de Gibbs-Thomson, expressa da seguinte forma,

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \delta - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{V_m^s} \quad [2.2]$$

onde, ΔG_n representa a variação da energia livre associada à formação de um núcleo esférico (J), r é o raio do cristal (m), δ é a energia livre da superfície sólido-líquido por unidade de área (J m⁻²), $\Delta\mu$ é a diferença do potencial químico entre o sólido e o líquido (J mol⁻¹), enquanto V_m^s é o volume molar do sólido (m³ mol⁻¹) (MARANGONI, 2005).

Reescrevendo a Equação [2.2], MARANGONI (2005) demonstra que a energia livre requerida para a formação de um núcleo esférico de raio crítico r_c , em função da temperatura e entalpia de fusão pode ser representada do seguinte modo,

$$\Delta G_n^{r_c} = \frac{16\pi\delta^3 (V_m^s)^2 T_f^2}{3\Delta H_f^2 (\Delta T^2)} \quad [2.3]$$

onde, T_f corresponde à temperatura de fusão, ΔT consiste na variação ou grau do super-resfriamento e ΔH_f é a entalpia de fusão.

Por meio de uma avaliação relativa dos termos da Equação [2.3] é possível explicar que em níveis moderados de super-resfriamento, os TAGs não são nucleados na sua forma polimórfica mais estável e, sim em uma forma metaestável. É de grande importância a quantificação da energia livre superficial (δ), já que este é o principal fator responsável pelo comportamento de nucleação metaestável de óleos e gorduras (MARANGONI, 2005).

Marangoni (2005) afirma que a Forma α , em determinada temperatura, tem valores de ΔT , ΔH_f e T_f menores, ao passo que o valor de V_m é maior (menor densidade) quando comparado às formas cristalinas mais estáveis. Isto deveria resultar em uma maior energia livre de nucleação, no entanto o oposto é verdadeiro. Cristais α dos TAGs apresentam menor δ ou tensão interfacial, que por sua vez levará a uma menor energia livre de nucleação e, portanto, a uma maior taxa de nucleação. A Equação [2.3]

revela que para este caso o termo da energia livre superficial deve ser muito menor para a Forma α do que para as demais (MARANGONI, 2005).

O tempo de indução de cristalização ($\tau_{\text{cristalização}}$) é o tempo requerido para a formação de núcleos estáveis, sendo influenciado pelo grau de super-resfriamento (ΔT) e pela energia livre de nucleação (ΔG_n) (MARANGONI, 2005). A taxa de nucleação é inversamente proporcional ao valor de $\tau_{\text{cristalização}}$, de acordo com a seguinte equação,

$$J \approx \frac{1}{\tau_{\text{cristalização}}} \quad [2.4]$$

Embora a técnica de RMN seja comumente utilizada para mensurar o teor de gordura sólida em função do tempo, sua sensibilidade para identificar materiais cristalinos no início da nucleação é pouco eficiente, já que cristais podem ser originados antes da detecção do sinal pelo equipamento (MARANGONI, 2005). É recomendável, portanto, fazer uso do método de transição de fases por *light scattering intensity* para a efetiva determinação dos valores de $\tau_{\text{cristalização}}$ e ΔG_n nos estágios iniciais de cristalização.

2.2.2. Crescimento

O crescimento de cristais envolve a difusão dos TAGs da solução através de uma camada estagnada junto à interface e a incorporação dos mesmos dentro da rede cristalina pré-existente. Estes mecanismos dependem do grau de super-resfriamento, da taxa de difusão molecular para a superfície do cristal e do tempo necessário para as moléculas dos TAGs se encaixarem na rede cristalina em crescimento (MARANGONI, 2005). Nesta fase a energia de ativação envolvida é grande. No entanto, quando comparada à nucleação, a força motriz necessária para o crescimento do cristal é relativamente pequena e em geral a etapa da nucleação deverá controlar o processo de cristalização.

Para uma gordura multicomponente, a cristalização é especialmente lenta já que a supersaturação de cada molécula de TAG é muito pequena, em virtude da competição entre moléculas semelhantes pelo mesmo sítio ativo da rede cristalina (MARANGONI, 2005).

A viscosidade também pode ter um efeito significativo sobre a taxa de crescimento a altos graus de supersaturação, visto que diminui a difusão molecular assim como a dissipação do calor latente de cristalização da face do cristal em crescimento. A taxa de crescimento, portanto, é inversamente

proporcional à viscosidade e tende a diminuir com o decréscimo da temperatura (MARANGONI, 2005).

Como um indicador da natureza do processo de crescimento de cristais e quantificador da cinética de cristalização, é geralmente utilizado o modelo de Avrami em estudos de cristalização de gorduras. A equação é dada como:

$$\frac{SFC}{SFC_{m\acute{a}x.}} = 1 - e^{-kt^n} \quad [2.5]$$

onde SFC corresponde ao conteúdo de gordura sólida em determinado tempo (t), geralmente em minutos, e $SFC_{m\acute{a}x.}$ corresponde ao valor máximo de SFC encontrado durante a cristalização; n é o expoente de Avrami (adimensional) e indica o mecanismo de crescimento do cristal, k é a constante de Avrami (min^{-n}) e representa a constante da taxa de cristalização (MARANGONI, 2005).

Este modelo considera que a cristalização ocorre pela combinação de nucleação e crescimento dos cristais. Está baseado na premissa de transformação isotérmica, nucleação aleatória e cinética de crescimento linear, em que a taxa de crescimento da nova fase depende apenas da temperatura e não no tempo. Assume-se que a densidade dos corpos em crescimento seja constante (MARANGONI, 2005).

A Tabela 2.3 apresenta valores do expoente de Avrami, n, previsto para diversos tipos de nucleação e crescimento. Quando determinados núcleos de cristais aparecem concomitantemente no início do processo denomina-se nucleação instantânea, no entanto quando o número de núcleos aumenta linearmente com o tempo tem-se a nucleação esporádica.

Tabela 2.3. Valores para o expoente de Avrami, n , para diferentes tipos de crescimento e nucleação (Fonte: WRIGHT *et al.*, 2000; McGAULEY & MARANGONI, 2002).

Tipo de crescimento	Tipo de nucleação	Expoente de Avrami (n)	Tipos de crescimento de cristais e de nucleação esperada
3	1	$3 + 1 = 4$	Crescimento esferulítico com nucleação esporádica.
3	0	$3 + 0 = 3$	Crescimento esferulítico com nucleação instantânea.
2	1	$2 + 1 = 3$	Crescimento tipo disco com nucleação esporádica.
2	0	$2 + 0 = 2$	Crescimento tipo disco com nucleação instantânea.
1	1	$1 + 1 = 2$	Crescimento tipo agulha com nucleação esporádica.
1	0	$1 + 0 = 1$	Crescimento tipo agulha com nucleação instantânea.

Tipo de crescimento: 3 = esferulítico; 2 = tipo disco; 1 = tipo agulha; Tipo de nucleação: 1 = nucleação esporádica; 0 = nucleação instantânea.

2.3. Polimorfismo

O polimorfismo de cristais de gordura é um importante fenômeno que relaciona a estrutura molecular dos lipídeos com suas propriedades físicas macroscópicas. Um polimorfo é definido como uma substância capaz de se cristalizar em diferentes formas especiais e ainda apresentar idêntica composição química. A modificação polimórfica destes cristais influencia o comportamento de fusão e solidificação, morfologia e agregação dos cristais (SATO, 2001).

Os polimorfos representativos para óleos e gorduras são baseados na estrutura de uma sub-célula específica sendo denominadas α , β' e β (Figura 2.3A). Uma sub-célula é definida como a menor unidade espacial de repetição ao longo do eixo da cadeia alquila dentro de uma unidade de célula. Uma sequência repetitiva destas cadeias representa uma lamela, a qual irá corresponder ao modelo de empacotamento transversal das cadeias alifáticas, desempenhando importantes funções no comportamento de fases de diferentes tipos de TAGs durante a cristalização (SATO, 2001).

O empacotamento como cadeias duplas é formado quando as propriedades químicas das três moléculas de ácidos graxos são as mesmas ou muito similares. Quando uma ou duas são significativamente diferentes das outras, o empacotamento é organizado em cadeias triplas conforme mostra a Figura 2.3B. Estruturas de quatro ou seis camadas são relatadas em TAGs que possuem ácidos graxos assimétricos (SATO, 2001).

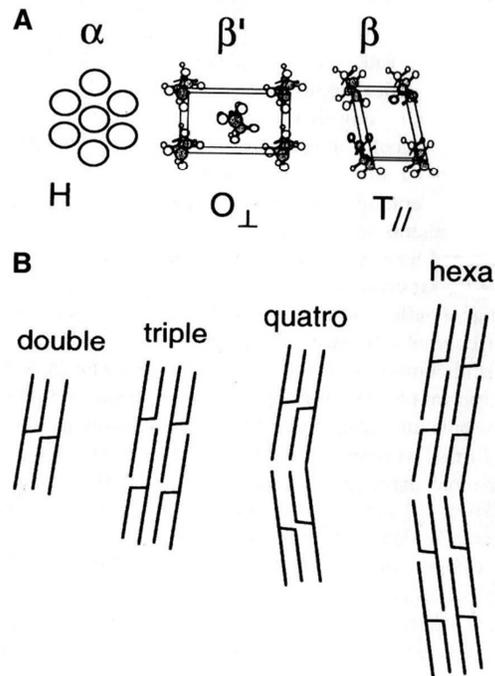


Figura 2.3. (A) Três formas cristalinas da sub-célula. (B) Quatro tipos de estruturas das cadeias. (Fonte: SATO, 2001).

Outro modo de descrever o empacotamento destes sistemas cristalinos é por coordenadas em três dimensões, ou ainda, se for o caso, em quatro dimensões. Diferenças nas coordenadas surgem graças a distintos ângulos entre os eixos e no comprimento de cada eixo e sete são os tipos conhecidos (Figura 2.4) (HARTEL, 2001).

Os cristais α apresentam o empacotamento hexagonal (H) e são elementos de vida curta. Cristais β' apresentam empacotamento ortorrômbico perpendicular (O_{\perp}), são metaestáveis, com tamanho relativamente pequeno que incorporaram grande quantidade de óleo líquido na rede cristalina e estão presentes em margarinas e *shortenings*. Cristais β apresentam empacotamento triclinico ($T_{//}$), ou seja, possuem todas as cadeias planas e paralelas, sendo a forma mais estável, o que implica em maior ponto

de fusão e consistência. Eles são inicialmente pequenos, mas tendem a crescer em grandes aglomerados em forma de agulhas promovendo na boca uma sensação de arenosidade. Os Cristais β são característicos da manteiga de cacau.

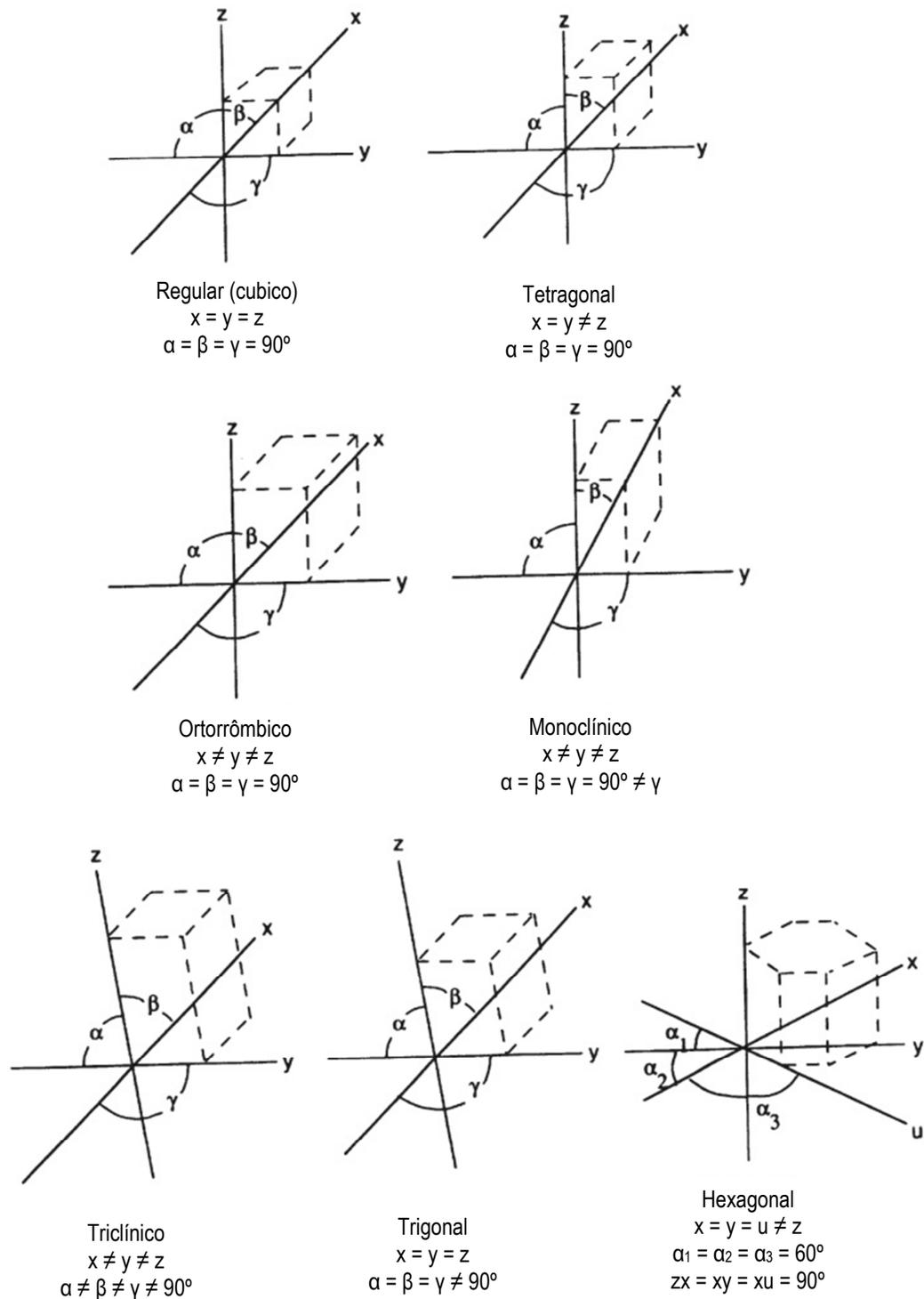


Figura 2.4. Sete tipos de sistemas cristalinos e seus eixos. (Fonte: HARTEL, 2001)

As gorduras são monotrópicas, isto é, a transformação polimórfica sempre ocorre na direção da forma mais estável ($\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$) (CURI *et al.*, 2002). A Figura 2.5 ilustra a cristalização e recristalização de cristais de gordura. É possível verificar que a mudança de um polimorfo em outro pode ser obtida diretamente por meio da fusão dos cristais, ou ainda por intermédio da fase sólida, caracterizando transformações irreversíveis (MARANGONI, 2005).

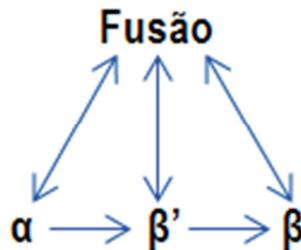


Figura 2.5. Dinâmica de cristalização e recristalização polimórfica de gorduras.

A identificação do polimorfismo pode ser realizada por difração de Raios-X, que consiste na determinação das distâncias entre os grupos alquilas paralelos dos TAG, conhecidas como *short spacings* (SS). A Forma α apresenta um SS simples e único de 4,15Å entre eles, a Forma β apresenta um SS de 4,6Å e a Forma β' os SS variam entre 3,8 e 4,2Å (CURI *et al.*, 2002).

A cristalização e as transformações polimórficas dos cristais controladas por condições externas podem ser representadas por meio de relações termodinâmicas, sendo expressas pela energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura (SATO & UENO, 2001). O ponto de fusão aumenta conforme a estabilidade dos cristais (monotropia); o inverso acontece com os valores de G e com a solubilidade, ou seja, são maiores para os Cristais α , intermediários para Cristais β' e menores para Cristais β .

A Figura 2.6 esquematiza a relação G-T. Na intersecção com a curva do líquido, cada polimorfo apresenta sua própria temperatura de fusão (T_m). Além disso, a relação G-T evidencia a possibilidade de se alcançar as três formas polimórficas mediante a forma líquida e a fusão de cristais menos estáveis (fusão parcial) para que haja uma recristalização de formas mais estáveis. O valor da variação de G pode ser verificado experimentalmente por meio de medidas de solubilidade de cada modificação em combinação com a determinação do ponto de fusão e perfil de mudança de fase (SATO & UENO, 2001).

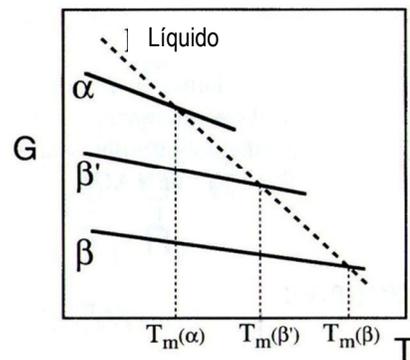


Figura 2.6. Relação entre a energia livre de Gibbs e temperatura para três diferentes polimorfos de TAGs (Fonte: SATO & UENO, 2001).

2.4. Microestrutura

Para que as propriedades de uma gordura sejam adequadamente controladas, é fundamental o conhecimento de suas características microestruturais. A abordagem da microestrutura é um importante parâmetro tecnológico, visto que atributos sensoriais de um produto são altamente dependentes da configuração estrutural da rede cristalina.

Uma rede cristalina de gordura é o resultado de um processo de agregação de moléculas em cristais, e destes cristais em aglomerados cristalinos, até que uma rede de preenchimento tridimensional seja formada. Redes de cristais de gordura fornecem estabilidade estrutural e é o principal fator que determina a textura do produto (AWAD & MARANGONI, 2006).

O nível microestrutural uma rede cristalina pode ser definido como as estruturas entre as dimensões de 0,5 μm e 200 μm com variações entre cristais primários ($\approx 0,5$ a 1 μm) a aglomerados destes cristais (≈ 100 a 200 μm) (AWAD & MARANGONI, 2006).

Propriedades mecânicas destas redes cristalinas podem ser alteradas por intermédio de modificações na composição química da gordura ou nas condições de cristalização (AWAD & MARANGONI, 2006). Portanto, a maioria dos estudos sobre a estrutura e propriedades das redes de cristais de gordura presta especial atenção à composição lipídica, polimorfismo e SFC, com a finalidade de estabelecer relações entre o tamanho, morfologia e distribuição em massa de cristais de gordura e suas propriedades reológicas (TANG & MARANGONI, 2006).

Lipídios com diferentes polimorfos podem apresentar diferentes tipos de crescimento e morfologias

cristalinas, que ocorrem na forma de agulhas, discos ou esferulitos, em uma, duas ou três dimensões, respectivamente. Cristais β' tipicamente apresentam-se na forma de esferulitos, enquanto cristais mais estáveis do tipo β frequentemente estão associados ao formato de discos (HARTEL, 2001).

Muitas técnicas de microscopia vêm sendo desenvolvidas para visualizar a microestrutura, sendo as principais representadas pela microscopia sob luz polarizada e microscopia eletrônica de varredura (TANG & MARANGONI, 2006).

2.5. Consistência

A consistência é um aspecto importante da qualidade dos produtos gordurosos. Geralmente está relacionada com as propriedades mecânicas das gorduras e associada à impressão de resistência, embora não exista uma definição uniforme e universalmente aceitável deste termo (DEMAN, 1983).

Um fator importante que pode influenciar a consistência é a porção do material presente na fase sólida, uma vez que a gordura se torna mais firme à medida que o teor de sólidos aumenta (O'BRIEN, 2004). O tamanho do cristal também interfere de forma direta na consistência: quanto menor a dimensão cristalina, mais consistente será a gordura.

Dois tipos de determinações envolvem a avaliação da consistência, a dureza e a espalhabilidade. deMan (1983) define a dureza como a força máxima necessária para alcançar uma dada deformação e a espalhabilidade é um termo usualmente definido como a força necessária para espalhar a gordura com uma espátula.

A consistência de um produto deve ser medida em uma série de diferentes temperaturas para a determinação de uma faixa de plasticidade, ou seja, o intervalo de temperaturas em que a gordura tem a capacidade de ser moldada ou trabalhada (O'BRIEN, 2004).

Um método consolidado na literatura técnica para a avaliação de consistência foi descrito por Haighton (1959). Este método utiliza o parâmetro *yield value*, que corresponde à tensão absorvida antes da deformação permanente e pode ser analisado independentemente do equipamento utilizado. A relação é expressa por (HAIGHTON, 1959):

$$C = \frac{K \cdot W}{p^{1,6}} \quad [2.6]$$

onde, C corresponde ao *yield value*, em gf/cm^2 , K é o fator que depende do ângulo do cone (igual a 4700, para o cone de 45°), W é a força de compressão, em gf (penetrômetro de cone) e p é a profundidade de penetração, em mm/10.

Segundo Haighton (1959), gorduras a determinada temperatura são classificadas de acordo com sua dureza e espalhabilidade, conforme a Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Classificação de produtos gordurosos segundo *yield value* (Fonte: HAIGHTON, 1959).

Yield value (gf/cm^2)	Consistência
< 50	Muito macia quase fluida.
50-100	Muito macia não espalhável.
100-200	Macia, já espalhável.
200-800	Plástica e espalhável
800-1000	Dura, satisfatoriamente espalhável.
1000-1500	Muito dura, limite de espalhabilidade.
> 1500	Muito dura

2.6. Chocolates

Segundo Awad & Marangoni (2006), chocolate é uma dispersão do pó de cacau, açúcar, aditivos e sólidos do leite em uma fase contínua de gordura, sendo esta o componente de maior custo. Uma variedade de gorduras pode ser usada na fabricação de chocolate, incluindo manteiga de cacau, gordura do leite, óleo de palma e outros substitutos (AWAD & MARANGONI, 2006).

A RDC nº 264 de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), relata que “chocolate é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou liquor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes,

contendo, no mínimo, 25% (g/100 g) de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variados” (ANVISA, 2011a).

Atributos como *snap*, brilho, *mouthfeel*, durabilidade e estabilidade durante o armazenamento são as principais características que determinam a qualidade de chocolate. São altamente dependentes da composição química, assim como das propriedades físicas dos ingredientes de gordura, incluindo comportamentos de cristalização e fusão, polimorfismo, grau de compatibilidade entre os TAGs da gordura e da estrutura final da rede de cristalina de gordura (AWAD & MARANGONI, 2006).

Portanto, os ingredientes de gordura no chocolate exibem comportamentos complexos e, conseqüentemente, a compreensão das propriedades físicas destas gorduras e suas interações são necessárias para controlar as propriedades funcionais do chocolate (AWAD & MARANGONI, 2006).

2.7. Manteiga de cacau

A manteiga de cacau (MC) é obtida das amêndoas de cacau, provenientes do fruto cacaueiro (*Theobroma cacao*). De cor amarelada, representa a fase continua do chocolate, envolvendo partículas de açúcar e cacau em pó. Seu perfil de fusão é único, quando comparado com outras gorduras naturais. É completamente sólido à temperatura ambiente e totalmente fluido à temperatura corporal, sendo caracterizado por um comportamento de cristalização diferenciado (LARSSON *et al.*, 2006). Os principais ácidos graxos, TAGs, e ponto de fusão da manteiga de cacau, proveniente de diferentes regiões do mundo, estão representados na Tabela 2.5.

A manteiga de cacau é composta predominantemente por TAGs simétricos (>75%), que apresentam o ácido oléico (O) na posição 2 e os ácidos esteárico (S) e/ou palmítico (P) nas posições 1 e/ou 3 (LARSSON *et al.*, 2006). A manteiga de cacau contém apenas vestígios de TAGs assimétricos (PPO, PSO e SSO) (SHUKLA, 2006).

Em virtude da homogeneidade na composição triacilglicerólica, a manteiga de cacau proporciona propriedades físicas desejáveis e a habilidade de recristalização durante um processamento de modificação para um cristal estável (SHUKLA, 2006). Sua natureza polimórfica é complexa. Apresenta seis distintas formas cristalinas, apresentando a Forma β como a mais estável (LARSSON *et al.*, 2006).

Tabela 2.5. Composição em ácidos graxos e TAGs, quantificação de diacilgliceróis e ponto de fusão da manteiga de cacau de diferentes regiões. (Fonte: GUNSTONE & HARTWOOD, 2007).

Procedência	Gana	Costa do Marfim	Brasil	Malásia
Ponto de Fusão (°C)	32,2	32,0	32,0	34,3
Diacilgliceróis (%)	1,9	2,1	2,0	1,8
Ácidos Graxos Livres (%)	1,5	2,3	1,2	1,2
Composição de Ácidos Graxos (%)				
C16:0	24,8	25,4	23,7	24,8
C18:0	37,1	35,0	32,9	37,1
C18:1	33,1	34,1	37,4	33,2
C18:2	2,6	3,3	4,0	2,6
C20:0	1,1	1,0	1,0	1,1
Composição de TAGs (%)				
Trisaturados	0,7	0,6	traços	1,3
Monoinsaturados	84,0	82,6	71,9	87,5
Diinsaturados	14,0	15,5	24,1	10,9
Poliinsaturados	1,3	1,3	4,0	0,3
POP	15,3	15,2	13,6	15,1
POS	40,1	39,0	33,7	40,4
SOS	27,5	27,1	23,8	31,0

As notações dos ácidos graxos encontram-se na Tabela 2.1.

2.8. Gorduras alternativas à manteiga de cacau

A manteiga de cacau é um importante ingrediente para a formulação de chocolates. Entretanto, a variabilidade geográfica do produto, a oscilação da oferta e o alto valor de mercado motivam o desenvolvimento tecnológico de gorduras alternativas. Além disto, em países de clima tropical, em que a temperatura ambiente ultrapassa 30°C, é necessário o uso de gorduras alternativas, com alto ponto de fusão, para a estabilização do chocolate.

Atualmente, a legislação brasileira permite a utilização de qualquer ingrediente alimentício no chocolate, desde que 25% dos sólidos totais do produto sejam provenientes do cacau. Alguns dos substitutos de gorduras para uso em chocolates apresentam excelentes propriedades físicas necessárias para a confecção destes produtos como brilho, *snap* (quebra), resistência ao calor e estabilidade ao *fat bloom*. De acordo com suas características e composição da matéria-prima, as gorduras alternativas podem ser classificadas em três categorias: substitutos láuricos ou *cocoa butter substitutes* (CBS's), substitutos não láuricos ou *cocoa butter replacers* (CBR's) e *cocoa butter equivalents* (CBE's).

As CBS's possuem melhor palatabilidade e melhor contração no resfriamento, mas sua compatibilidade com a manteiga de cacau é limitada (máximo de 6% de MC na fase de gordura) (PANTZARIS & BASIRON, 2002). São facilmente obtidas do óleo de palmiste, coco e babaçu. Possuem perfil de fusão muito similar ao da manteiga de cacau, porém apresentam comportamentos polimórficos distintos, em que a forma mais estável é a β' (SMITH, 2001b). Tal ocorrência se deve à incorporação de ácido láurico (C12:0) nos TAGs e sua dissimilaridade em relação aos predominantes ácidos palmítico e esteárico na manteiga de cacau, o que conduz, geralmente, à separação de fases no estado sólido (SMITH 2001b).

Compostas basicamente por gorduras macias ou óleos líquidos parcialmente hidrogenados, as CBR's apresentam maior compatibilidade com a manteiga de cacau do que as CBS's (SMITH, 2001b). Exibe alto conteúdo de ácidos graxos *trans* e, apesar dos TAG's apresentarem cadeias alquílicas de comprimento semelhante ao da manteiga de cacau, suas estruturas são extremamente heterogêneas, permanecendo estáveis na Forma β' (SMITH, 2001b). As CBR's são obtidas por hidrogenação e suas principais fontes são o óleo de palma, de algodão e de soja.

Para garantir a máxima compatibilidade com a manteiga de cacau, as gorduras alternativas devem

apresentar perfis de fusão, tamanho molecular e polimorfismo similares aos verificados para a manteiga de cacau. Portanto, as CBE's são formuladas para alcançar propriedades físicas e químicas específicas. Provenientes de gorduras, frações de gorduras ou misturas de gorduras com alto nível de TAGs do tipo Sat-O-Sat, suas principais fontes são o óleo de palma (rico em POP), *shea* estearina, *illipe butter*, estearina da semente de manga e gordura de *kokum* (SMITH, 2001b).

2.9. Óleo de palma

De origem sul africana, a palma (*Elaeis guineensis jacquin*) foi introduzida no oeste da Ásia em 1884 como uma planta ornamental (LIN, 2002). Entretanto, em Abydos, no Egito, foi constatado um resíduo de óleo de palma em uma jarra de barro presente em uma tumba de mais de 5000 anos (AMERICAN PALM OIL COUNCIL, 2011). No Brasil, a palma foi introduzida pelos escravos no século XVI, sendo chamada de “palmeira do dendê” (BIODIESEL, 2011). Para fins comerciais, foi plantada em larga escala pela primeira vez em 1917, dando origem à indústria de óleo de palma da Malásia e tornando-se o óleo vegetal mais produzido no mundo (BIODIESEL, 2001).

Dois tipos de óleos são obtidos do fruto: o óleo de palma, extraído do mesocarpo e, a gordura de palmiste proveniente da semente do fruto (LIN, 2002), com rendimentos de 4% e 20%, respectivamente (SALUNKHE *et al.*, 1992). Estes óleos e gorduras podem ser fracionados em sólidos e líquidos, conhecidos como estearinas e oleínas, respectivamente.

À temperatura ambiente, aproximadamente 28°C, o óleo de palma apresenta-se como semi-sólido, abrangendo uma faixa de fusão entre 32-40°C (LIN, 2002). Com agradável odor e sabor, ele é estável e resistente à rancificação (SALUNKHE *et al.*, 1992).

Em termos de composição em ácidos graxos, o óleo de palma é relativamente simples, contendo proporções muito similares de ácidos graxos saturados e insaturados, que podem variar com a região de plantio. Em média, verifica-se 39% de ácido oléico e 10% de ácido linoléico entre os ácidos graxos insaturados, e 44% de ácido palmítico e 5% de ácido esteárico entre os ácidos graxos saturados (SMITH, 2001a).

O perfil triacilglicerólico do óleo de palma, em sua maioria, apresenta os ácidos graxos saturados nas posições *sn-1* e/ou *sn-3* da molécula de glicerol e os ácidos graxos insaturados na posição *sn-2* (SALUNKHE *et al.*, 1992). É caracterizado por uma distribuição normal de moléculas de carbono entre os

grupos C46 e C56, com predominância entre os grupos C50 e C52, destacando-se os TAGs dissaturados (POP e PPO) e os monosaturados (POO e OPO) (LIN, 2002).

Devido à hidrólise enzimática do fruto e, posteriormente, no óleo, é possível identificar cerca de 3 a 5% de ácidos graxos livres (AGL) no óleo de palma. Porém, durante o refino são facilmente removidos, resultando em apenas 0,1% de AGL (SMITH, 2001a).

O óleo de palma, assim como outras gorduras, exibem diferentes formas polimórficas quando são cristalizadas. O tempo de transição da Forma α para a Forma β' para o óleo de palma é extremamente lento quando comparado a outros óleos e gorduras. Este longo período é atribuído em particular à presença dos diacilgliceróis (DAGs). DAGs são encontrados nos níveis de 5 a 8% e podem influenciar o perfil de cristalização do óleo retardando a velocidade de cristalização (BERGEL, 2001). Os monoacilgliceróis estão presentes em concentrações inferiores a 1% (SMITH, 2001a).

O complexo comportamento de cristalização do óleo de palma está associado a uma série de problemas práticos na indústria de alimentos. Sua cristalização lenta resulta em um empacotamento cristalino desordenado e prejudica a textura e estabilidade pós-processamento, impactando diretamente na qualidade do produto. Em comparação com as gorduras parcialmente hidrogenadas de ponto de fusão semelhante, revela-se que o óleo de palma se cristaliza mais lentamente (BERGEL, 2001).

Deste modo, a fim de estabilizar o Polimorfo β' e acelerar o processo de cristalização induzindo a uma possível formação de Cristais β , frações de *hardfats* podem ser utilizadas como aditivos em óleos vegetais.

2.10. Hidrogenação

O ponto de fusão de gorduras está relacionado ao comprimento médio das cadeias alquílicas e ao grau de insaturações. Para o aumento do ponto de fusão, duplas ligações de ácidos graxos insaturados podem ser eliminadas mediante a hidrogenação dos grupos (LARSSON *et al.*, 2006).

A hidrogenação parcial em óleos vegetais converte óleo líquido em gordura sólida quando submetidos à temperatura ambiente, retarda a oxidação e deterioração de aromas (SALUNKHE *et al.*, 1992), além de serem capazes de fornecer propriedades de cristalização desejáveis. A reação é realizada com uma mistura de óleo aquecido e gás hidrogênio na presença de um catalisador de níquel ou outro metal (O'BRIEN, 2002).

Este processo viabiliza a conversão de óleos vegetais em gordura plástica, com menor custo de produção. Desde o momento em que a patente britânica sobre a hidrogenação em fase líquida foi emitida em 1903 e introduzida nos Estados Unidos em 1911, poucos processos químicos obtiveram tão grande impacto econômico na indústria alimentícia como este (O'BRIEN, 2004). A hidrogenação abriu novos mercados para o processamento de óleos vegetais e forneceu meios para o desenvolvimento da especialidade de muitas gorduras e óleos.

Entretanto, a hidrogenação geralmente é parcial, ou seja, há a conservação de algumas duplas ligações da molécula original e estas podem formar isômeros, mudando da configuração *cis* para *trans*. Os ácidos graxos com duplas ligações na posição *trans* apresentam sua cadeia mais linear, resultando em uma molécula mais rígida.

A gordura *trans* age de forma reconhecidamente prejudicial ao organismo. Aumenta a lipoproteína de baixa densidade (LDL, ou "mau" colesterol) e baixa a lipoproteína de alta densidade (HDL ou "bom" colesterol) no sangue, podendo agravar o risco de doença cardíaca coronariana (FDA, 2011).

Com a finalidade de obter um maior controle sobre a alimentação humana, autoridades em saúde em diversos lugares do mundo determinaram que rótulos de alimentos devem apresentar a quantidade de gordura *trans* contida por porção.

No Brasil, a vigência da Resolução RDC número 360 de 2003 (ANVISA, 2011b), obrigou as empresas a declarar a quantidade de gordura *trans* no rótulo dos alimentos. Com o intuito de eliminar as porções de gorduras *trans* contidas nos alimentos industrializados, em 18 de dezembro de 2008, o Ministério da Saúde e a Associação Brasileira da Indústria de Alimentos (ABIA), estabeleceram metas a serem cumpridas até o final de 2010, em acordo com os padrões recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que limita à presença máxima de 2% de gorduras *trans* no total de gorduras que compõem os alimentos (ENSP, 2011).

Em razão disto, indústrias reformularam seus produtos, substituindo a gordura hidrogenada pela gordura interesterificada, o que promoveu a paralização quase total das plantas industriais de hidrogenação.

Portanto, por intermédio da hidrogenação total, a fim de excluir totalmente a presença de duplas ligações do tipo *trans*, a aplicação destas gorduras (*hardfats*) como aditivos de cristalização em óleos vegetais, consiste em uma alternativa viável para o aproveitamento industrial dos sistemas de hidrogenação, através da obtenção de aditivos eficazes e de baixo custo de produção.

2.10.1. *Hardfat* de óleo de palmiste

A gordura de palmiste é caracterizada pela elevada presença de ácidos graxos saturados de baixo peso molecular, particularidade não encontrada facilmente em outros óleos (SALUNKHE *et al.*, 1992). Na faixa de 46,3-51,1% o ácido láurico (C12:0) é predominante em sua composição, seguido pelo ácido mirístico (C14:0) com 14,3-16,8% e o ácido oléico (C18:1) com 13,2-16,4% (PANTZARIS & BASIRON, 2002). No *hardfat* de óleo de palmiste, todo o ácido oléico é convertido a ácido esteárico (C18:0).

2.10.2. *Hardfat* de óleo de palma

O *hardfat* de óleo de palma é caracterizado quase que exclusivamente pelos ácidos palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), com concentrações aproximadas de 44 e 54%, respectivamente.

2.10.3. *Hardfat* de óleo de algodão

O cultivo do algodão (*Gossypium* spp.) é muito importante em várias partes do mundo. Embora o objetivo principal da produção seja para a obtenção de sua fibra, a semente representa uma boa fonte de óleo (15,2 - 22%) (SALUNKHE *et al.*, 1992). Entre os ácidos graxos presentes, encontram-se o ácido palmítico (C16:0), ácido oléico (C18:1) e o ácido linoléico (C18:2), com teores entre 17–29%, 13–44% e 33–58%, respectivamente (O'BRIEN, 2002).

Após a hidrogenação, o *hardfat* de óleo de algodão apresenta quase em sua totalidade os ácidos palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0).

2.10.4. *Hardfat* de soja

A soja (*Glycine max* (L.) Merr), é uma excelente fonte de óleo vegetal para a indústria de alimentos e o mais importante no mundo em termos de produção e disponibilidade (SALUNKHE *et al.*, 1992).

No óleo de soja a composição de ácidos graxos é influenciada pela genética da semente e pelas condições climáticas de cultivo (SALUNKHE *et al.*, 1992). Apesar disso, o óleo de soja é constituído essencialmente pelo ácido oléico (C18:1) (22%), ácido linoléico (C18:2) (53%) e ácido linolênico (C18:3) (8%), que após a hidrogenação modificam-se em ácido esteárico (WANG, 2002). Ele apresenta aproximadamente 11% de ácido palmítico.

2.10.5. *Hardfat* de óleo de crambe

Crambe (*Crambe abyssinica* Hochst. Ex. R.E. Fries), cultivada em maior escala no México e nos Estados Unidos (ANTHONISEN *et al.*, 2007), é considerado uma oleaginosa de grande potencial industrial em virtude ao alto nível de ácido erúcico (C22:1) presente no óleo, cerca de 58-61% (SALUNKHE *et al.*, 1992). No óleo de crambe as frações predominantes de ácidos graxos são representadas em média com 58,5% de ácido erúcico (C22:1), seguida de 14,6% de ácido oléico (C18:1), 7,3% de ácido linoléico (C18:2) e apenas pequenas quantidades de ácido linolênico (C18:3) (4,6%), ácido gadoléico (C20:1) (2,9%), ácido behênico (C22:0) (2,3%), ácido palmítico (C16:0) (1,5%) e ácido esteárico (C18:0) (0,9%) (ANTHONISEN *et al.*, 2007).

Na sua forma natural, o óleo de crambe não é adequado ao uso alimentício. Porém a total hidrogenação das cadeias, faz com que o C22:1, considerado tóxico, converta-se para C22:0 (ácido behênico).

2.11. Emprego de modificadores de cristalização em gorduras

As alterações das propriedades tecnológicas de óleos e gorduras vegetais para aplicações específicas em alimentos vêm sendo estudadas mediante o emprego de diversos modificadores lipídicos. Estes aditivos podem ser utilizados nos processos de interesterificação química e fracionamento, ou simplesmente por uma mistura com diferentes óleos e/ou gorduras *in natura*.

Narine & Humphrey (2004) pesquisaram sistemas lipídicos binários formados por óleo de soja refinado e *hardfats* (canola, algodão, palma e soja) com a finalidade de aplicação em *shortenings*. Ribeiro *et al.* (2009a) estudaram a influência da interesterificação química de distintas misturas de óleo de algodão totalmente hidrogenado e óleo de canola.

As características de cristalização e as propriedades reológicas de misturas contendo óleo de palma e óleo de palma totalmente hidrogenado (proporção de 4-25%) foram estudadas por Omar *et al.* (2005) durante 4 semanas. Observou-se o aumento do SFC, da força de compressão, dureza e do ponto de fusão com o aumento da concentração do *hardfat* de palma. Basso *et al.* (2010) avaliaram o efeito da adição de dois diferentes níveis de tripalmitina sobre a cristalização do óleo de palma.

Campos *et al.* (2010) adicionaram 1 e 5% de TAGs do tipo SSS ou LLL à manteiga de cacau e verificaram mudanças no perfil triacilglicerólico da manteiga de cacau que afetou sua estrutura cristalina e,

portanto, a sua funcionalidade. Eles constataram uma redução no tempo e na temperatura inicial de cristalização da manteiga de cacau.

A aplicação de *hardfats* de soja, algodão e palma em óleo de canola foi realizada por deMan *et al.* (1989), com o propósito de alterar o comportamento polimórfico de gorduras aplicadas em margarinas. Timms (2003) cita o trabalho realizado por Arishima & McBrayer (2002) sobre a adição de “aceleradores de cristalização” ou agentes de semeadura, para o uso em *compounds* de chocolates feitos com estearina de palmiste. Nesta pesquisa Arishima & McBrayer (2002) utilizaram óleos totalmente hidrogenados de colza (1%), soja (2%) e palma (1% e 3%), em todas as misturas e observaram uma efetiva aceleração na cristalização do chocolate, a ausência de *fat bloom* e a maior facilidade de desmolde do produto.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matérias-primas

- Óleo de palma refinado (PA);
- Gordura de palmiste totalmente hidrogenada (PMTH);
- Óleo de palma totalmente hidrogenado (PATH);
- Óleo de algodão totalmente hidrogenado (AGTH);
- Óleo de soja totalmente hidrogenado (SJTH);
- Óleo de crambe totalmente hidrogenado (SJTH).

O óleo de palma refinado utilizado neste estudo foi produzido e gentilmente cedido pela Agropalma, ao passo que as gorduras hidrogenadas foram concedidas pela Cargill Agrícola S/A.

3.2. Preparação das misturas

3.2.1. Adição de *hardfats*.

Foram preparadas quinze diferentes misturas com óleo de palma adicionado de *hardfats*. As amostras foram previamente fundidas a 80°C, em seguida foram adicionados três diferentes teores de cada *hardfat* ao óleo de palma refinado, 1% (99:1), 3% (97:3) e 5% (95:5) (m/m). Após a adição, as misturas foram mantidas sob agitação durante 5 minutos, para garantir a sua completa homogeneização. Todas as misturas foram conservadas em refrigerador à 10°C até o momento do uso.

3.3. Métodos analíticos

O óleo de palma, os diferentes *hardfats* e suas misturas com óleo de palma foram avaliados segundo os seguintes métodos analíticos e físico-químicos.

3.3.1. Quantificação de lipídios minoritários

Foi determinada somente para a amostra de óleo de palma. A quantificação de lipídios minoritários foi realizada por cromatografia de exclusão por tamanho (HPSEC), em cromatógrafo líquido Perkin Elmer 250; detector de índice de refração Sicon Analytic; Coluna 1: Jordi Gel dvb 300 x 7,8mm, 500Å; Coluna 2: Jordi Gel dvb 300 x 7,8mm, 100Å. As condições de análise foram: fase móvel: tetrahidrofurano; fluxo: 1mL/min; volume injetado: 20,0µL.

3.3.2. Composição em ácidos graxos

Foi obtida por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se cromatógrafo Agilent series 6850 GC system; Coluna capilar: DB-23 AGILENT (50% cianopropil–metilpolisiloxano, comprimento de 60m, diâmetro interno de 0,25mm e 0,25µm de espessura de filme) nas seguintes condições de análise: fluxo de 1,0mL/min; Velocidade linear de 24cm/s; temperatura do detector de 280°C; temperatura do injetor de 250°C; temperatura do forno: 110°C – 5min, 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 34min; Gás de arraste: hélio; Volume injetado: 1,0µL, *split* 1:50. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

3.3.3. Composição em triacilgliceróis

A análise da composição em TAGs foi realizada em cromatógrafo gasoso capilar CGC Agilent 6850 Series GC System. Foi utilizada coluna capilar DB-17HT Agilent Catalog 122-1811 (50% - fenilmetilpolisiloxano), com 5 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,15µm de filme. Condições de análise: injeção *split*, razão de 1:100; temperatura da coluna: 250°C, programada até 340°C à razão de 5°C/min; gás de arraste: hélio, em vazão de 1,0mL/min; temperatura do injetor: 375°C; temperatura do detector: 375°C; volume injetado: 1,0µL; concentração da amostra: 100mg/5mL de

tetrahidrofurano. A identificação dos grupos de TAGs foi realizada por comparação dos tempos de retenção, segundo os procedimentos de ANTONIOSI FILHO *et al.* (1995).

3.3.4. Isotermas de cristalização

A amostra de óleo de palma e as misturas com os *hardfats* foram fundidas e homogeneizadas em forno de micro-ondas e, em seguida permaneceram em banho termostático seco com controle de temperatura pelo sistema Peltier, (Duratech Tcon, EUA), a temperatura de 70°C por 1 hora, para completa destruição de seu histórico cristalino. Após este período, as misturas foram submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com leituras automáticas de teor de sólidos a cada 60s, em equipamento de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMN), Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany), até a estabilização do teor de sólidos. As análises foram realizadas em duplicata. A caracterização da cinética de cristalização foi realizada segundo o período de indução (τ_{SFC}), teor máximo de sólidos ($SFC_{m\acute{a}x}$) e o tempo requerido para obter 50% do conteúdo de gordura sólida máxima ($t_{1/2SFC_{m\acute{a}x}}$). A equação de Avrami original foi empregada para o estudo da cristalização. A equação foi linearizada (Equação 2.5) e aplicada aos resultados obtidos para a determinação da constante e do expoente de Avrami (CAMPOS, 2005).

3.3.5. Conteúdo de gordura sólida (SFC)

As amostras, após serem fundidas e homogeneizadas em micro-ondas a temperatura de 80°C, foram colocadas em banho termostático seco com controle de temperatura pelo sistema Peltier (Duratech Tcon, EUA) e submetidas à temperagem segundo o Método I, AOCS Cd 16b- 93: direto, leitura das amostras em série (AOCS, 2004). As leituras do SFC foram realizadas em duplicata, nas temperaturas de 0, 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40 e 45°C, em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear pulsante de baixa resolução (RMN), Bruker pc120 Minispec (Silberstreifen, Rheinstetten, Germany).

3.3.6. Ponto de fusão

O ponto de fusão foi calculado para a temperatura correspondente ao teor de sólidos igual a 4% obtido da curva de sólidos por RMN (RIBEIRO *et al.*, 2009b), por meio de equações polinomiais ajustadas com auxílio de *softwares* matemáticos.

3.3.7. Diagrama de iso-sólido

A fim de verificar a compatibilidade entre o óleo de palma e os diferentes *hardfats*, construiu-se o diagrama de iso-sólidos mediante os dados de perfis de fusão obtidos no SFC (Item 3.3.4). Os diagramas de linhas de iso-sólidos representam as composições nas quais os valores de SFC de uma mistura são equivalentes a uma determinada temperatura. Obtendo-se as temperaturas correspondentes aos valores de SFC na faixa de interesse, locou-se a temperatura *versus* a concentração do componente adicionado para todas as misturas (HUMPHREY *et al.*, 2003; BRAIPSON-DANTHINE & DEROANNE, 2006). Cada linha do gráfico corresponde a um nível de SFC da amostra.

3.3.8. Consistência

A consistência das amostras foi determinada utilizando o equipamento analisador de textura TA-XT Plus (STABLE MICRO SYSTEMS, UK), controlado por microcomputador. As amostras foram aquecidas em forno de micro-ondas, a aproximadamente 80°C, para a completa fusão dos cristais, e acondicionadas em béqueres de 50mL. O condicionamento foi efetuado em incubadora, por 24 horas a 5°C para a cristalização da gordura e posteriormente por 24 horas nas temperaturas de leitura: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40°C ou superiores, conforme a amostra analisada (RODRIGUES *et al.*, 2003). Foi utilizado um cone de acrílico com ponta não truncada e ângulo de 45°. Os testes foram realizados em triplicata e operados nas seguintes condições: distância de penetração = 10mm; velocidade = 2mm/s; tempo = 5s. A força de compressão em (gf) foi obtida e os dados de penetração foram convertidos em *yield value* (Equação 2.6), segundo Haighton (1959).

3.3.9. Polimorfismo

A forma polimórfica dos cristais de gordura das amostras foi determinada por difração de Raios X, segundo o método AOCS Cj 2-95 (AOCS, 2004). As análises foram realizadas em difratômetro Philips (PW 1710), utilizando a geometria Bragg-Bretano ($\theta:2\theta$) com radiação de Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$, tensão de 40 KV e corrente de 30mA). As medidas foram obtidas com passos de 0,02° em 2θ e tempo de aquisição de 2 segundos, com *scans* de 5 a 40° (escala 2θ). As amostras foram fundidas em micro-ondas a aproximadamente 80°C e estabilizadas a 25°C por 24 horas em estufa para a primeira determinação. Determinações a -20°C também foram realizadas para evidenciar a fase cristalina. A identificação das

formas polimórficas foi obtida mediante os *shorts spacings* característicos dos cristais. Os teores dos diferentes tipos de cristais foram estimados pela intensidade relativa do *short spacings* (AOCS, 2004; YAP *et al.*, 1989b; SCHENCK & PESCHAR, 2004).

3.3.10. Microestrutura

A determinação da microestrutura (morfologia e dimensões cristalinas) das amostras foi realizada por microscopia sob luz polarizada. As amostras foram fundidas à temperatura de 70°C em estufa. Com o auxílio de um tubo capilar, uma gota de amostra foi colocada sobre uma lâmina de vidro pré-aquecida à temperatura de 70°C, que foi coberta com uma lamínula. As lâminas foram mantidas em estufa na temperatura de análise por 4 horas a 25°C. A morfologia dos cristais foi avaliada com o uso de microscópio biológico com ótica de correção infinita UIS, marca *Olympus*, modelo BX51, acoplado a câmera colorida de vídeo digital, marca *Media Cybernetic*, modelo *Evolution MicroPublisher 5.0 Mpixel*. As lâminas foram colocadas sobre o suporte da placa de aquecimento, mantida à mesma temperatura de cristalização. As imagens foram capturadas pelo *software Image-Pro Plus* versão 7.01, marca *Media Cybernetic*, utilizando luz polarizada e com ampliação de 40 vezes. Para cada lâmina foram focalizados quatro campos visuais, dos quais apenas um foi escolhido para representar os cristais observados. Os parâmetros de avaliação selecionados para a análise quantitativa das imagens foi o diâmetro máximo dos cristais, distribuição de tamanho dos cristais e número de cristais por campo (GAMBOA & GIOIELLI, 2006).

3.3.11. Comportamento térmico via DSC (*differential scanning calorimetry*)

As análises térmicas das amostras foram realizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), conforme o método AOCS Cj 1-94 (AOCS, 2004), em equipamento será da marca *TA Instruments*, modelo Q2000. As condições de análise foram: massa da amostra ≈ 10 mg; curvas de cristalização: 80°C por 5min, 80°C a -40°C (10°C/min). Foram utilizados os seguintes parâmetros para avaliação dos resultados: temperatura *onset* de cristalização (T_{oc}), temperatura de pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de conclusão de cristalização (T_{final}) e intensidade do pico de cristalização (I) (BILIADERIS, 1983).

3.3.12. Período de nucleação e energia livre de nucleação

Foi determinada somente para a amostra de óleo de palma. Um analisador de transição de fases (*Cloud Point Analyzer*), marca *Phase Technology*, modelo CPA-70X, foi utilizado para quantificar a dispersão da luz devido ao crescimento da massa cristalina nas amostras submetidas a resfriamento, conforme o método descrito por WRIGHT *et al.* (2000). Amostras das gorduras (150 μ L), previamente fundidas a 80°C por 30 minutos, foram pipetadas no amostrador do equipamento. O analisador foi programado para estabilizar a temperatura da amostra a 60°C por 20 minutos, e posteriormente resfriá-la a uma taxa de 50°C/min até atingir a temperatura de cristalização (T_c), mantendo-a, isotermicamente, por 60 minutos. Foram realizadas leituras nas seguintes temperaturas: 25, 27, 28, 30, 32, 33 e 35°C. A cristalização foi continuamente monitorada, com coleta automática de dados a cada segundo. Neste método, o tempo inicial da cristalização foi considerado o momento em que a amostra atinge a temperatura de cristalização; e o período de indução foi definido como o tempo no qual o sinal desvia-se da linha base. As análises foram realizadas em duplicata. Como o método é muito sensível aos eventos de nucleação, os valores obtidos para os tempos de indução são representativos do período de indução da própria nucleação (CAMPOS, 2005). A energia livre de nucleação foi avaliada mediante a Equação de Fisher-Turnbull (MARANGONI, 2005):

$$J = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_d}{k_B \cdot T}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_n}{k_B \cdot T}} \quad [3.1]$$

onde J é a taxa de nucleação, N o número de moléculas por cm³ na fase líquida, k_B é a constante de Boltzman (1,38066503 . 10⁻²³ J/K), T temperatura, h constante de Planck, ΔG_d corresponde à energia livre de difusão e ΔG_n a energia livre de nucleação.

Embora a Equação de Fisher-Turnbull tenha sido derivada para sistemas de componentes puros, diversos autores evidenciaram sua aplicabilidade para o óleo de palma (LITWINENKO *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2002).

Assumindo que em pequenos graus de super-resfriamento o ΔG_d é constante, portanto $\alpha = e^{-\frac{\Delta G_d}{k_B \cdot T}}$, combinando as Equações [2.4] e [3.1] e rearranjando, tem-se:

$$\frac{1}{\tau \cdot T} \approx \frac{\alpha \cdot N \cdot k_B}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_n}{k_B \cdot T}} \quad [3.2]$$

Linearizando a Equação [3.2] e introduzindo a Equação [2.3], obtêm-se:

$$\ln(\tau.T) \approx -\ln\left(\frac{\alpha.N.k_B}{h}\right) + \frac{16\pi\delta^3(V_m^s)^2T_f^2}{3.k_B\Delta H_f^2} \cdot \left(\frac{1}{T.\Delta T^2}\right) \quad [3.3]$$

Tomando-se por base os dados dos $\tau_{\text{cristalização}}$, locou-se $\ln(\tau.T)$ versus $1/(T.\Delta T^2)$, encontrando o coeficiente angular da reta, m (K^3), no qual:

$$m = \frac{16\pi\delta^3(V_m^s)^2T_f^2}{3.k_B\Delta H_f^2} \quad [3.4]$$

Combinando as Equações [3.4] e [2.3], determinou-se a energia livre de nucleação:

$$\Delta G_n = \frac{m.k_B}{(\Delta T)^2} \quad [3.5]$$

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Quantificação de lipídios minoritários

O óleo de palma *in natura* apresenta elevados níveis de diacilgliceróis quando comparado aos demais óleos vegetais (GUNSTONE, 2007), o que constitui um problema visto que, estes compostos retardam a cristalização da gordura.

Com a finalidade de avaliar o comportamento de um produto típico de uma linha de produção brasileira foi utilizado óleo de palma da Agropalma que não sofreu nenhuma lavagem para a eliminação de diacilglicerídeos. Uma análise, por meio de um cromatógrafo líquido, indicou a presença de 9,37% de diacilgliceróis na amostra utilizada para esse estudo.

4.2. Composição em ácidos graxos

As composições em ácidos graxos das amostras de óleo de palma e dos *hardfats* estão reproduzidas na Figura 4.1 e detalhadas na Tabela A.1 do Apêndice A. O óleo de palma apresentou proporções balanceadas de ácidos graxos saturados e insaturados na sua composição. Apresentou 40,37% de ácido palmítico e 4,86% de ácido esteárico, constituindo um total de 49,29% de ácidos graxos saturados. Os outros 50,72% são formados por ácidos graxos insaturados, sendo 41,47% de ácido oléico, 8,76% de ácido linoléico e apenas traços de ácido linolênico, conferindo boa estabilidade frente à deterioração oxidativa. Estes valores se encontram nas faixas de composição relatadas no trabalho de O'Brien (2004), em que foram encontrados para o ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico e ácido linoléico variações de 41,8-46,8%, 4,5-5,1%, 37,3-40,8% e 9,1-11%, respectivamente.

O PMTH apresenta a maior proporção de ácidos graxos com cadeia alquila de menor tamanho, como o ácido láurico (45,82%) e o ácido mirístico (15,73%) quando comparado aos demais *hardfats*. Os *hardfats* de PATH, AGTH e SJTH são constituídos por ácidos graxos com cadeias maiores, e possuem quase que em sua totalidade, apenas frações entre o ácido palmítico e o ácido esteárico, ao passo que, o

CRTH é constituído essencialmente por ácidos graxos com cadeia longa, com 18 ou mais carbonos. Este *hardfat* apresenta 55,82% de ácido behênico, 31,56% de ácido esteárico e 6,24% de ácido araquídico. Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que condizem com estes valores (PANTZARIS & BARISON, 2002; O'BRIEN, 2002; WANG, 2002; ANTHONISEN *et al*, 2001; SMITH, 2001a).

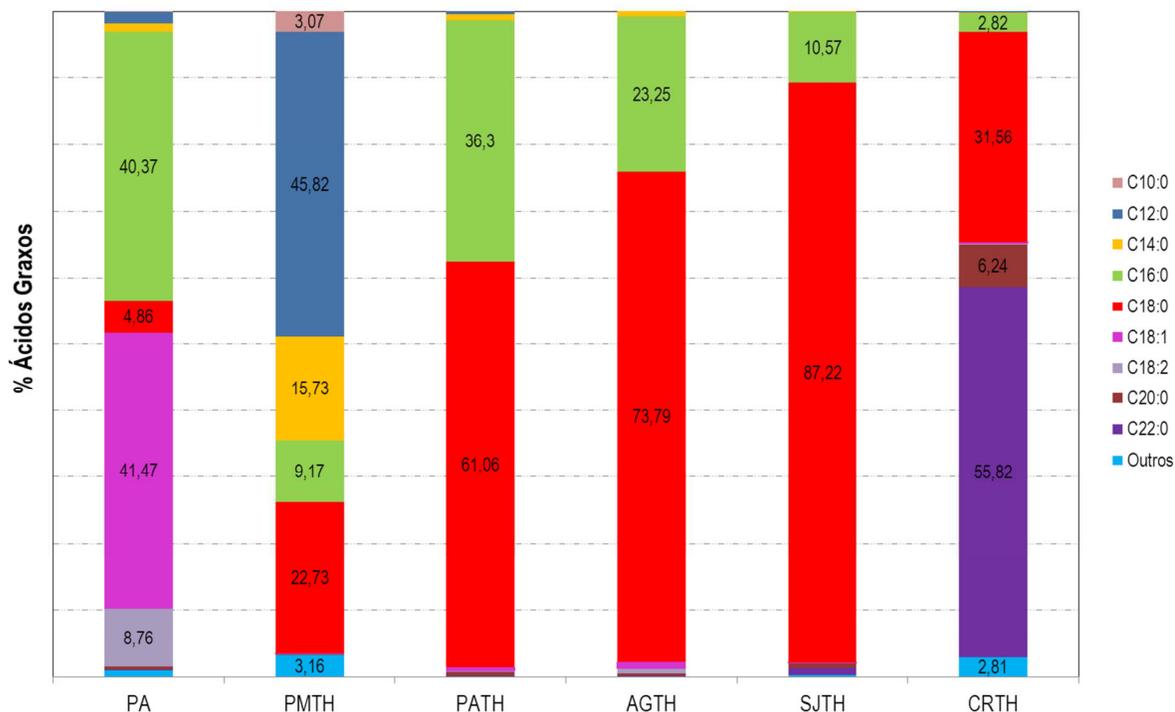


Figura 4.1. Composição de ácidos graxos no óleo de palma e nos *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH.

4.3. Composição em triacilgliceróis

Em virtude da diversidade de ácidos graxos presentes na matriz, o óleo de palma é caracterizado por uma complexa mistura de TAGs, o que possibilita distintos arranjos moleculares. Embora a composição química dos *hardfats* seja mais simplificada, é necessário conhecer o comportamento de cada molécula para melhor entendimento do comportamento polimórfico. Gunstone *et al.* (2007), explica que pequenas diferenças na composição dos ácidos graxos influem significativamente na composição de TAGs e conseqüentemente no perfil de fusão e cristalização das gorduras. A Tabela 4.1 apresenta os TAGs encontrados em PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH, enquanto a Figura 4.2 apresentam somente os TAGs do óleo de palma e as Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 e a Tabela 4.2 apresentam os TAGs do óleo de

palma e das misturas de óleo de palma com os *hardfats*. Os TAGs destacados com contorno em azul nas Figuras representam aqueles provenientes apenas dos *hardfats* adicionados no óleo de palma e caracterizam a formação de novos grupos na matriz lipídica. Detalhes da composição química de TAGs também podem ser analisados por intermédio da Tabela B.1 do Apêndice B.

Tabela 4.1. Composição de TAGs no PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH (% área do cromatograma).

NC	TAG	<i>Hardfats</i>				
		PMTH	PATH	AGTH	SJTH	CRTH
C32	CyLaLa	5,67	-	-	-	-
C34	CLaLa	7,72	-	-	-	-
C36	LaLaLa	21,24	-	-	-	-
C38	LaLaM	16,60	-	-	-	-
C40	LaLaP	9,89	-	-	-	-
C42	LaLaS	9,54	-	-	-	-
C44	LaMS	7,27	-	-	-	-
C46	LaPS	5,82	0,47	-	-	-
C48	LaSS	6,74	-	-	-	-
C48	PPP	-	6,32	1,51	-	-
C50	MSS	3,33	-	-	-	-
C50	PSP	-	32,85	16,70	3,48	-
C52	PSS	3,29	39,28	44,59	28,69	2,06
C54	SSS	2,89	21,08	37,20	66,24	3,84
C56	SSA	-	-	-	1,59	-
C56	PSBe	-	-	-	-	10,31
C58	SSBe	-	-	-	-	8,46
C60	SABe	-	-	-	-	15,27
C62	SBeBe	-	-	-	-	29,76
C64	ABeBe	-	-	-	-	8,56
C66	BeBeBe	-	-	-	-	18,84
C68	BeBeLg	-	-	-	-	2,91
Total		100	100	100	100	100

NC – Número de carbonos; As notações dos ácidos graxos presentes nos TAGs encontram-se na Tabela 2.1.

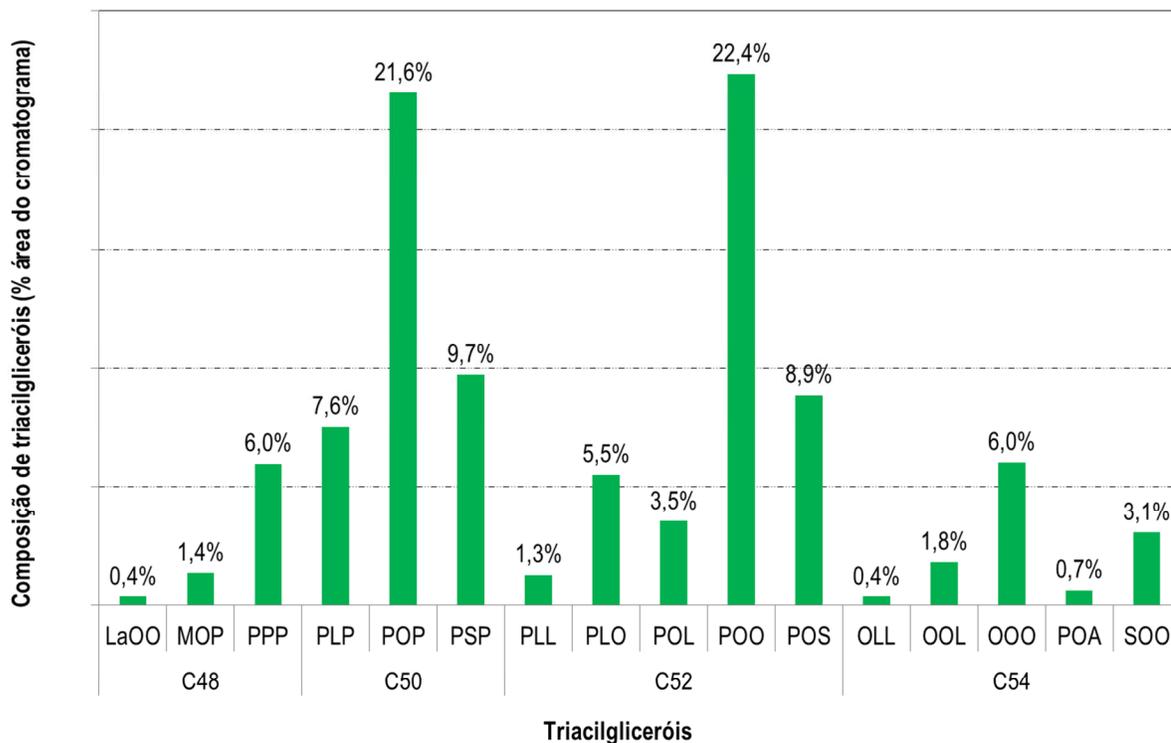


Figura 4.2. Composição de TAGs no óleo de palma (% área do cromatograma).

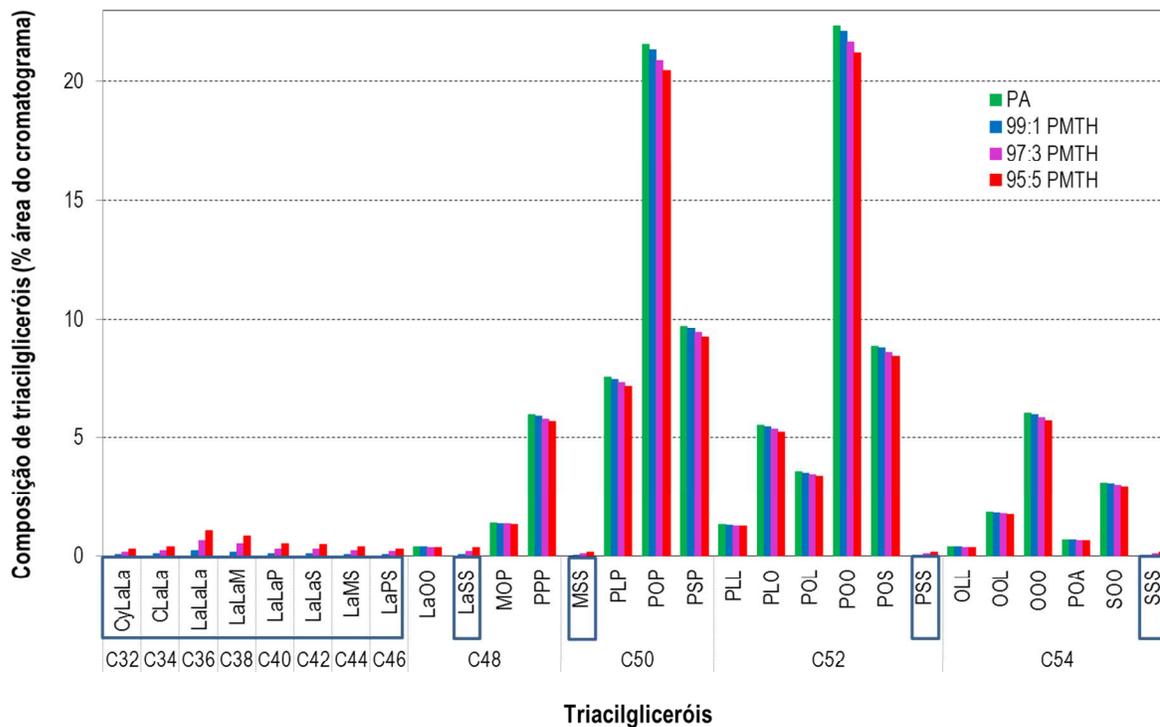


Figura 4.3. Composição de TAGs no óleo de palma e nas misturas com PMTH (% área do cromatograma).

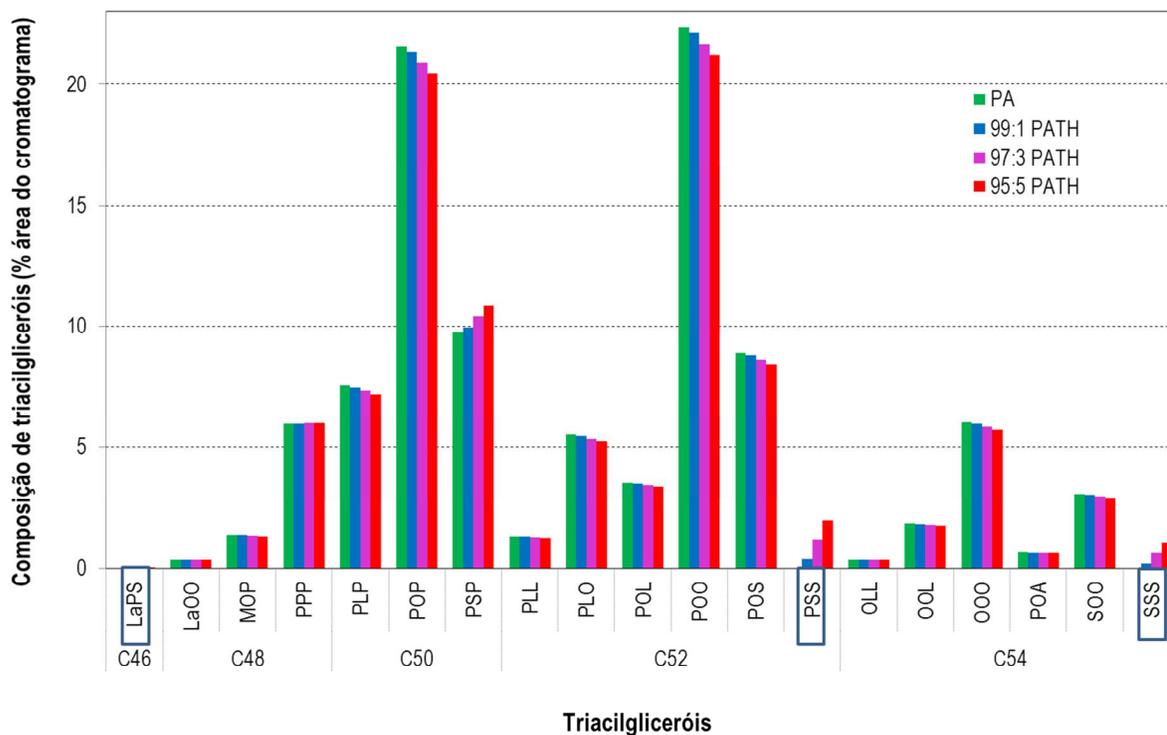


Figura 4.4. Composição de TAGs no óleo de palma e nas misturas com PATH (% área do cromatograma).

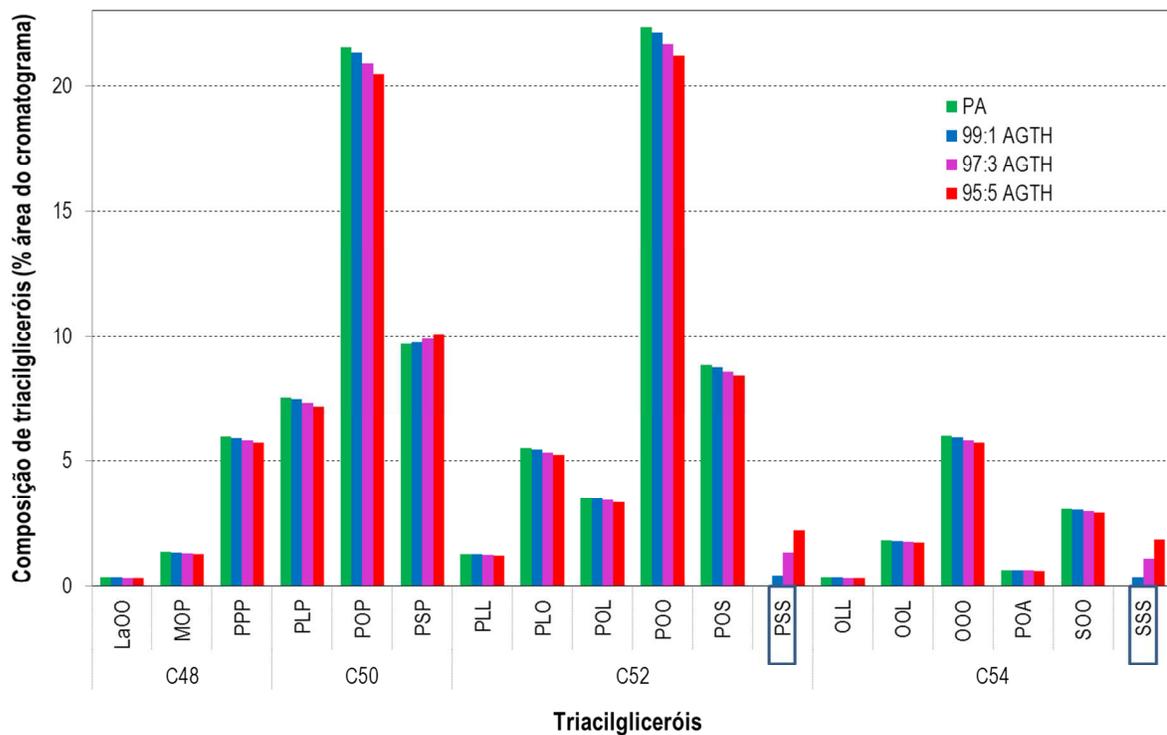


Figura 4.5. Composição de TAGs do óleo de palma e das misturas com AGTH (% área do cromatograma).

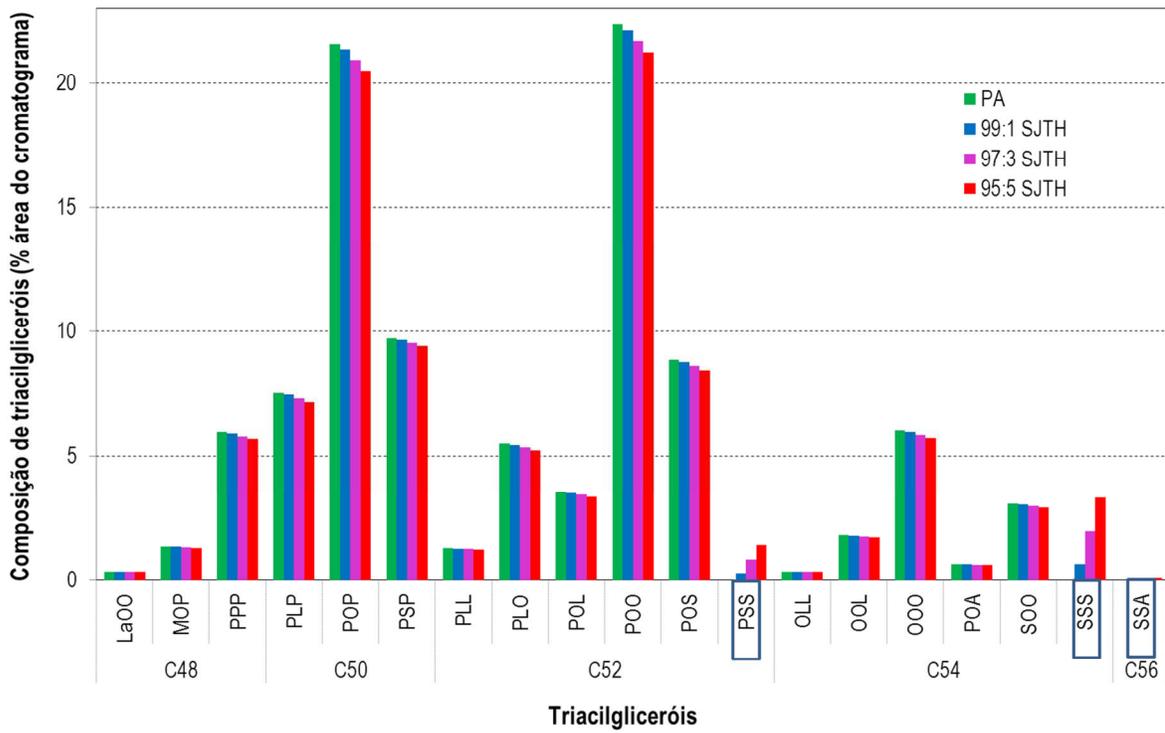


Figura 4.6. Composição de TAGs no óleo de palma e nas misturas com SJTH (% área do cromatograma).

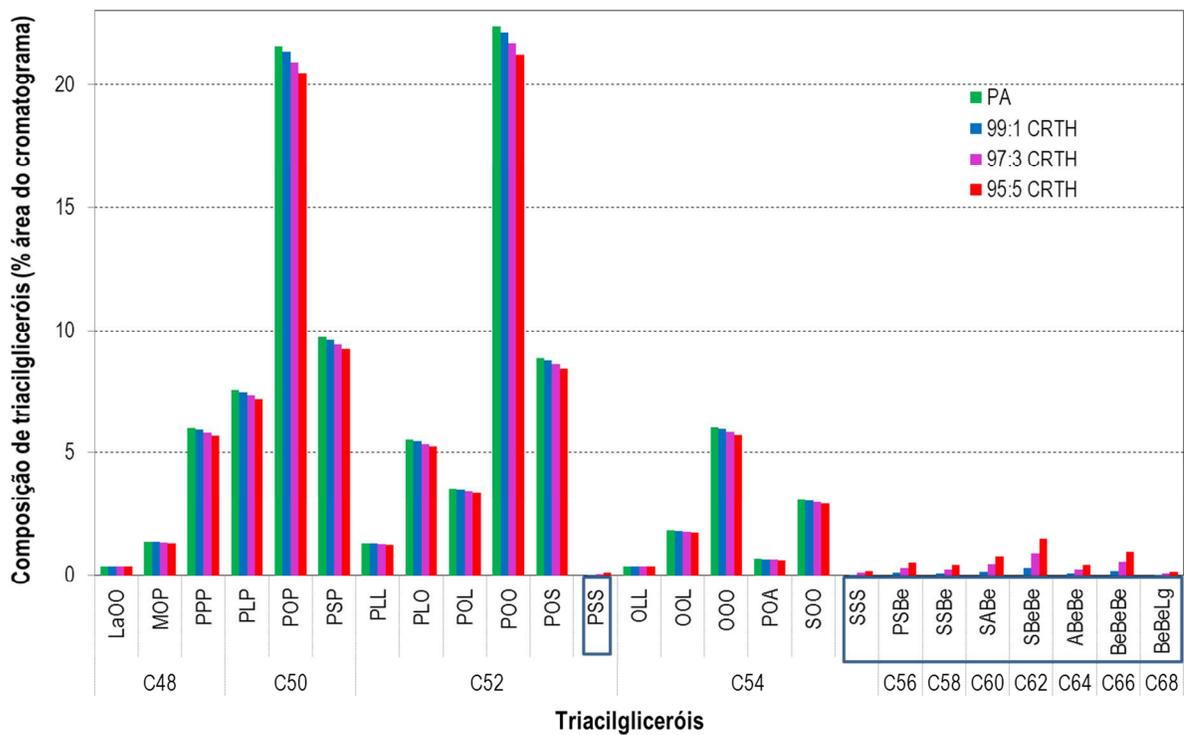


Figura 4.7. Composição de TAGs no óleo de palma e nas misturas com CRTH (% área do cromatograma).

Tabela 4.2. Composição de TAGs saturados e insaturados, do óleo de palma e de misturas de óleo de palma com *hardfats* de PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5 (% área do cromatograma).

Amostras	Tipo de Triacilglicerol (%)			
	SSS	SUU	SUS	UUU
PA	15,67	36,13	40,00	8,20
99:1 PMTH	16,51	35,77	39,60	8,12
97:3 PMTH	18,20	35,05	38,80	7,95
95:5 PMTH	19,89	34,32	38,00	7,79
99:1 PATH	16,51	35,77	39,60	8,12
97:3 PATH	18,20	35,05	38,80	7,95
95:5 PATH	19,89	34,32	38,00	7,79
99:1 AGTH	16,51	35,77	39,60	8,12
97:3 AGTH	18,20	35,05	38,80	7,95
95:5 AGTH	19,89	34,32	38,00	7,79
99:1 SJTH	16,51	35,77	39,60	8,12
97:3 SJTH	18,20	35,05	38,80	7,95
95:5 SJTH	19,89	34,32	38,00	7,79
99:1 CRTH	16,51	35,77	39,60	8,12
97:3 CRTH	18,20	35,05	38,80	7,95
95:5 CRTH	19,89	34,32	38,00	7,79

O óleo de palma é composto por moléculas com distribuição de números de carbonos entre C₄₈ e C₅₄, com predominância do C₅₀ e do C₅₂, apresentando teores mais altos de TAGs monoinsaturados e diinsaturados, 40 e 36,13%, respectivamente, quando comparado a suas misturas com os *hardfats*, conferindo, portanto, maior maciez à gordura. Especificamente os TAGs em maior quantidade são o POP (21,56 %) e o POO (22,35%). Estes resultados são condizentes aos encontrados por Smith (2001), que encontrou 23,70 e 20,30% para o POP e POO, respectivamente. Moléculas simétricas, como o POP, são

mais facilmente cristalizadas do que as assimétricas, como o PPO (WALSTRA, 2003), sendo essencial para a formulação do chocolate, visto que também está presente na manteiga de cacau.

Os demais TAGs do óleo de palma são trisaturados (15,67%), dos quais 9,71% correspondem ao PSP e 5,96% correspondem ao PPP e, ainda, por 8,20% de triinsaturados, em que 6,01% são representados pela trioleína (OOO). Constatou-se a presença de 100% de trisaturados (SSS) nos *hardfats*.

Uma análise dos valores nas Tabelas 4.1 e 4.2 e nas Figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, permite constatar que em todas as misturas com *hardfats*, houve um aumento significativo de TAGs trisaturados (SSS) em relação ao óleo de palma. Em consequência, verificou-se uma pequena redução nas demais classes de TAGs com cadeias insaturadas, alterando e proporcionando distinção nas propriedades físicas dos produtos finais. Entretanto, ressalta-se que estas mudanças também estão relacionadas com o tamanho das cadeias de ácidos graxos presentes nos *hardfats*.

Misturas com o *hardfat* PMTH contribuíram para o surgimento de TAGs com carbonos entre C₃₂ e C₄₆, reduzindo as proporções dos TAGs de cadeias maiores como o PSP, POP, POL e POO, essenciais para uma boa cristalização. Em razão da presença do ácido behênico, ácido araquídico e ácido lignocérico no CRTH, nas misturas provenientes deste *hardfat*, verificou-se a presença de moléculas maiores, com carbonos entre C₅₆-C₆₈, que somados representam 4,71% na proporção de mistura com 95:5.

As misturas de óleo de palma com PATH e AGTH, potencializaram, nesta ordem, a presença do TAG PSP. Ao mesmo tempo, novos TAGs originários destes *hardfats* foram incorporados ao óleo de palma, como PSS e SSS, estes TAGs somados representam 3,01% e 4,09% do total dos TAGs das misturas com proporção de 95:5 de PATH e AGTH, respectivamente. Entretanto, a maior quantidade de triestearina está presente nas misturas com SJTH.

Nota-se que a similaridade entre os grupos de TAGs do óleo de palma e dos *hardfats* PATH, AGTH e SJTH são maiores do que aqueles presentes nos *hardfats* PMTH e CRTH.

4.4. Isotermas de cristalização

O complexo comportamento de cristalização do óleo de palma pode causar inúmeros problemas práticos para sua aplicação em chocolates. A Figura 4.8 traduz a evolução do conteúdo de gordura sólida (SFC – *Solid Fat Content*) como função do tempo, de uma isoterma à 25°C, para o óleo de palma e para as quinze misturas de óleo de palma com os *hardfats*. Para as misturas com PMTH, PATH, AGTH e SJTH,

foram observadas curvas com comportamento tipicamente sigmoidal, ou seja, há uma região correspondente ao período de indução dos cristais, seguida por um período de rápida cristalização (HERRERA *et al.*, 1999).

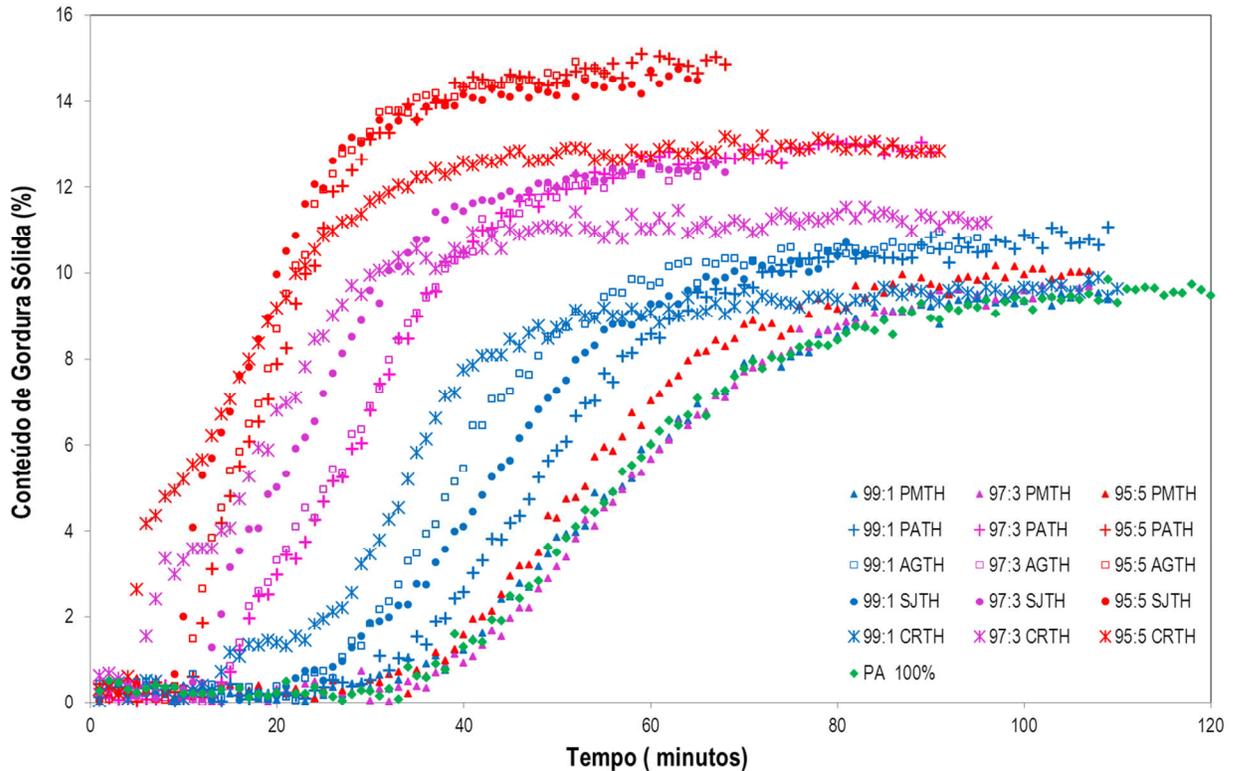


Figura 4.8. Isotermas de cristalização à 25°C do óleo de palma e de misturas de óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

A adição de *hardfats* introduziu mudanças drásticas no comportamento de cristalização do óleo de palma, com exceção das misturas com PMTH. Os pontos experimentais da Figura 4.8 para as misturas com 1% e 3% deste *hardfat* praticamente coincidem com os valores do óleo de palma, apenas diferem, embora discretamente, nas misturas com 5% de PMTH.

As curvas de cristalização com o CRTH apresentaram um comportamento diferenciado e para uma melhor visualização, os pontos experimentais das três misturas com CRTH, juntamente com os do óleo de palma estão reproduzidos na Figura 4.9.

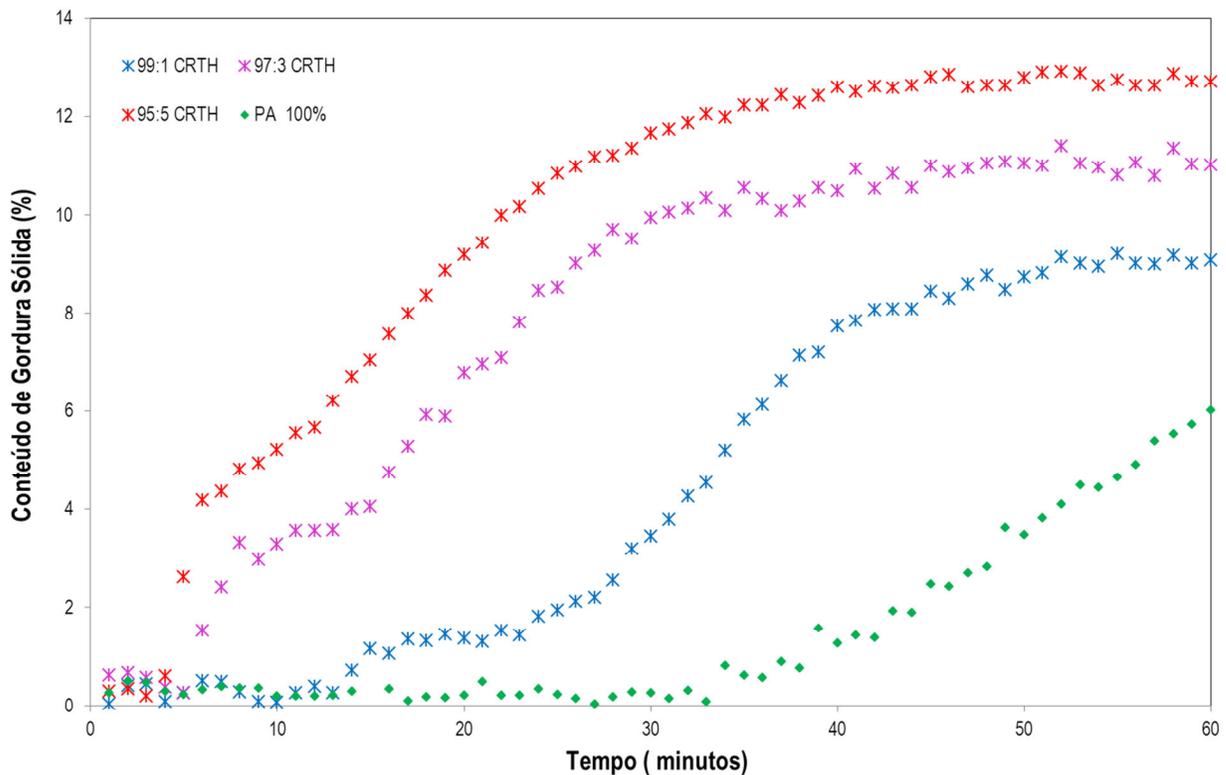


Figura 4.9. Isotermas de cristalização à 25°C do óleo de palma e de misturas de óleo de palma com CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

Verifica-se que nas misturas com o CRTH o processo ocorreu em duas etapas. Inicialmente, houve uma rápida e breve cristalização com um período de indução “ ” e em uma segunda etapa, a curva de cristalização apresentou a forma sigmoidal caracterizada por um segundo período de indução “ ”.

Dois hipóteses podem ser sugeridas para justificar a formação deste patamar intermediário para as misturas com CRTH. A mais provável diz respeito a formação de sólidos por co-cristalização de dois diferentes polimorfos, ou então, por um fracionamento térmico da mistura (Chen, 2002). Quando óleos vegetais contém TAGs com ponto de fusão muito diferente entre si e são resfriados, os TAGs de maior ponto de fusão formam, com certa facilidade e rapidez, cristais sólidos em uma fase líquida de TAGs de baixo ponto de fusão. Esta fase líquida remanescente se ajusta então em sua própria condição de cristalização, podendo ser incrementada pela presença dos sólidos já formados. Diferentes etapas de cristalização em óleo de palma também foram documentadas por Chen (2002), que evidenciou a presença de duas frações de gorduras para isotermas abaixo de 21,85°C, a primeira, provavelmente composta por estearina (alto ponto de fusão) e a segunda por oleína (baixo ponto de fusão), cristalizadas em diferentes

tempos de indução e em diferentes formas polimórficas. Uma segunda suposição é a possível ocorrência de uma transição polimórfica ($\beta' \rightarrow \beta' + \beta \rightarrow \beta$) durante a parte inicial do processo.

A cristalização em duas etapas também foi encontrada por Foubert *et al.* (2005), que modelou este comportamento com base nestas duas hipóteses (FOUBERT *et al.*, 2005).

Três eventos diferentes estão envolvidos no processo: a indução de cristalização, o crescimento de cristais e a maturação destes cristais. O tempo de indução “ τ ” é inversamente proporcional à taxa de cristalização. Por meio de uma inspeção das curvas (Figura 4.8), o tempo de indução dos cristais, o teor máximo de gordura sólida e o tempo para atingir 50% do SFC máximo foram obtidos e os valores estão apresentados na Tabela 4.3.

Para poder quantificar a taxa de cristalização e poder qualificar o crescimento dos cristais, fez-se o ajuste da Equação de Avrami (Equação 2.5) aos dados experimentais. Os valores obtidos para constante de Avrami, k (min^{-n}) e o expoente de Avrami, n , juntamente com o coeficiente de correlação, R^2 , também estão lançados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Período de indução “ τ ”, SFC_{máximo}, tempo para atingir 50% do SFC máximo, constante de Avrami, k , expoente de Avrami, n , e o coeficiente de determinação, R^2 do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5, submetidas a cristalização isotérmica a 25°C.

Amostra	τ (min)	SFC _{máx.} (%)	$t_{50\% \text{ SFC máx.}}$ (min)	k (min ⁻¹)	n	R^2	
PA	34	10,05	56,25	7,00E-08	3,98	0,98	
99:1 PMTH	34	9,76	55,77	1,55E-08	4,37	0,97	
97:3 PMTH	34	9,72	56,68	4,58E-08	4,00	0,98	
95:5 PMTH	32	10,16	53,06	1,09E-07	3,90	0,98	
99:1 PATH	29	11,06	48,72	1,16E-07	4,00	0,99	
97:3 PATH	14	13,08	29,66	2,11E-05	3,07	0,97	
95:5 PATH	11	15,11	19,61	2,42E-04	2,67	0,98	
99:1 AGTH	27	10,96	40,05	1,76E-07	4,10	0,99	
97:3 AGTH	14	12,57	28,44	1,67E-04	2,50	0,99	
95:5 AGTH	10	14,93	18,30	4,06E-04	2,60	1,00	
99:1 SJTH	21	10,69	43,40	4,70E-07	3,80	1,00	
97:3 SJTH	12	12,56	23,29	3,26E-05	3,14	0,94	
95:5 SJTH	9	14,77	15,66	9,81E-05	3,10	0,87	
99:1 CRTH	14 ^a	23 ^b	9,89	34,59	2,33E-05	2,94	0,96
97:3 CRTH	6 ^a	14 ^b	11,52	18,59	2,30E-03	1,98	0,98
95:5 CRTH	5 ^a	11 ^b	13,20	13,79	7,99E-03	1,71	0,86

^a período de indução “ τ_1 ”.

^b período de indução “ τ_2 ”.

O óleo de palma adicionado com PATH, AGTH, SJTH e CRTH na proporção de 99:1, apresentou um significativo efeito na redução do tempo de indução da cristalização, que decresceu de 34 minutos para

29, 27, 21 e 14 minutos, respectivamente, favorecendo o aumento da taxa de cristalização. A este nível de adição, entretanto, a influência dos *hardfats* sobre o $SFC_{m\acute{a}x}$ foi desprezível.

O comportamento do *hardfat* pode estar relacionado às características físicas da cadeia alquila presentes. A predominância de ácidos graxos de cadeias maiores nestes sistemas de gorduras totalmente hidrogenadas favorece a diminuição do tempo de indução das misturas. Cadeias como as correspondentes à C16:0 e C18:0 apresentam o ponto de fusão mais elevado e, portanto, são mais influentes sobre as propriedades de cristalização. No entanto, nada é comparável à presença do C20:0 e C22:0 no CRTH. As misturas com este *hardfat* apresentaram uma expressiva alteração no “ τ ” do óleo de palma, proporcionando os menores tempos de indução, destacando-se a mistura de proporção de 95:5 de CRTH, que foi capaz de diminuir o início da cristalização para apenas 5 minutos.

O aumento da concentração de PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas misturas levou a um incremento significativo na taxa de cristalização e no conteúdo de gordura sólida em relação ao óleo de palma. Para as misturas de proporção 95:5, o aumento do SFC máximo em relação ao óleo de palma foi de 50,4; 48,5; 46,9 e 31,3%, respectivamente.

Os resultados confirmam que a adição do *hardfat* de PMTH, em qualquer nível, não favoreceu o comportamento de cristalização em termos de “ τ ” e $SFC_{m\acute{a}x}$. A explicação mais provável é a predominância de ácidos graxos de cadeia pequena encontrados neste produto hidrogenado, que apesar de saturados apresentam propriedades semelhantes àquelas com insaturações.

A fundamentação física na derivação da Equação de Avrami exige que seja um número inteiro, mas valores fracionários como aqui encontrados são usualmente obtidos, mesmo em casos de bom ajuste do modelo (MARANGONI, 2005). Segundo Marangoni (2005), estes valores podem ser encontrados em casos do desenvolvimento simultâneo de dois ou mais tipos de cristais, ou cristais similares provenientes de diferentes núcleos, esporádicos ou instantâneos. Com base nestas informações e de acordo com a Tabela 2.3, valores de n próximos a 4, indicam predominância do crescimento esferulítico a partir de núcleos esporádicos, conforme alcançado pela amostra de óleo de palma e suas misturas com PMTH e na proporção de 99:1 para as misturas com PATH, AGTH e SJTH.

As misturas, 99:1 CRTH, 97:3 e 95:5 de SJTH, AGTH e PATH, apresentaram valores de n entre 2 e 4, indicando a presença de uma mistura de crescimento de cristais dos tipos esferulitos e discos e, ainda, a partir de núcleos instantâneos ou esporádicos. Já as misturas com o *hardfat* de CRTH nas proporções de 97:3 e 95:5, indicam crescimento do tipo disco com nucleação instantânea.

Os valores da velocidade de cristalização, k , das misturas apresentaram uma sequência de aumento em função à adição de *hardfats*, nos quais os mais representativos foram às misturas com CRTH, SJTH, AGTH e PATH. As misturas com PMTH não apresentaram bons resultados, sendo negativo o efeito nas proporções de 99:1 e 97:3.

O uso de *hardfats* de PATH, AGTH, SJTH e CRTH no óleo de palma mostrou-se benéfico, aumentando a velocidade de cristalização e, aumentando, portanto, a sua compatibilidade para uso em chocolates e produtos similares.

4.5. Conteúdo de gordura sólida

A fração de gordura sólida relativa à massa total (SFC) como uma função da temperatura fornece uma indicação dos atributos essenciais de um produto, como os físico-químicos e estruturais. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as curvas de sólidos determinadas para o óleo de palma e as diferentes misturas, enquanto a Tabela C1 do Apêndice C apresenta os pontos das curvas obtidos por RMN.

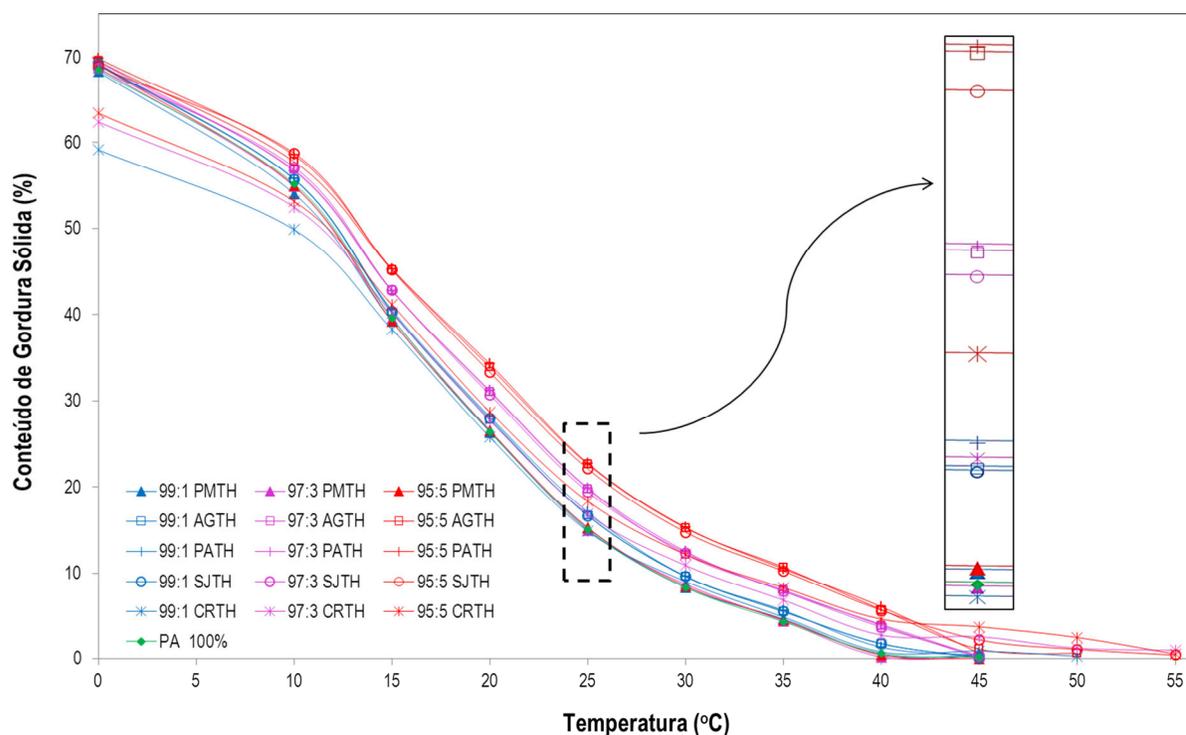


Figura 4.10. Curvas do conteúdo de gordura sólida (SFC%) em função da temperatura (°C), para o óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

As curvas da Figura 4.9 indicam que a 10°C as misturas apresentam valores de SFC entre 52,5 e 58,8%, decrescendo de forma não linear até completa fusão entre 40 e 55°C.

Valores de SFC encontrados em temperaturas abaixo de 25°C caracterizam a dureza da gordura, enquanto que os valores de SFC entre 25 e 30°C indicam a resistência da gordura ao aquecimento. Na faixa de 27 a 33°C, inicia-se a fusão e a liberação do sabor e do frescor do produto na boca. A presença de uma fração residual de gordura em temperaturas acima de 35°C causa um residual ceroso desagradável durante a degustação (TORBICA *et al.*, 2006). A Figura 4.10 acentua a presença destes sólidos residuais.

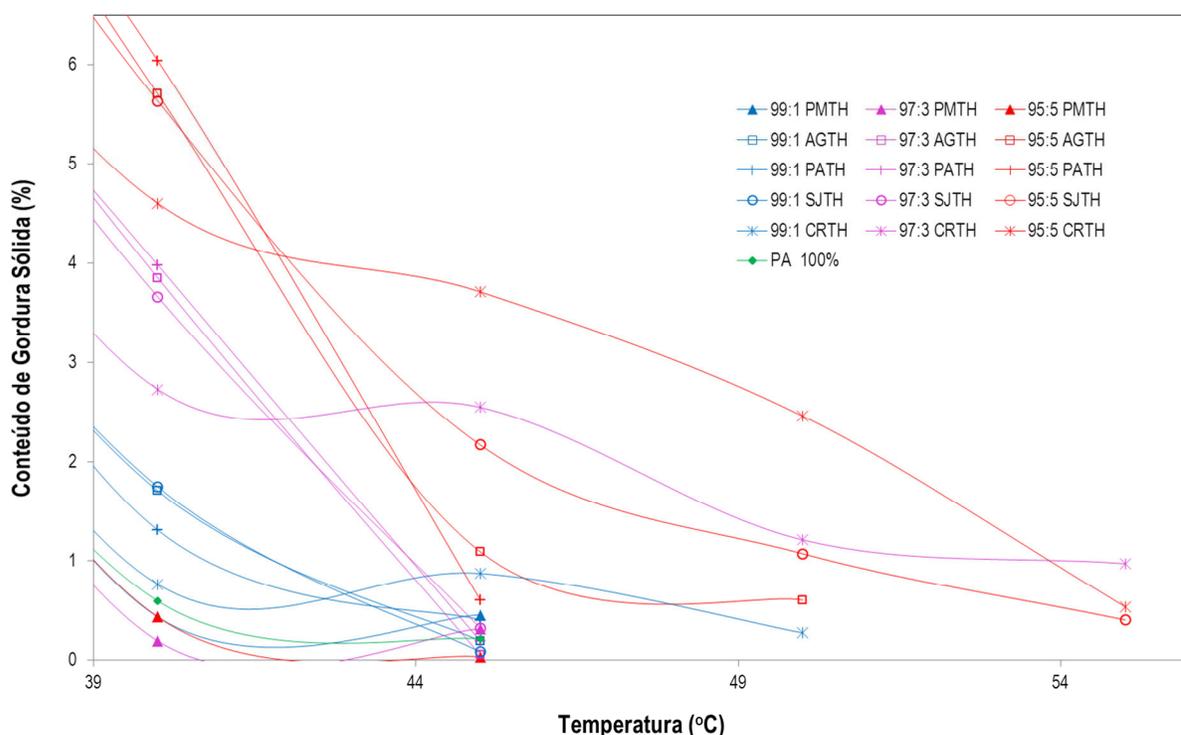


Figura 4.11. Residual sólido em função da de temperatura na faixa de (40 a 55°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

O perfil de SFC das misturas está diretamente relacionado à quantidade de *hardfats* na amostra. O aumento dos teores de TAGs trissaturados no óleo de palma promoveu o aumento do SFC de todas as misturas, exceto as com PMTH e as com CRTH, quando submetidas a baixas temperaturas. No entanto, é possível evidenciar que altas concentrações dos *hardfats* CRTH, SJTH e AGTH produzem residual sólido mesmo em altas temperaturas.

A 25°C o aumento de SFC ocorre em uma sequência linear com a adição de PATH, AGTH, SJTH e CRTH. Nesta temperatura, a adição do óleo de palma com 5% de CRTH, SJTH, AGTH e PATH representou um aumento na percentagem relativa de SFC de 21,9%, 47%, 50,7% e 51,3%, respectivamente. Outro ponto a ser destacado é a não influência da adição de 1% de CRTH no SFC, fato que, provavelmente caracterizará a ausência de um residual arenoso.

Além disso, para todos os *hardfats*, podemos considerar uma possível “diluição” deste efeito pelo uso da manteiga de cacau na formulação. A única visão mais positiva sobre este efeito residual seria a obtenção de um chocolate com maior resistência térmica, o que provavelmente reduziria a exudação de óleo, mas a parte sensorial pode ficar prejudicada.

Como já observado durante o processo de cristalização isotérmica, a adição de PMTH não exerceu efeito significativo sobre o óleo de palma. Os resultados de conteúdo de gordura sólida obtidos para o óleo de palma puro foram equivalentes aos encontrados por Siew *et al.*, (1993).

4.6. Ponto de fusão

A determinação do ponto de fusão é um importante parâmetro no desenvolvimento de gorduras, uma vez que a cristalização ocorre por intermédio de um super-resfriamento. O grau de super-resfriamento (ΔT) é definido como a diferença entre a temperatura da gordura (T) e seu ponto de fusão (T_m), $\Delta T = T_m - T$. A temperatura e a taxa de resfriamento abaixo do ponto de fusão de equilíbrio favorece a nucleação, já que a energia livre da fase sólida é menor do que a da fase líquida.

Como gorduras naturais apresentam faixas ou intervalos de fusão, por consistirem de complexas misturas de TAGs com distintos pontos de fusão, assume-se um valor de temperatura representativo dentro da faixa de fusão (RIBEIRO *et al.*, 2009a). Este valor do ponto fusão foi calculado valendo-se os dados do teor de sólidos obtidos no Item 4.5. Determinou-se a temperatura correspondente à presença de 4% de sólidos no óleo vegetal e misturas mediante o ajuste de equações polinomiais de segundo grau com o auxílio do *software* matemático *Excel*.

De acordo com a literatura (LIN, 2002) o ponto de fusão do óleo de palma apresenta valores compreendidos entre 32-40°C. O valor encontrado de 36,5°C está dentro da faixa citada. Os dados experimentais obtidos estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Ponto de fusão (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma contendo *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

Proporção	Ponto de fusão (°C)					
	<i>Hardfats</i>					
	PA	PMTH	PATH	AGTH	SJTH	CRTH
100:0	36,5	-	-	-	-	-
99:1	-	36,5	37,4	37,5	37,4	38,3
97:3	-	36,4	39,3	39,1	39,1	41,0
95:5	-	36,5	40,7	40,9	41,1	42,8

A adição de TAGs trissaturados provenientes de PATH, AGTH, SJTH e CRTH no óleo de palma favoreceu a elevação do ponto de fusão para todas as misturas. Este acréscimo gerou um aumento no grau de super-resfriamento, interferindo diretamente na nucleação e na taxa de crescimento dos cristais, conforme evidenciado nas isotermas de cristalização (Item 4.4).

Embora as misturas com o PMTH, tenham apresentado idêntica fração de SSS (Tabela 4.2) quando comparadas às demais, vale ressaltar que estes TAGs são formados por ácidos graxos de cadeia média com baixo ponto de fusão, como por exemplo, o ácido láurico ($T_{\text{fusão}}=44,2^{\circ}\text{C}$). Estes, quando presentes em maior proporção na amostra, apresentam propriedades físicas semelhantes aos TAGs com insaturações, justificando o inalterado valor do ponto de fusão.

Quanto maior o número de átomos de carbono presentes no ácido graxo maior será a molécula e, conseqüentemente, ela apresentará maior temperatura de fusão e entalpia de fusão mais alta. Tal fato pode ser evidenciado nas misturas com o CRTH. A inserção de TAGs constituídos pelo ácido behênico ($T_{\text{fusão}}=79,9^{\circ}\text{C}$) no óleo de palma aumentou o ponto de fusão em 4,9%, 12,3% e 17,3%, para as adições do *hardfat* com 1, 3 e 5%, respectivamente.

As misturas com PATH, AGTH e SJTH, por possuírem similaridade na composição de TAGs, não apresentaram diferenças significativas entre si em relação ao ponto de fusão.

Cadeias insaturadas com ligação dupla *cis* dificultam a cristalização e fazem com que a temperatura de fusão da gordura seja menor. No entanto, sua presença na gordura para aplicação em chocolates é essencial. Triacilgliceróis monoinsaturados, com pontos de fusão na faixa de 27-42°C, são responsáveis pela estrutura dos produtos, enquanto os diinsaturados são fundamentais em aspectos sensoriais e nas propriedades funcionais à temperatura ambiente (RIBEIRO *et al.*, 2009a).

4.7. Diagrama de iso-sólido

Diagramas de iso-sólidos são práticos para ilustrar o comportamento de fase entre gorduras de diferentes composições químicas. Neste trabalho, estudaram-se sistemas binários. As linhas de iso-sólidos indicam a temperatura em que o conteúdo de gordura sólida é constante em função da composição da mistura.

Os diagramas são úteis para determinar a compatibilidade entre o óleo de palma e os diferentes *hardfats*, facilitam a escolha da mistura de gordura apropriada para a formulação de um bom chocolate. Baseado nisto, a combinação entre as duas gorduras pode apresentar: compatibilidade (monotéticas), compatibilidade parcial e incompatibilidade (eutéticas) (MARANGONI, 2005).

Com base nos dados de perfis de fusão obtidos no SFC (Item 5.5), construíram-se os diagramas de iso-sólidos, Figura 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. Cada linha do gráfico corresponde a um nível de SFC da amostra.

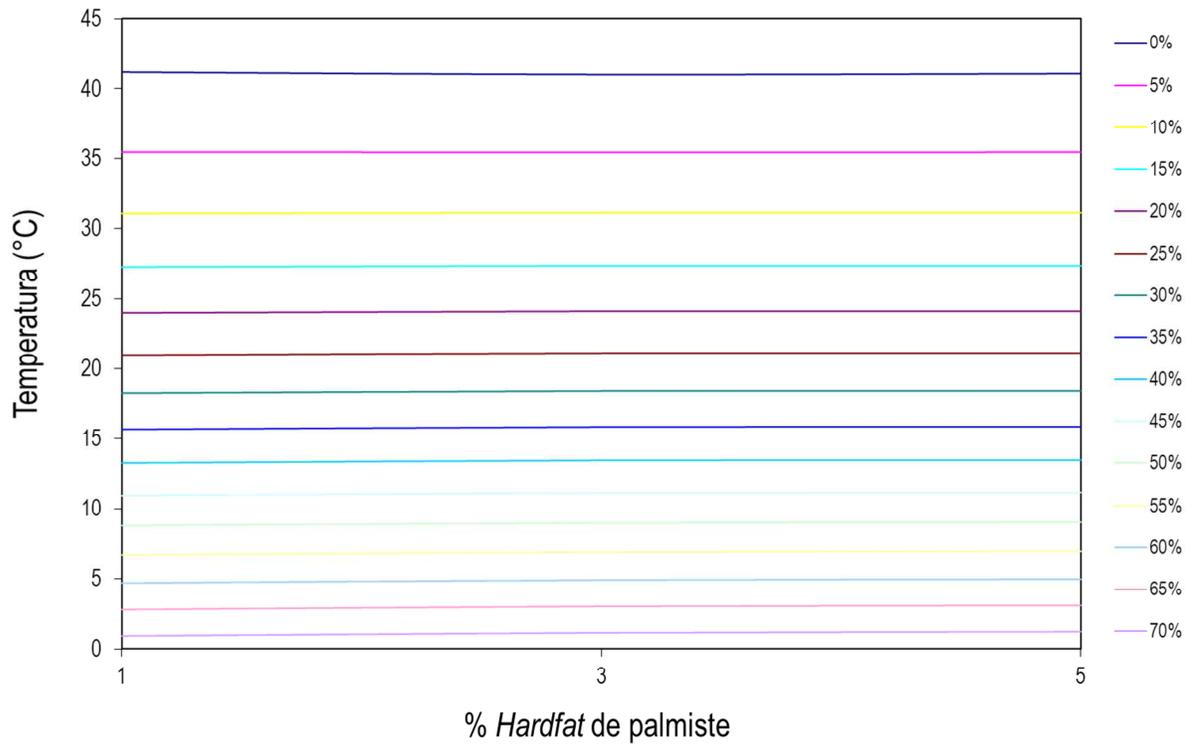


Figura 4.12. Diagramas de iso-sólidos do óleo de palma adicionado de *hardfats* de PMTH.

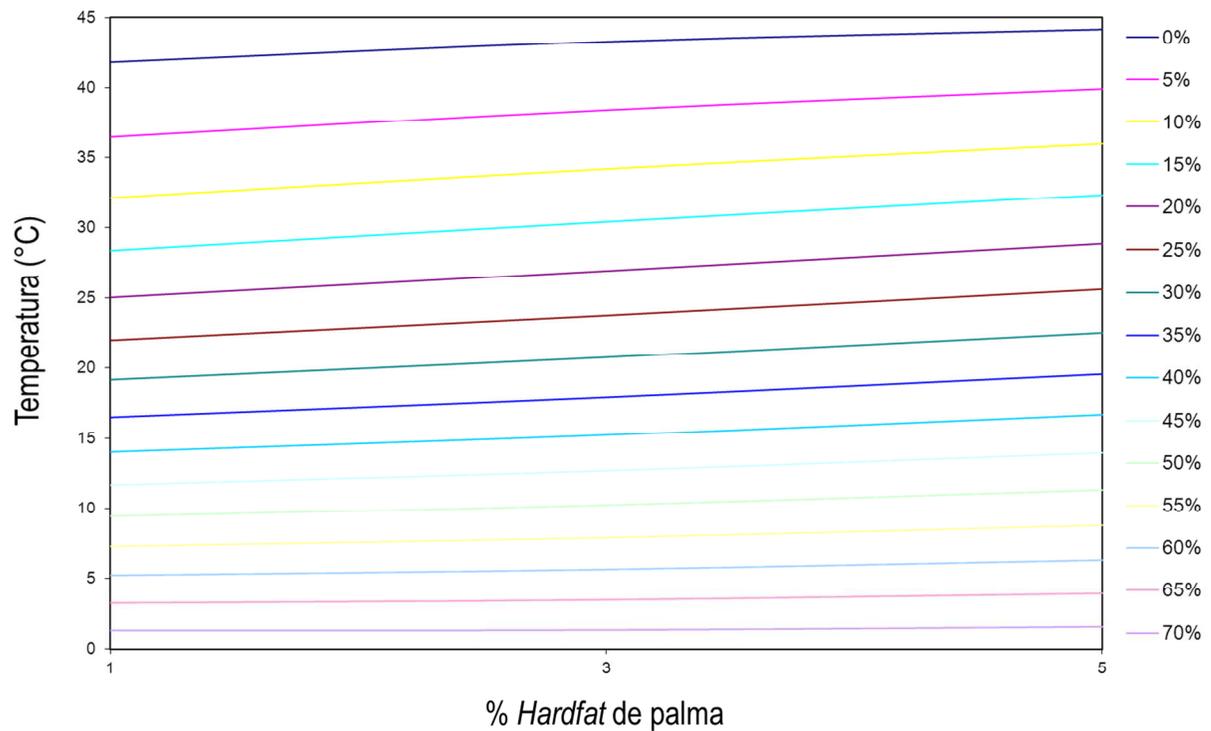


Figura 4.13. Diagramas de iso-sólidos do óleo de palma adicionado de *hardfats* de PATH.

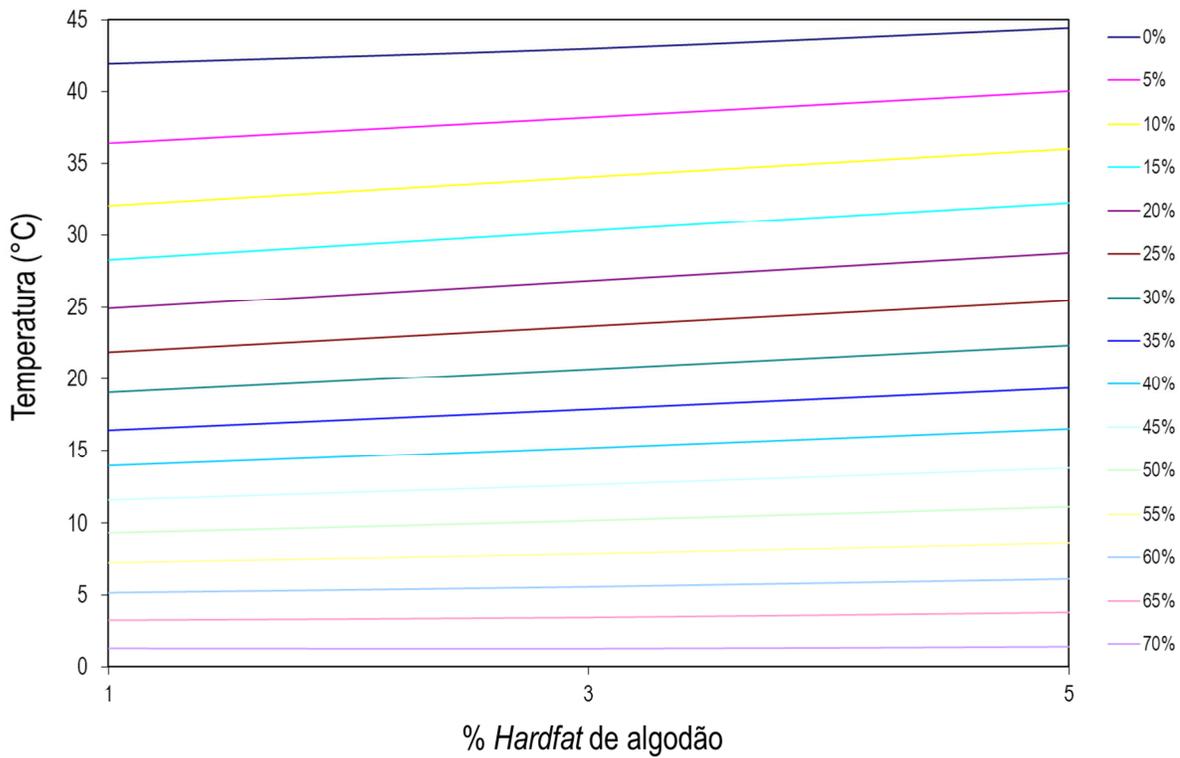


Figura 4.14. Diagramas de iso-sólidos do óleo de palma adicionado de *hardfats* de AGTH.

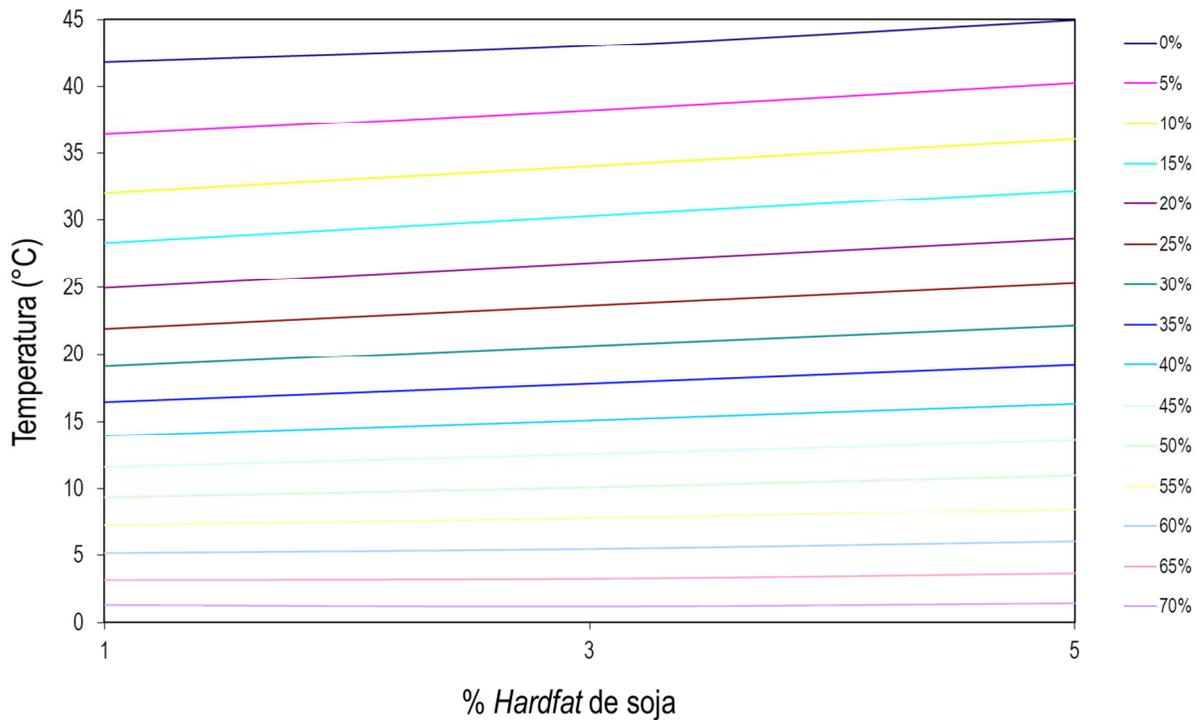


Figura 4.15. Diagramas de iso-sólidos do óleo de palma adicionado de *hardfats* de SJTH.

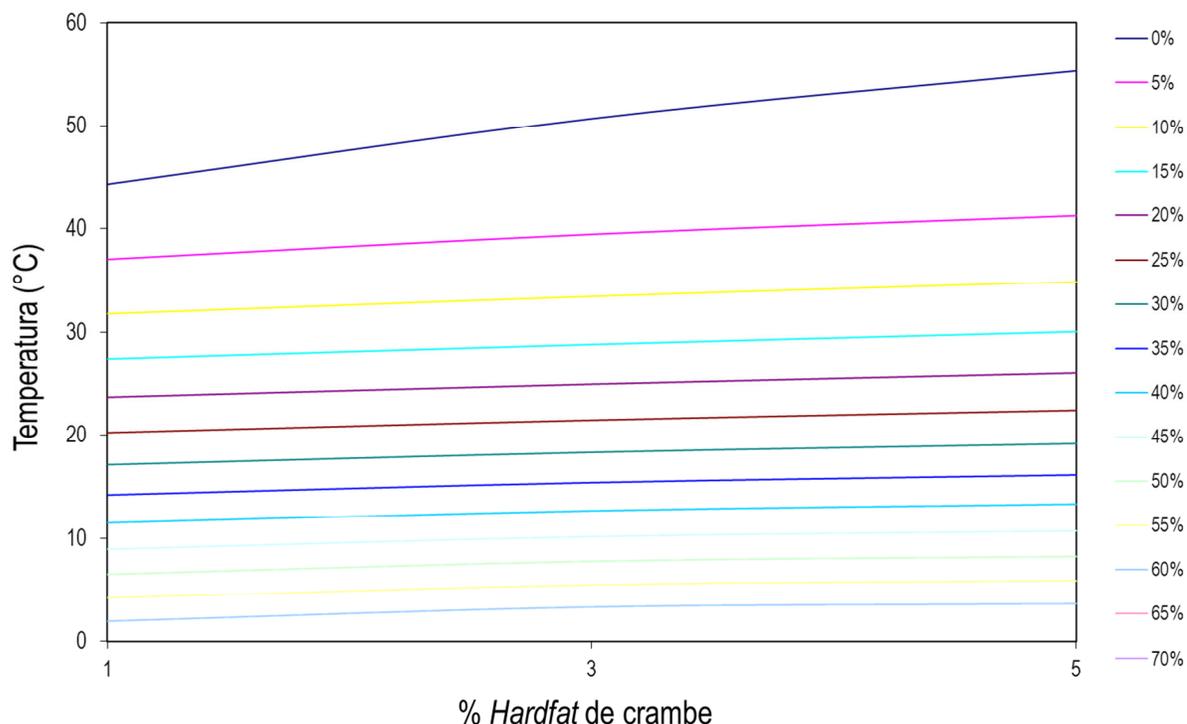


Figura 4.16. Diagramas de iso-sólidos do óleo de palma adicionado de *hardfats* de CRTH.

As misturas de óleo de palma com PATH, AGTH e SJTH, traçados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, apresentaram linearidades na interpolação dos resultados, ocorrendo apenas uma pequena interação monotética, evidenciada pela inclinação positiva das retas. Tal comportamento está relacionado à similaridade das cadeias entre os grupos acilas presentes nestas gorduras. Isso explica o aumento na consistência pela compatibilidade.

A Figura 4.16 mostra que a mistura binária do óleo de palma com o *hardfat* de CRTH, existe uma compatibilidade, caracterizada por um fenômeno chamado “formação de compostos”, que modifica as propriedades de cristalização, como em um comportamento sinérgico.

As misturas com o *hardfat* de PMTH (Figura 4.10), não apresentaram nenhuma interação. Entretanto, quando há incompatibilidade entre gorduras, o SFC da mistura pode ser menor do que a média ponderada das gorduras componentes (DANTHINE & DEROANNE, 2006).

Evidencia-se que não ocorreram interações negativas nas misturas, que poderiam descartar o uso de algum *hardfat* para a formulação de chocolates.

4.8. Consistência

A textura, estabilidade e funcionalidade de alimentos gordurosos são fortemente influenciadas pela força de interações intermoleculares e coloidais, além disso, a textura de um alimento contendo gordura depende do histórico de mudanças estruturais ocorrido durante todo o processamento (RIBEIRO *et al.*, 2009c).

A consistência é uma propriedade mecânica fundamental para a avaliação de uma gordura plástica, que consiste de uma rede cristais de gordura sólida, na qual a fase contínua é o óleo líquido. Propriedades de espalhabilidade, cremosidade, maciez e dureza das gorduras estão relacionadas às características reológicas de seus componentes (RIBEIRO *et al.*, 2009c).

A consistência foi especificada conforme o método descrito por Haighton (1959) e avaliada conformes *yield value* (gf/cm²), um parâmetro que pode ser analisado independentemente do equipamento utilizado. A Tabela 4.5 e as Figuras 4.17, 4.19, 4.21, 4.23 e 4.25 mostram o efeito da adição de *hardfats* sobre o *yield value* do óleo de palma. A fim de verificar o efeito do conteúdo de gordura sólida sobre a consistência, locou-se as curvas presentes nas Figuras 4.18, 4.20, 4.22, 4.24 e 4.26. As análises foram realizadas em temperaturas de 10°C a 35°C, com intervalos de 5°C.

Tabela 4.5: Consistência em (gf/cm²) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

Amostra	Yield Value (gf/cm ²)					
	Temperatura (°C)					
	10	15	20	25	30	35
PA	7161,1	2502,9	865,9	98,8	-	-
99:1 PMTH	6423,0	1787,0	799,5	135,2	-	-
97:3 PMTH	6755,7	1912,7	828,0	156,3	-	-
95:5 PMTH	7629,6	2362,3	1063,1	179,4	-	-
99:1 PATH	6998,9	2043,7	1014,2	159,8	40,3	-
97:3 PATH	7592,6	2955,7	1223,9	324,1	94,0	-
95:5 PATH	8374,0	3801,8	1439,5	845,5	231,6	117,0
99:1 AGTH	7482,3	2345,4	1072,0	207,9	46,6	-
97:3 AGTH	7852,0	3396,4	1314,9	403,9	160,4	63,2
95:5 AGTH	8744,1	3477,3	1488,1	574,4	335,1	106,9
99:1 SJTH	7554,3	2975,6	1093,4	253,3	51,0	-
97:3 SJTH	8346,1	3261,2	1693,0	440,7	94,0	-
95:5 SJTH	9674,6	4214,9	2177,3	563,7	148,9	-
99:1 CRTH	11250,3	4307,5	1897,8	235,7	74,2	-
97:3 CRTH	9897,4	4217,7	1626,0	121,0	73,5	-
95:5 CRTH	10205,9	4777,2	1950,4	181,3	111,4	-

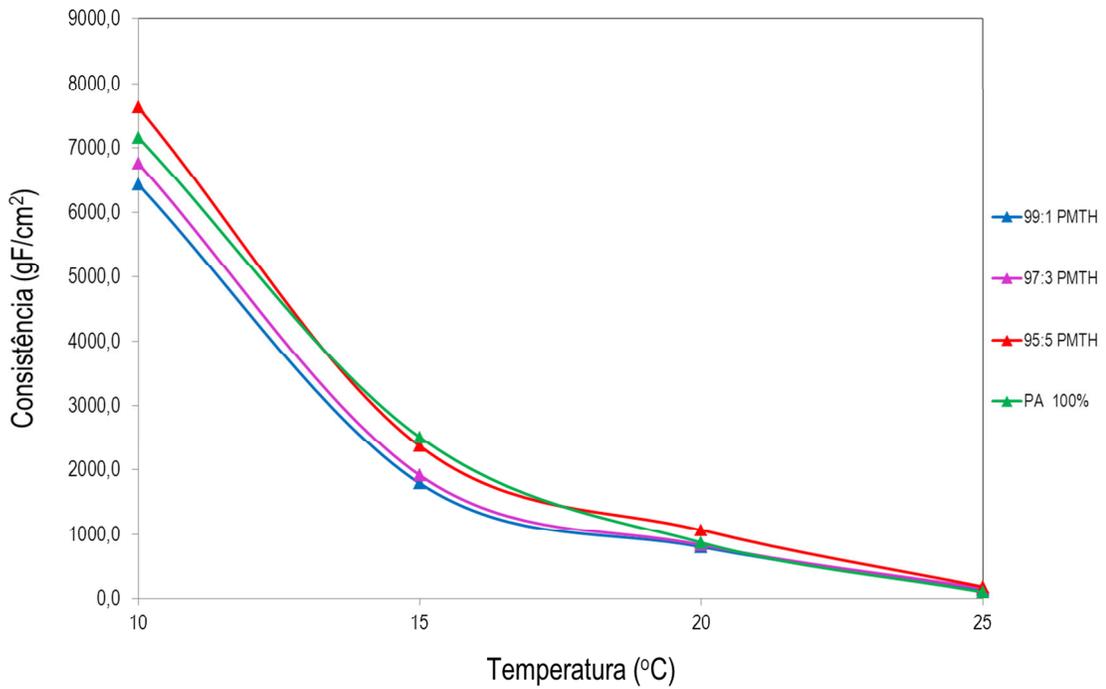


Figura 4.17. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

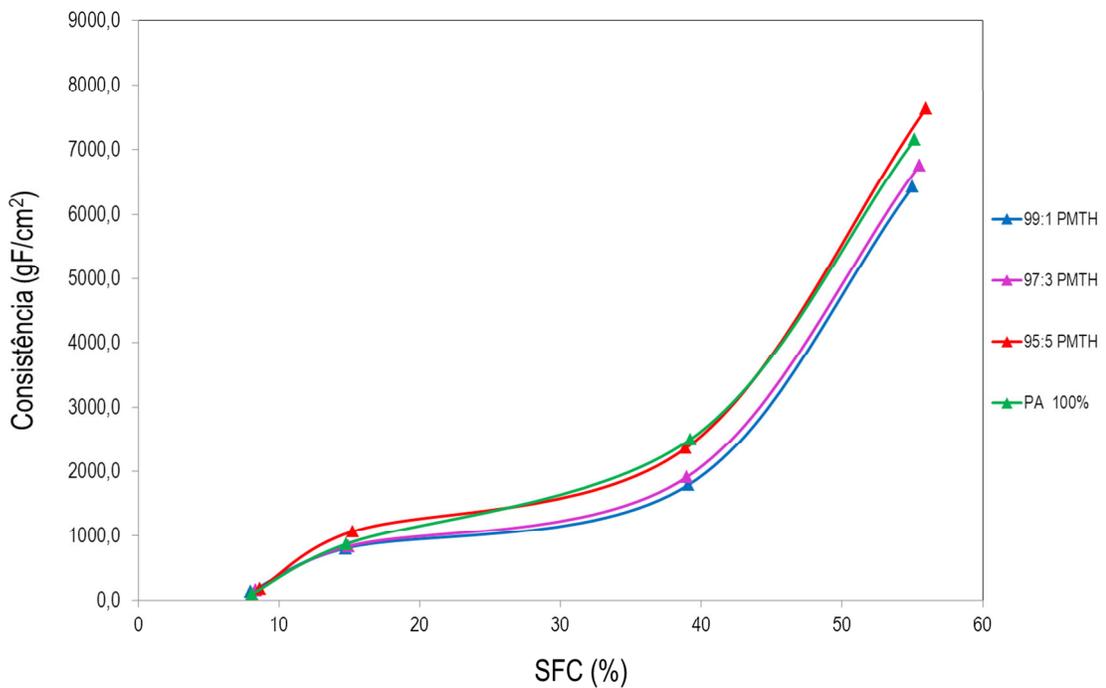


Figura 4.18. Consistência (gf/cm²) em função do SFC (%) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

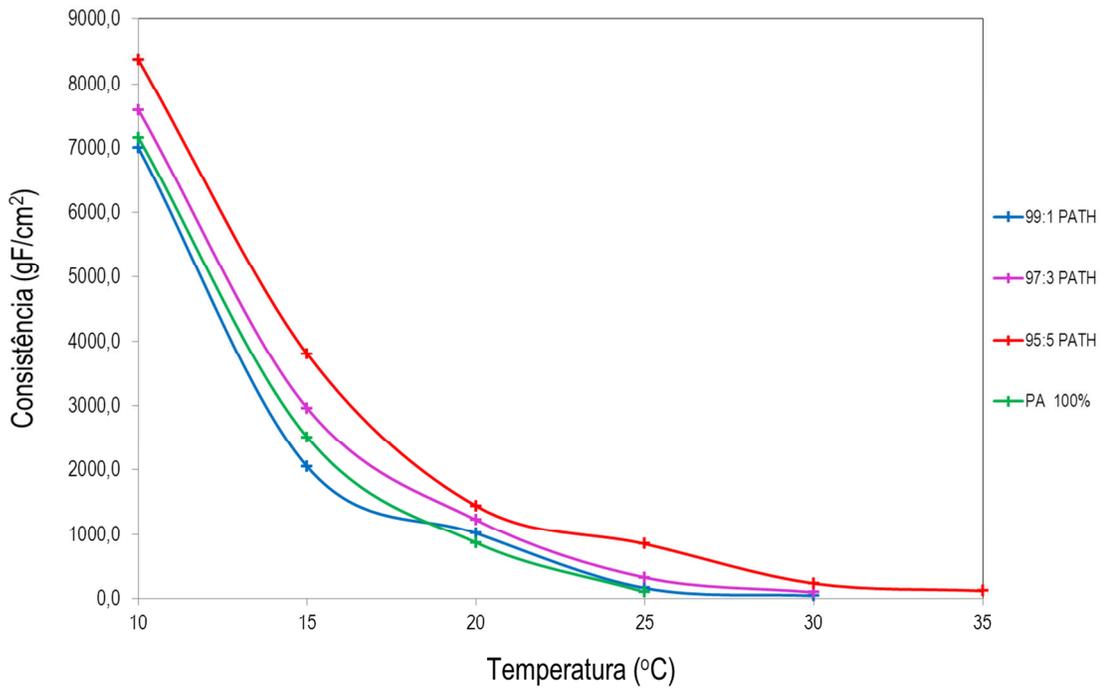


Figura 4.19. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PATH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

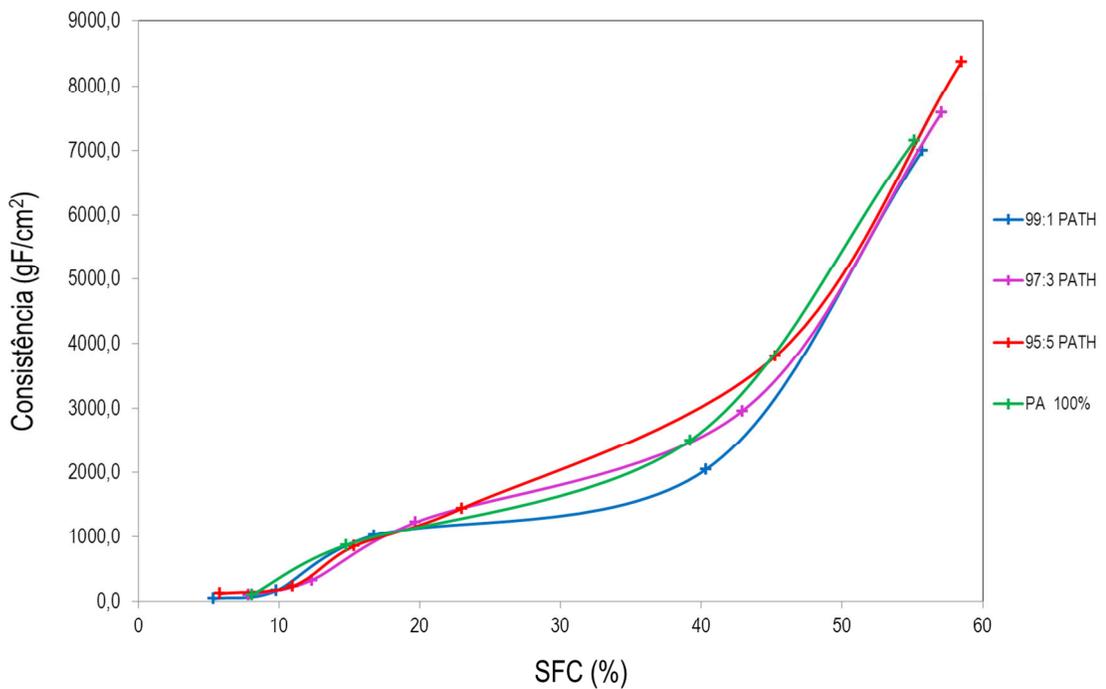


Figura 4.20. Consistência (gf/cm²) em função do SFC (%) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PATH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

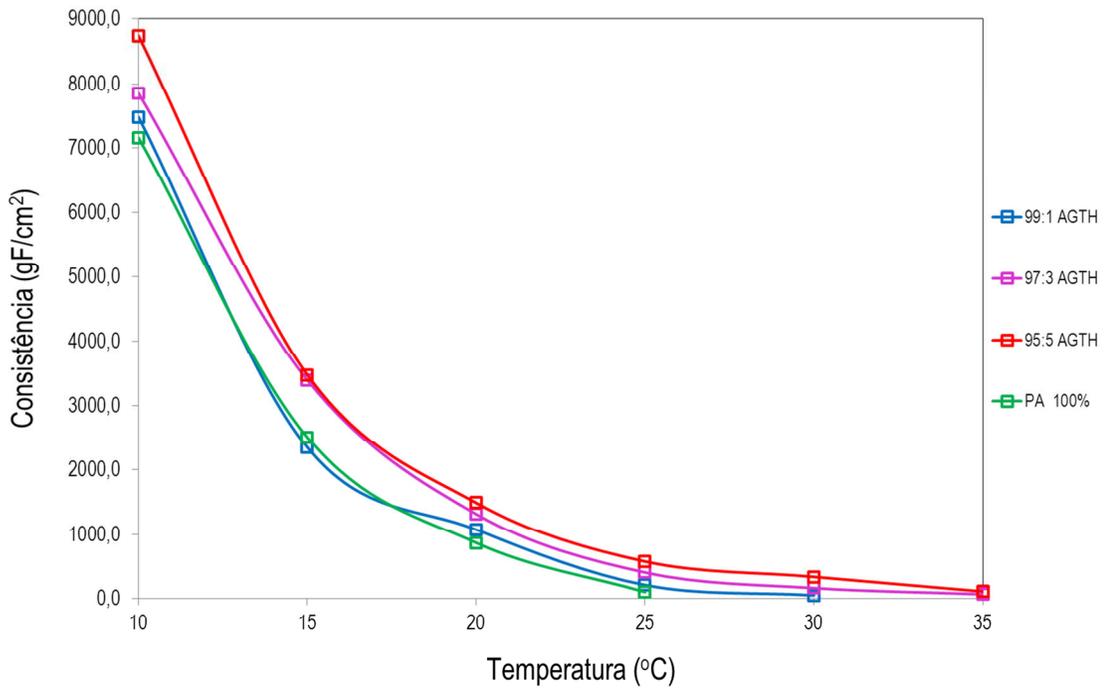


Figura 4.21. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com AGTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

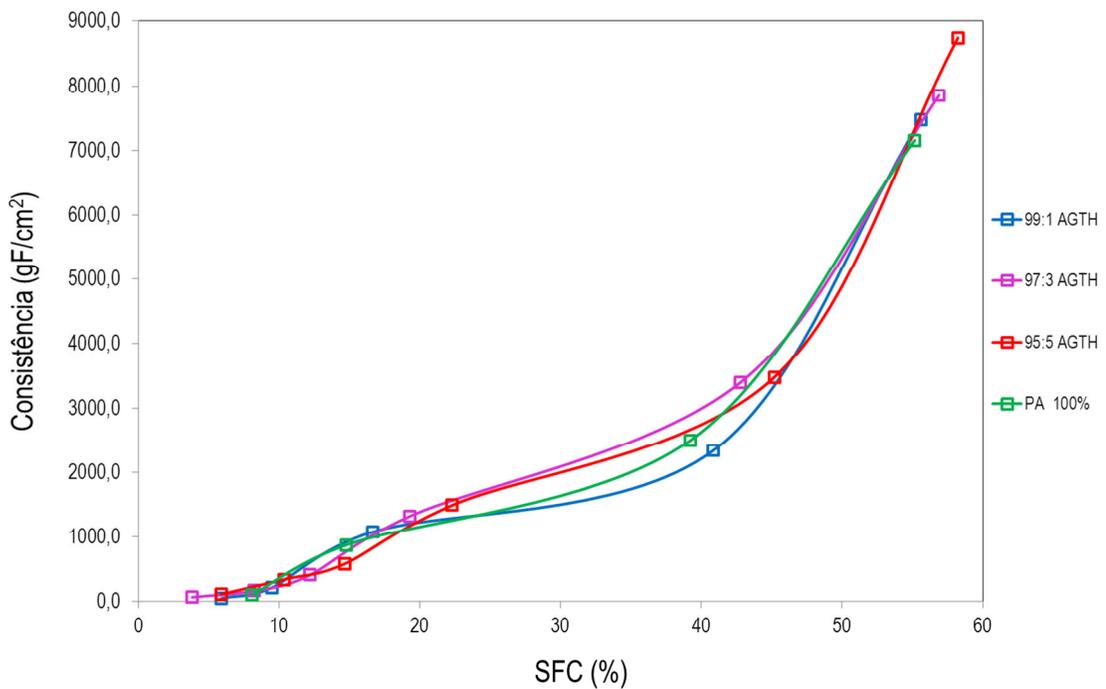


Figura 4.22. Consistência (gf/cm²) em função do SFC (%) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com AGTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

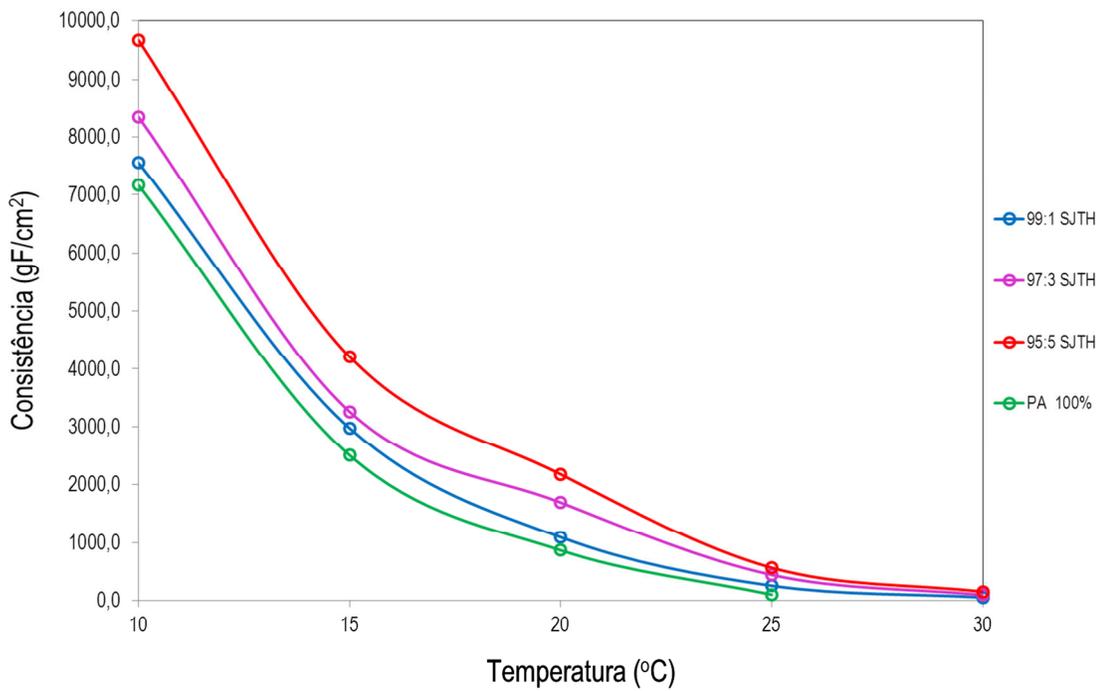


Figura 4.23. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com SJTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

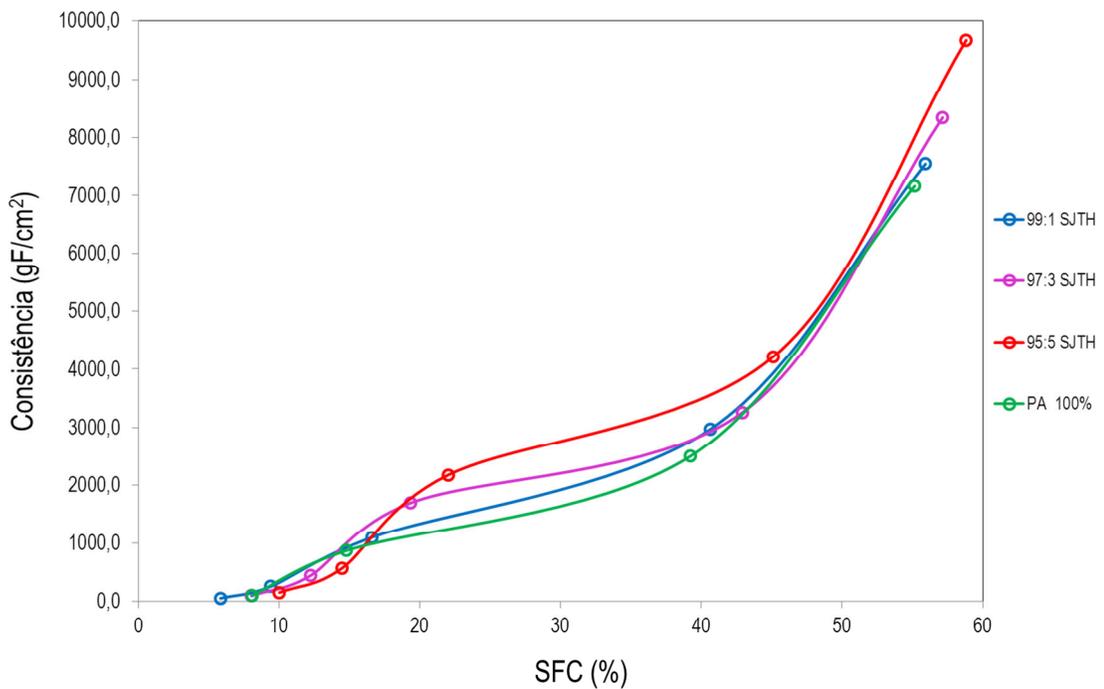


Figura 4.24. Consistência (gf/cm²) em função do SFC (%) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com SJTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

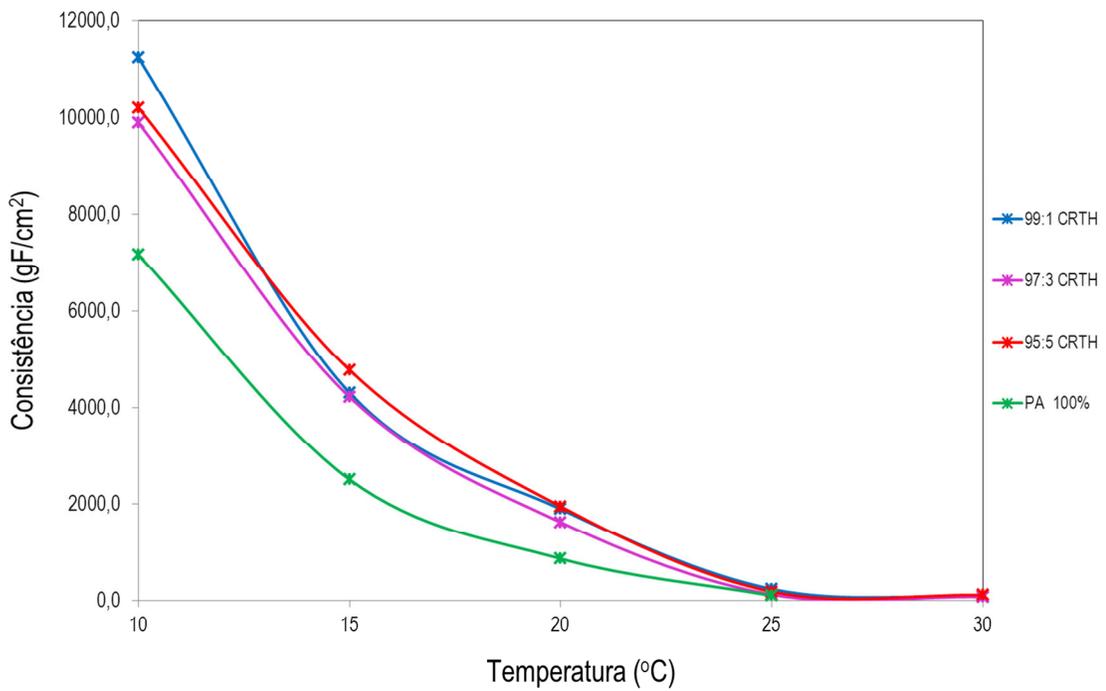


Figura 4.25. Consistência (gf/cm²) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

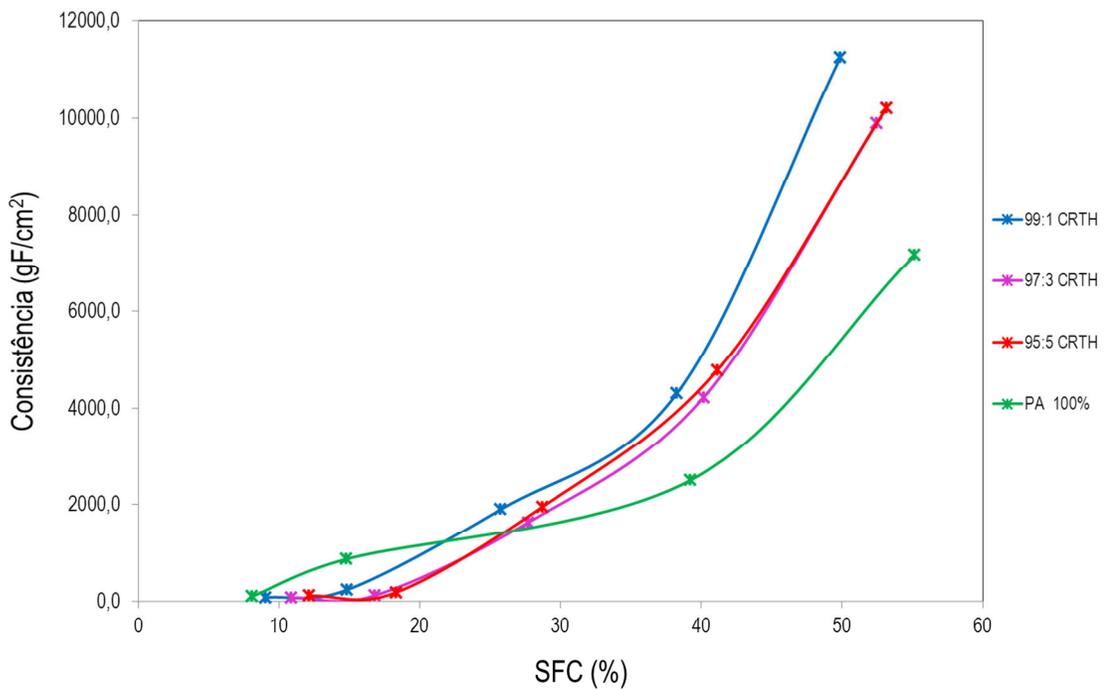


Figura 4.26. Consistência (gf/cm²) em função do SFC (%) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

O fator que, obviamente, pode influenciar a consistência de uma gordura de uma forma mais direta é a proporção do material na fase sólida. Uma gordura se torna mais firme à medida que aumenta o teor de sólidos (O'BRIEN, 2004).

À temperatura de 30°C o óleo de palma e as misturas com PMTH (Figura 4.17) apresentaram comportamento semilíquido, não permitindo o registro da leitura do *yield value*. Em baixas temperaturas, de 10 a 20°C, a presença de 1 e 3% deste *hardfat* no óleo de palma gerou uma leve redução na dureza da gordura, característico de misturas eutéticas, ao passo que a 25°C, apesar de não caracterizar nenhuma alteração no SFC, constatou-se uma modificação na consistência, que pode ser considerada como uma gordura “macia e espalhável”. Ainda assim, pode-se considerar que este *hardfat* não influenciou significativamente a cristalização do óleo de palma.

As amostras adicionadas de PATH, AGTH, SJTH e CRTH apresentaram um aumento significativo na consistência quando comparadas ao óleo de palma, sendo as com maiores teores de *hardfats* foram as mais representativas. Com exceção as leituras à 10 e 15°C para a mistura 99:1 PATH e a 15°C para a mistura 99:1 AGTH, que permaneceram inalteradas. Estes resultados são consistentes com os dados mostrados nas Figuras 4.10 e 4.11, que confirmam que o conteúdo de gordura sólida (SFC) da mistura aumenta com aumento da percentagem de *hardfats* na mistura.

À 20°C, as misturas com PATH e AGTH (95:5) apresentam a característica de “muito dura”, estando no limite de espalhabilidade. A 25, 30 e 35°C os valores encontrados para estas misturas indicam que elas mantêm níveis de espalhabilidade adequados. Provavelmente o diferencial destes dois *hardfats* é a presença do alto teor de TAG do tipo PSP e do ácido palmítico, presente também no óleo de palma, facilitando, portanto, a formação de uma estrutura compacta.

A 10, 15 e 20°C, dentre todas as misturas, aquelas com SJTH e CRTH, apresentaram os maiores valores de consistência, podendo ser caracterizadas como “gordura muito dura”. As misturas com SJTH à 25°C tornaram-se plásticas e espalháveis, mas à 30°C qualificaram-se como gorduras muito macias. Nestas temperaturas, as misturas com 3 e 5% de CRTH também já não proporcionavam espalhabilidade.

De fato, as amostras com o *hardfat* CRTH apresentaram um diferenciado comportamento cristalino. A consistência medida nas temperaturas de 10 e 20°C indicou que elas se apresentaram como as amostras mais duras, apesar do menor conteúdo de gordura sólida, quando comparadas às com os *hardfats* de PATH, AGTH, SJTH.

Narine & Humphrey (2004) observaram que diferenças na amarração da microestrutura, formada

durante a cristalização, podem resultar em certo grau de variabilidade na dureza (dentro da tendência crescente de teor de sólidos), ou seja, é possível que duas misturas com o mesmo valor de SFC apresentem diferentes estruturas cristalinas.

A 25°C, as misturas de óleo de palma com 5% de PATH, AGTH e SJTH mostraram este comportamento, isto é, as três misturas apresentaram aproximadamente o mesmo SFC (Figuras 4.20, 4.22 e 4.24), mas o valor da consistência para a mistura com PATH a classificou como "dura", enquanto que os valores encontrados para as outras duas misturas foram classificadas como "satisfatoriamente plástica e espalhável". É seguro afirmar que este desempenho também está relacionado à grande quantidade de ácido palmítico, presente em PATH (Figura 4.1), que contribui para uma boa estruturação da rede cristalina.

Este acréscimo na dureza do óleo de palma promovido pela adição de *hardfats* favorece o uso de óleo de palma em chocolates, uma vez que a manteiga de cacau é dura à temperatura ambiente. Além disto, no Brasil o chocolate precisa ser mais duro do que em muitos outros países, para poder suportar grandes variações de temperatura no transporte e também as altas temperaturas no norte do país. Essa situação observada confere um aumento na adequabilidade destas gorduras para aplicação industrial.

4.9. Microestrutura

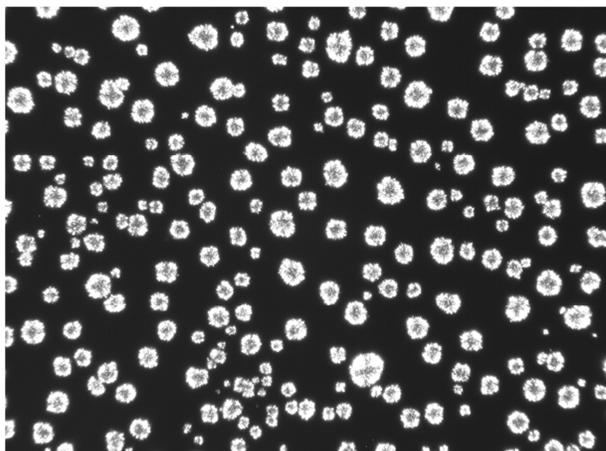
A estrutura cristalina e a morfologia resultante do cristal estão diretamente relacionadas com as condições de cristalização (temperatura e taxa de resfriamento), assim como, com o tipo e distribuição de ácidos graxos na molécula de TAG.

A Tabela 4.6 indica o diâmetro médio e o número de cristais presentes nas imagens digitalizadas do óleo de palma e suas misturas com os *hardfats*, cristalizadas isotermicamente à 25°C. As imagens estão apresentadas nas Figuras 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31.

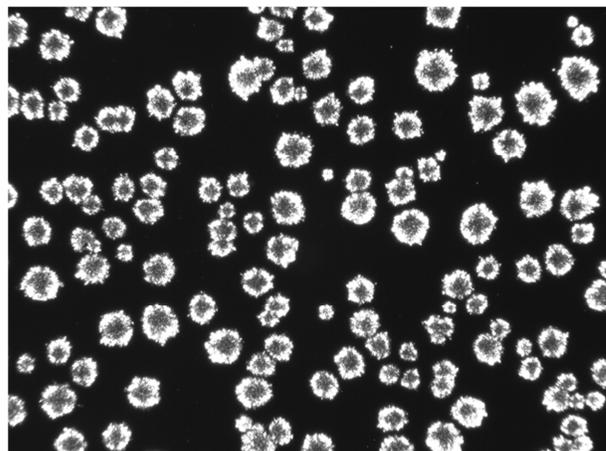
Tabela 4.6. Diâmetro médio dos cristais e número de cristais presentes na área da imagem do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5 submetidas à cristalização isotérmica a 25°C.

Amostra	Diâmetro (médio μm)	Número de cristais
PA	61,6	202
99:1 PMTH	102,9	88
97:3 PMTH	30,8	694
95:5 PMTH	31,2	797
99:1 PATH	48,1	363
97:3 PATH	14,5	2853
95:5 PATH	23,6	1215
99:1 AGTH	60,2	264
97:3 AGTH	21,8	1457
95:5 AGTH	21,0	1793
99:1 SJTH	15,57	2092
97:3 SJTH	22,28	1445
95:5 SJTH	24,1	1739
99:1 CRTH	12,9	4363
97:3 CRTH	12,5	3698
95:5 CRTH	12,0	3704

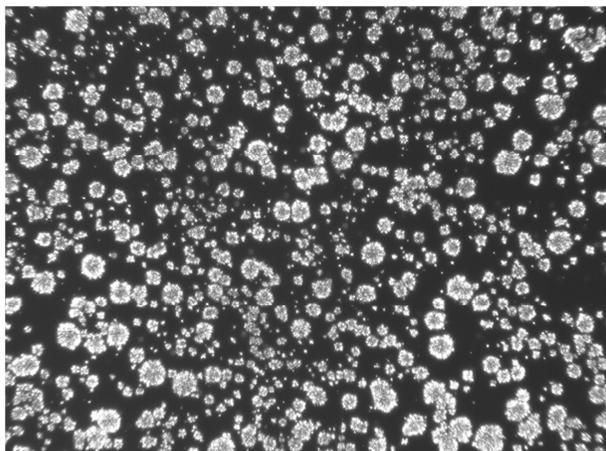
Palma



Palma:PMTH (99:1)



Palma:PMTH (97:3)



Palma:PMTH (95:5)

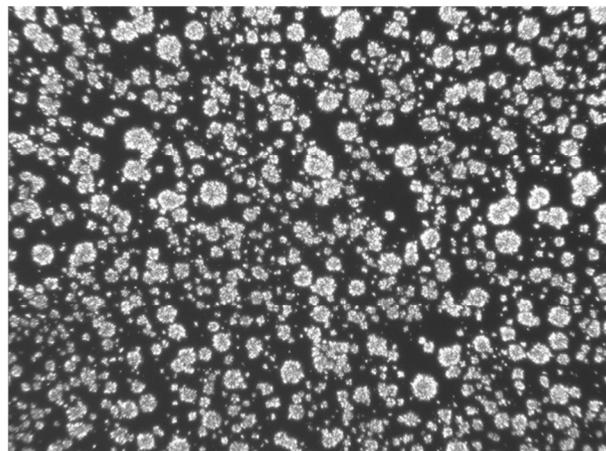
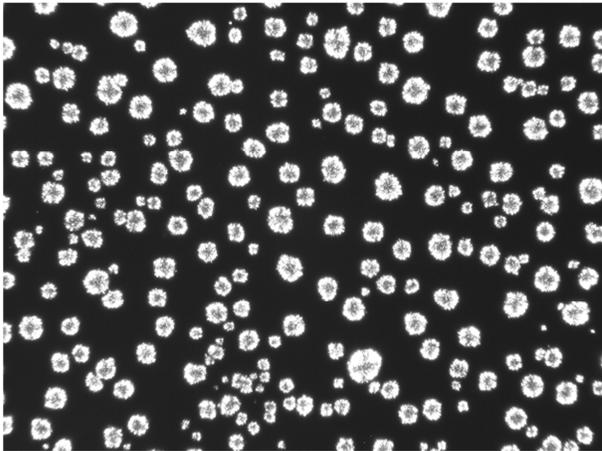
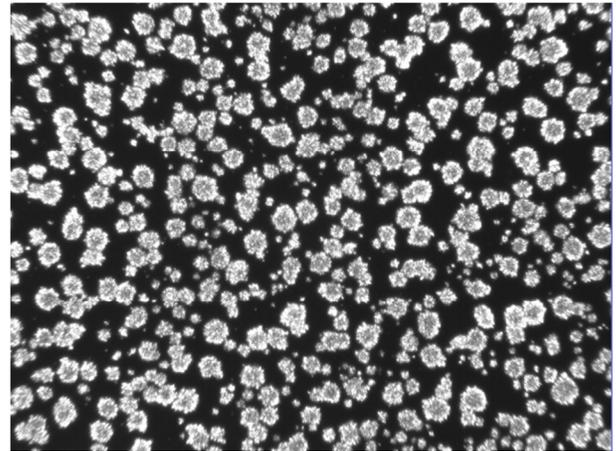


Figura 4.27. Imagens digitalizadas da estrutura cristalina do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com aumento de 40x.

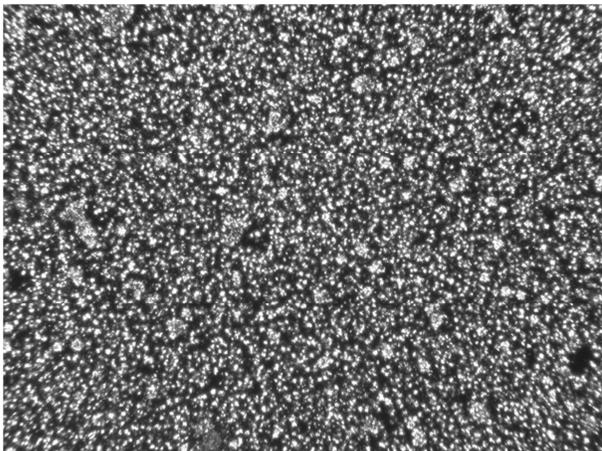
Palma



Palma:PATH (99:1)



Palma:PATH (97:3)



Palma:PATH (95:5)

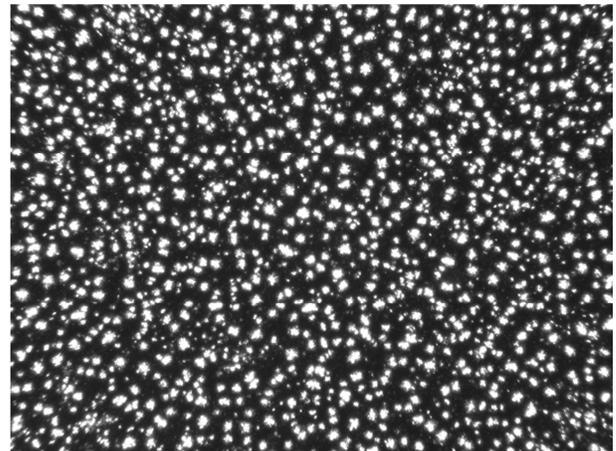
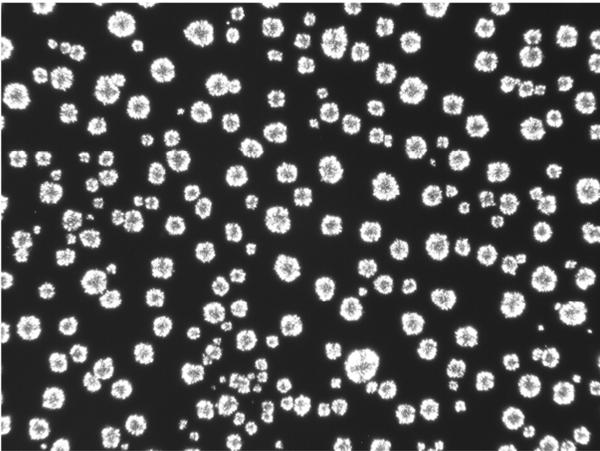
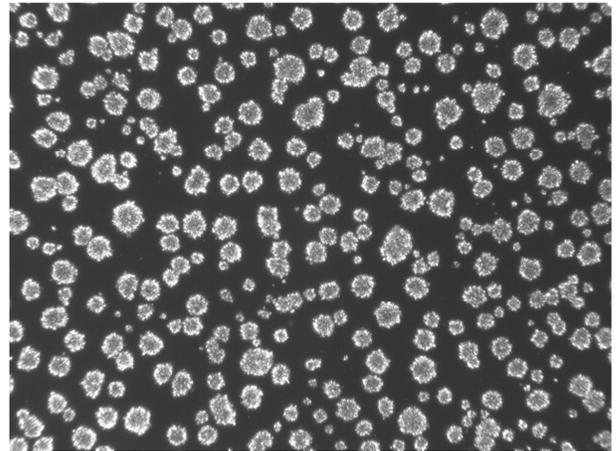


Figura 4.28. Imagens digitalizadas da estrutura cristalina do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PATH submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com aumento de 40x.

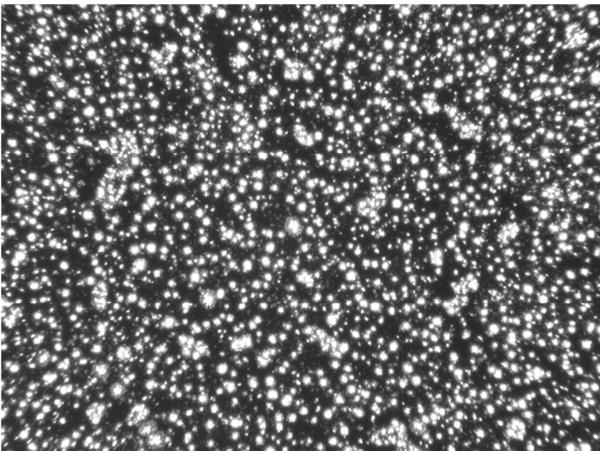
Palma



Palma:AGTH (99:1)



Palma:AGTH (97:3)



Palma:AGTH (95:5)

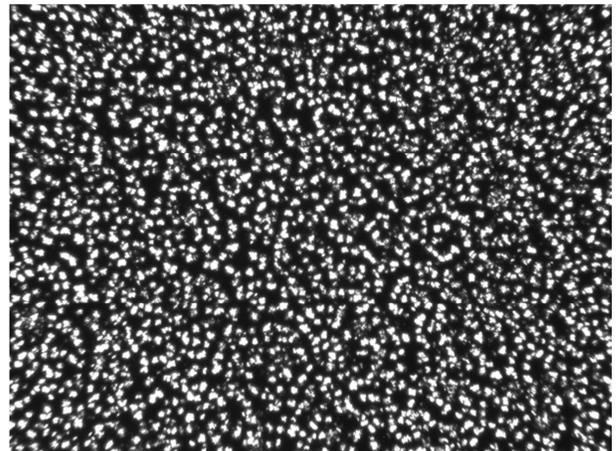
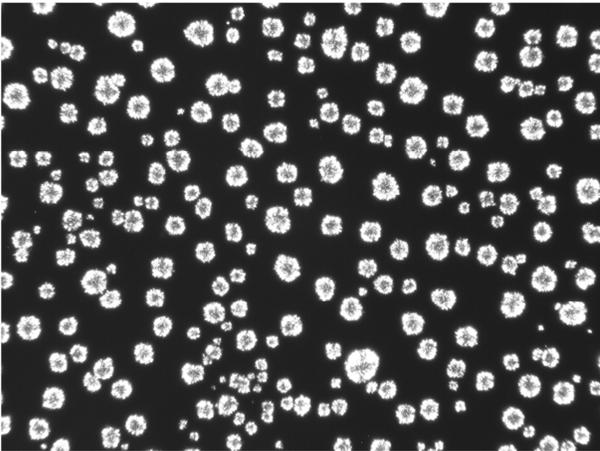
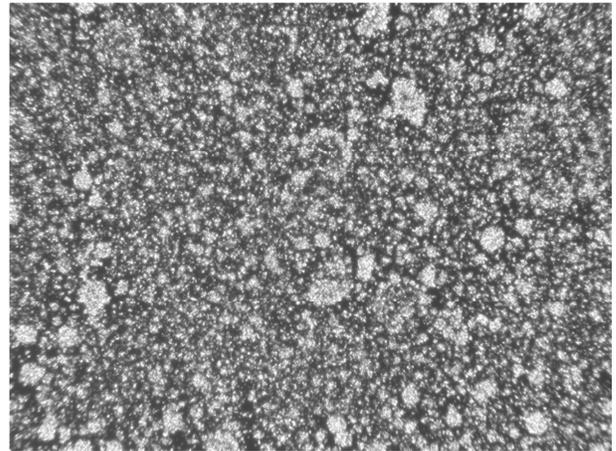


Figura 4.29. Imagens digitalizadas da estrutura cristalina do óleo de palma e misturas de óleo de palma com AGTH submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com aumento de 40x.

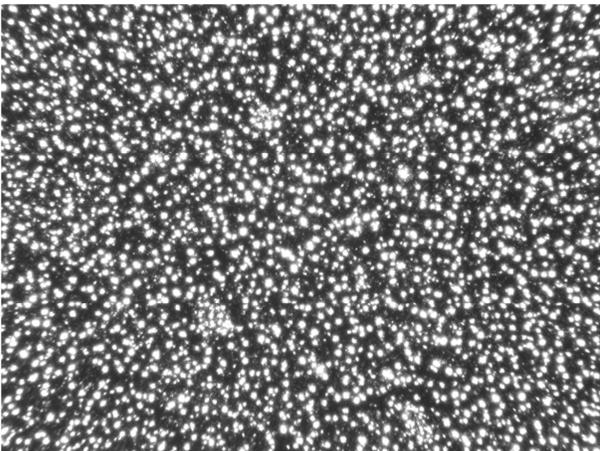
Palma



Palma:SJTH (99:1)



Palma:SJTH (97:3)



Palma:SJTH (95:5)

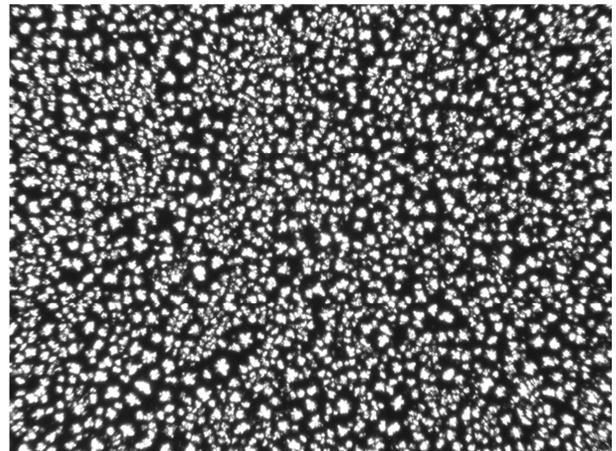
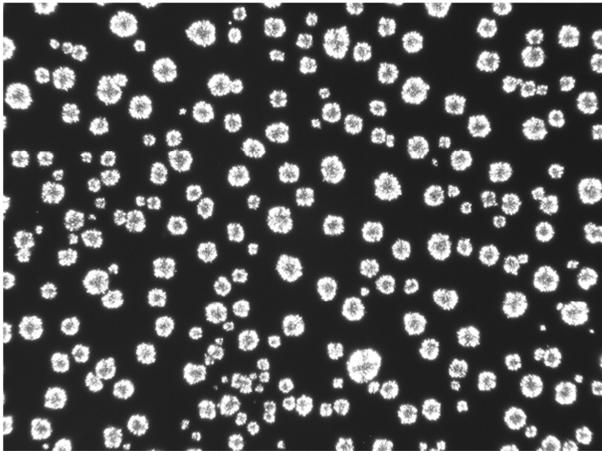
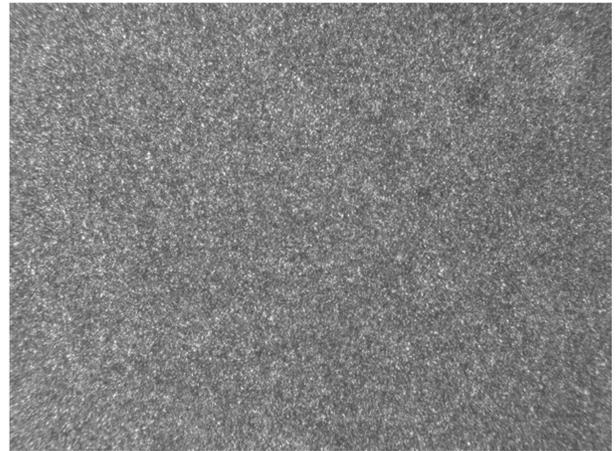


Figura 4.30. Imagens digitalizadas da estrutura cristalina do óleo de palma e misturas de óleo de palma com SJTH submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com aumento de 40x.

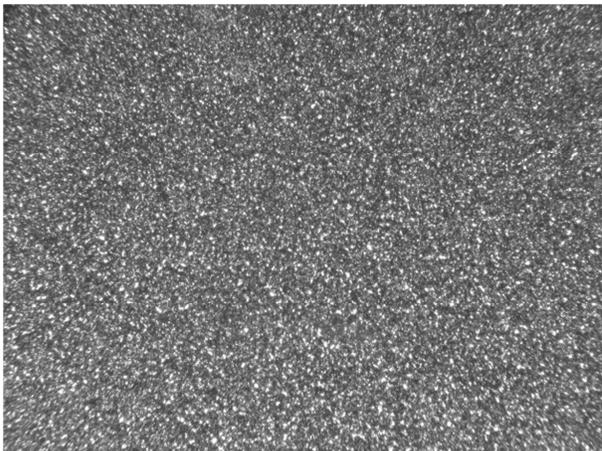
Palma



Palma:CRTH (99:1)



Palma:CRTH (97:3)



Palma:CRTH (95:5)

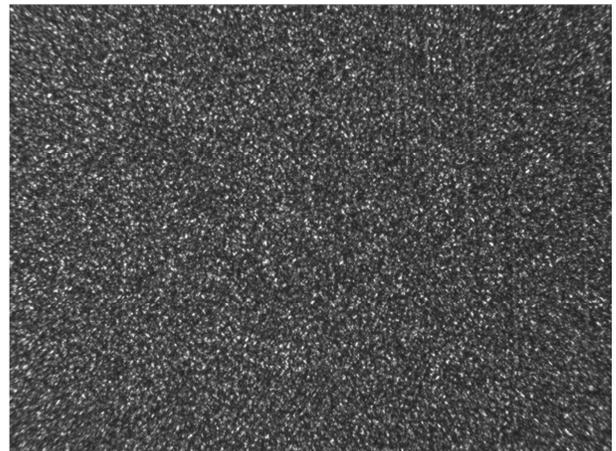


Figura 4.31. Imagens digitalizadas da estrutura cristalina do óleo de palma e misturas de óleo de palma com CRTH submetidas à cristalização isotérmica a 25°C, com aumento de 40x.

Os TAGs frequentemente cristalizados a partir do estado líquido são formados por cristais do tipo esferulitos, que correspondem à agregação de muitas lamelas cristalinas que crescem radialmente de um mesmo núcleo central, podendo apresentar ramificações com o aumento de tamanho (ROUSSET, 2002). Entretanto, dependendo das condições de resfriamento, ou ainda, do perfil de fusão característico de cada amostra, os TAGs também podem cristalizar em outras formas, como agulhas e discos.

O óleo de palma apresentou cristais tipo esferulitos com diâmetro médio de 61,6 μ m. Em especial, a mistura na proporção 99:1 de PMTH, mostrou esferulitos maiores, com 103 μ m, e uma redução no número de cristais, quando comparada ao óleo de palma. Fica demonstrada, de fato, a redução na consistência destas gorduras, em razão, especialmente, da microestrutura destes cristais. Embora as outras misturas com este *hardfat* tenham reduzido o tamanho dos cristais, em aproximadamente 50%, é plausível considerar um efeito estrutural marginal e inconsequente deste aditivo na amostra.

Para uma compacta estrutura e um produto de qualidade, é fundamental uma redução expressiva do tamanho destes cristais. Partículas grandes no chocolate apresentam textura arenosa na boca, partículas menores que 20 μ m são sensorialmente mais suaves e cremosas (ROSSEAU, 2007).

Observou-se que as misturas com PATH, AGTH e SJTH, mantiveram a morfologia predominante de esferulitos, entretanto, há indícios de uma tendência para uma mistura com cristais tipo discos, comprovando os resultados obtidos mediante o modelo de Avrami (Tabela 4.3). Não houve uma relação entre o diâmetro médio do cristal e o aumento da concentração destes *hardfats* na amostra, porém, contata-se a necessidade de adições superiores a 1% de PATH e AGTH para que ocorra uma mudança cristalina.

Com base nas imagens exibidas na Figura 4.31, constatou-se nas misturas com CRTH uma provável alteração da morfologia para cristais tipo discos. Visualmente, houve uma redução expressiva da quantidade de óleo líquido residual na amostra e, conseqüentemente, potencializou-se o número de cristais. Destaca-se a amostra de proporção 99:1 com um aumento de 202 para 4363 em número de cristais e redução de aproximadamente 21% no diâmetro médio.

Um dos principais problemas do óleo de palma é a formação de cristais muito grandes e a adição de PATH, AGTH, SJTH e CRTH alterou a composição triacilglicerólica e modificou a densidade cristalina, a textura e as propriedades funcionais da gordura.

Entretanto, destacam-se como os melhores resultados em tamanho, número e homogeneidade de cristais, favorecendo a aplicação em chocolates as seguintes misturas de *hardfats* com o óleo de palma: 99:1 CRTH, 95:5 SJTH e 95:5 AGTH.

4.10. Polimorfismo

A forma polimórfica de um material cristalino não pode ser determinada com base na aparência microscópica, sendo necessário o estudo por Difração de Raios-X. Os átomos da molécula dos TAGs apresentam afastamentos regulares entre si e causam uma dispersão de comprimentos de ondas característicos, possibilitando a identificação das formas polimórficas com base em padrões de difração encontrados em literatura. Picos, no qual a difração é máxima, são determinados conforme mostra a Figura 4.32. A Tabela 4.7 resume os hábitos cristalinos e os *short spacings* determinados a 25°C e tomando-se por base a lei de Bragg (Equação 4.1), para o óleo de palma e os *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH puros.

[4.1]

onde, d é a distância interplanar, Θ o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e corresponde a $1,54056\text{Å}$, e n é unitário, isto significa superposição construtiva, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra.

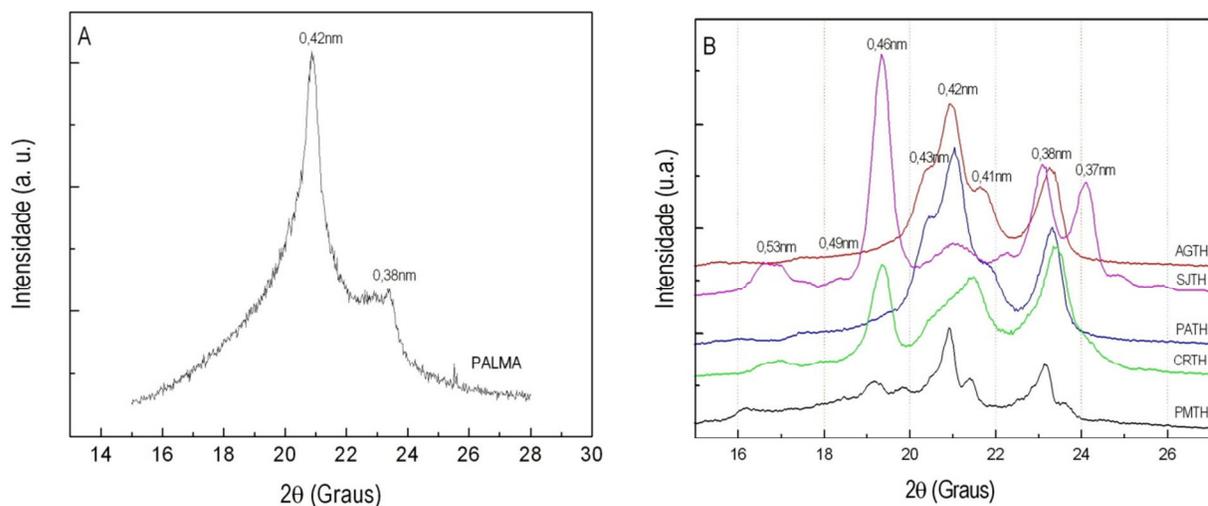


Figura 4.32. Difração de Raios-X a 25°C: (A) óleo de palma e (B) PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH puros.

Tabela 4.7. *Short spacings* (nm) do óleo de palma e PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH puros.

Amostra	<i>Short spacings</i> (nm)							Forma polimórfica
	0,49	0,46	0,43	0,42	0,41	0,38	0,37	
PA				0,425(I)		0,381(M)		β'
PMTH ¹		0,462(BF)	0,431(F)	0,424(I)	0,415(F)	0,384(M)	0,377(BF)	$\beta' \gg \beta$
PATH			0,434(M)	0,422(I)	0,410(F)	0,381(M)		β'
AGTH			0,434(M)	0,424(I)	0,411(F)	0,382(M)		β'
SJTH ²	0,485(BF)	0,459(I)		0,423(F)	0,400(BF)	0,385(M)	0,369(M)	$\beta \gg \beta'$
CRTH ³	0,491(BF)	0,459(I)			0,415(I)	0,381(I)		$\beta \approx \beta'$

¹ Apresentam também 0,549(BF), 0,448(BF).

² Apresentam também 0,533(BF), 0,508(BF), 0,359(BF), 0,345(BF).

³ Apresentam também 0,527(BF).

Indicação da intensidade dos picos: (I) Intenso, (M) Médio, (F) Fraco, (BF) Bem fraco.

Gorduras multicomponentes tendem a exibir misturas de cristais, afetando significativamente as formas e as transições polimórficas. Quando os TAGs apresentam grupos similares, podem se comportar como únicos, sobretudo aqueles característicos de cristalização α e β' (WALSTRA, 2003). O óleo de palma e a PATH e o AGTH, mostraram-se exclusivamente na Forma β' , ao passo que o PMTH, a SJTH e o CRTH apresentaram misturas entre os Cristais β' e β . No PMTH é predominante a forma Polimórfica β' , na SJTH é β e o CRTH apresenta proporções equilibradas entre Cristais β e β' .

De acordo com Aini (2001), a composição química da gordura e a posição do ácido graxo na molécula do glicerol induz o tipo de cristalização. Em geral, gorduras que contém TAGs simétricos apresentam tendência para cristalização na Forma β enquanto os TAGs assimétricos promovem Cristais β' (Aini, 2001).

Além disso, deMan & deMan (2001) relataram que determinados fatores podem influenciar fortemente a formação de Cristais β' como: alto nível de ácido palmítico, diversidade na composição de TAGs e ácidos graxos, quantidade de óleo líquido na matriz e a presença específica do TAG tipo PSP, em virtude deste não apresentar a Forma Polimórfica β . Ressaltam ainda que TAGs com 48 (PPP) e 54 (SSS) carbonos apresentam Cristais β enquanto os com 50 (PSP) e 52 (PSS) carbonos são formados por Cristais

β' (DEMAN & DEMAN, 2001). Segundo Bergel (2001), gorduras totalmente hidrogenadas que contém especialmente, ácidos graxos com 18 átomos de carbono, apresentam tendência de desenvolver cristais do Tipo β .

Com base nestas informações, e analisando as Figuras 4.1 e 4.31 e Tabelas 4.1 e 4.7, verificou-se no *hardfat* de PMTH a presença de diversos picos de difração, dentre os quais se destacam o 0,42 e 0,38nm como os picos de maior intensidade, específicos de uma cristalização β' . Possivelmente este hábito cristalino foi influenciado pela alta heterogeneidade da composição da matriz triacilglicerólica.

Do mesmo modo, evidenciou-se o hábito cristalino β' no óleo de palma e na PATH e AGTH, assim como, também apresentaram elevadas quantidades do ácido graxo palmítico e dos TAGs com 50 e 52 carbonos, no nível de 80,4; 72,1 e 61,3%, respectivamente. Em especial, a PATH e o AGTH, nesta categoria de TAGs, encontram-se unicamente o PSP e o PSS (Tabela 4.1).

O *short spacing* de 0,43nm, peculiar a uma cristalização β' , entretanto, mostrou-se com menor amplitude no PMTH, na PATH e no AGTH. O trabalho de deMan *et al.* (1989), sobre o comportamento polimórfico de gorduras, mostra, entre outros, um pico de 0,432nm para o óleo de palma totalmente hidrogenado. Mediante difração de Raios-X, Martini & Herrera (2002), identificaram dois sinais fortes, um a 0,38nm e o outro a 0,43nm, em misturas compostas por frações da gordura de leite de alto ponto de fusão e baixo ponto de fusão, caracterizando-as como cristais tipo β' . Também é possível levar a suposição de que este pico representa unicamente um ombro do 0,42nm, apontando para uma transição polimórfica.

A Forma α , na sua maioria, apresenta um único *short spacing* de 0,41nm. Entretanto, é muito difícil distinguir entre as distâncias de 0,41 e 0,42nm (DEMAN *et al.*, 1989). Segundo Chen *et al.* (2002), é muito difícil na prática confirmar a presença de Cristais α na presença de Cristais β' , uma vez que aqueles são cristais metaestáveis, de vida curta, transformando-se rapidamente em Cristais β' . Assim sendo, a presença do *short spacing* 0,41nm no PMTH, na PATH e no AGTH, possivelmente, refere-se a uma transição polimórfica.

A SJTH, como mencionado anteriormente na Tabela 4.1 e na Figura 4.1, apresenta 66,2% de triestearina (SSS-C54) e 82,22% de ácido esteárico, promovendo a formação de Cristais β . Em sua composição também se encontram TAGs do tipo PSS, favorecendo o aparecimento de Cristais β' , embora em menor proporção, o que evidencia, outra vez, a possível mistura de polimorfos.

Embora o CRTH apresente ácidos graxos de cadeias longas e de alto ponto de fusão, há uma relativa diversidade entre eles, ocasionando uma heterogeneidade nos TAGs, além do que há uma

assimetria em alguns destes como em PSBe, SSBe, SABe e SBeBe. Esta diferenciada composição determinou o aparecimento de uma miscelânea entre as Formas β' e β .

Tomando-se como referência os hábitos cristalinos encontrados no óleo de palma e nos *hardfats*, avaliou-se o comportamento polimórfico nas misturas. A Figura 4.33 apresenta os picos de difração e a Tabela 4.8 os *shorts spacings* e hábitos cristalinos a 25°C.

Tabela 4.8. *Short spacings* (nm) a 25°C das misturas do óleo de palma com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

Amostra	<i>Short spacings</i> (nm)					Forma polimórfica
	0,46	0,43	0,42	0,40	0,38	
99:1 PMTH		0,433(M)	0,416(I)	0,402(BF)	0,381(F)	β'
97:3 PMTH		0,431(M)	0,415(I)	0,401(BF)	0,381(F)	β'
95:5 PMTH		0,434(M)	0,416(I)	0,400(BF)	0,382(F)	β'
99:1 PATH		0,435(M)	0,422(I)	0,410(BF)	0,381(F)	β'
97:3 PATH		0,433(M)	0,418(I)	0,402(BF)	0,382(F)	β'
95:5 PATH		0,433(M)	0,419(I)	0,399(BF)	0,384(F)	β'
99:1 AGTH		0,432(M)	0,418(I)	0,402(BF)	0,384(F)	β'
97:3 AGTH		0,433(M)	0,419(I)	0,402(BF)	0,384(F)	β'
95:5 AGTH		0,436(M)	0,419(I)	0,406(BF)	0,384(F)	β'
99:1 SJTH	0,458(BF)	0,434(M)	0,420(I)	0,402(BF)	0,382(BF)	$\beta' >> \beta$
97:3 SJTH	0,458(BF)	0,433(M)	0,420(I)	0,401(BF)	0,384(BF)	$\beta' >> \beta$
95:5 SJTH	0,456(BF)	0,432(M)	0,419(I)	0,406(BF)	0,383(BF)	$\beta' >> \beta$
99:1 CRTH	0,466(I)	0,443(F)	0,427(I)	0,410(BF)	0,386(BF)	$\beta >> \beta'$
97:3 CRTH	0,462(I)	0,438(F)	0,427(M)	0,395(BF)	0,384(BF)	$\beta >> \beta'$
95:5 CRTH	0,458(I)		0,420(I)	0,392(BF)	0,379(BF)	$\beta \approx \beta'$

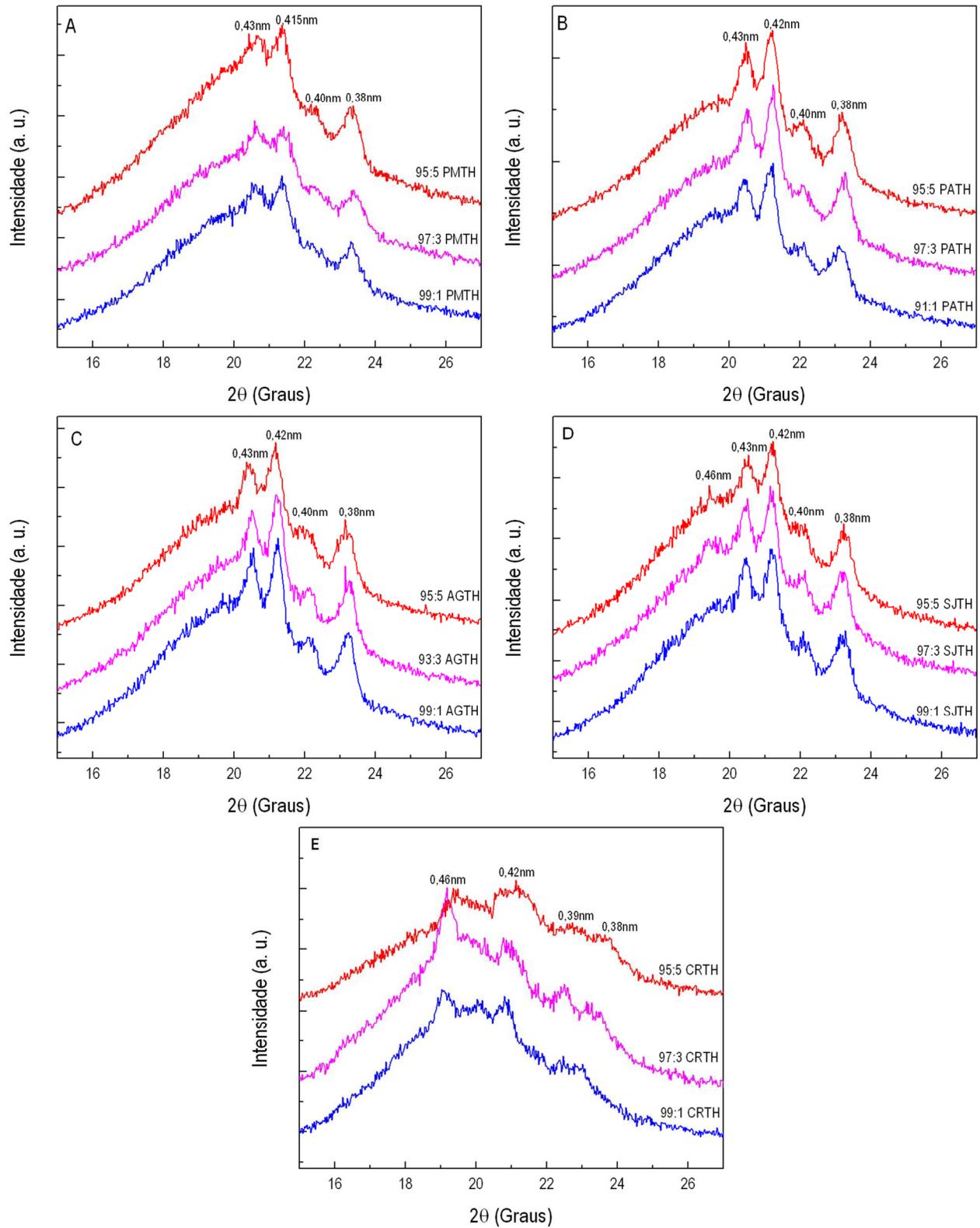


Figura 4.33. Difração de Raios-X a temperatura de 25°C das misturas do óleo de palma com *hardfats* nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5: A) PMTH; B) PATH; C) AGTH; D) SJTH e E) CRTH.

A temperatura de 25°C, as misturas com óleo de palma e *hardfats*, exibem estruturas amorfas, também conhecidas como estruturas vítreas, sendo muitas vezes confundidas com estruturas cristalinas. A fim de minimizar erros de interpretações destas estruturas e comprovar os hábitos cristalinos previstos, as amostras foram igualmente avaliadas por difração de Raios-X a temperatura de -20°C, removendo, portanto, arranjos atômicos aleatórios. Os difratogramas destas análises, realmente confirmaram os cristais existentes nas misturas, e encontram-se na Figura D1 do Apêndice D.

Na condição de análise a 25°C, as misturas com PMTH, PATH e AGTH apresentaram exclusivamente a Forma β' . Como mencionado anteriormente, os *short spacings* 0,40, 0,41 e 0,43nm presentes nas misturas, representam uma transição polimórfica.

Misturas de formas polimórficas foram constatadas nas misturas de óleo de palma com CRTH e SJTH. O hábito cristalino β' é predominante na composição cristalina destas, enquanto aquelas prevalecem cristais na Forma β , além disso, por intermédio da Figura 4.32E, presume-se um equilíbrio entre Cristais β e β' na mistura com 95:5 de CRTH. Entretanto, ressalta-se que a temperatura de 25°C é próximo ao ponto de fusão dos Cristais β' , deste modo a presença de Cristais β é evidente em razão do alto ponto de fusão. Logo, mediante a inspeção da Figura D.1 do Apêndice D, constatou-se que no estado totalmente sólido, ou ainda, em baixas temperaturas, estas gorduras apresentam uma predominância de Cristais β' .

As determinações por difração de Raios-X realizadas são um indicativo de que é possível promover uma indução de Cristais β , durante a cristalização do óleo de palma, mediante a adição de determinados grupos de TAGs de cristalização β . Visto que a manteiga de cacau apresenta Cristais β , a adição destes *hardfats*, em particular 5% de SJTH e 1% de CRTH, aumentará a compatibilidade do óleo de palma com a manteiga de cacau.

4.11. Comportamento térmico via DSC

Os resultados obtidos das análises térmicas via DSC, do óleo de palma e dos *hardfats* estão representados na Tabela 4.9, ao passo que as Figuras 4.34 e 4.35 apresentam os termogramas, em que o fluxo de calor é uma função da temperatura. Os parâmetros selecionados incluem: temperatura *onset* (T_{oc}) que se refere ao início da transição de fases; temperatura do pico de cristalização (T_{pc}), em que o efeito térmico é máximo; entalpia de cristalização (ΔH_c), ou ainda, entalpia de transição de fase, correspondente à área sob a curva; temperatura final de cristalização (T_{final}), correspondente a conclusão do efeito térmico

(RIBEIRO *et al.*, 2009c); e intensidade do pico (I). Os picos observados são exotérmicos, resultantes de uma liberação do fluxo de energia do sistema no processo de cristalização.

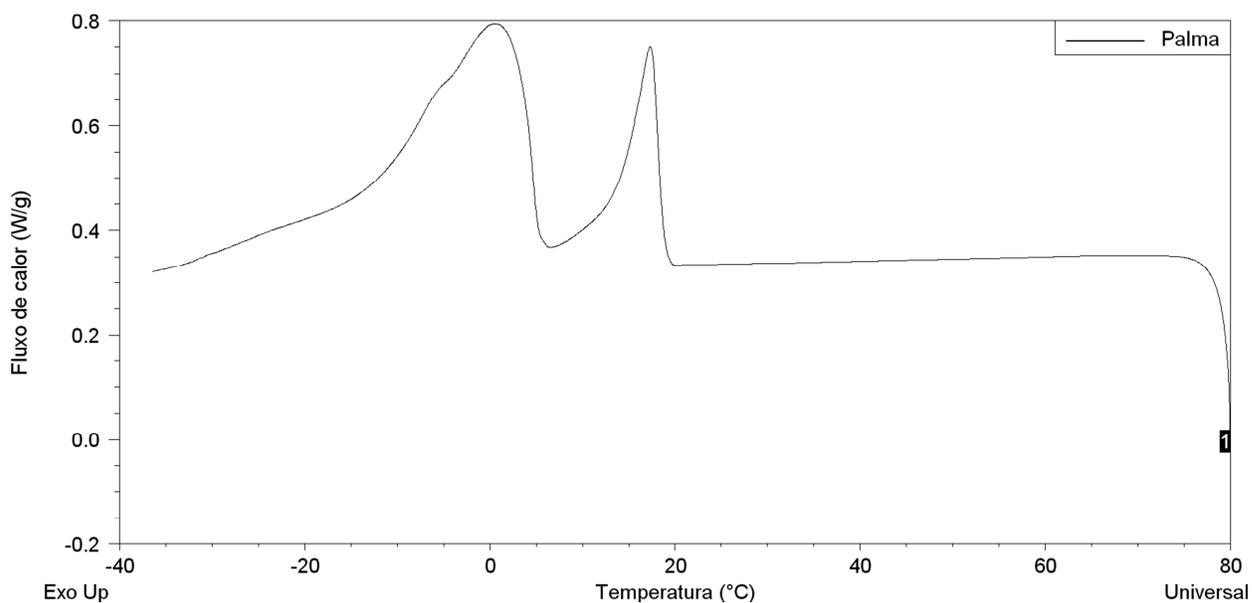


Figura 4.34. Termograma de cristalização obtidos por DSC para o óleo de palma puro.

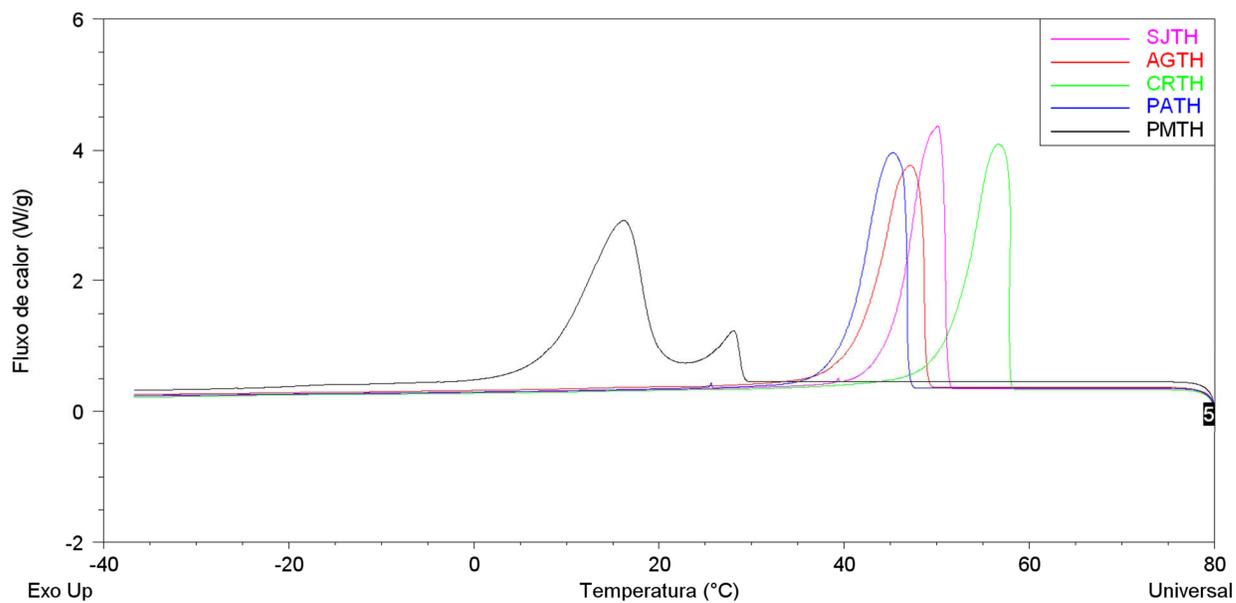


Figura 4.35. Termogramas de cristalização obtidos por DSC dos *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH.

Tabela 4.9. Temperatura *onset* (T_{oc}), temperatura do pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização correspondente à área do pico (ΔH_c), temperatura final de cristalização (T_{final}) e intensidade do pico (I) do óleo de palma e PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH puros.

Amostra	T_{oc} (°C)	T_{pc} (°C)		ΔH_c (J/g)		T_{final} (°C)	I (W/g)	
		Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2		Pico 1	Pico 2
PA	18,78	17,35	0,52	10,10	36,32	-28,17	0,41	0,43
PMTH	29,74	16,16	-	143,60	-	-1,870	2,47	-
PATH	47,63	45,30	-	129,50	-	31,49	3,59	-
AGTH	49,64	47,17	-	125,80	-	32,48	3,37	-
SJTH	51,55	50,06	-	123,00	-	40,14	3,95	-
CRTH	58,35	56,68	-	126,40	-	43,63	3,70	-

O óleo de palma apresentou dois picos de cristalização em virtude da separação de duas frações distintas, uma sólida e outra líquida. TAGs de alto ponto de fusão, representados por trissaturados, fundem-se em altas temperaturas, caracterizando o primeiro pico do termograma; complementarmente as frações “macias”, ricas em ácidos graxos insaturados, correspondem à TAGs de baixo ponto de fusão, são responsáveis pelo segundo pico de cristalização. Este perfil está condizente com a composição química já mencionada na Tabela 4.2, na qual, o percentual de trissaturados representa apenas 15,67% do total de TAGs. Esta porção relaciona-se a uma entalpia de 10,1J/g, evidenciando que a energia dissipada para a cristalização do primeiro pico é menor do que a dissipada no segundo, 36,32J/g, constatando-se que esta propriedade extensiva é proporcional à quantidade de material cristalino formado.

Os *hardfats* são representados apenas por TAGs trissaturados e em consequência, formam um único pico no termograma. TAGs constituídos, majoritariamente, de ácidos graxos com cadeias maiores (Figura 4.1) e alto perfil de fusão, exibiram maiores temperaturas no início, durante e no final da cristalização (Tabela 4.9), ordem crescente, PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH.

Estes *hardfats* adicionados ao óleo de palma, entretanto, mostram uma influencia diferenciada no comportamento de cristalização. As Figuras 4.36, 4.37, 4.38, 4.39 e 4.40 apresentam os termogramas de todas as misturas avaliadas nesta pesquisa e a Tabela 4.10 apresenta os parâmetros de cristalização extraído destas curvas.

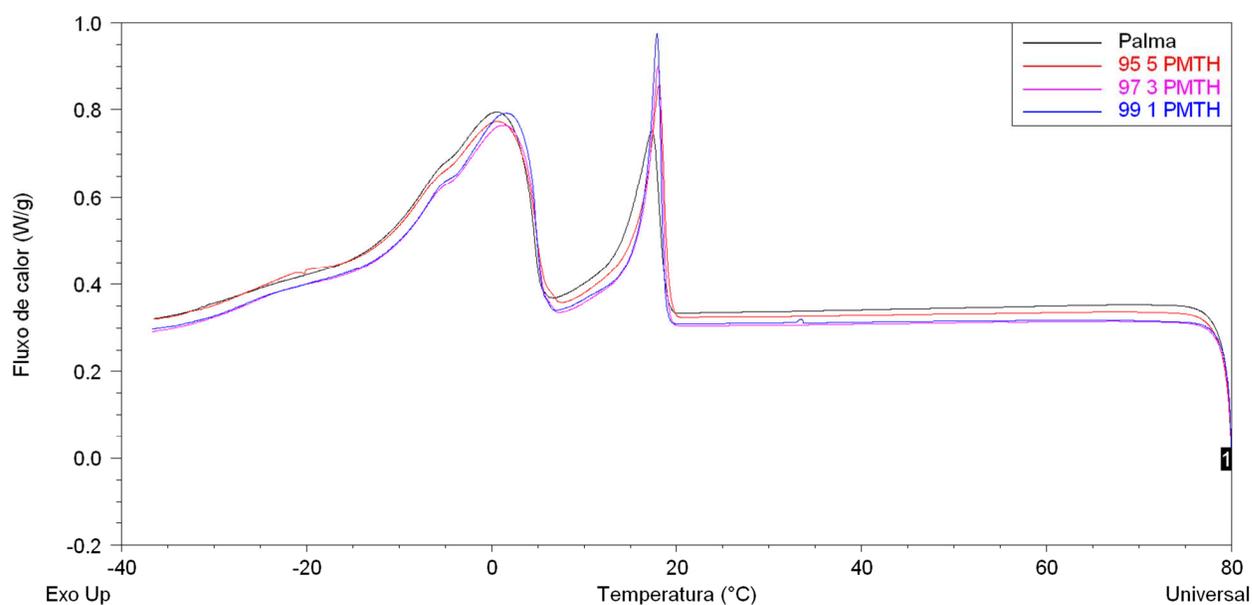


Figura 4.36. Termogramas de cristalização obtidos por DSC, fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PMTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

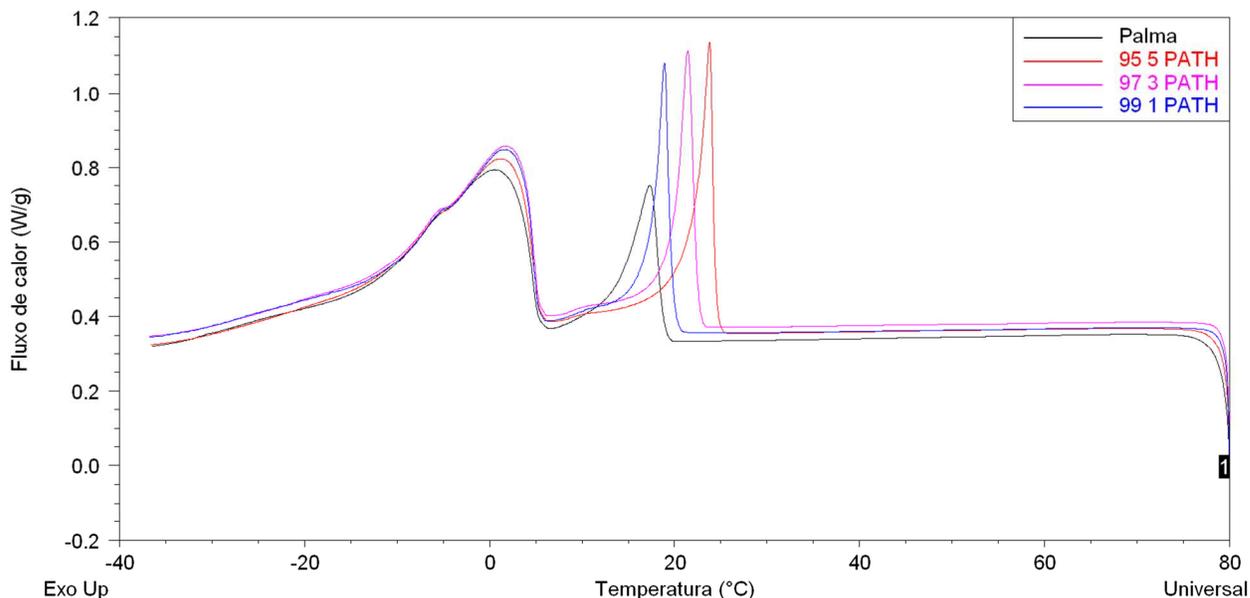


Figura 4.37. Termogramas de cristalização obtidos por DSC, fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) do óleo de palma e misturas de óleo de palma com PATH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

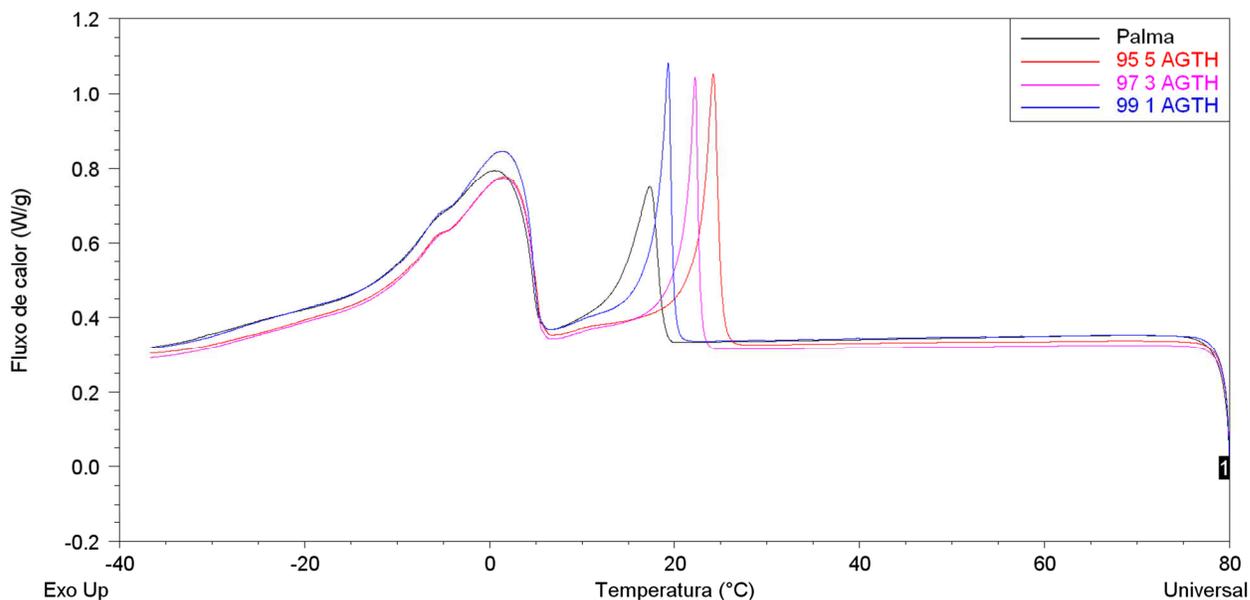


Figura 4.38. Termogramas de cristalização obtidos por DSC, fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C), do óleo de palma e misturas de óleo de palma com AGTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

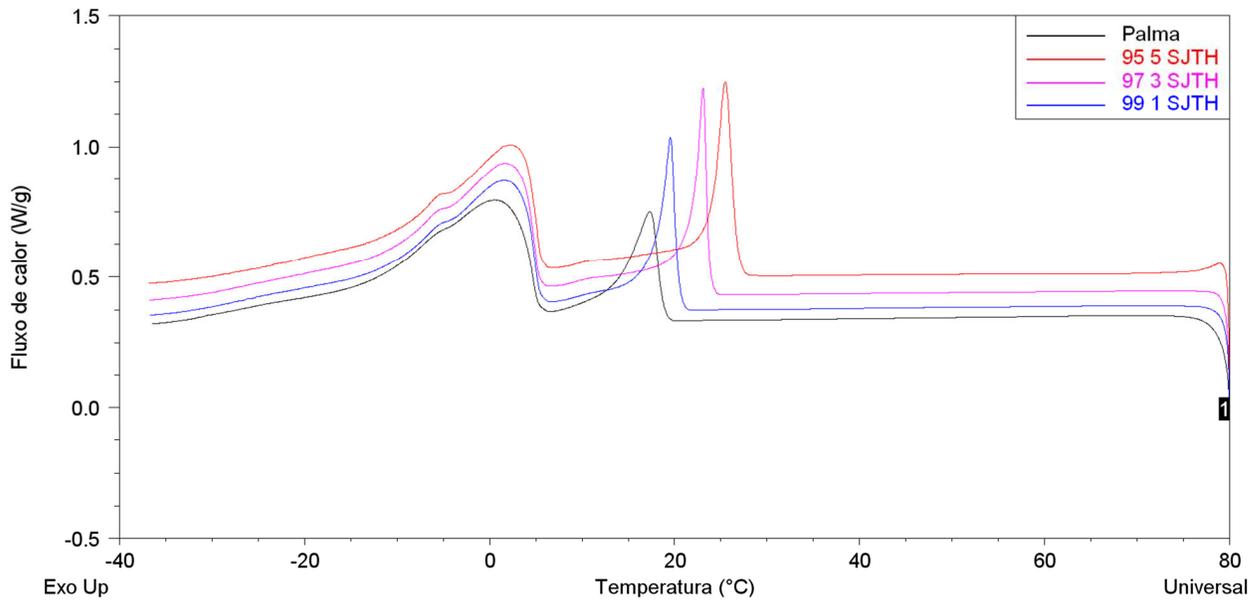


Figura 4.39. Termogramas de cristalização obtidos por DSC, fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C), do óleo de palma e misturas de óleo de palma com SJTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

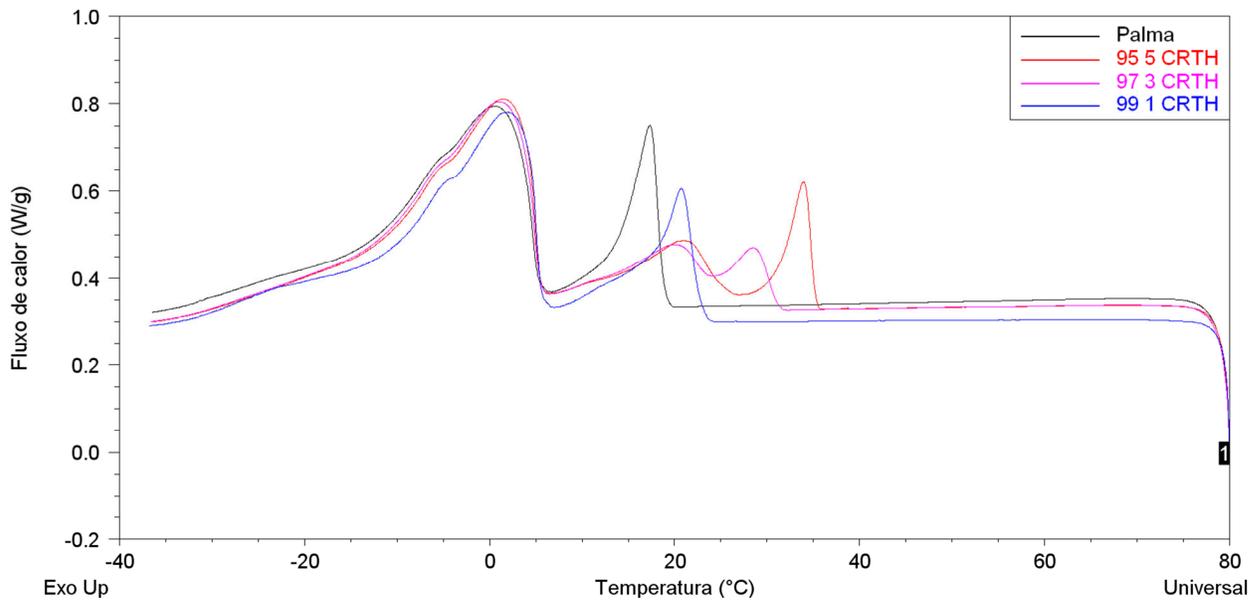


Figura 4.40. Termogramas de cristalização obtidos por DSC, fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C), do óleo de palma e misturas de óleo de palma com CRTH nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

Tabela 4.10. Temperatura *onset* (T_{oc}), temperatura do pico de cristalização (T_{pc}), entalpia de cristalização correspondente à área do pico (ΔH_c), temperatura final de cristalização (T_{final}) e intensidade do pico (I) do óleo de palma adicionado de *hardfats* de PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH, proporções de 99:1, 97:3 e 95:5.

Amostra	T_{oc} (°C)	T_{pc} (°C)			ΔH_c (J/g)			T_{final} (°C)		I (W/g)		
		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 1	Pico 2	Pico 3	
99:1 PMTH	19,59	17,88	1,54	-	10,13	41,34	-	-32,28	0,66	0,46	-	
97:3 PMTH	19,93	18,01	1,05	-	10,10	41,17	-	-32,80	0,59	0,43	-	
95:5 PMTH	20,11	18,08	0,58	-	10,36	37,61	-	-28,92	0,52	0,41	-	
99:1 PATH	20,79	18,89	1,29	-	10,83	39,96	-	-31,50	0,71	0,46	-	
97:3 PATH	23,37	21,45	1,79	-	12,60	35,12	-	-25,74	0,73	0,46	-	
95:5 PATH	25,44	23,79	1,47	-	14,10	33,96	-	-24,19	0,77	0,44	-	
99:1 AGTH	21,22	19,31	1,38	-	11,33	37,93	-	-27,03	0,73	0,48	-	
97:3 AGTH	24,06	22,23	1,70	-	11,64	33,85	-	-25,74	0,72	0,43	-	
95:5 AGTH	26,90	24,19	1,63	-	13,29	32,67	-	-24,62	0,72	0,42	-	
99:1 SJTH	21,33	19,54	1,59	-	11,07	37,01	-	-27,26	0,65	0,47	-	
97:3 SJTH	24,59	23,09	1,83	-	12,37	36,76	-	-26,50	0,79	0,47	-	
95:5 SJTH	27,50	25,48	2,28	-	13,77	35,62	-	-24,97	0,72	0,47	-	
99:1 CRTH	24,06	20,75	1,92	-	9,85	36,37	-	-28,49	0,30	0,45	-	
97:3 CRTH	31,63	28,50	1,07	-	10,76	35,38	-	-24,97	0,14	0,44	-	
95:5 CRTH	35,76	34,01	21,01	1,58	4,81	6,54	35,52	-25,23	0,28	0,12	0,45	

As Figuras 4.37, 4.38, 4.39 e 4.40 confirmam que as adições de *hardfats* promovem uma antecipação da cristalização proporcional à quantidade dos *hardfats*. As temperaturas *onset* foram maiores nas misturas com CRTH, SJTH, AGTH e PATH, com um incremento, nas misturas com 1% destes aditivos, de 28,1%, 13,6%, 13% e 10,7%, respectivamente. Do mesmo modo, constatou-se similar comportamento nas temperaturas máximas referentes ao primeiro pico.

Em geral, as misturas do óleo de palma com os *hardfats*, apresentaram dois picos de cristalização, distinguindo, portanto, as espécies de lipídios presentes. Uma exceção é o óleo de palma adicionado de CRTH nas proporções de 97:3 e 95:5. Conforme indica a Figura 4.39, na mistura com 3% de CRTH há um início de separação do primeiro pico; já na mistura com 5% é possível evidenciar três picos de cristalização. Além disto, nestas concentrações, houve uma redução na intensidade e na entalpia dos picos. Com base na Figura 4.7, é admissível afirmar que altos níveis deste *hardfat* produz um aumento da heterogeneidade dos TAGs presentes na mistura, o que ocasiona separação dos grupos quando submetidos a um super-resfriamento.

Mais uma vez, constatou-se um efeito quase imperceptível do PMTH sobre o óleo de palma. É possível visualizar na Figura 4.36 uma semelhança entre os termogramas do óleo de palma e suas misturas com o *hardfat* PMTH, em que a temperatura inicial de cristalização oscilou somente entre 18,78 e 20,11°C. Embora não houvesse alteração na energia liberada no primeiro pico, é interessante ressaltar a ocorrência de um discreto aumento da massa cristalina no segundo pico. Esta constatação pode ser mais uma evidência que moléculas de TAGs trissaturadas de baixo peso molecular apresentam perfis semelhantes às moléculas com insaturações.

Os *hardfats* adicionados não sofrem segregação e isso comprova que eles atuam como núcleos de cristalização para o óleo de palma. Conforme demonstram as curvas nas Figuras 4.36, 4.37, 4.38, 4.39 e 4.40 a cristalização do óleo de palma é sempre antecipada na presença destes aditivos. Entretanto, diante da similaridade dos grupos de TAGs existentes no óleo de palma e PATH, AGTH e SJTH, as entalpias de cristalização para o primeiro pico destas misturas foram os melhores resultados, pois necessitam de menor energia para a formação dos primeiros cristais quando comparadas ao CRTH.

4.12. Período de nucleação e energia livre de nucleação

Neste item serão apresentados os resultados de estudos preliminares de relações energéticas na nucleação de cristais em termos da 2ª Lei da Termodinâmica e baseados em determinações precisas do período de indução de cristalização. Esse estudo se limita a amostras de óleo de palma sem os *hardfats*.

Para obter resultados consistentes, foi necessário aumentar drasticamente a taxa de resfriamento até um valor de 50°C/min. Em baixas taxas é possível que a nucleação ocorra durante o resfriamento da amostra e, em uma cristalização isotérmica, nenhum núcleo ou cristal deve surgir durante este período (MARANGONI, 2005). Vale ressaltar que a taxa interfere diretamente na forma cristalina da gordura. Sob condições de rápido resfriamento, moléculas de TAGs usualmente se cristalizam em formas polimórficas metaestáveis, que em consequência transformam-se em formas de maior estabilidade. Por outro lado, a baixas taxas de resfriamento, moléculas de TAGs, de comprimentos de cadeias similares, tem tempo de se associarem umas com as outras em um arranjo geométrico mais estável, resultando diretamente em formas polimórficas mais estáveis (MARANGONI, 2005).

A variação da energia livre de nucleação depende do grau de super-resfriamento (ΔT), e pode influenciar o hábito cristalino e a microestrutura de um sistema lipídico. Segundo HIMAWAN *et al.* (2006), a transformação polimórfica de um cristal está condicionada à taxa de nucleação dos TAGs e é influenciada, essencialmente, por três fatores: super-resfriamento (ΔT), sendo que o aumento em ΔT promove altas taxas de nucleação; a energia livre interfacial dos cristais, normalmente menor para formas mais estáveis; e a dinâmica de ordenação a partir de uma conformação aleatória de moléculas triacilglicerólica na fase líquida, visando atingir um empacotamento mais denso do estado cristalino.

Neste estudo determinou-se o período de indução da nucleação para diferentes isotermas, ou seja, temperaturas de cristalização, por intermédio de um analisador de transição de fases (*Cloud Point Analyzer*). Posteriormente, determinou-se a energia livre de ativação da nucleação para cada grau de resfriamento, mediante a construção gráfica de $\ln(\tau T)$ versus $1/T \cdot (\Delta T)^2$ (Figura 4.41), e o emprego da Equação [3.5]. Os resultados obtidos e apresentados na Figura 4.42 e na Tabela 4.11, estão em acordo com os obtidos na literatura (MARANGONI, 2005; LITWINENKO *et al.*, 2002). Em razão de o ΔT ser necessariamente positivo para haver transição polimórfica, foram selecionadas temperaturas de cristalização abaixo do ponto de fusão do óleo de palma (36,5°C).

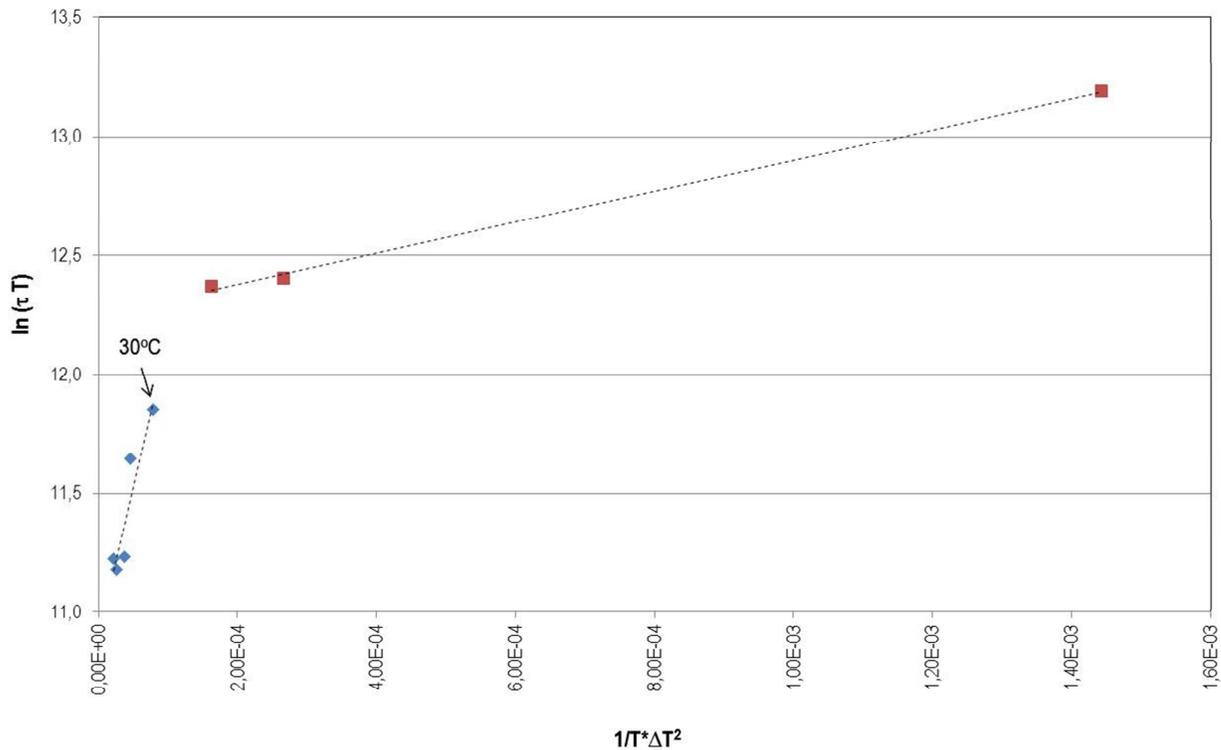


Figura 4.41. Gráfico de $\ln(\tau T)$ versus $1/\Delta T \cdot T^2$ do óleo de palma, possibilitando o cálculo da energia livre de nucleação para cada fração de acordo com a Equação 3.5 de Fisher-Turnbull.

A curva apresenta uma expressiva descontinuidade a 30°C, podendo ser representada por duas regiões lineares distintas, a primeira abaixo a esta temperatura e a outra acima, sinalizando a cristalização em duas distintas frações da amostra, ou ainda, a geração de diferentes formas polimórficas. Este perfil também foi observado previamente nas curvas de cristalização por DSC (Figura 4.34). Em consequência determinou-se a energia livre de ativação de nucleação para os dois materiais, a primeira, para TAGs com baixa temperatura de fusão (Figura 4.42A) e a segunda para TAGs com alta temperatura de fusão (Figura 4.42B).

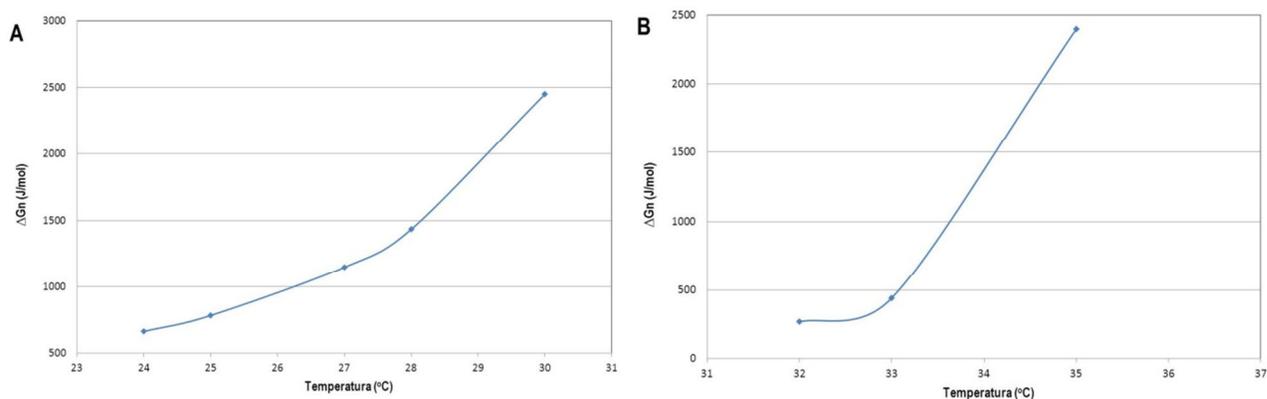


Figura 4.42. Energia livre de nucleação (J/mol) versus temperatura (°C) do óleo de palma. A) Fração cristalizada no intervalo de 24-30°C; B) Fração cristalizada no intervalo de 32-35°C

Tabela 4.11. Tempo de indução da nucleação, τ , taxa de nucleação, $1/\tau$, grau de super-resfriamento, ΔT , energia livre de nucleação, ΔG_n , para o óleo de palma em diferentes temperaturas de cristalização.

T°C	τ (min)	$1/\tau$ (s ⁻¹)	$\Delta T = T_f - T$	ΔG_n (J/mol)
24	4,2	3,97E-03	12,5	662,92
25	4,0	4,17E-03	11,5	783,23
27	4,2	3,97E-03	9,5	1147,72
28	6,3	2,65E-03	8,5	1433,66
30	7,7	2,16E-03	6,5	2451,64
32	12,9	1,29E-03	4,5	266,57
33	13,3	1,25E-03	3,5	440,66
35	28,9	5,77E-04	1,5	2399,15

Marangoni (2005) menciona, que se o óleo de palma fosse um sistema monocomponente, facilmente se admitiria que a ΔG_n é menor em baixas temperaturas, já que ocasionaria um aumento da taxa de nucleação. Entretanto o oposto é verdadeiro em razão de distintas frações de gordura. O efeito da

temperatura sobre o comportamento de cristalização do óleo de palma é diferente em diferentes intervalos de temperatura, ou seja, em diferentes intervalos de super-resfriamento (MARANGONI, 2005).

Para cada fração comprova-se que o grupo lipídico, quando submetido a altas temperaturas de cristalização, apresenta um pequeno grau de super-resfriamento (ΔT), resultando em baixas taxas de nucleação, portanto requer uma maior energia livre.

Para um futuro trabalho, é necessário aplicar esta técnica às diversas misturas com os *hardfats* analisados, e desta maneira poder averiguar a influência destes aditivos sobre o grau de resfriamento das gorduras. Esta informação será fundamental para um melhor entendimento do comportamento cristalino na temperagem durante a fabricação do chocolate. Este conhecimento fornecerá subsídio para um melhor direcionamento e tomada de decisão em processos de sementeira, como acelerador de cristalização, reduzindo o tempo de manipulação das matérias primas no processo.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Os resultados mostram que diferentes concentrações, 1, 3 e 5%, de *hardfats* de palma, algodão, soja e crambe no óleo de palma causam drásticas mudanças no perfil de cristalização desta matéria prima, ao passo que a adição do *hardfat* de PMTH não provocou nenhuma modificação expressiva no produto final.

Ocorreram alterações no processo de cristalização em virtude, especialmente, do aumento de ácidos graxos saturados, representados, sobretudo pelo ácido palmítico e o ácido esteárico, nas misturas de óleo de palma com os *hardfats* de palma, algodão e soja. Já nas misturas com o *hardfat* de crambe, este comportamento foi determinado pela presença de triacilgliceróis maiores que 54 carbonos, constituídos basicamente pelo ácido behênico e o ácido esteárico. A transformação na composição química acelerou a velocidade de cristalização do óleo de palma, promovendo uma antecipação da cristalização proporcional à quantidade dos *hardfats* e conseqüentemente, reduziu o tempo de indução de nucleação dos cristais. O acréscimo destes triessaturados, igualmente afetou a consistência e o perfil de fusão, além de promover um aumento no conteúdo de gordura sólida no equilíbrio, o que conduzirá em uma maior estabilidade térmica do chocolate quando submetido à altas temperaturas.

Com base nos resultados das análises térmicas, realizadas por intermédio de um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), estes *hardfats* adicionados à matriz lipídica não sofrem segregação e isso comprova que eles atuam como núcleos de cristalização para o óleo de palma. Embora, uma exceção é a adição de altos níveis, 3 e 5%, do *hardfat* de crambe no óleo de palma. É admissível afirmar que este *hardfat* produz um aumento da heterogeneidade dos TAGs presentes na mistura, o que ocasiona separação dos grupos quando submetidos a um super-resfriamento.

A estabilização de Cristais β' do óleo de palma foi favorecida pelos *hardfats* de palma e algodão resultando em cristais relativamente menores. A microscopia sob luz polarizada mostrou que as misturas com altos teores destes *hardfats* apresentam cristais com diâmetros na faixa de 20 μ m, o que facilita a incorporação de uma quantidade maior de óleo líquido na rede cristalina, promovendo uma superfície

brilhante e uniforme e ainda uma textura macia. Este perfil contribui para o uso do óleo de palma em chocolates, entretanto também é desejável em produtos como margarinas e shortenings. Além disto, prevê-se que o uso destes *hardfats* deva facilitar o controle das propriedades físicas durante o processo de fracionamento do óleo de palma.

À adição do triacilglicerol SSS, proveniente do *hardfat* de soja, no óleo palma, influenciou a indução da formação de Cristais β , com crescimento de uma mistura de estruturas, entre elas a forma de discos, similares ao da manteiga de cacau. Embora, a maior eficácia para a formação deste hábito cristalino incidiu-se sobre as misturas com o *hardfat* de crambe, indicando que ácidos graxos com alto ponto, como o ácido behênico, instigam o Polimorfo β .

Tomando-se por base este conjunto de resultados, sugere-se a aplicação dos *hardfats* de algodão e soja, na proporção de 5% e o *hardfat* de crambe na proporção de 1%, no óleo de palma visando à aplicação em chocolates por meio da substituição parcial da manteiga de cacau. Estes valores obtidos encontram-se sintetizados na Tabela 5.1.

Como sugestões para futuros trabalhos, propõe-se o emprego dos *hardfats* de palma e algodão em gorduras plásticas, assim como a aplicação em óleos vegetais visando à aceleração de cristalização no fracionamento de gordura.

Outra indicação se faz no estudo do *hardfat* de canola, por apresentar maior conteúdo do grupo de triacilgliceróis com 54 carbonos e Cristais β , é provável a obtenção de um resultado satisfatório para o uso de sementes de cristalização em chocolates.

Uma vez que a taxa de cristalização, assim como o super-resfriamento (ΔT), interferem diretamente na estrutura cristalina da gordura e o resultado esperado de um bom chocolate é a formação de um denso empacotamento cristalino, vale ressaltar que é de grande importância o estudo da energia livre de nucleação para o controle de uma taxa de resfriamento ideal, específica para cada formulação de gordura.

Tabela 5.1. Resumo dos melhores resultados obtidos com as mistura de AGTH 95:5, SJTH 95:5 e CRTH 99:1

Amostra	TAG (%)			Isotermas	SFC (%)			Ponto de fusão (°C)	Consistência gf/cm ²		Microestrutura		Polimorfo	DSC												
					25°C	35°C	45°C		25°C	30°C	D (µm)	n° de cristais		T _{oc} (°C)	T _{final} (°C)											
AGTH 5%	C50	POP	20,48	$\tau = 10 \text{ min}$ SFCmáx. = 14,93% $K = 4,06 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ $n = 2,6$ $R^2 = 1$	22,63	10,67	1,09	40,9	574,4	335,1	21	1793	β'	26,9	-24,62											
		PSP	10,06																							
	C52	POO	21,23																							
		POS	8,42																							
	PSS	2,23																								
	C54	SSS	1,86																							
SJTH 5%	C50	POP	20,48	$\tau = 9 \text{ min}$ SFCmáx. = 14,77% $K = 9,81 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ $n = 3,1$ $R^2 = 0,87$	22,08	10,23	2,17	41,1	563,7	148,9	24,1	1739	$\beta' \gg \beta$	27,5	-24,97											
		PSP	9,4																							
	C52	POO	21,23																							
		POS	8,42																							
	PSS	1,43																								
	C54	SSS	3,31																							
CRTH 1%	C50	POP	21,34	$\tau = 14 \text{ min}$ SFCmáx. = 9,89% $K = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ $n = 2,94$ $R^2 = 0,96$	14,83	4,84	0,87	38,3	235,7	74,2	12,9	4363	$\beta \gg \beta'$	24,06	-28,49											
		PSP	9,61																							
	C52	POO	22,13																							
		POS	8,77																							
		PSS	0,02																							
	C54	SSS	0,04																							
	C56	PSBe	0,1																							
	C58	SSBe	0,08																							
	C60	SABe	0,15																							
	C62	SBeBe	0,3																							
C64	ABeBe	0,09																								
C66	BeBeBe	0,19																								
C68	BeBeLg	0,03																								

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AINI N. I. Effects of tempering on physical properties of shortenings based on binary blends of palm oil and anhydrous milk fat during storage. In: WIDLAK N., HARTEL R., NARINE S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. AOCS Press, Champaign, Illinois, p.42-52, 2001.

ARISHIMA, T.; McBRAYER, T. Applications of specialty fats and oils. **Manufacturing Confectioner**, p.65-76, 2002.

AMERICAN PALM OIL COUNCIL. Disponível em: <<http://www.americanpalmoil.com/news.html>>. Acesso em: 03 de janeiro de 2011 às 12:14 h.

ANTHONISEN, D. G.; SILVA, S.D.A.; JUNIOR, A.C. Perfil de ácidos graxos de óleos vegetais com potencial para a produção de biodiesel. In: **Agroenergia 2007**. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/livro/Agroenergia_2007/Agroener/trabalhos/Tecnologias_11_OK/Anthonisen_2.pdf> Acesso em: 23 de março de 2011.

ANTONIOSI, F. N.; MENDES, O. L.; LANÇAS, F. M. Computer prediction of triacylglycerol composition of vegetable oils by HRGC. **Chromatographia**. Berlin, v.40, n.9/10, p.557-562, 1995.

(ANVISA) AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Resolução RDC nº264, de 22 de setembro de 2005**, Brasília. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 1 de março de 2011 (a).

(ANVISA) AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Resolução RDC nº360, de 23 de dezembro de 2003**, Brasília. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 23 de março de 2011 (b).

AOCS. American Oil Chemists' Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**, 5 ed., Champaign, 2004.

AQUILANO, D.; SGUALDINO G. Fundamental aspects of equilibrium and crystallization. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems**. New York: Marcel Dekker, p.177-210, 2001.

AWAD, T. S.; MARANGONI, A. G. Ingredient interactions affecting texture and microstructure of confectionery chocolate. In: GAONKAR A.G.; McPHERSON, A. **Ingredient Interaction: Effects and Quality**. New York: CRC Press of Taylor & Francis Group, 2ed, p. 423-476, 2006.

- BASSO, R. C.; RIBEIRO, A. P. B.; MASUCHI, M. H.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; GRIMALDI, R. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallization of palm oil. **Food Chemistry**, p.1185-1192, 2010.
- BERGEL, K. G. Palm oil. In: GUNSTONE F. D. **Structured and Modified Lipids**. New York: Marcel Dekker, p.119-153, 2001.
- BILIADERIS, C. G. Differential scanning calorimetry in food research – a review. **Food Chemistry**. Colney, v.10, p.239-265, 1983.
- BIODIESEL. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/palma/palma.htm>>. Acesso em: 03 jan. 2011 às 11:46 h.
- BRAIPSON-DANTHINE, S.; DEROANNE, C. Determination of solid fat content (SFC) of binary fat blends and use of these data to predict SFC of selected ternary fat blends containing low-erucic rapessed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.83, n.7, p.571-581, 2006.
- CAMPOS, R. Experimental methodology. In: MARANGONI, A. G. **Fat Crystal Networks**. New York: Marcel Dekker, p.267-349, 2005.
- CAMPOS, R.; OLLIVON, M.; MARANGONI, A. G. Molecular composition dynamics and structure of cocoa butter. **Crystal Growth & Design**, v.10, p.205-217, 2010.
- CHEN, C. W.; LAI, O. M.;GHAZALI, H. M.; GHONG, C. L. Isothermal crystallization kinetics of refined palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, n.4, p. 403-410, 2002.
- CURI, R.; POMPÉIA, C.; MIYASAKA, C. K.; PORCÓPIO, J. **Entendendo a Gordura - Os Ácidos Graxos**, Brasil: Manole Ltda., p.7- 22, 2002.
- DANTHINE, S. B.; DEROANNE, C. Determination of solid fat content (SFC) of binary fat blends and use of these data to predict SFC of selected ternary fat blends containing low-erucic rapeseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.83, n.87, p.571-581, 2006.
- DEMAN, J. M. Consistency of fats: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.60, n.1, p.82-87, 1983.
- DEMAN J. M., DEMAN L. Polymorphism and texture of fats. In: WIDLAK N., HARTEL R., NARINE S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 225-235, 2001.

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

DEMAN, L.; DEMAN, J. M.; BLACKMAN, B. Polymorphic behavior of some fully hydrogenated oils and their mixture with liquid oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.66, n.12, p.1777-1780, 1989.

(ENSP) ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA. Disponível em: <<http://www.ensp.fiocruz.br>>. Acesso em: 23 de março de 2011.

(FDA) FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Disponível em: <<http://www.fda.gov>>. Acesso em 23 de março de 2011.

FOUBERT, I.; DEWETTINCK, K.; JANSSEN, G.; VANROLLEGHEM, P. A. Modelling two-step isothermal fat crystallization. **Journal of Food Engineering**, v.75, p.551-559, 2005.

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

GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L. In: GUNSTONE, F. D.; HARWOOD, J. L.; DIJKSTRA, A. J. **The Lipid Handbook**. Boca Raton, London, New York: CRC Press LLC, 3a. Ed., p. 37-141, 2007.

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

HARTEL, R. W. **Crystallization in Foods**. An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland, 2001.

HERRERA, M.L.; GATTI, M. L.; HARTEL, R. W. A kinetic of crystallization of a milk fat model system. **Food Research International**. Madison, v.32, p. 289-298, 1999.

HUMPHREY, K.L.; MOQUIN, P.H.L.; NARINE, S.S. Phase behavior of a binary lipid shortening system: from molecules to rheology. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.80, n.12, p.1175-1182, 2003.

LARSSON, K.; QUINN, P.; SATO, K.; TIBERG, F. **Lipids: Structure, Physical Properties and Functionality**. England, Bridgwater: The Oily Press, v.19, 2006.

LIN, S. W. Palm Oil. In: GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses**. Boca Raton, Florida, U.S.A: CRC Press LLC, p. 59-93, 2002.

- LITWINENKO, J. W.; ROJAS, A. M.; GERSCHENSON, L. N.; MARANGONI A.G. Relationship between crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties in a palm oil-based shortening. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.79, n.7, p.647-654, 2002.
- MARANGONI, A. G. Crystallization kinetics. In: MARANGONI, A. G. **Fat Crystal Networks**. New York: Marcel Dekker, p. 21-82, 2005.
- MARTINI, S.; HERRERA, M. L. X-Ray diffraction and crystal size. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.79, n.79, p.315-316, 2002.
- MCGAULEY, S. E.; MARANGONI, A. G. Static crystallization behavior of cocoa butter and its relationship to network microstructure. In: MARANGONI, A. G.; NARINE, S. S. C. **C Physical Properties of Lipids**. Boca Raton: CRC Press, p.85-123, 2002.
- NARINE, S. S.; HUMPHREY, K. L. A comparison of lipid shortening functionality as a function of molecular ensemble and shear: microstructure, polymorphism, solid fat content and texture. **Food Research International**. Canada, 37, p.28-38, 2004.
- O'BRIEN, R. D. Cottonseed oil. In: GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses**. Boca Raton, Florida, U.S.A: CRC Press LLC, p. 203-229, 2002.
- O'BRIEN, R. D. **Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications**. Boca Raton, New York: CRC Press LLC, 2ed, 2004.
- OMAR, Z.; LET, C. C.; SENG, C. C.; RASHID, N. A. Crystallization and rheological properties of hydrogenated palm oil and palm oil blends in relation to crystal networking. **Euro Journal Lipid Science Technology**. Weinheim, n.107, p.634-640, 2005.
- PANTZARIS, T. P.; BASIRON, Y. The lauric (coconut and palm kernel) oils. In: GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses**. Boca Raton, Florida, U.S.A: CRC Press LLC, p. 157-201, 2002.
- RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; SANTOS, A. O.; CARDOSO, L. P.; GONÇALVES, L. A. G. Influence of chemical interesterification on thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of canola oil and fully hydrogenated cottonseed oil blends. **Food Research International**, v.42, p.1153-1162, 2009 (a).

- RIBEIRO, A. P. B.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil: Physico-chemical properties and food applications. **Food Research International**. Ontario, v.42, p.401-410, 2009 (b).
- RIBEIRO, A. P. B.; BASSO, R. C.; GRIMALDI, R.; GIOIELLI, L. A.; GONÇALVES, L. A. G. Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. **Food Analytical Methods**, v.2, p.282-302, 2009 (c).
- RODRIGUES, J. N.; GIOIELLI, L. A.; ANTON, C. Propriedades físicas de lipídios estruturados obtidos de misturas de gordura do leite e óleo de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.23, n.2, p.226-233, 2003.
- ROSSEAU, D. The microstructure of chocolate. In: MCCLEMENTS, D. J. **Understanding and Controlling the Microstructure of Complex Foods**. Woodhead, Canadá, p. 648-690, 2007.
- ROUSSET, P. Modeling crystallization kinetics of triacylglycerols. In: MARANGONI, A. G. & NARINE, S. S. **Physical Properties of Lipids**. Marcel Dekker, New York, p.1-36, 2002.
- SALUNKHE, D. K.; ADSULE, R. N.; CHAVAN, J. K.; KADAM, S. S. **World Oilseed: Chemistry, Technology, and Utilization**., New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- SATO, K. Molecular aspects in fat polymorphism. In: WIDLAK, N., HARTEL R., NARINE S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 1-16, 2001.
- SATO, K.; UENO, S. Molecular interactions and phase behavior of polymorphic fats. In: GARTI N., SATO, K. **Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems**. New York: Marcel Dekker, p. 177-210, 2001.
- SCHENCK, H.; PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. **Radiation Physics and Chemistry**. New York, v.71, p.829-835, 2004.
- SHUKLA, V. K. S. Cocoa butter, cocoa butter equivalents, and cocoa butter substitutes. **Handbook of Functional Lipids**. Taylor & Francis Group LLC, p. 279-307, 2006.
- SIEW, W. L.; TANG, T. S.; OH, F. C. H.; CHONG, C. L.; TAN, Y. A. Identity characteristics of Malaysian palm oil products. *Elais*, v.5, p. 38-46, 1993.
- SMITH, K. W. Crystallization of palm oil and its fractions. In: GARTI, N.; SATO, K. **Crystallization Processes in Fats and Lipid Systems**. New York: Marcel Dekker, p. 257-380, 2001 (a).
- SMITH, K. W. Cocoa butter and cocoa butter equivalents. In: GUNSTONE, F. D. **Structured and Modified Lipids**. New York: Marcel Dekker, p. 401-422, 2001 (b).

- TANG, D.; MARANGONI, A. G. Microstructure and fractal analysis of fat crystal networks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, n.5, v.83, p.377-388, 2006.
- TIMMS, R. E. **Confectionery Fats Handbooks: Properties, Production and Application**. England: The Oil Press, v.14, 2003.
- TORBICA, A.; JOVANOVIĆ, O.; PAJIN, B. The advantages of solid fat content determination in cocoa butter and cocoa butter equivalents by the Karlshamns method. **European Food Research Technology**. Springer-Verlag, p. 385-391, 2006.
- VAZQUEZ, J. F. T.; ALVARADO, E. D.; CORONADO, V. H.; ALONSO, M. A. C. Triacylglyceride Crystallization in Vegetable Oils: Application of Models, Measurements, and Limitations. In: WIDLAK, N.; HARTEL, R.; NARINE, S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 53-78, 2001.
- WALSTRA P. **Physical Chemistry of Food**. New York, NY: Marcel Dekker, 2003.
- WANG, T. Soybean oil. In: GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses**. Boca Raton, Florida, U.S.A: CRC Press LLC, p. 18-52, 2002.
- WRIGHT, A. J.; NARINE, S. S.; MARANGONI, A. G. Comparison of experimental techniques used in lipid crystallization studies. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.77, p.1239-1242, 2000.
- YAP, P. H.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Crystallization characteristics of hydrogenated canola oil as affected by addition of palm oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.66, n.12, p.1792-1795, 1989 (a).
- YAP, P. H.; DEMAN, J. M.; DEMAN, L. Polymorphism of palm oil and palm oil products. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.66, p.693-697, 1989 (b).

APÊNDICES

APÊNDICE A

A composição de ácidos graxos da amostra de óleo de palma e dos *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH estão apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1. Composição em ácido graxos das matérias-primas (%).

AG	Nomenclatura	% (m/m)					
		PA	PMTH	PATH	AGTH	SJTH	CRTH
C6:0	Capróico	0,04	0,18	-	-	-	-
C8:0	Caprílico	0,12	2,98	-	-	-	-
C10:0	Cáprico	0,12	3,07	-	-	-	-
C12:0	Láurico	1,69	45,82	0,42	-	-	0,17
C14:0	Mirístico	1,30	15,73	0,9	0,8	0,11	0,14
C15:0	Pentadecanóico	0,06	-	-	-	-	0,04
C16:0	Palmítico	40,37	9,17	36,3	23,25	10,57	2,82
C16:1	Palmitoléico	0,13	-	-	-	-	-
C17:0	Margárico	0,11	-	-	-	-	0,07
C17:1	Heptadecenóico	0,03	-	-	-	-	-
C18:0	Esteárico	4,86	22,73	61,06	73,79	87,22	31,56
C18:1	Oléico	41,47	0,06	0,51	0,96	0,11	0,25
C18:2	Linoléico	8,76	-	0,09	0,71	-	0,20
C18:3	Linolênico	0,18	-	-	-	-	0,05
C20:0	Araquídico	0,39	0,26	0,57	0,35	0,77	6,24
C20:1	Gadoléico	0,15	-	-	-	-	-
C22:0	Behênico	0,09	-	0,15	0,14	1,03	55,82
C22:1	Erúcico	-	-	-	-	-	0,55
C24:0	Lignocérico	0,15	-	-	-	0,19	2,09
Saturados		49,29	99,94	99,40	98,33	99,89	98,95
Insaturados		50,72	0,06	0,60	1,67	0,11	1,05

(-) não detectado

APÊNDICE B

Por intermédio da determinação de ácidos graxos e análise de composição triacilglicerólica por cromatografia gasosa foi possível estimar a composição de TAGs para a amostra de óleo de palma e de misturas com os *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH. Os dados estão apresentados na Tabela B.1 e foram calculados pela % da área do cromatograma.

Tabela B.1. Composição de triacilgliceróis do óleo de palma e das misturas com os *hardfats* (% área do cromatograma).

TAG	% (m/m)															
	PA	99:1 PMTH	97:3 PMTH	95:5 PMTH	99:1 PATH	97:3 PATH	95:5 PATH	99:1 AGTH	97:3 AGTH	95:5 AGTH	99:1 SJTH	97:3 SJTH	95:5 SJTH	99:1 CRTH	97:3 CRTH	95:5 CRTH
CyLaLa	-	0,06	0,17	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CLaLa	-	0,08	0,23	0,39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaLaLa	-	0,21	0,64	1,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaLaM	-	0,17	0,50	0,83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaLaP	-	0,10	0,30	0,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaLaS	-	0,10	0,29	0,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaMS	-	0,07	0,22	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaPS	-	0,06	0,17	0,29	-	0,01	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LaOO	0,37	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35
LaSS	-	0,07	0,20	0,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MOP	1,37	1,36	1,33	1,30	1,36	1,33	1,30	1,36	1,33	1,30	1,36	1,33	1,30	1,36	1,33	1,30
PPP	5,96	5,90	5,78	5,66	5,96	5,97	5,98	5,92	5,83	5,74	5,90	5,78	5,66	5,90	5,78	5,66
MSS	-	0,03	0,10	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PLP	7,55	7,47	7,32	7,17	7,47	7,32	7,17	7,47	7,32	7,17	7,47	7,32	7,17	7,47	7,32	7,17
POP	21,56	21,34	20,91	20,48	21,34	20,91	20,48	21,34	20,91	20,48	21,34	20,91	20,48	21,34	20,91	20,48
PSP	9,71	9,61	9,42	9,22	9,94	10,40	10,87	9,78	9,92	10,06	9,65	9,52	9,40	9,61	9,42	9,22
PLL	1,3	1,29	1,26	1,24	1,29	1,26	1,24	1,29	1,26	1,24	1,29	1,26	1,24	1,29	1,26	1,24
PLO	5,5	5,45	5,34	5,23	5,45	5,34	5,23	5,45	5,34	5,23	5,45	5,34	5,23	5,45	5,34	5,23
POL	3,54	3,50	3,43	3,36	3,50	3,43	3,36	3,50	3,43	3,36	3,50	3,43	3,36	3,50	3,43	3,36
POO	22,35	22,13	21,68	21,23	22,13	21,68	21,23	22,13	21,68	21,23	22,13	21,68	21,23	22,13	21,68	21,23
POS	8,86	8,77	8,59	8,42	8,77	8,59	8,42	8,77	8,59	8,42	8,77	8,59	8,42	8,77	8,59	8,42
PSS	-	0,03	0,10	0,16	0,39	1,18	1,96	0,45	1,34	2,23	0,29	0,86	1,43	0,02	0,06	0,10
OLL	0,37	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35	0,37	0,36	0,35
OOL	1,82	1,80	1,77	1,73	1,80	1,77	1,73	1,80	1,77	1,73	1,80	1,77	1,73	1,80	1,77	1,73
OOO	6,01	5,95	5,83	5,71	5,95	5,83	5,71	5,95	5,83	5,71	5,95	5,83	5,71	5,95	5,83	5,71
POA	0,66	0,65	0,64	0,63	0,65	0,64	0,63	0,65	0,64	0,63	0,65	0,64	0,63	0,65	0,64	0,63
SOO	3,07	3,04	2,98	2,92	3,04	2,98	2,92	3,04	2,98	2,92	3,04	2,98	2,92	3,04	2,98	2,92
SSS	-	0,03	0,09	0,14	0,21	0,63	1,05	0,37	1,12	1,86	0,66	1,99	3,31	0,04	0,12	0,19
SSA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,05	0,08	-	-	-
PSBe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	0,31	0,52
SSBe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,25	0,42
SABe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,46	0,76
SBeBe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	0,89	1,49
ABeBe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	0,26	0,43
BeBeBe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19	0,57	0,94
BeBeLg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,09	0,15

APÊNDICE C

A fim de averiguar a estabilidade física e as propriedades sensoriais da amostra de óleo de palma e das misturas com os *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH, determinou-se o conteúdo de gordura sólida em diversas temperaturas. Os valores encontrados estão apresentados na Tabela C.1.

Tabela C.1: Conteúdo de gordura (%) em função da temperatura do óleo de palma e de misturas com os *hardfats* PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH.

Amostra	Temperatura (°C)										
	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
PA	68,54	55,15	39,60	26,39	15,02	8,30	4,31	0,59	0,21	-	-
99:1 PMTH	68,32	54,02	39,22	26,33	15,20	8,30	4,61	0,43	0,45	-	-
97:3 PMTH	68,78	54,87	39,55	26,54	14,96	8,70	4,39	0,19	0,31	-	-
95:5 PMTH	69,14	54,93	39,22	26,51	15,25	8,48	4,51	0,43	0,03	-	-
99:1 PATH	69,29	55,73	40,52	28,13	17,04	9,62	5,62	1,31	0,40	-	-
97:3 PATH	69,50	56,67	42,73	31,17	19,86	12,50	7,84	3,98	0,19	-	-
95:5 PATH	69,84	58,52	45,30	34,24	22,73	15,29	10,49	6,04	0,60	-	-
99:1 AGTH	69,14	55,71	40,27	27,76	16,68	9,58	5,49	1,71	0,19	-	-
97:3 AGTH	69,11	56,79	42,78	31,03	19,77	12,14	8,00	3,85	0,05	-	-
95:5 AGTH	69,53	57,77	45,20	33,89	22,63	15,21	10,67	5,70	1,09	0,60	-
99:1 SJTH	69,20	55,69	40,33	27,95	16,62	9,64	5,46	1,75	0,08	-	-
97:3 SJTH	68,66	57,11	42,79	30,70	19,42	12,34	7,86	3,66	0,32	-	-
95:5 SJTH	68,95	58,77	45,15	33,29	22,08	14,72	10,23	5,63	2,17	1,07	0,40
99:1 CRTH	59,15	49,87	38,28	25,75	14,83	9,02	4,84	0,76	0,87	0,27	-
97:3 CRTH	62,43	52,47	40,16	27,69	16,82	10,88	6,81	2,73	2,55	1,21	0,97
95:5 CRTH	63,45	53,15	41,13	28,70	18,31	12,14	8,28	4,60	3,71	2,46	0,53

APÊNDICE D

À 25°C alguns cristais de baixo ponto de fusão, como os Cristais β , estão presentes em sua forma líquida, o que dificulta a identificação nas amostras de óleos e gorduras por intermédio da difração de Raios-X. Em razão disto, avaliou-se o hábito cristalino nas misturas com PMTH, PATH, AGTH, SJTH e CRTH a temperatura de -20°C. A Figura D.1 mostra os picos difratados, evidenciando aqueles encontrados a temperatura de 25°C.

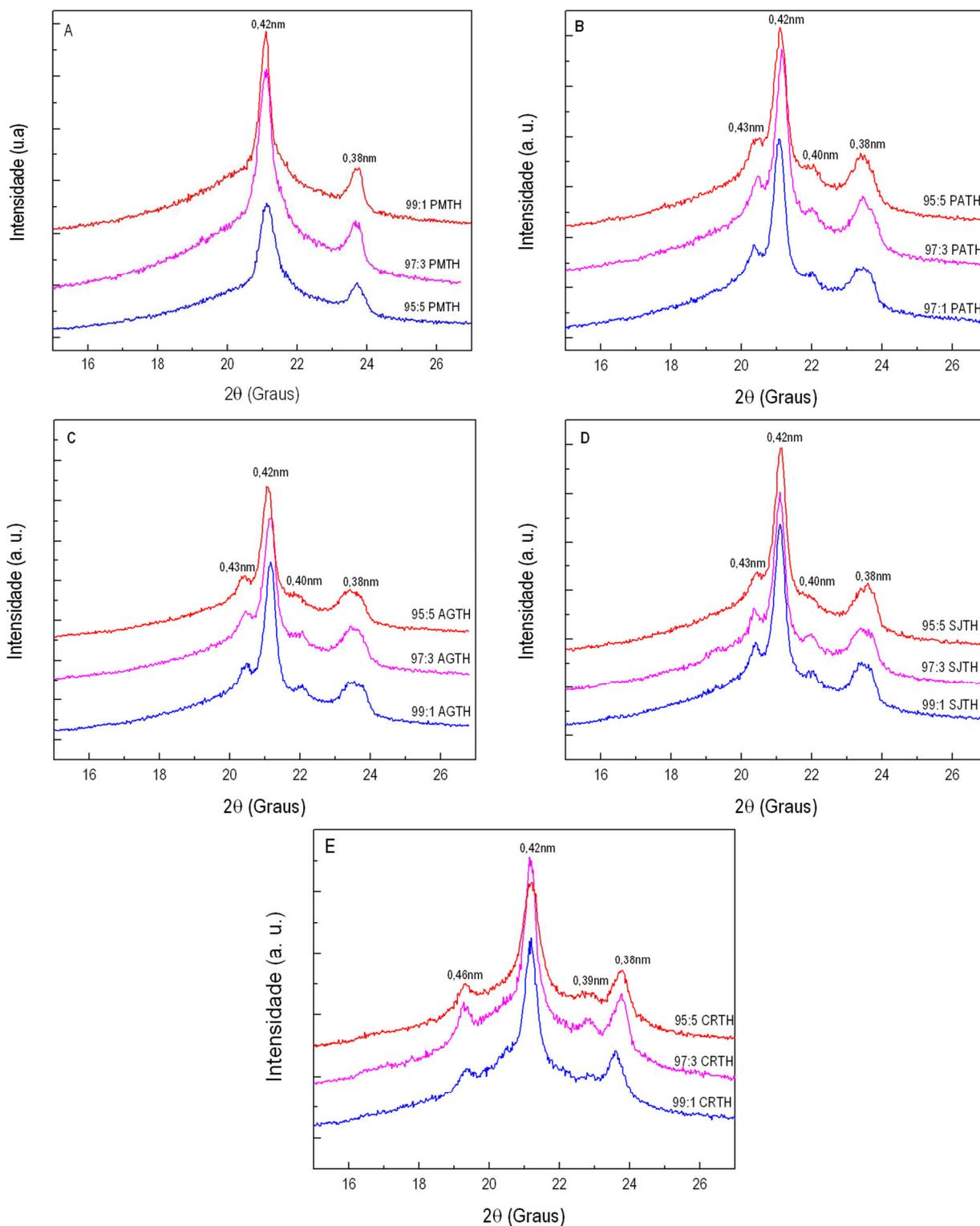


Figura D.1. Difração de Raios-X a temperatura de -20°C das misturas de óleo de palma com *hardfats* nas proporções de 99:1, 97:3 e 95:5: A) PMTH; B) PATH; C) AGTH; D) SJTH e E) CRTH.