



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE GORDURAS ALTERNATIVAS  
NA CRISTALIZAÇÃO DA MANTEIGA DE CACAU**

LEDA BATTESTIN QUAST

Orientador: Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Co-orientador: Pesquisador Dr. Valdecir Luccas

Tese de Doutorado apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química  
como requisito parcial à obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Química  
da Universidade Estadual de Campinas.

CAMPINAS –SP

2008

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

Q28i Quast, Leda Battestin  
Estudo do efeito da adição de gorduras alternativas na  
cristalização da manteiga de cacau / Leda Battestin  
Quast. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Manteiga de cacau. 2. Cupuaçu. 3. Óleos e  
gorduras alimentícias. 4. Raios X – Difração. 5.  
Cristalização. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Influence of the addition of alternative fats on cocoa butter  
crystallization

Palavras-chave em Inglês: Cocoa butter, Pre-crystallization (Tempering),  
Cupuassu, CBR, CBS, X-ray diffraction, Snap test

Área de concentração: Engenharia de Processos

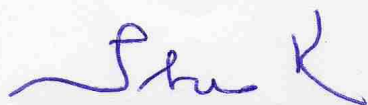
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Flávio Luis Schmidt, Lireny  
Aparecida Guaraldo Gonçalves, Kelly de Oliveira Cohen

Data da defesa: 15/04/2008

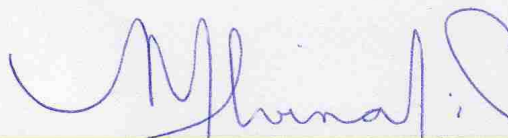
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Leda Battestin Quast e aprovada em 15 de Abril de 2008 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch  
Faculdade de Engenharia Química



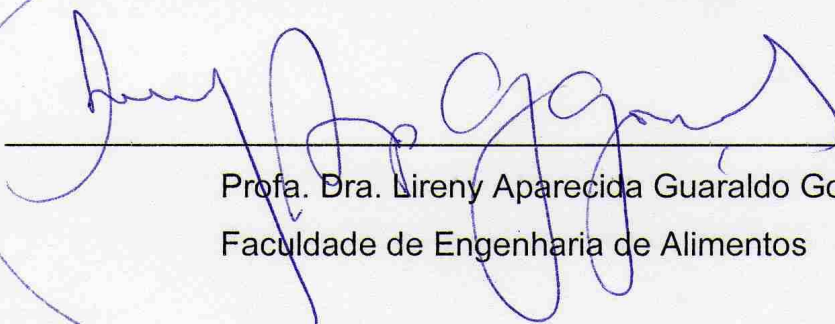
---

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl  
Faculdade de Engenharia Química



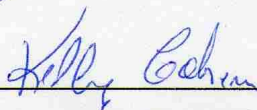
---

Prof. Dr. Flávio Luis Schmidt  
Faculdade de Engenharia de Alimentos



---

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves  
Faculdade de Engenharia de Alimentos



---

Pesquisadora Dra. Kelly de Oliveira Cohen  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

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

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Theo K', is positioned above a horizontal line.

---

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Theo Guenter Kieckbusch pelos ensinamentos transmitidos e pela capacidade de ensinar, que tomarei como referência.

Ao Pesquisador Valdecir Luccas pelo apoio técnico, suporte e auxílio durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Aos pesquisadores, funcionários e estagiários do Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolates (ITAL) que possibilitaram a realização deste trabalho.

À Professora Lireny A.G. Gonçalves, Renato Grimaldi, Rosana Nogueira e demais funcionários que contribuíram nas análises químicas, interpretação dos resultados e pelas sugestões durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos pesquisadores Alfredo de Almeida Vitali e Luciano Armiliato do Grupo de Engenharia e Pós-Colheita (ITAL) pelo suporte e auxílio em questões técnicas do trabalho.

Ao Professor Lisandro P. Cardoso e José A. Fraymann do Laboratório de Difração de raios-X do Instituto de Física pela disponibilidade de realização e auxílio na interpretação das análises de Difração de raios-X.

Ao Professor Dr. Paulo Sakanaka e Lyssa S. Sakanaka no auxílio das análises de cristalinidade relativa das amostras.

Às empresas que colaboraram com o fornecimento das matérias-primas utilizadas neste estudo.

À Tatiane Roth que auxiliou nos ensaios de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores da banca de defesa de tese que contribuíram com sugestões e melhorias.

À todos, muito obrigada.

À toda minha família, em especial à minha irmã Vania que sempre esteve presente em todos os momentos durante esta jornada.

Com todo carinho ao meu marido Ernesto que não mediu esforços para auxiliar na realização deste trabalho e que sempre esteve ao meu lado,

Dedico.

## RESUMO

QUAST, Leda Battestin. Influência da adição de gorduras alternativas low e zero trans na cristalização da manteiga de cacau. 2008. 117p. Tese(Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2008.

A influência da incorporação de gorduras alternativas *low* e zero *trans* na cristalização da manteiga de cacau foi avaliada através da caracterização física de misturas binárias de manteiga de cacau com gordura de cupuaçu, gordura CBR *low trans* e gordura CBS, nas proporções de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 %. O processo de pré-cristalização (temperagem) foi realizado em um reator encamisado de escala piloto dotado de um agitador e com capacidade para 700 mL. As amostras foram caracterizadas através da curva de sólidos, tensão de ruptura (*snap test*), calorimetria diferencial de varredura e difração de raios-X. A melhor condição de pré-cristalização da manteiga de cacau pura (taxa de resfriamento de 1,8 °C/min, cristalização à 24 °C por um tempo de 8 minutos) também foi utilizada nos ensaios com as misturas, com exceção das amostras com 20, 25 e 30 % de CBR e CBS que foram pré-cristalizadas a 23 °C por 10 minutos. A manteiga de cacau apresentou um perfil de fusão de gordura na boca,  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$ , de 59,2 %, que sofreu apenas pequenas alterações com a adição de até 20 % de cupuaçu e até 30 % de CBR. A curva do conteúdo de sólidos sugere a formação de um eutético entre a manteiga de cacau e a gordura CBS. A tensão de ruptura para a manteiga de cacau foi de 2,48 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> e a adição das gorduras tende a diminuí-la, sendo que com 30 % de cupuaçu e 30 % de CBR esse valor foi 1,90 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> e 1,81 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Para a amostra com 30 % de CBS a tensão de ruptura baixou para 0,39 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>. Observou-se uma diminuição do ponto de fusão das misturas quando comparadas à da manteiga de cacau pura. A difração de raios-X identificou a forma cristalina  $\beta$  como predominante para a manteiga de cacau e para a gordura de cupuaçu enquanto que para as gorduras CBR e CBS a principal forma cristalina é a  $\beta'$ . A incorporação de apenas 10 % das gorduras CBR e CBS à manteiga de cacau promoveu interferências na estruturação cristalina das amostras. O estudo indicou ser possível adicionar até 30 % de gordura de cupuaçu ou CBR e até 10 % de gordura CBS sem alterar de forma sensível os atributos físicos da manteiga de cacau.

Palavras-chave: manteiga de cacau, temperagem, cupuaçu, CBR, CBS, difração de raios-X, tensão de ruptura.

## ABSTRACT

QUAST, Leda Battestin. Influence of the addition of low and zero trans alternative fats on cocoa butter crystallization. 2008. 117p. Tese(Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2008.

Physical properties of pre-crystallized cocoa butter with the addition of alternative low and zero trans fats were studied. Binary mixtures of cocoa butter were conducted using cupuassu fat, CBR low trans and CBS at 5, 10, 15, 20, 25 and 30 % (w/w) levels. Pre-crystallization was carried out using a lab scale jacket vessel (700 mL) with stirring system. Samples were evaluated by means of solid fat content, snap test, differential scanning calorimetry and X-Ray diffraction. The better condition for plain cocoa butter pre-crystallization was determined as follows: cooling rate ( $1,8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), crystallization time (8 minutes), crystallization temperature ( $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). These conditions were also used for mixtures pre-crystallization (tempering). Mixtures with 20, 25 and 30 % of CBR and CBS were pre-crystallized at  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 10 minutes. Regarding to solid fat content, cocoa butter fusion profile  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  was 59,2 %. Similar values were obtained for mixtures with up to 30 % of cupuassu and up to 30 % of CBR fats. Mixtures with CBS fat indicated eutectic effect. Snap value for crystallized cocoa butter was  $2,48\text{ kg}_f/\text{cm}^2$ . The snap values decreased with the increase of the alternative fats proportion. Mixtures containing cupuassu fat or CBR have similar trend regarding to snap values profile. For mixtures with 30 % of cupuassu and CBR the snap values were  $1,90\text{ kg}_f/\text{cm}^2$  and  $1,81\text{ kg}_f/\text{cm}^2$ , respectively. CBS 30% have the lowest snap value ( $0,39\text{ kg}_f/\text{cm}^2$ ). Similar trend was observed regarding to melting point. Alternative fats incorporation decreased the melting point of the mixtures. Regarding to X-Ray diffraction, cocoa butter and cupuassu fat patterns results showed the formation of  $\beta$  phase. For CBS and CBR patterns, there are evidence of  $\beta'$  phase formation. The addition of 10 % CBR and CBS fat to cocoa butter was detected by X-ray diffraction patterns. The addition of up to 30 % cupuassu or CBR fat, and up to 10 % CBS butter showed no significant differences of physical properties when compared to cocoa butter.

Key-words: cocoa butter, pre-crystallization (tempering), cupuassu, CBR, CBS, X-ray diffraction, snap test.

# SUMÁRIO

|                                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|
| RESUMO.....                                                                             | vii  |
| ABSTRACT .....                                                                          | viii |
| 1 INTRODUÇÃO .....                                                                      | 1    |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                                           | 3    |
| 2.1 Chocolate e legislação.....                                                         | 3    |
| 2.2 Manteiga de cacau .....                                                             | 5    |
| 2.3 Polimorfismo e propriedades de cristalização.....                                   | 7    |
| 2.4 Gorduras alternativas à manteiga de cacau .....                                     | 16   |
| 2.4.1 Gorduras que necessitam de temperagem .....                                       | 17   |
| 2.4.2 Gorduras que não necessitam de temperagem .....                                   | 19   |
| 2.5 Técnicas analíticas para estudos de cristalização em óleos e gorduras .....         | 27   |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                              | 30   |
| 3.1 Matérias-primas .....                                                               | 30   |
| 3.2 Caracterização química das matérias-primas.....                                     | 30   |
| 3.3 Caracterização física das gorduras e das misturas .....                             | 32   |
| 3.3.1 Teor de gordura sólida .....                                                      | 33   |
| 3.3.2 Tensão de ruptura (snap test).....                                                | 33   |
| 3.3.3 Propriedades térmicas .....                                                       | 34   |
| 3.3.4 Difração de raios-X.....                                                          | 35   |
| 3.4 Procedimento experimental .....                                                     | 36   |
| 3.4.1 Pré-cristalização.....                                                            | 36   |
| 3.4.2 Moldagem .....                                                                    | 39   |
| 3.4.3 Resfriamento.....                                                                 | 39   |
| 3.4.4 Embalagem e armazenamento .....                                                   | 39   |
| 3.5 Cristalização da manteiga de cacau pura.....                                        | 39   |
| 3.5.1 Grau de cristalização – TI .....                                                  | 41   |
| 3.6 Ensaio com misturas de gorduras.....                                                | 41   |
| 3.6.1 Viscosidade aparente.....                                                         | 42   |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                           | 44   |
| 4.1 Caracterização química das gorduras .....                                           | 44   |
| 4.2 Otimização das condições de pré-cristalização da manteiga de cacau pura....         | 51   |
| 4.3 Resfriamento da manteiga de cacau pré-cristalizada .....                            | 59   |
| 4.4 Pré-cristalização das misturas contendo manteiga de cacau, cupuaçu, CBR e CBS ..... | 62   |
| 4.4.1 Viscosidade aparente.....                                                         | 65   |
| 4.5 Caracterização física das gorduras .....                                            | 67   |
| 4.5.1 Teor de gordura sólida .....                                                      | 68   |
| 4.5.2 Tensão de ruptura (snap test).....                                                | 77   |
| 4.5.3 Propriedades térmicas .....                                                       | 81   |

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.4 Difração de raios-X.....                        | 91  |
| 5 CONCLUSÕES .....                                    | 101 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....              | 103 |
| 7 REFERÊNCIAS.....                                    | 104 |
| ANEXO A .....                                         | 115 |
| A.1 Neutralização química da gordura de cupuaçu ..... | 115 |

## 1 INTRODUÇÃO

O chocolate é um produto muito energético e apreciado desde o século XVII. É composto basicamente por manteiga de cacau, *liquor*, açúcar, aromas e aditivos, podendo ter ou não a presença de leite em pó. Na fabricação do chocolate, a manteiga de cacau sem dúvida é o componente de maior importância tecnológica e comercial.

O objetivo deste trabalho é avaliar por meio de análises físicas e químicas, a influência da adição de gorduras vegetais na cristalização de misturas contendo manteiga de cacau e gordura de cupuaçu, gordura CBR *low trans* e gordura CBS.

O estudo das características de cristalização das misturas servirá como base para o desenvolvimento de parâmetros de processo na fabricação de chocolates de alta qualidade que contém essas gorduras. A legislação brasileira atual, a Resolução RDC 264 de 2005, da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), permite a substituição parcial da manteiga de cacau por gorduras alternativas na fabricação de chocolate. O requisito atual é de que o chocolate contenha, no mínimo, 25 % em massa de sólidos totais de cacau.

A gordura de cupuaçu foi escolhida neste trabalho por já ter sido fonte de estudos de fracionamento térmico realizados por Luccas (2001) e Ruscheinsky (2005) com ótimos resultados obtidos em relação às suas possíveis aplicações na fabricação de chocolates. Aliado a isso, o cupuaçu é um fruto nativo da Amazônia largamente utilizado na produção de geléias, bombons e produtos análogos ao chocolate, além do que é uma alternativa sócio-econômica para populações daquela região. Foi escolhida uma gordura de origem não-láurica (CBR – *Cocoa butter replacer*) com características de gordura *low trans* visando uma aplicação mais específica em função da Resolução RDC nº 360, de 2003, que obriga a indicação do teor de ácidos graxos *trans* na rotulagem nutricional de alimentos industrializados. Outra gordura selecionada foi a gordura CBS (*Cocoa butter substitute*) por ser de origem láurica e ambas (CBR e CBS) são originárias de uma mesma matéria-prima, o fruto da palma, largamente produzido na região norte do Brasil, mais especificamente no estado do Pará.

Para atingir o objetivo proposto, inicialmente foram avaliadas as melhores condições de temperagem ou pré-cristalização da manteiga de cacau pura. A resposta obtida para a avaliação do processo de pré-cristalização foram as medidas do índice de temperagem e da tensão de ruptura. Após a definição dos melhores parâmetros como taxa de resfriamento, temperatura e tempo de cristalização, foram preparadas as misturas binárias de manteiga de cacau com as gorduras alternativas nas proporções de 5 a 30 %. As misturas por sua vez foram pré-cristalizadas baseado nos parâmetros obtidos para a manteiga de cacau pura. Nas misturas cristalizadas foram realizadas determinações de textura, calorimetria, difração de raios-X bem como análise do teor de gordura sólida em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos por meio da caracterização física e análise química das gorduras serviram como base científica para estabelecer o percentual de gordura que pode ser adicionado à manteiga de cacau sem alterar significativamente as suas propriedades físicas, bem como verificar a forma cristalina predominante nas misturas após o processo de cristalização. Os resultados obtidos servirão como base para empresas produtoras de chocolates e produtos análogos, bem como para futuras pesquisas científicas no sentido de estudar parâmetros para a fabricação de chocolates de alta qualidade obtidos com manteiga de cacau e misturas de gorduras.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Chocolate e legislação

O Brasil é o quarto maior produtor de chocolates, atrás dos Estados Unidos da América, Alemanha e Reino Unido. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados – ABICAB, o faturamento do setor em 2005 foi de R\$ 8,5 bilhões, sendo R\$ 5,6 bilhões em chocolates, R\$ 2,5 bilhões em balas, confeitos e gomas de mascar e R\$ 466 milhões em amendoins. As exportações geraram US\$ 323 milhões, com uma venda total de 205 mil toneladas de produtos para 152 países. Os 10 maiores compradores foram Estados Unidos, África do Sul, Argentina, Paraguai, Bolívia, Chile, Canadá, México, Uruguai e Angola (ABICAB, 2008).

Pela legislação europeia (Diretiva 73/24/EEC), na fabricação de chocolates, além da manteiga de cacau, é permitida a adição de outras gorduras vegetais até o nível de 5 % sobre o produto final (SIMONEAU et al., 1999).

Conforme a legislação brasileira, até 2003, só podia ser denominado de chocolate o produto composto unicamente por manteiga de cacau como fase gordurosa, além da gordura de leite, presente nos chocolates ao leite e branco. Quando se acrescentava outras gorduras vegetais o produto era denominado de “chocolate composto” ou “chocolate fantasia”, ou ainda “*compounds*”. Com as mudanças na legislação e a recente entrada em vigor da Resolução RDC 264, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), hoje chocolate é definido como “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 % em massa de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variadas” (ANVISA, 2005).

Essa mudança abriu novas perspectivas para os fabricantes de gorduras e de chocolates, já que permite a substituição parcial da manteiga de cacau por

outras gorduras vegetais alternativas. No entanto, diferentemente da legislação aplicada em países da Ásia, Europa e Estados Unidos, que estabelece critérios bem definidos determinando o tipo de gordura alternativa a ser utilizada, no Brasil qualquer tipo de gordura vegetal pode ser empregada e, como consequência, o custo e a funcionalidade passaram a ser os critérios de escolha.

O chocolate é um alimento muito consumido devido as suas características de sabor associadas ao bem estar durante a degustação. O chocolate geralmente é constituído por cerca de 28 a 42 % de manteiga de cacau, partículas de sacarose e sólidos de cacau, baunilha como agente aromatizante além da lecitina que funciona como emulsificante, cujo conteúdo pode variar de 0,3 a 0,5 % (JOVANOVIC et al., 1995; MIQUEL et al., 2001). A massa de chocolate é uma suspensão semi-sólida de partículas de açúcar e cacau, que representam cerca de 70 % do total, dispersas em uma fase contínua cuja característica pode ser influenciada por diversos fatores tais como teor de gordura, tipo e quantidade de emulsificantes, teor de umidade, quantidade de manteiga de cacau ou outras gorduras adicionadas, distribuição e tamanho das partículas e temperatura. Durante o processamento do chocolate, um número de apropriadas operações técnicas são responsáveis pela harmonização dos ingredientes cujo objetivo é obter um sistema com atributos reológicos e físico-cristalográficos bem definidos (JOVANOVIC et al., 1995; AFOAKWA et al., 2007).

Óleos e gorduras vegetais são sistemas multicomponentes que contém diferentes triacilgliceróis (triacilgliceróis-TGA). O empacotamento molecular dos triacilgliceróis é determinado por condições termodinâmicas que regem o comportamento de sistemas sólido-líquidos. A estrutura tridimensional e o comportamento dos triacilgliceróis são os fatores principais que determinam as propriedades físicas e funcionais do chocolate, como reologia, textura, aparência e espalhabilidade dos produtos que o formam (MARTINEZ et al., 2007).

## 2.2 Manteiga de cacau

A manteiga de cacau, bem como a gordura do leite e gorduras alternativas, representam a fase contínua no chocolate e são responsáveis pela dispersão dos outros constituintes (LANNES et al., 2003). A manteiga de cacau é uma das mais importantes e mais caras matérias-primas do chocolate. É responsável por diversas características de qualidade, como dureza e quebra à temperatura ambiente, fusão rápida e completa na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento de aroma e sabor na degustação (LIPP e ANKLAM, 1998; SIMONEAU et al., 2000; LUCCAS, 2001; LIPP et al., 2001; MIQUEL et al., 2001).

A manteiga de cacau contém teores substanciais de 2-oleoil-glicerídeos de ácido palmítico e esteárico, que lhe conferem características únicas e valiosas de cristalização e de derretimento, com ponto de fusão próximo a temperatura do corpo humano. Entretanto, seu alto custo inviabiliza a sua utilização em muitos produtos alimentícios e faz com que seja substituída por outras gorduras de custo mais acessível (FACIOLI, 1996).

A manteiga de cacau é composta, basicamente, por triacilgliceróis (aproximadamente 98 %), além de mono e diacilgliceróis, ácidos graxos livres e outros compostos minoritários como esteróis e tocoferóis. A composição em ácidos graxos tem grande importância devido aos seus aspectos nutricionais e funcionais (LIPP e ANKLAM, 1998). Três principais ácidos graxos são encontrados na manteiga de cacau, o palmítico (P), o esteárico (S) e o oléico (O). Praticamente todo o ácido oléico encontra-se esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto que os ácidos saturados são freqüentemente encontrados nas posições 1 e 3 (MIQUEL et al., 2001; MACMILLAN et al., 2002; VAZQUEZ et al., 2004; MARTÍNEZ et al., 2007). A manteiga de cacau possui três principais triacilgliceróis simétricos, POP (1,3-Dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-Palmito-2-óleo-3-estearo triacilglicerol) e SOS (1,3-Diestearo-2-óleo triacilglicerol), os quais, somados, podem representar mais de 75 % da composição da gordura. Enquanto que os ácidos graxos na posição 1 e 3 são os mais intercambiáveis e

muito difícil de serem diferenciados, os ácidos graxos da posição 2 são os que apresentam maior interesse técnico. A Tabela 2.1 apresenta a composição mínima e máxima em ácidos graxos determinado em manteigas de cacau.

Tabela 2.1 – Variação da composição em ácidos graxos na manteiga de cacau.

| <b>Ácidos Graxos</b>     | <b>% da área de cromatograma</b> |               |
|--------------------------|----------------------------------|---------------|
|                          | <b>mínimo</b>                    | <b>máximo</b> |
| Ácido Palmítico : C16:0  | 24,9                             | 25,8          |
| Ácido Esteárico : C18:0  | 33,3                             | 37,6          |
| Ácido Oléico : C18:1     | 32,7                             | 36,5          |
| Ácido Linoléico : C18:2  | 2,6                              | 3,5           |
| Ácido Linolênico : C18:3 | 0,1                              | 0,2           |
| Ácido Araquídico : C20:0 | 1,0                              | 1,2           |
| Ácido Behêmico : C22:0   | 0,1                              | 1,0           |

Fontes: Lipp e Anklam (1998) e Luccas (2001)

A Tabela 2.2 apresenta os principais triacilgliceróis presentes em manteigas de cacau provenientes de diferentes países.

Tabela 2.2 – Principais triacilgliceróis presentes na manteiga de cacau de acordo com sua origem (% da área de cromatograma).

| <b>Triacilglicerol</b> | <b>País de origem</b> |                |             |                |               |
|------------------------|-----------------------|----------------|-------------|----------------|---------------|
|                        | <b>Equador</b>        | <b>Malásia</b> | <b>Gana</b> | <b>Nigéria</b> | <b>Brasil</b> |
| POP                    | 15,3                  | 13,8           | 15,2        | 14,8           | 14,0          |
| SOS                    | 26,9                  | 28,4           | 26,8        | 26,4           | 23,7          |
| POS                    | 36,3                  | 36,6           | 37,3        | 37,4           | 34,6          |

Fonte: Lipp e Anklam (1998)

POP - (1,3-Di-palmito-2-óleo Triacilglicerol)

SOS – (1,3-Di-estearo-2-óleo Triacilglicerol)

POS – (1-Palmito-2-óleo-3-estearo Triacilglicerol)

A composição química da manteiga de cacau pode variar dependendo das condições climáticas e de fatores relacionados ao cacauzeiro, como tipo de cultivar, condições de crescimento e idade. Além disso, também pode ser influenciada pelas condições de processamento das amêndoas. Essas diferenças na composição química afetam as propriedades físicas que se refletem na fabricação de chocolates (FOUBERT et al., 2004).

### 2.3 Polimorfismo e propriedades de cristalização

Os triacilgliceróis apresentam complexo polimorfismo, fortemente influenciado pela transferência de calor, de massa e de quantidade de movimento durante as condições de cristalização. Dependendo da taxa de resfriamento e da agitação, o empacotamento dos triacilgliceróis pode ocorrer em três principais formas cristalinas que são a alfa ( *$\alpha$ -hexagonal sub-cell*), beta prima ( *$\beta'$ -orthorhombic sub-cell*) e beta ( *$\beta$ -triclinic sub-cell*). O comportamento de cristalização dos triacilgliceróis é um fator muito importante pois determina algumas propriedades físicas como consistência e plasticidade das gorduras (MAZZANTI et al., 2003; CZERNIAK et al., 2005; PISKA et al., 2005). A Forma  $\alpha$  é a que possui menor estabilidade termodinâmica e se transforma facilmente nas Formas  $\beta'$  ou  $\beta$ , dependendo do tratamento térmico. Estudos realizados por meio da técnica de difração de raios-X, sugeriram que as Formas  $\alpha$  e  $\beta'$  podem ser cristalizadas partindo diretamente de uma gordura líquida. A Forma  $\beta$  pode ser obtida pela cristalização de uma gordura líquida, pela transformação da Forma  $\beta'$  ou da Forma  $\alpha$  (MARANGONI e MCGAULEY, 2003).

Na Figura 2.1 observa-se diversas transformações polimórficas envolvendo a cristalização de triacilgliceróis. As três formas foram cristalizadas diretamente da forma líquida pela utilização de condições apropriadas. As transformações polimórficas ocorrem da forma menos estável (alfa) para a forma mais estável (beta) podendo passar ou não através da forma beta-prima.

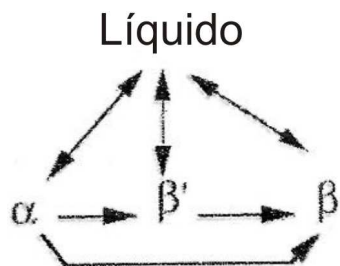


Figura 2.1 – Três polimorfismos típicos de triacilgliceróis (Sato et al., 1999).

Os atributos sensoriais de muitos alimentos ricos em lipídeos, como chocolates e margarinas, dependem da estrutura e da rede cristalina das gorduras. Industrialmente, o endurecimento (cristalização) da maioria dos sistemas alimentícios é controlado por meio de agitação, taxa de resfriamento e temperatura (MAZZANTI et al., 2003).

Devido a homogeneidade, composição e conformação dos triacilgliceróis, a manteiga de cacau se distingue das demais gorduras apresentando comportamento polimórfico complexo. Até seis formas polimórficas já foram observadas, sendo usualmente classificadas de I até VI. A Forma I (correspondente a Forma alfa) é a mais instável e a V (correspondente a Forma beta) a mais estável formada durante o processo de pré-cristalização. A Forma VI aparece durante a estocagem do produto. É conhecido que a forma induzida V é a mais desejável devido as suas características de qualidade, enquanto que problemas relacionados com a textura, falta de contração durante o desmolde e brilho inadequado, são atribuídos às formas polimórficas menos estáveis (MIQUEL et al., 2001; MACMILLAN et al., 2002).

A Tabela 2.3 apresenta as nomenclaturas e os pontos de fusão das formas cristalinas da manteiga de cacau, segundo diversos autores. Observa-se que existe certa discrepância em relação às temperaturas de fusão de cada forma.

Tabela 2.3 – Nomenclatura e Pontos de Fusão (°C) das diferentes formas cristalinas da manteiga de cacau.

| <b>WILLE e LUTTON (1966)</b> | <b>CHAPMAN (1971)</b> | <b>DAVIS e DIMICK (1986), citados por LOISEL et al. (1998)</b> | <b>LUCCAS e KIECKBUSCH (2006)</b> |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| I 17,3                       |                       | I 13,1                                                         | I 13,6                            |
| II 23,3                      |                       | II 17,7                                                        | II 15,8                           |
| III 25,5                     | III 20,7              | III 22,4                                                       | III 20,6                          |
| IV 27,3                      | IV 25,6               | IV 26,4                                                        | IV 23,3                           |
| V 33,8                       | V 30,8                | V 30,7                                                         | V 29,0                            |
| VI 36,3                      | VI 32,2               | VI 33,8                                                        |                                   |

A manteiga de cacau apresenta comportamento polimórfico, ou seja, pode-se solidificar sob diferentes formas cristalinas, dependendo da temperatura e do tempo de cristalização, da agitação e, sobretudo, da taxa de resfriamento (MINIFIE, 1989; LUCCAS, 2001; COHEN et al., 2004a). Assim, durante o processamento do chocolate ele deve ser pré-cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou recobrimento. A temperagem deve induzir a formação de núcleos de cristais do tipo beta (ou V), de maior estabilidade termodinâmica, conferindo ao chocolate propriedades de fusão adequadas e retardando a migração de gordura para a superfície do produto, característica conhecida como *fat bloom* (WILLE e LUTTON, 1966; TALBOT, 1994; DHONSI e STAPLEY, 2005).

O processo de cristalização do chocolate pode ser acelerado se uma pequena quantidade de núcleos de cristais de manteiga de cacau da Forma V está presente na amostra. Isto pode ser conseguido adicionando-se núcleos de cristais da Forma V à mistura. Segundo Schenk et al., (2006), há uma patente em andamento referente à substituição do método tradicional de temperagem baseado no uso da adição de “sementes” de cristais do tipo V ou VI na produção de chocolates, sendo que já foram realizados ensaios em escala industrial com produção de 1000 kg/h de chocolate, e os resultados preliminares indicaram um produto com excelente brilho e boa estabilidade à vida-de-prateleira.

Em escala industrial, porém, a técnica mais comum é fazer uso da temperagem. Durante esse processo, a temperatura, o tempo e a agitação são parâmetros de grande importância, pois interferem no tamanho, na quantidade e na distribuição dos cristais pela massa. Além disso, a taxa de resfriamento interfere nos processos de cristalização, cujos valores podem variar dependendo da formulação utilizada. A quantidade e o tipo de triacilgliceróis e diacilgliceróis presentes na manteiga de cacau interferem no processo de temperagem. Com o aumento da concentração de POP pode-se diminuir a temperatura ou aumentar o período de tempo para uma adequada temperagem. A presença de diacilgliceróis retarda a formação de núcleos de cristais estáveis. Formulações contendo leite também requerem modificações no processo de temperagem como a diminuição da temperatura de temperagem e/ou o aumento do tempo de temperagem devido a interferência da gordura do leite (STAPLEY et al., 1999; LUCCAS, 2001). Outras formas polimórficas mais instáveis podem ser formadas nos processos industriais que usam a temperagem sendo necessário o reaquecimento para obter somente os cristais da Forma V (MACMILLAN et al., 2002).

Para os fabricantes de chocolate, é importante que a massa de chocolate temperado tenha viscosidade adequada para poder ser transportada pelos equipamentos até a moldagem, que o tempo de solidificação seja curto e que a massa tenha uma contração satisfatória para facilitar a desmoldagem. Para os consumidores, o chocolate deve apresentar as seguintes características: brilho, dureza à temperatura ambiente, bom *snap*, estabilidade às oscilações de temperatura, estabilidade ao *bloom* e um completo derretimento na boca. O controle das complexas transições polimórficas da manteiga de cacau tendem a se configurar como o principal desafio para a obtenção de chocolate de alta qualidade (JOVANOVIC et al., 1995).

A estrutura da cristalização polimórfica é determinada, sobretudo, pela taxa de nucleação, sendo governada por fatores termodinâmicos e cinéticos, seguindo a Lei de Ostwald. Quando a nucleação é induzida por fatores cinéticos, como super-resfriamento ou super-saturação, a Lei de Ostwald prediz que a mudança de fases ocorre através de sucessivas transformações até atingir a forma mais estável. Quando os fatores cinéticos são minimizados por meio de

influências externas como pressão, variação de temperatura, introdução de sementes de cristal, a Lei de Ostwald não é mais válida e a nucleação das formas mais estáveis ocorre diretamente (SATO, 2001).

Vários equipamentos podem ser utilizados para a realização do processo de temperagem. A Figura 2.2 apresenta uma curva típica do processo de temperagem para chocolate.

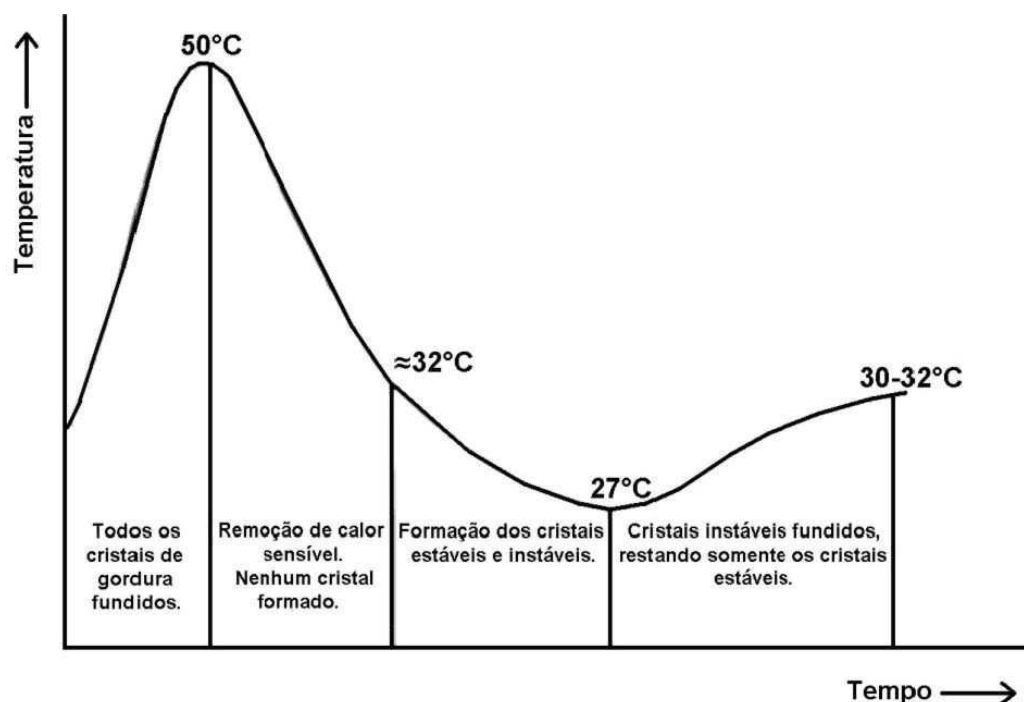


Figura 2.2 – Processo de temperagem típico para chocolate (Talbot 1994).

A pré-cristalização convencional pode ser realizada fazendo o chocolate líquido escoar através de um equipamento que consiste em um trocador de placas verticais com diferentes zonas de temperatura. Nos equipamentos que produzem alta turbulência da massa de chocolate, somente uma zona de cristalização é requerida (BOLLIGER et al., 1998). Esses autores estudaram o processo de pré-cristalização de chocolate em um equipamento Aasted temper AMT 250 para operar com uma vazão de 167 kg/h. O equipamento era composto por três zonas: Zona I de resfriamento, Zona K de cristalização e Zona II de reaquecimento. Ao entrar no equipamento, a massa de chocolate passa pela Zona I, onde é submetida a um resfriamento, seguindo para a Zona K, onde acontece a

cristalização ou temperagem e por último, a massa de chocolate passa pela Zona II onde é reaquescida para destruição dos cristais instáveis. O esquema do equipamento pode ser visualizado na Figura 2.3.

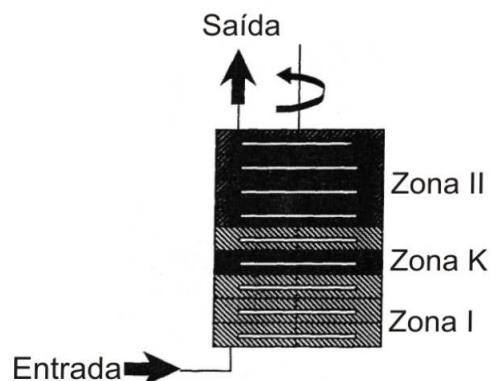


Figura 2.3 – Princípio de temperagem em temperadeira Aasted temper AMT 250 (Bolliger et al., 1998).

Um dos problemas básicos nos projetos de equipamentos para temperagem é a otimização da transferência de calor durante a pré-cristalização. Isto significa escolher a razão ótima entre superfície de transferência de calor e o fluxo de massa de chocolate (JOVANOVIĆ et al., 1995).

Durante a temperagem, os primeiros cristais formados irão se agregar até formar partículas grandes ou aglomerados de partículas na ordem de 5  $\mu\text{m}$ . A forma dos cristais gerados depende fortemente da velocidade de agitação e do grau de resfriamento. O número, tamanho e forma das partículas irá determinar propriedades mecânicas do conjunto (PISKA et al., 2005).

Para uma correta temperagem, é necessária a fusão completa da fase gordurosa do chocolate. Isso pode ser obtido nas temperaturas de 40 – 45  $^{\circ}\text{C}$ . Após esta etapa, a massa deve ser resfriada até 30-32  $^{\circ}\text{C}$  (primeiro estágio de resfriamento) que corresponde a temperatura de saturação dos triacilgliceróis de maior ponto de fusão. Nenhuma formação de núcleos de cristais é aguardada

nessa etapa (JOVANOVIC et al., 1995; LOISEL et al., 1997; LUCCAS, 2001; BRIGGS e WANG, 2004).

Em uma segunda etapa é feito um resfriamento sob agitação controlada até a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), que pode variar entre 27-29 °C. Essa variação de temperatura depende de vários fatores de processo, entre eles o teor de gordura de leite presente na formulação. A taxa de resfriamento ( $\Delta T/\Delta t$ ) deve ser próxima de 2,0 °C/min. Nessa etapa, a energia livre do sistema favorece o surgimento das Formas Polimórficas II, III, IV e V (JOVANOVIC et al., 1995; LOISEL et al., 1997; LUCCAS, 2001; BRIGGS e WANG, 2004).

A formação de núcleos de cristais é o resultado de dois processos físico-químicos, conforme pode ser observado na Figura 2.4 sendo que  $E_s$  – é energia da superfície e  $E_{vol}$  – energia do volume.

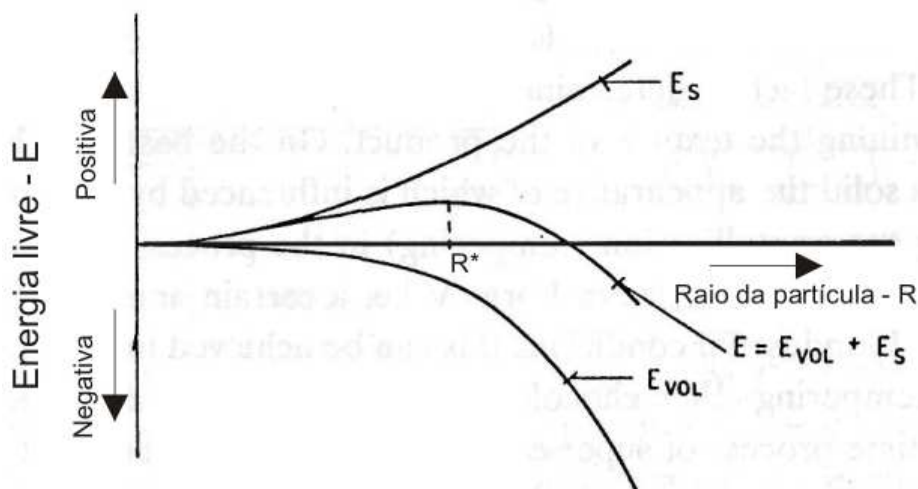


Figura 2.4 – Mudanças de energia nas moléculas dos triacilgliceróis durante a formação de núcleos de cristais (Jovanovic et al., 1995).

A energia positiva livre de crescimento de partículas tem um valor máximo em partículas de raio  $R^*$ . Esse máximo significa que a formação de uma rede cristalina requer uma certa quantidade de energia de ativação. Partículas que apresentam raio menor que  $R^*$  têm tendência a serem dissolvidas novamente. Os núcleos de cristalização que possuem raio maior que  $R^*$  representam agregados estáveis e consistem de 500 até 1000 moléculas de triacilgliceróis. Nessa etapa

ocorre a geração de calor que é liberado devido ao crescimento de cristais (JOVANOVIC et al., 1995).

Em seguida, a massa deve ser reaquecida até 30-32 °C para fundir os núcleos de cristais instáveis e manter os estáveis. Durante essa fusão, alguns cristais instáveis podem se converter em cristais estáveis através das transições polimórficas. Há uma relação muito próxima entre tipo e número de núcleos de cristais e propriedades físicas do produto final. Durante a temperagem, a quantidade de núcleos de cristais é um fator crítico, sendo que um chocolate bem temperado pode chegar a ter de 0,1 até 1 % de cristais estáveis presentes. Entretanto alguns estudos revelaram a presença de 2 a 5 % de núcleos de cristais estáveis após a temperagem (JOVANOVIC et al., 1995; LOISEL et al., 1997; COHEN et al., 2004a).

O grau de cristalização ou temperagem de um processo pode ser avaliado através do Índice de Temperagem obtido em um Temperímetro. Temperímetros são equipamentos que consistem em medir a curva de solidificação (ou resfriamento) de chocolates. O tipo de curva está relacionado à quantidade de calor latente de cristalização liberado durante a solidificação da massa de chocolate no interior do porta-amostra, e é uma indicação do grau de temperagem do produto. Essas curvas são comparadas a modelos como os apresentados na Figura 2.5.

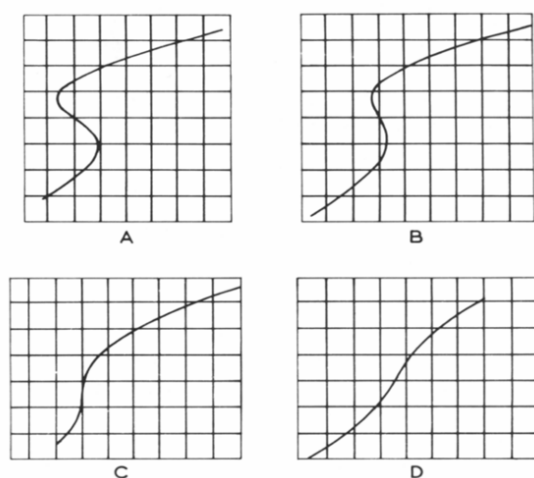


Figura 2.5 - Curvas representativas do processo de temperagem obtidas no Temperímetro (Beckett, 1994).

A curva (A) representa chocolate subtemperado, (B) chocolate levemente temperado, (C) chocolate adequadamente temperado e (D) chocolate sobretemperado.

A Figura 2.6 apresenta um diagrama esquemático de uma curva de resfriamento para um chocolate adequadamente temperado cuja inclinação ou temperindex é igual ao valor numérico 5.

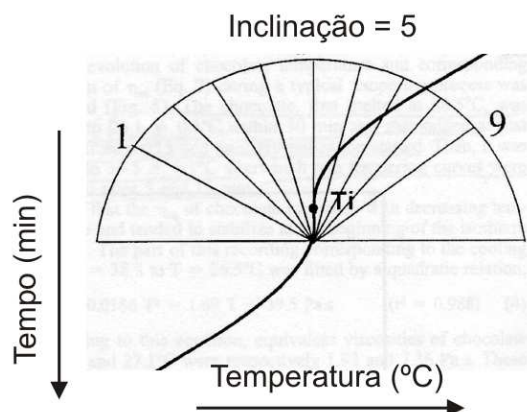


Figura 2.6 – Diagrama esquemático de uma curva de resfriamento obtida de um Temperímetro que corresponde a um chocolate adequadamente temperado (Loisel et al., 1997).

O regime de tempo/temperatura de resfriamento/aquecimento tem mudanças significativas quando aditivos (aceleradores de cristalização) são introduzidos. Pesquisas indicam que aditivos baseados em triacilgliceróis de alto ponto de fusão têm boa efetividade nos processos de cristalização (JOVANOVIĆ et al., 1995).

A cristalização continua durante o processo de resfriamento do chocolate que deve ser feito em níveis de temperatura adequada de modo a permitir a continuidade da formação da rede cristalina com cristais da Forma V (COHEN et al., 2004a).

O processo de temperagem pode ser influenciado significativamente pelos diferentes tipos de formulações de chocolate. Os chocolates ao leite e branco requerem um regime de temperagem diferente do chocolate amargo devido às

interações químicas entre a gordura do leite e a manteiga de cacau. Devido a sua composição triacilglicerólica característica, a gordura do leite cristaliza-se mais lentamente que a manteiga de cacau e os chocolates formulados com essa gordura, necessitam de temperaturas mais baixas e tempos mais longos na cristalização. Assim como a gordura do leite, a utilização de outras gorduras substitutas à manteiga de cacau podem interferir nos parâmetros do processo de temperagem (COHEN et al., 2004a).

A Tabela 2.4 apresenta diferentes condições utilizadas em estudos de processos de temperagem para chocolate amargo, ao leite, branco e produto análogo de chocolate ao leite elaborado com amêndoas de cacau e amêndoas de cupuaçu.

Tabela 2.4 – Condições de temperagem para diferentes amostras de chocolate.

| <b>Tipo de chocolate</b> | <b>Temperatura de cristalização (°C)</b> | <b>Tempo de cristalização (min)</b> | <b>Taxa média de resfriamento (°C/min)</b> |
|--------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| Amargo                   | 29,0                                     | 8                                   | 2,10                                       |
| Ao leite                 | 28,0                                     | 10                                  | 2,00                                       |
| Branco                   | 27,5                                     | 10                                  | 1,86                                       |
| Produto análogo          | 29,5                                     | 10                                  | *                                          |

Fontes: Luccas (2001) e Cohen et al., (2004b); \* - Não fornecido pelo autor

O processo de temperagem do chocolate também pode ser realizado manualmente, sendo que nesse caso, 2/3 da massa de chocolate é fundida à 45 °C e depositada em superfície de mármore e com auxílio de uma espátula é feita a movimentação da massa até ser atingida a temperatura de cristalização. O chocolate temperado é adicionado ao chocolate não temperado e homogeneizado adequadamente (COHEN et al., 2004a).

## 2.4 Gorduras alternativas à manteiga de cacau

Nos últimos anos, o avanço das técnicas de modificação de óleos e gorduras, o desenvolvimento de novas matérias-primas para substituir a manteiga de cacau e as considerações tecnológicas favoráveis dessas gorduras tem atraído cada vez mais os fabricantes de chocolate. Algumas gorduras dispensam o processo de temperagem, podendo resultar em produtos com propriedades de fusão adequadas para climas mais quentes, com maior intensidade e retenção de brilho na superfície do chocolate e maior resistência ao aparecimento do esbranquiçamento (*fat bloom*), causado pela fusão e recristalização de uma fração da gordura utilizada no chocolate. Além disso as gorduras alternativas à manteiga de cacau são obtidas a partir de modificações física e/ou químicas de óleos e gorduras e sempre apresentam as mesmas características, permitindo ao fabricante uma padronização na qualidade para seus produtos. A escolha da melhor gordura alternativa depende da relação custo *versus* benefício e das propriedades que se deseja ao produto final (LUCCAS, 2001).

As gorduras alternativas à manteiga de cacau, também denominadas de CBA (*Cocoa butter alternative*), podem ser produzidas para serem duras ou de média consistência, dependendo do tipo de produto final a que se destina. Uma gordura alternativa pode ser derivada de um único óleo ou gordura ou de combinação de vários óleos e gorduras (MINIM, 1996 ; FACIOLI, 1996).

Na literatura consultada, verificou-se que há diferentes critérios de classificação das gorduras alternativas à manteiga de cacau. A maneira mais usada é em função da semelhança nas propriedades físicas e químicas. A segunda forma de classificação é encontrada sobretudo em literatura mais recente e separa as gorduras alternativas em dois grandes grupos: as que necessitam de temperagem e as que não necessitam de temperagem. Essa segunda maneira de classificar as gorduras será apresentada a seguir:

#### *2.4.1 Gorduras que necessitam de temperagem*

As gorduras que necessitam de temperagem são gorduras de origem não-láuricas que apresentam composição em triacilgliceróis e curva de sólidos

similares às da manteiga de cacau sendo que a forma cristalina mais estável também é a beta ( $\beta$ ). As gorduras que pertencem a esse grupo podem ser classificadas em CBE (*Cocoa Butter Equivalent*), CBI (*Cocoa Butter Improver*) e CBEX (*Cocoa Butter Extender*).

*CBE – Gorduras equivalentes à manteiga de cacau.*

São gorduras totalmente compatíveis com a manteiga de cacau. Entre algumas estudadas estão: *Illipé* (obtido da espécie vegetal *Shorea Stenoptera*), *Shea* (obtido da espécie vegetal *Butyrospermum parkii*), *Kokum* (obtido da espécie vegetal *Garcinia indica*) e *Sal* (obtido da espécie vegetal *Shorea robusta*). Os países como Reino Unido, Irlanda, Dinamarca, Alemanha, Suíça e Estados Unidos, bem como a maioria dos países do bloco oriental da Europa (Rússia, Polônia, Hungria) fabricam seus chocolates com substituição parcial da manteiga de cacau por essas gorduras. Dessa forma há redução de custos e mudanças positivas na qualidade final do produto (FACIOLI, 1996; MINIM, 1996; LUCCAS, 2001).

De acordo com a União Européia, para que uma gordura alternativa possa ser considerada equivalente à manteiga de cacau ela deve satisfazer aos seguintes critérios (BECKET, 1994):

- a) Conteúdo de triacilgliceróis do Tipo SOS (1-3-Di-estearo-2-óleo Triacilglicerol) maior ou igual a 65 %;
- b) Conteúdo de ácidos graxos insaturados presentes na posição 2 (ou beta) dos triacilgliceróis maior ou igual a 85 %;
- c) Conteúdo de ácidos graxos insaturados menor ou igual a 45 %;
- d) Conteúdo de ácidos graxos poliinsaturados menor ou igual a 5 %;
- e) Conteúdo de ácido láurico menor ou igual a 1 %;
- f) Conteúdo de ácido *trans* menor ou igual a 2 %.

A grande vantagem dessas gorduras é que elas podem ser obtidas naturalmente ou obtidas por fracionamento térmico de outras gorduras. As

gorduras dessa classe podem ser misturadas à manteiga de cacau em qualquer proporção, sem alterar as suas propriedades físicas e químicas.

#### *CBI e CBEX – Gorduras melhoradoras*

Essas gorduras apresentam propriedades semelhantes às CBE's mas com algumas particularidades: a CBI possui maior teor de triacilgliceróis de alto ponto de fusão, principalmente o SOS, aumentando a dureza da gordura. Industrialmente a CBI é utilizada com a finalidade de controlar ou corrigir a dureza de uma manteiga de cacau que apresenta uma curva de sólidos muito macia ou usada para produzir chocolates para consumo em climas mais quentes ou ainda quando se deseja minimizar o efeito eutético em chocolates com maior teor de gordura de leite.

A CBEX é uma gordura equivalente mais barata, de menor compatibilidade que a manteiga de cacau e a gordura do leite. Essas gorduras são muito utilizadas na Europa Oriental e nos Estados Unidos (LUCCAS, 2001).

#### *2.4.2 Gorduras que não necessitam de temperagem*

As gorduras pertencentes a este grupo diferem em termos da composição de triacilgliceróis da manteiga de cacau, mas podem conferir propriedades físicas similares ao chocolate. São economicamente mais viáveis que a manteiga de cacau e as gorduras equivalentes. A principal vantagem tecnológica atribuída à essas gorduras é a eliminação da etapa de temperagem no processo, uma vez que se cristalizam diretamente na Forma Polimórfica beta prima ( $\beta'$ ) quando resfriadas. Dependendo da proporção de mistura com a manteiga de cacau, pode ocorrer a formação de efeitos eutéticos. As gorduras que não necessitam de temperagem podem ser classificadas em CBR (*Cocoa Butter Replacer*) e CBS (*Cocoa Butter Substitute*).

### *CBR – Gordura substituta não-láurica*

As gorduras dessa categoria são derivadas principalmente dos óleos de soja, algodão, milho e amendoim. Esses óleos são hidrogenados sob condições especiais, a fim de promover a elevação do seu ponto de fusão. Após serem transformados, podem participar na mistura da manteiga de cacau de 5 a 25 % e apresentam boa tolerância à gordura do leite (MINIM, 1996; FACIOLI, 1996; LUCAS, 2001).

### *CBS – Gordura Substituta Láurica*

Essa categoria oferece grande variedade de gorduras com diferentes níveis de propriedades físicas. A principal desvantagem dessas gorduras é apresentar uma composição em triacilgliceróis que as torna incompatíveis com a manteiga de cacau, devido a presença do ácido graxo láurico o que possibilita a formação de uma mistura eutética.

A Figura 2.7 retrata um exemplo muito comum de mistura eutética entre manteiga de cacau e a gordura láurica.

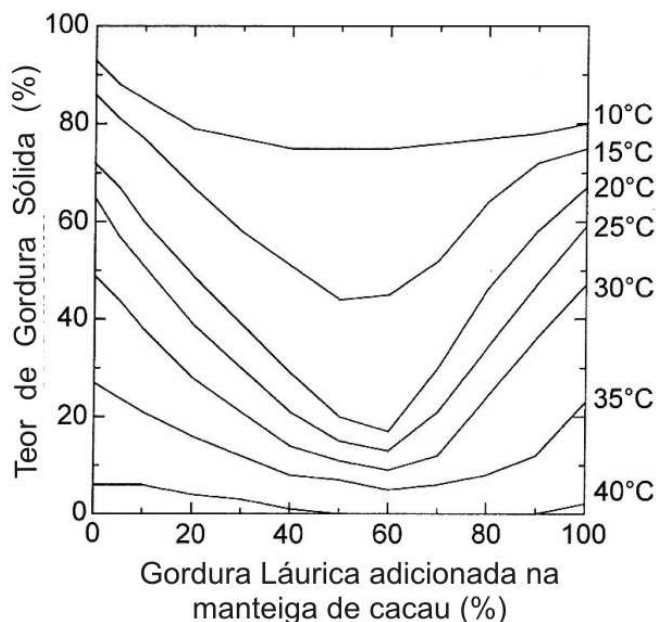


Figura 2.7 – Mistura eutética entre manteiga de cacau e ácido graxo láurico (Koyano e Sato, 2002).

Alguns óleos do grupo láurico estão sendo utilizados como sucedâneos da manteiga de cacau na industrialização do chocolate. É o caso do óleo de palmiste, que possui características funcionais similares às da manteiga de cacau, principalmente ponto de fusão, estabilidade oxidativa, longa vida-de-prateleira, solidificação rápida, além de disponibilidade e custo mais baixo. Os chocolates elaborados com gorduras láuricas apresentam uma excelente quebra (*snap*), boa contração, brilho e desprendimento de aroma e sabor (MINIM, 1996; LUCCAS, 2001).

Várias são as matérias-primas que podem ser utilizadas na produção de gorduras alternativas à manteiga de cacau. As mais estudadas são palma, palmiste, algodão, soja, canola, coco, babaçu, cupuaçu, entre outras. Um resumo da classificação das gorduras de acordo com sua origem, funcionalidade e composição principal em ácidos graxos e triacilgliceróis encontra-se na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Gorduras alternativas à manteiga de cacau: origem, funcionalidade e composição.

| <b>Tipo</b> | <b>Origem</b>                   | <b>Funcionalidade</b>                                                                   | <b>Principais ácidos graxos</b>                     | <b>Principais triacilgliceróis*</b> |
|-------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| CBE         | Palma, illipé, shea, kokum, sal | Não-láurica, não afeta propriedades físicas da manteiga de cacau quando misturada à ela | Palmítico, esteárico, oléico, linoléico, araquídico | POP, POS, SOS                       |
| CBR         | Soja, algodão, palma (oleína)   | Não-láurica, parcialmente compatíveis com a manteiga de cacau                           | Elaídico, esteárico, palmítico, linoléico           | PEE, SEE                            |
| CBS         | Coco, palma (óleo de palmiste)  | Gorduras láuricas, substituem 100% da manteiga de cacau em <i>compounds</i>             | Láurico, mirístico                                  | LLL, LLM, LMM                       |

Fonte: Lipp e Anklam (1998), \* P – palmítico; O – oléico; S – esteárico; E – elaídico (C18:1 – tr9); L – láurico; M - mirístico

O óleo de palma é derivado do fruto da árvore de palma *Elaeis guineensis* e se distingue dos outros óleos pelo elevado conteúdo de ácido palmítico. É obtido da polpa do fruto (cerca de 50 % de óleo) e é um dos mais importantes no mundo pois é usado largamente na indústria de alimentos. O óleo de palma cru possui coloração avermelhada com alto conteúdo de carotenos e características sensoriais de nozes que podem ser removidas facilmente pelo processo de refino. Em temperaturas de 21 a 27 °C esse óleo apresenta-se na forma semi-sólida, sendo que a sua consistência e o seu ponto de fusão dependem da composição em ácidos graxos. As características e a composição do óleo de palma podem variar grandemente, dependendo da sua origem. Os ácidos graxos saturados e insaturados estão presentes em quantidades equivalentes no óleo de palma sendo que os ácidos palmítico e oléico estão em maior quantidade.

O óleo de palmiste é extraído da amêndoa da palma, e tem características similares à gordura de coco, apresentando ponto de fusão em torno de 26 °C sendo também muito utilizado na indústria de alimentos. Os ácidos graxos de maior importância presentes no óleo de palmiste são o láurico, o mirístico e o palmítico. O óleo de palmiste também pode ser separado em frações de gordura sólida (estearina) e líquida (oleína). A fração de estearina do óleo de palmiste pode ser utilizada como substituto da manteiga de cacau e a oleína apresenta muitas outras aplicações (MATTIL et al., 1964; O'BRIEN, 1996).

O cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schumann) é um fruto nativo da Amazônia, considerado como uma cultura de alto valor econômico e social para esta região devido às suas propriedades químicas e sensoriais e diversidade de produtos obtidos a partir desta. Dentro do gênero *Theobroma* o cupuaçu é o que apresenta o maior tamanho, sendo que as sementes representam em torno de 16% do peso seco do fruto e possuem cerca de 60 % de gordura, a qual pode ser utilizada como substituto à manteiga de cacau (LANNES et al., 2003). A produção do cupuaçuzeiro no Brasil concentra-se na região Amazônica, sendo o Estado do Pará o principal produtor, seguido do Amazonas, Rondônia e Acre. É uma planta de boa adaptação à sombra o que a torna apropriada para formação de consórcios com outras espécies frutíferas ou florestais. Este sistema proporciona

bons resultados econômicos e ecológicos permitindo uma exploração com maior sustentabilidade e, portanto, torna-se uma alternativa válida para a diversificação da fruticultura comercial, sem provocar fortes impactos ambientais (FRAIFE FILHO, 2004).

A Figura 2.8 apresenta uma fotografia de frutos do cupuaçuzeiro.

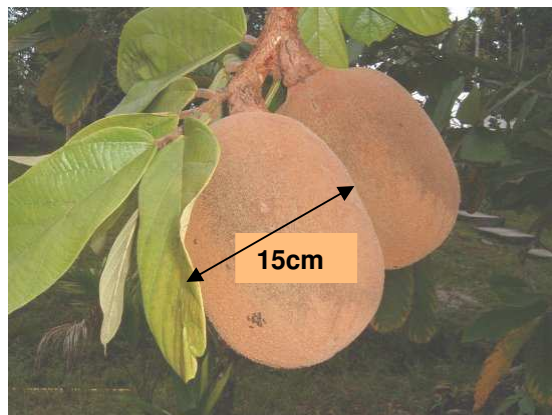


Figura 2.8 – Fotografia de frutos do cupuaçuzeiro.

Nos últimos anos a produção de cupuaçu no estado do Pará apresentou crescimento médio superior a 55 % ao ano, sendo que em 2003 atingiu 33.570 toneladas de frutos colhidos (RUSCHEINSKY, 2005). Embora a industrialização do cupuaçu esteja concentrada no processamento da polpa, atualmente utilizada na produção de sucos, sorvetes e geléias, um grande potencial de aproveitamento reside em suas amêndoas e que só agora está começando a ser explorado. Por pertencer ao mesmo gênero do cacau (*Theobroma*), o cupuaçu vem despertando o interesse das indústrias no aproveitamento das suas amêndoas, as quais podem ser utilizadas no desenvolvimento de chocolates e produtos análogos, tanto na forma de barras ou tabletes, como também em produtos em pó e recheios para chocolate. Além disso, a gordura extraída das amêndoas de cupuaçu pode ter inúmeras aplicações nas áreas alimentícia, farmacêutica e química (COHEN, 2004c).

As sementes do cupuaçu, quando fermentadas e secas adequadamente, podem ser processadas para a obtenção do *liquor* de cupuaçu, que é utilizado para a elaboração do “cupulate”, produto com características nutritivas e

organolépticas similares ao chocolate (NAZARÉ et al., 1990; FRAIFE FILHO, 2004; OLIVEIRA et al., 2004; COHEN e JACKIX, 2005). A composição físico-química de uma amostra de *liquor* de cupuaçu obtida por Cohen e Jackix (2005) está representada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Composição físico-química de amostra de *liquor* de cupuaçu.

| <b>Determinação</b> | <b>Resultado (%)</b> |
|---------------------|----------------------|
| Umidade             | 0,97                 |
| Proteínas           | 10,31                |
| Lipídios            | 63,93                |
| Cinzas              | 2,74                 |
| Carboidratos totais | 15,18                |

Fonte: Cohen e Jackix (2005).

As gorduras alternativas a manteiga de cacau, podem ser obtidas por diversos tratamentos químicos como a hidrogenação e a interesterificação química ou enzimática ou por tratamento físico pelo fracionamento da gordura. O método utilizado irá influenciar em alterações na composição em ácidos graxos e composição triacilglicerólica bem como nas características de ponto de fusão e teor de sólidos. Devido a sua natureza e processamento, alguns tipos de gorduras podem apresentar em sua composição ácidos graxos *trans* (AGT).

As questões controversas acerca do papel dos ácidos graxos *trans* na alimentação têm ocasionado modificações progressivas na legislação, visando a inclusão de maiores informações aos consumidores. A ingestão moderada deste tipo de gordura visando a redução do risco de doenças coronárias tem sido recomendada pela Organização Mundial de Saúde desde 1995, sendo que em 1999, a “*Food and Drug Administration* (FDA)” sugeriu a inclusão da quantidade de AGT em rótulos de produtos alimentícios (RIBEIRO et al., 2007).

No Brasil, a Resolução RDC nº 360, de 23/12/2003, obriga a indicação do teor de ácidos graxos *trans* na rotulagem nutricional de alimentos industrializados, que passou a vigorar a partir de 31 de julho de 2006. De acordo com a legislação,

são considerados alimentos *zero trans* aqueles que apresentarem teores de gorduras *trans* menor ou igual a 0,2 g/porção (ANVISA, 2003).

Os triacilgliceróis podem apresentar ácidos graxos insaturados nas configurações *cis* e *trans* com diferentes propriedades físicas e químicas. Devido às suas características estruturais, os AGT possuem ponto de fusão mais elevado quando comparado ao seu isômero *cis* correspondente (RIBEIRO et al., 2007).

A Figura 2.9 ilustra a estrutura espacial e os pontos de fusão dos ácidos graxos oléico, elaídico e esteárico.

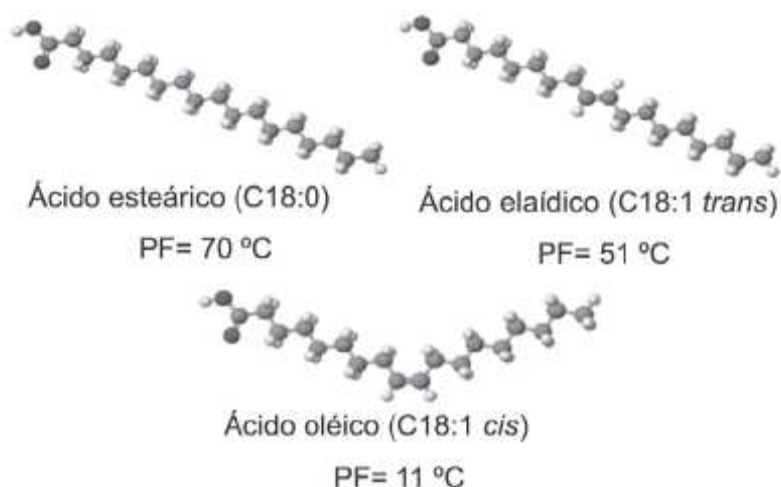


Figura 2.9 – Estrutura espacial e pontos de fusão dos ácidos graxos esteárico, elaídico e oléico.

Os AGT estão presentes naturalmente em gorduras de animais ruminantes como resultado do processo da biohidrogenação na flora microbiana do rúmen. Estima-se que de 2 % a 8 % dos isômeros *trans* da dieta sejam provenientes desta fonte e veiculados principalmente pelos laticínios (LARQUÉ et al., 2001).

Embora uma pequena quantidade de AGT possa ser formada no processo de desodorização de óleos vegetais e em operações de fritura de alimentos, a grande maioria é originada pelo processo de hidrogenação parcial de óleos vegetais. A hidrogenação é realizada com o intuito de modificar a composição química e características físicas de um óleo. Seu resultado é a redução do grau de

insaturação do óleo aumentando seu ponto de fusão e estabilidade oxidativa (MARTIN et al., 2005; RIBEIRO et al., 2007).

A Figura 2.10 ilustra a formação de isômero *trans* durante o processo de hidrogenação.

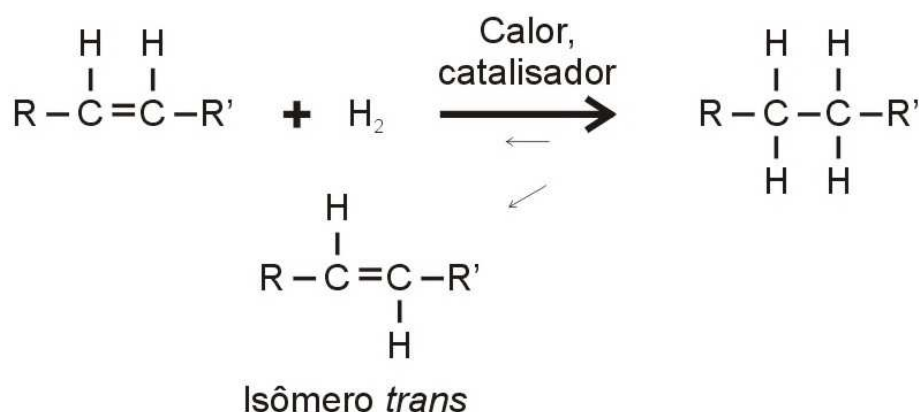


Figura 2.10 – Formação de isômero *trans* durante o processo de hidrogenação de óleos vegetais.

No passado a formação de isômeros *trans* era considerada uma vantagem tecnológica, uma vez que, devido ao maior ponto de fusão em relação aos correspondentes isômeros *cis*, os isômeros *trans* conferem às gorduras curvas de sólidos desejáveis para aplicações diversas (KARABULUT et al., 2003).

Há controvérsias sobre o significado dos ácidos graxos *trans* na nutrição humana principalmente em relação aos efeitos negativos no perfil das lipoproteínas com implicações desfavoráveis na aterosclerose. Apesar das controvérsias, os ácidos graxos *trans* têm sido cada vez mais pesquisados tanto no campo tecnológico como no campo nutricional, ocorrendo assim várias propostas de estudos de alternativas na formulação de gordura vegetal hidrogenada sem isômeros *trans* (SANIBAL e MANCINI FILHO, 2004).

Em relação às gorduras zero e *low trans*, há uma carência de material técnico-científico que aborda a influência da adição dessas gorduras nos

parâmetros de cristalização da manteiga de cacau e do chocolate, o que torna esse campo de pesquisa pertinente.

## **2.5 Técnicas analíticas para estudos de cristalização em óleos e gorduras**

As propriedades térmicas e estruturais de óleos e gorduras podem ser avaliadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difração de raios-X (CZERNIAK et al., 2005). Entre as técnicas utilizadas para identificação das formas polimórficas, a técnica de microscopia infra-vermelha pode ser usada para classificar e estudar as formas polimórficas dos triacilgliceróis (PISKA et al., 2005).

Efeitos endotérmicos e exotérmicos correspondem a mudanças de energia térmica na amostra. Quando uma substância funde, energia em forma de calor é necessária para romper as interações que mantêm a amostra no estado sólido. A energia aplicada corresponde a um efeito endotérmico. A finalidade dos sistemas térmicos diferenciais (DSC) é registrar a diferença entre as mudanças de entalpia que ocorrem entre uma amostra e um material de referência, quando ambos são aquecidos sob as mesmas condições. O DSC é uma técnica muito versátil que permite o uso de amostras sólidas, líquidas, na forma de pós, filmes entre outros (NASSU, 1994).

Quando a calorimetria é usada para investigar as propriedades térmicas de gorduras, vários picos podem ser observados durante o resfriamento ou aquecimento das amostras. Esses picos refletem a ocorrência das transições térmicas da amostra, o que muitas vezes torna difícil a sua interpretação dependendo das taxas de aquecimento, resfriamento e história térmica do material. No entanto, para o auxílio na identificação das formas polimórficas presentes em uma amostra de gordura, a técnica de difração de raios-X pode ser conveniente pois auxilia e complementa a interpretação dos eventos térmicos ocorridos na amostra (KELLER et al., 1996).

Keller et al., (1996), realizaram o estudo do comportamento térmico e as transições polimórficas de manteiga de cacau e de uma estearina primária proveniente de uma gordura de leite anidra combinando as técnicas de DSC e difração de raios-X.

MacMillan et al., (2002), avaliaram o estudo do polimorfismo da manteiga de cacau associado a sua cristalização através de análise de difração de raios-X (SAXS) realizadas “*in situ*”. A difração de raios-X e a microscopia são usadas no estudo das estruturas cristalinas. A difração de raios-X é usada para identificar o polimorfismo de cristais e é baseada na determinação do espaçamento dos cristais (*long e short spacings*). O princípio deste método consiste em excitar um antecátodo feito de um material como por exemplo o cobre que irá emitir raios-X que serão difratados pela estrutura cristalina a um determinado ângulo formado com os planos de átomos nessa estrutura. O ângulo depende da estrutura cristalina da amostra (GIOIELLI et al., 2003) e o conjunto dos picos que aparecem em um difratograma de raios-X, funcionam como uma impressão digital daquele material, isto é, cada substância cristalina exibe um único arranjo de picos no difratograma.

A técnica de difração de raios-X é muito conveniente na utilização de estudos de transições polimórficas de gorduras, e se aplica ao caso do estudo das transições polimórficas na manteiga de cacau. Nesse sentido, alguns estudos foram publicados em literatura. Loisel et al., (1998) estudaram detalhadamente as transições polimórficas da manteiga de cacau por meio da técnica de DSC e de difração de raios-X. Em outro estudo, Shenk e Peschar (2004) abordaram as diferentes formas polimórficas da manteiga de cacau obtidas através da técnica de difração de raios-X na condição de comprimento de onda do cobre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) e com espaçamento de 3,0 a 6,0  $\text{\AA}$ .

A Figura 2.11 ilustra as diferentes formas cristalinas presentes na manteiga de cacau obtidas pela técnica de difração de raios-X sendo que as Formas  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\beta'$  foram obtidas de manteiga de cacau de Camarões a uma cristalização isotérmica nas temperaturas de  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ ,

respectivamente e as Formas  $\beta(V)$  e  $\beta(VI)$  de manteiga de cacau da Bahia a uma cristalização isotérmica a 22 °C.

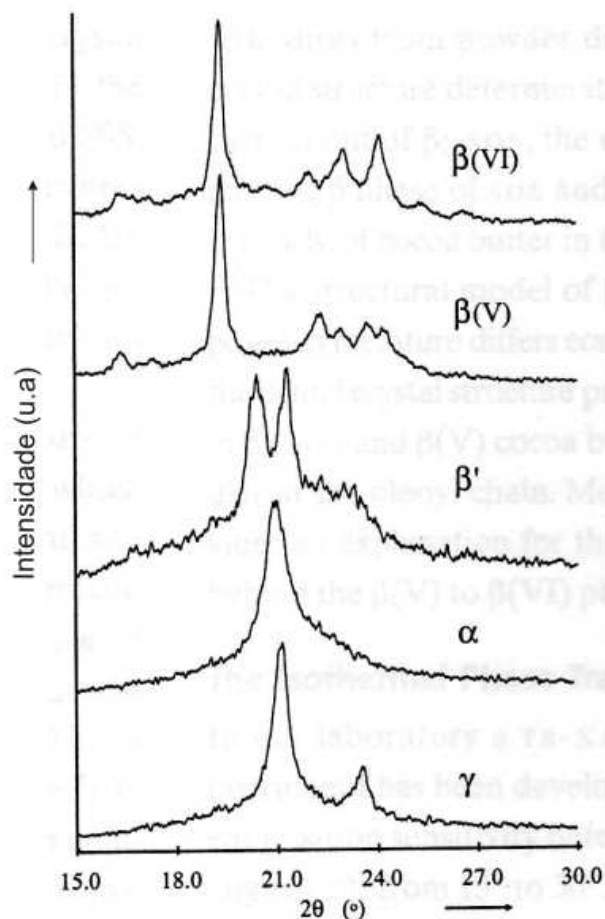


Figura 2.11 – Difratomogramas de raios-X indicando as diferentes transições polimórficas da manteiga de cacau (Schenk e Peschar, 2004).

Tradicionalmente, uma mistura de gordura sólida é caracterizada pela sua fração de conteúdo sólido (SFC – *solid fat content*) presente a uma determinada temperatura. O SFC é normalmente utilizado como base para prever e determinar muitas propriedades físicas do material (HIMAWAN et al., 2006). O conteúdo de sólidos é um importante indicador de dureza. Gorduras com baixo teor de sólidos usadas na fabricação de chocolates podem resultar em produtos demasiadamente “macios”, pois chocolates feitos com gorduras mais “duras” contém um número maior de cristais (LANNES et al., 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matérias-primas

As gorduras utilizadas nos ensaios foram a manteiga de cacau (MC), a gordura de cupuaçu (CUP) e duas gorduras alternativas à manteiga de cacau, uma de origem láurica (CBS) e outra de origem não-láurica (CBR). A manteiga de cacau era desodorizada, composta por uma mistura de manteiga de cacau do Brasil (Pará e Bahia) e da Indonésia (proporção da mistura não revelada pelo fornecedor - Barry Callebaut Brasil S/A, Bahia). A gordura de cupuaçu bruta era proveniente do Pará, obtida por prensagem a frio, seguida de filtração em filtro-prensa (fornecida pela empresa Aboissa Óleos Vegetais, São Paulo). A gordura CBS à base de palmiste foi fornecida pela empresa Bungue S/A, Santa Catarina, enquanto que a CBR era a base de palma e importada da Bélgica pela empresa Fuji Vegetable Oil, Inc. Ambas (CBS e CBR) foram produzidas pelo processo de Interesterificação química. A CBR possui baixo teor de ácidos graxos *trans*, sendo classificada como gordura *Low Trans*. As amostras foram acondicionadas em frascos plásticos e armazenadas em ambiente climatizado, a  $23 \pm 0,5$  °C, até o momento do uso.

A gordura de cupuaçu apresentou um nível de acidez alto (0,902 %), sendo necessário proceder a uma neutralização química, conforme descrito no Anexo A. Após a neutralização o nível de acidez foi de 0,040 %.

#### 3.2 Caracterização química das matérias-primas

Na Tabela 3.1 são referenciadas as metodologias utilizadas na caracterização química das gorduras, visando a determinação de parâmetros clássicos como acidez, estabilidade oxidativa, índices de iodo, peróxido,

saponificação, teor de umidade e composição em ácidos graxos, classe de compostos e triacilgliceróis. As análises foram feitas em duplicata.

Tabela 3.1 – Metodologias utilizadas na caracterização química das gorduras.

| <b>Determinação</b>                             | <b>Metodologia</b>                              |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Acidez (Ac)                                     | AOCS – Método Ca 5a-40 (AOCS, 2002)             |
| Estabilidade oxidativa (Eo)                     | AOCS - Método Cd 12b-92 (AOCS, 2002)            |
| Índice de iodo (Íi) – Método calculado          | AOCS - Método Cd 1c-85 (AOCS, 2002)             |
| Índice de peróxido (Ip)                         | AOCS - Método Cd 8b-90 (AOCS, 2002)             |
| Índice de saponificação (Ís) – Método calculado | AOCS - Método Cd 3a-94 (AOCS, 2002)             |
| Teor de umidade (Tu)                            | AOAC – Método 977.10 -Karl Fischer (AOAC, 2005) |
| Classe de compostos                             | Descrita no texto                               |
| Composição em ácidos graxos                     | AOCS - Método 1-62 (AOCS, 2002)                 |
| Composição em triacilgliceróis                  | ANTONIOSI FILHO, (1991)                         |

Para a análise de composição em ácidos graxos utilizou-se um cromatógrafo gasoso capilar Agilent 6850 – USA, com coluna DB 23 (50 % cianopropil-metil polisiloxano), de 60 m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25 mm. O cromatógrafo operou com fluxo da coluna de 1,00 mL/min, temperatura do detector de 280 °C e do injetor de 250 °C. As temperaturas do forno foram programadas como segue: 110 °C (5 min), 110-215 °C (5 °C/min), 215 °C (24 min). O gás de arraste utilizado foi o hélio.

Para a determinação da composição em triacilgliceróis utilizou-se um cromatógrafo gasoso capilar Agilent 6850, com coluna DB 17 (50 % fenil-metil polisiloxano), de 15 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 mm. O cromatógrafo operou com fluxo da coluna de 1,00 mL/min, temperatura do detector de 375 °C e do injetor de 360 °C. As temperaturas no forno foram programadas como segue: 250-350 °C (5 °C/min), 350 °C (20 min). O gás de

arraste utilizado foi o hélio e a concentração da amostra foi de 20 mg/mL em tetrahidrofurano.

A análise de estabilidade oxidativa foi realizada em um equipamento OSI (Omnion Archer Daniels Midlan – USA) (*Oxidative Stability Instrument*) nas seguintes condições: temperatura de 130 °C; fluxo de ar de 9 L/h; quantidade de amostra de 5,0 g em cada análise.

Para a determinação da classe de compostos (em triacilgliceróis, diacilgliceróis e monoacilgliceróis), as amostras foram dissolvidas em 10 mL de tetrahidrofurano, adicionadas de 1 g de sulfato de sódio anidro, filtradas em papel qualitativo e armazenadas em frascos lacrados a -10 °C até o momento da análise. Para injeção em cromatógrafo, alíquotas foram retiradas e filtradas em filtro de poro 0,22 µm. A separação dos compostos presentes nas amostras foi alcançada pelo método de HPSEC (*high pressure size exclusion chromatography*) utilizando-se cromatógrafo líquido Waters 600E (Alemanha) com detector de índice de refração Waters 410 equipado com duas colunas em série (Agilent PLgel DVB 300 x 7,8 mm) uma com 500 Å e outra com 100 Å operando a um fluxo de 1 mL/min, sendo a fase móvel tetrahidrofurano e a concentração da amostra foi de 1 % em tetrahidrofurano. A quantificação dos produtos de reação foi calculada através de padronização externa pela construção de curva padrão utilizando uma mistura de padrões (Sigma) trilaurina, dilaurina, monolaurina e ácido láurico (a 0,25 % cada) em injeções de 20, 30, 40 e 50 µL.

### **3.3 Caracterização física das gorduras e das misturas**

As gorduras utilizadas nos ensaios de cristalização foram caracterizadas quanto ao teor de gordura sólida, resistência mecânica (tensão de ruptura - *snap test*), parâmetros de fusão pelo DSC e parâmetros de cristalinidade por difração de raios-X.

### 3.3.1 Teor de gordura sólida

O teor de gordura sólida foi determinado de acordo com metodologia descrita pela AOCS (Cd16b-93) (1998), utilizando um espectrômetro de ressonância magnética nuclear, Minispec mq20 (ND 1607 – Bruker, Alemanha). As gorduras foram previamente submetidas a um tratamento térmico seqüencial, conforme mostrado a seguir: fusão da gordura a 100 °C; permanência a 100 °C por 15 minutos; 5 minutos a 60 °C; 90±5 minutos a 0 °C; 40±0,5 horas a 26 °C e 90±5 minutos a 0 °C. O teor de gordura sólida foi determinado nas temperaturas de 10 °C, 20 °C, 21,1°C, 25 °C, 26,7 °C, 30,0 °C, 33,3 °C e 35 °C. Antes de cada determinação, foi feita uma estabilização da gordura na temperatura de ensaio por 60 minutos. As análises foram feitas em duplicata.

### 3.3.2 Tensão de ruptura (*snap test*)

As amostras pré-cristalizadas desmoldadas e embaladas foram armazenadas sob temperatura controlada (24,0±0,5 °C) durante 15 dias, para completar a formação da rede cristalina, e então submetidas à análise de textura ou tensão de ruptura (*snap test*). Foi utilizado um texturômetro Universal TA-XT2i, da Stable Micro Systems (Inglaterra), com o probe HDP/3PB - THREE POINT BEND RIG (Figura 3.1). As análises seguiram a metodologia descrita por Jorge et al., (1999) e adaptada por Luccas (2001). O parâmetro avaliado foi a força máxima de ruptura aplicada no centro das barras, expresso em kg<sub>f</sub>, obtido através do registro da curva força *versus* deformação. As análises foram realizadas em ambiente climatizado a 20±0,5 °C, com 10 repetições para cada amostra. As condições de análise utilizadas foram: dimensão das barras: 8,2 x 2,4 x 0,7 cm; distância entre o suporte das barras: 6 cm; velocidade de pré-teste: 3 mm/s; velocidade de teste: 1,7 mm/s e velocidade de pós-teste: 10 mm/s. Para evitar a influência de possíveis diferenças de espessura das barras produzidas, que variou de 0,70 cm até 0,97 cm, os valores da força obtidos em cada ensaio foram

divididos pela área de secção transversal de cada barra e a tensão de ruptura foi expressa em  $\text{kg}_f/\text{cm}^2$ .



Figura 3.1 – Fotografia do texturômetro utilizado nos ensaios de tensão de ruptura.

### 3.3.3 Propriedades térmicas

Antes da realização das análises das propriedades térmicas e de difração de raios-X, as amostras pré-cristalizadas foram armazenadas em ambiente com temperatura controlada de  $24,0 \pm 0,5$  °C durante um período de 25 dias.

Para a determinação das curvas de fusão e entalpia, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimeter – DSC-7 Perkin Elmer - Alemanha), do tipo fluxo de calor, com *software* acoplado. Seguiu-se a metodologia de Bolliger et al., (1998). Cerca de 6 mg das amostras sólidas foram seladas em “panelinhas” de alumínio próprias para uso no equipamento de DSC e submetidas a um aquecimento a uma taxa de  $2,0$  °C/min partindo de  $20$  °C até  $40$  °C. Foram determinadas a Temperatura de Início de Fusão (*Tonset*), a Temperatura Máxima ou Temperatura de Pico (*Tmáx*) e a temperatura de conclusão do fenômeno térmico ou Temperatura de Fusão (*Tendset*). Considerou-se como *Tonset* a temperatura correspondente ao ponto no qual a curva começa a

se desviar da linha base. A  $T_{m\acute{a}x}$  corresponde à temperatura na máxima evolução do pico e  $T_{endset}$ , a temperatura onde a curva volta à linha de base após o fenômeno térmico ser concluído (Dood e Tongue, 1987, citado por NASSU, 1994).

A Figura 3.2 mostra um resultado típico da análise das propriedades térmicas e no termograma estão assinalados a Temperatura de Início de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ), Temperatura de Pico ( $^{\circ}\text{C}$ ) e a Temperatura de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ). A Entalpia de Fusão ( $\Delta H$ ) foi determinada pela integração da área sob a curva selecionada a partir das Temperaturas de Início da Fusão ( $T_{onset}$ ) e da Temperatura de Fusão ( $T_{endset}$ ). As determinações foram realizadas em ambiente climatizado, com temperatura de  $23,0 \pm 0,5$   $^{\circ}\text{C}$  e os resultados foram obtidos em duplicata.

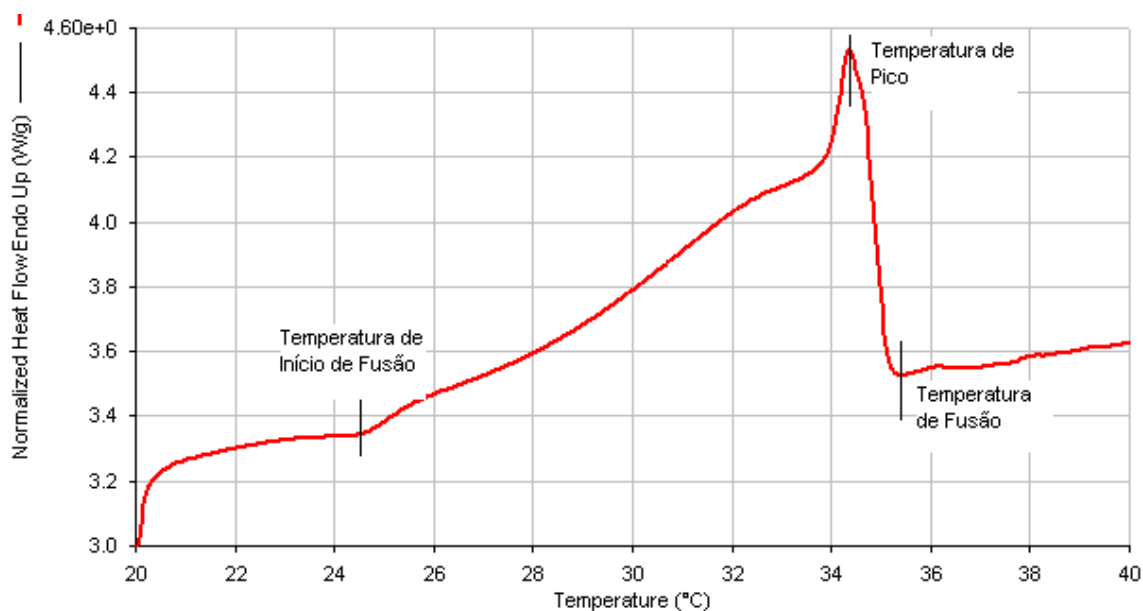


Figura 3.2 – Termograma típico obtido com o DSC, com indicação da  $T_{onset}$ ,  $T_{m\acute{a}x}$  e  $T_{endset}$ , em ( $^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3.4 Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X das amostras foram realizadas em um difratômetro PHILIPS (PW 1710 - Holanda), utilizando a geometria Bragg-Brentano ( $\theta:2\theta$ ) com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Na geometria

utilizada, o feixe de raios-X difratado pela amostra passa por um cristal monocromador de grafite posicionado antes do detector. Todas as medidas foram obtidas com passos de  $0,02^\circ$  em  $2\theta$  e tempo de aquisição de 2 segundos. As análises foram realizadas nas amostras de gordura na sua forma sólida em ambiente climatizado com temperatura média de  $22^\circ\text{C}$ . As análises de difração de raios-X foram realizadas para as amostras de manteiga de cacau, gordura de cupuaçu, CBR, CBS e misturas com os teores de 10, 20 e 30 %. As análises foram feitas em duplicata.

### 3.4 Procedimento experimental

A Figura 3.3 mostra um fluxograma das etapas realizadas na cristalização da manteiga de cacau e que também foi aplicado para as outras misturas.

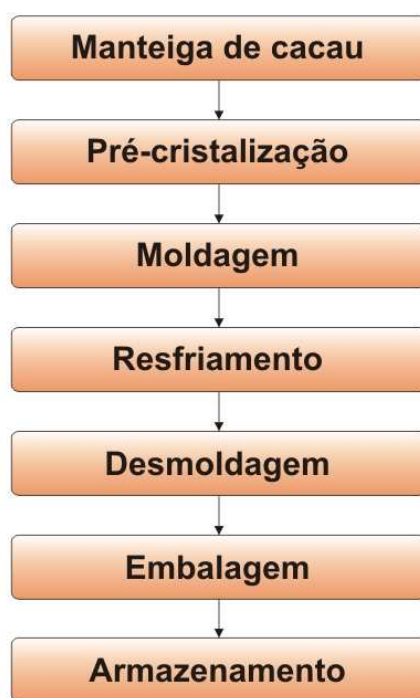


Figura 3.3 – Etapas do processo de cristalização da manteiga de cacau.

#### 3.4.1 Pré-cristalização

Os ensaios de pré-cristalização foram conduzidos em um reator de vidro encamisado, com capacidade para 700 mL, acoplado a dois banhos termostatizados (Poly Science 9101 e Lauda RC6 CP) para controle das rampas de aquecimento e resfriamento, juntamente com válvulas de fecho rápido (Figura 3.4). A gordura foi agitada utilizando-se um agitador mecânico digital a uma rotação média de 96 rpm, dotado de uma pá especialmente construída para essa finalidade (Figura 3.5). A pré-cristalização foi realizada em sala climatizada a  $21 \pm 1$  °C.

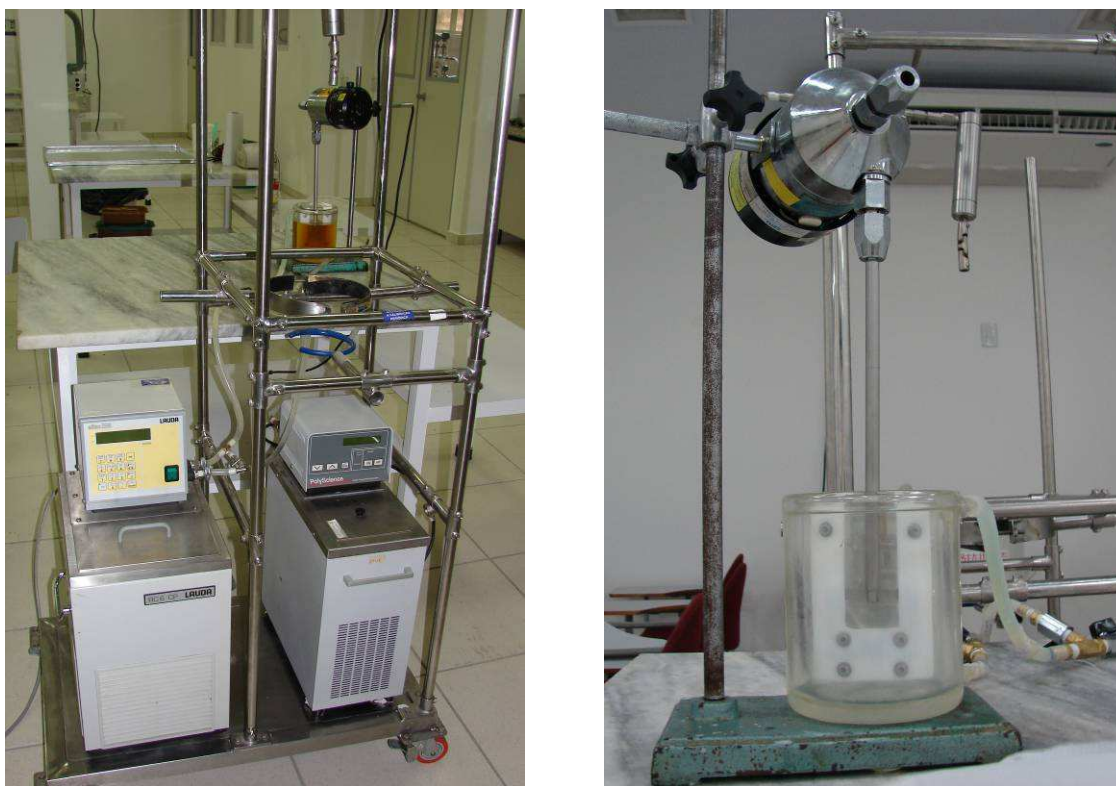


Figura 3.4 – Fotografia do sistema integrado utilizado nos ensaios de pré-cristalização com detalhe para o agitador e o reator.

A gordura foi inicialmente derretida em forno microondas a 40 °C, sendo essa temperatura suficiente para fundir qualquer tipo de forma cristalina presente. Em seguida, foi resfriada até a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) a uma taxa média de 2,0 °C/min, adequada para a indução de cristais da Forma beta ( $\beta$ ), considerada a mais estável para a manteiga de cacau (LUCCAS, 2001). A gordura foi mantida nesta temperatura durante um determinado tempo de cristalização ( $t_c$ )

e depois reaquecida até 31 °C. O reaquecimento foi necessário para a destruição dos cristais instáveis presentes na amostra.

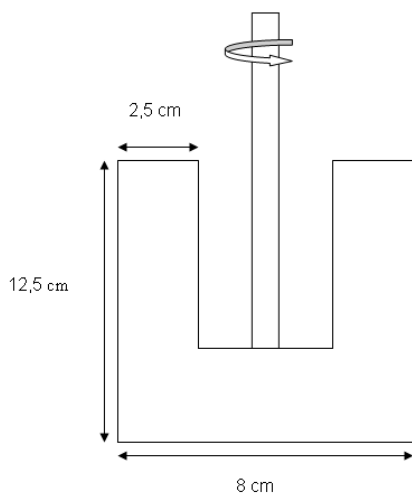


Figura 3.5 – Medidas da pá utilizada para a mistura durante a pré-cristalização.

A Figura 3.6 mostra um exemplo de rampa de temperatura obtido na pré-cristalização.

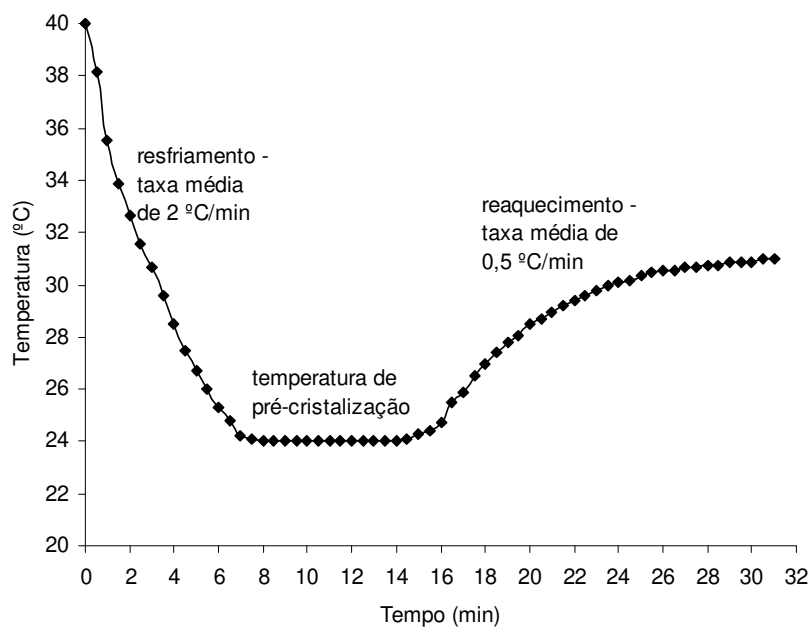


Figura 3.6 – Variação da temperatura da gordura durante o processo de pré-cristalização.

### *3.4.2 Moldagem*

As amostras pré-cristalizadas foram vertidas em moldes de polietileno com divisões no formato de barras retangulares de 8,2 x 2,5 x 0,7 cm. No momento da moldagem, a temperatura dos moldes era a ambiente. A temperatura das gorduras depositadas no molde era a do final do processo de pré-cristalização (31 °C).

### *3.4.3 Resfriamento*

Os moldes contendo a gordura foram resfriados em um túnel com circulação forçada de ar, marca SIAHT, Brasil, com 8 m de extensão. O túnel operou com velocidade da esteira de 0,71 m/min e velocidades médias do ar de entrada e saída de 54,4 m/min e 14,9 m/min, respectivamente, medidas por um anemômetro GEORG ROSENMÜLLER DRESDEN N6 (Getec, Alemanha). A temperatura de resfriamento programada no centro do túnel foi de 10 °C.

### *3.4.4 Embalagem e armazenamento*

Após passagem pelo túnel, as barras eram desmoldadas manualmente, embaladas em papel alumínio e armazenadas em câmara a 24±0,5 °C durante 15 dias para promover uma maior estabilização da fase cristalina.

## **3.5 Cristalização da manteiga de cacau pura**

Antes de iniciar os estudos da cristalização das misturas foi realizado um planejamento experimental com a manteiga de cacau pura, visando encontrar suas melhores condições de cristalização nos equipamentos utilizados. Utilizou-se a metodologia proposta por Talbot (1994).

Adotou-se um planejamento experimental fatorial com duas variáveis independentes, tempo de cristalização (tc) e temperatura de cristalização (Tc), com três repetições no ponto central, totalizando sete experimentos (Tabela 3.2). As variáveis dependentes monitoradas foram o Índice de Temperagem (TI) e a tensão de ruptura (*snap test*).

Tabela 3.2 – Planejamento experimental utilizado nos ensaios de pré-cristalização da manteiga de cacau.

| Ensaio | Tc codificado(°C) | tc codificado (min) | Tc real (°C) | tc real (min) |
|--------|-------------------|---------------------|--------------|---------------|
| 1      | -1,00             | -1,00               | 23,0         | 6,0           |
| 2      | +1,00             | -1,00               | 25,0         | 6,0           |
| 3      | -1,00             | +1,00               | 23,0         | 10,0          |
| 4      | +1,00             | +1,00               | 25,0         | 10,0          |
| 5      | 0,00              | 0,00                | 24,0         | 8,0           |
| 6      | 0,00              | 0,00                | 24,0         | 8,0           |
| 7      | 0,00              | 0,00                | 24,0         | 8,0           |

Os níveis mínimos e máximos utilizados para a temperatura e o tempo de cristalização foram definidos por meio de ensaios preliminares e trabalhos descritos na literatura (SATO, 2001; DHONSI e STAPLEY, 2005; FOUBERT et al., 2005).

A faixa de temperatura de cristalização utilizada foi estreita, de 23 °C a 25 °C. Isto foi necessário porque ensaios preliminares indicaram que em temperaturas de cristalização acima de 25 °C, a qualidade física da gordura temperada ficou comprometida, as amostras apresentaram dificuldades no desmolde e baixa resistência mecânica.

### 3.5.1 Grau de cristalização – TI

O grau de cristalização ou Índice de Temperagem ou *Temperindex* (TI) foi medido em um Temperímetro marca Sollich, Alemanha (Figura 3.7).



Figura 3.7 - Fotografia do Temperímetro utilizado para medir o Índice de Temperagem.

### 3.6 Ensaios com misturas de gorduras

Após a definição das condições mais adequadas para a temperagem da manteiga de cacau pura, foram realizados testes de cristalização utilizando misturas binárias de manteiga de cacau com as três gorduras alternativas, gordura de cupuaçu neutralizada, CBS e CBR *low trans*. Para a formação das misturas, as gorduras foram previamente derretidas em forno microondas a 40 °C e em seguida misturadas manualmente.

A Tabela 3.3 apresenta as nomenclaturas utilizadas e as composições das misturas binárias.

Tabela 3.3 - Composição e denominação das misturas de manteiga de cacau com as gorduras alternativas.

| Misturas              |                           | Nomenclaturas utilizadas |       |       |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------|-------|-------|
| Manteiga de cacau (%) | Gorduras alternativas (%) | Cupuaçu                  | CBS   | CBR   |
| 95                    | 5                         | CUP5                     | CBS5  | CBR5  |
| 90                    | 10                        | CUP10                    | CBS10 | CBR10 |
| 85                    | 15                        | CUP15                    | CBS15 | CBR15 |
| 80                    | 20                        | CUP20                    | CBS20 | CBR20 |
| 75                    | 25                        | CUP25                    | CBS25 | CBR25 |
| 70                    | 30                        | CUP30                    | CBS30 | CBR30 |

A pré-cristalização das misturas com as gorduras alternativas foi realizada na temperatura de 24 °C por 8 minutos. Nessa condição, as amostras com 20, 25 e 30 % de CBR e CBS apresentaram dificuldade de desmoldagem e rápido derretimento nas mãos. Por isso, elas foram pré-cristalizadas na temperatura de 23 °C por 10 minutos, sendo essa condição denominada de \*.

### 3.6.1 Viscosidade aparente

O levantamento da curva da viscosidade aparente de gorduras é uma forma simples de monitorar o andamento do processo, tal como foi feito por Ruscheinsky (2005), com gordura de cupuaçu durante seu fracionamento térmico.

Ao longo do processo de cristalização, eram retiradas cerca de 3 mL de amostras de gordura do reator e sua viscosidade aparente determinada em um Reômetro digital programável, marca Brookfield, modelo RVDVIII<sup>+</sup>, USA, dotado de adaptador para pequenas amostras. A temperatura do sistema era controlada por meio de um banho termostatizado Brookfield TC 500. Os *spindles* utilizados foram do tipo cilíndrico S21 e S15, dependendo do torque (de 10 a 100 %) e da

faixa de viscosidade a ser medida, especificado no manual do equipamento (BROOKFIELD, 2005). A rotação utilizada no reômetro foi de 96 rpm, a mesma utilizada na agitação da gordura no reator. As amostras foram coletadas diretamente do reator, nas temperaturas de 40 °C (início do processo); 23 ou 24 °C (início da cristalização, no meio da cristalização e no final da cristalização); 29 °C (durante o reaquecimento), e 31 °C (final do processo). As amostras no reômetro foram medidas nas mesmas temperaturas de processo. Os resultados apresentados são a média de 4 medidas fornecidas pelo equipamento.

A Figura 3.8 mostra uma curva típica da variação da viscosidade no processo de cristalização. Na mesma curva estão indicados os tempos de coleta das amostras.

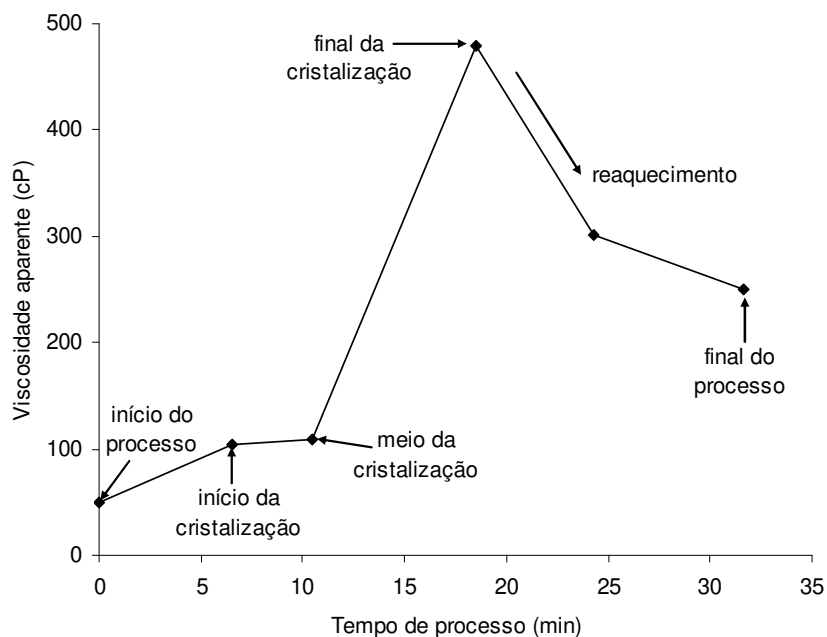


Figura 3.8 – Curva típica da viscosidade aparente durante a pré-cristalização.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização química das gorduras

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises químicas da manteiga de cacau, gordura de cupuaçu, CBR e CBS.

Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas das gorduras.

| Determinação                 | MC          | CUP         | CBR         | CBS         |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ac (em (%)) de ácido oléico) | 1,17±0,01   | 0,04±0,00   | 0,04±0,00   | 0,16±0,01   |
| Eo - 130°C (h)               | 37,88±0,88  | 4,03±0,11   | 16,75±0,21  | *           |
| Íi (cgL/g)                   | 34,19±1,00  | 42,66±0,06  | 30,05±0,07  | 0,64±0,27   |
| Íp (meqO <sub>2</sub> /kg)   | 5,57±0,54   | 6,17±0,28   | 0,60±0,03   | 1,59±0,22   |
| Ís (mgKOH/g)                 | 194,00±1,19 | 191,00±3,37 | 209,00±0,01 | 229,00±0,30 |
| Tu (%)                       | 0,34±0,00   | 0,32±0,16   | 0,20±0,07   | 0,34±0,01   |

*CUP – refere-se a gordura de cupuaçu neutralizada*

*\* Não detectado num período maior que 48 horas.*

Os baixos valores de acidez apresentados na Tabela 4.1 mostram que as gorduras tinham sofrido pouca hidrólise durante a extração e armazenamento. Observa-se que a gordura de cupuaçu e a manteiga de cacau apresentaram os maiores valores de índice de peróxido, 6,17 meqO<sub>2</sub>/kg e 5,57 meqO<sub>2</sub>/kg, respectivamente, o que pode indicar que essas gorduras já tinham sofrido oxidação antes do processamento. Mesmo assim, estes valores estão dentro do limite estabelecido pela legislação RDC 270 que é de 10 meqO<sub>2</sub>/kg para óleos e gorduras (ANVISA, 2007).

Por outro lado, a estabilidade oxidativa para a gordura de cupuaçu foi baixa, se comparada às demais e na gordura CBS esse valor não foi detectado em 48 horas, isso pode ser devido a grande quantidade de ácidos graxos

saturados que ela apresenta. Nesse caso, o índice de peróxido e a estabilidade oxidativa não apresentaram uma relação direta entre si. Em relação ao conteúdo de umidade, é possível observar que os valores foram muito próximos entre todas as amostras avaliadas e também semelhantes aos obtidos por Luccas (2001) e Ruscheinsky (2005) para manteiga de cacau e gordura de cupuaçu.

Quanto maior o índice de iodo, maior é o grau de insaturação das moléculas dos ácidos graxos presentes na gordura e, conseqüentemente, mais propensa à oxidação está a gordura. A gordura CBS apresentou o menor valor do índice de iodo, 0,64 cgL/g, característica de gorduras láuricas, enquanto que a cupuaçu apresentou o maior valor, 42,66 cgL/g, o que pode justificar sua baixa estabilidade oxidativa.

Com relação ao índice de saponificação, a amostra CBS apresentou o maior valor, 229,00 mgKOH/g, seguida da gordura CBR, da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu. Observa-se que a manteiga de cacau e a gordura de cupuaçu apresentam valores semelhantes desse índice, 194,00 mgKOH/g e 191,00 mgKOH/g, respectivamente. Essas diferenças estão relacionadas com a composição química e às características de saponificação das amostras. A semelhança nos valores do índice de saponificação para a manteiga de cacau e gordura de cupuaçu também foi observada por Luccas (2001).

A composição em ácidos graxos das amostras está apresentada na Tabela 4.2

Constata-se pelos dados da Tabela 4.2 que para a manteiga de cacau os ácidos graxos palmítico e esteárico representam cerca de 61 % dos ácidos graxos totais, enquanto que o ácido oléico é o principal ácido graxo monoinsaturado (33,96 %). Estes resultados já eram esperados e estão muito próximos aos obtidos por Luccas (2001). Em estudo realizado por Lipp et al., (2001), foi avaliada a composição em ácidos graxos de 42 amostras de manteiga de cacau provenientes de diversos países. O ácido esteárico apresentou maior variação, de 32,86 a 37,68 %. Para os outros ácidos graxos os autores observaram variação semelhante entre as amostras, evidenciando que a composição química da manteiga de cacau está relacionada com a origem da matéria-prima.

Tabela 4.2 – Composição em ácidos graxos das gorduras avaliadas.

| Ácido Graxo            | Nº de carbonos      | MC           | CUP          | CBR          | CBS          |
|------------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| caprílico              | C 8:0               | -            | -            | -            | 2,93         |
| cáprico                | C10:0               | -            | -            | -            | 2,86         |
| láurico                | C12:0               | -            | -            | 0,63         | 40,06        |
| mirístico              | C 14:0              | 0,08         | 0,06         | 1,09         | 13,60        |
| palmitico              | C 16:0              | 25,63        | 7,45         | 52,75        | 13,00        |
| palmitoléico           | C 16:1              | 0,27         | 0,12         | -            | -            |
| margárico              | C 17:0              | -            | -            | 0,12         | -            |
| esteárico              | C 18:0              | 35,36        | 33,49        | 6,26         | 26,68        |
| oléico                 | C18:1 <i>trans</i>  | -            | -            | 4,22         | -            |
| oléico                 | C 18:1              | 33,96        | 42,21        | 32,30        | 0,44         |
| linoléico              | C 18:2 <i>trans</i> | -            | -            | 0,24         | -            |
| linoléico              | C18:2               | 2,95         | 3,27         | 1,30         | 0,14         |
| linolênico             | C 18:3              | 0,20         | 0,11         | -            | -            |
| araquídico             | C 20:0              | 1,17         | 10,94        | 0,52         | 0,29         |
| eicosenóico            | C 20:1              | 0,06         | 0,37         | -            | -            |
| behênico               | C 22:0              | 0,21         | 1,81         | 0,57         | -            |
| lignocérico            | C 24:0              | 0,11         | 0,17         | -            | -            |
| <i>Saturados</i>       |                     | <i>62,56</i> | <i>53,92</i> | <i>61,94</i> | <i>99,42</i> |
| <i>Monoinsaturados</i> |                     | <i>34,29</i> | <i>42,70</i> | <i>36,52</i> | <i>0,44</i>  |
| <i>Poliinsaturados</i> |                     | <i>3,15</i>  | <i>3,38</i>  | <i>1,54</i>  | <i>0,14</i>  |

Em relação a gordura de cupuaçu, observa-se que os ácidos graxos palmítico, esteárico, oléico, e araquídico estão presentes em maior quantidade na amostra, totalizando 94,09 %. Além disso, a gordura de cupuaçu apresentou 42,7 % de ácidos graxos monoinsaturados, com predominância do ácido oléico (42,21 %), o que a torna mais macia, quando comparada à manteiga de cacau. Os valores são semelhantes aos obtidos por Luccas (2001), Gilabert-Escrivá et al., (2002), Ruscheinsky (2005) e Cohen e Jackix (2005). Pequenas diferenças nos

valores encontrados podem estar relacionadas à matéria-prima (local de cultivo e condições climáticas), bem como à metodologia de análise empregada.

A gordura CBR apresentou alto conteúdo de ácido palmítico (52,75 %) seguido do ácido oléico (32,3 %), característico de gorduras à base de palma. Os valores são próximos aos obtidos por Luccas (2001) em uma amostra de fração média de palma, cujo teor do ácido palmítico foi de 54,9 % e do ácido oléico de 34,2 %. O conteúdo total de ácidos graxos *trans* na gordura foi de 4,46 %. Segundo a Resolução RDC nº360, dependendo do nível de uso dessa CBR na fabricação de chocolate, o produto poderá ser considerado como alimento zero *trans* se o seu teor for de até 0,2 g/porção (ANVISA, 2007).

A gordura CBS apresentou os maiores teores de ácido graxo láurico e mirístico. Foi possível observar também que essa gordura apresenta o maior teor de ácidos graxos saturados (99,42 %), o que concorda com o baixo índice de iodo apresentado na Tabela 4.1. O alto teor de ácido graxo láurico (40,06 %) evidencia uma incompatibilidade química dessa gordura com a manteiga de cacau, apesar de apresentar algumas semelhanças nas propriedades físicas (LIPP et al., 2001).

A manteiga de cacau, bem como outros óleos e gorduras, apresenta os triacilgliceróis como componentes principais, porém pode-se observar a presença em pequena quantidade de diacilgliceróis e monoacilgliceróis. A Tabela 4.3 apresenta os resultados quantitativos em relação à presença desses compostos nas amostras de manteiga de cacau, gordura de cupuaçu, CBR e CBS.

Tabela 4.3 – Resultados quantitativos da composição glicerídica das gorduras utilizadas.

| Matérias-primas | % da área do cromatograma |                 |        |
|-----------------|---------------------------|-----------------|--------|
|                 | Triacilgliceróis          | Diacilgliceróis | Outros |
| MC              | 90,84                     | 5,04            | 4,12   |
| CUP             | 92,03                     | 4,42            | 3,55   |
| CBR             | 92,11                     | 3,67            | 4,22   |
| CBS             | 96,57                     | *               | 3,43   |

\* Não detectado.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 já eram esperados. Observou-se que todas as amostras avaliadas apresentaram a composição em triacilgliceróis como predominante, sendo que a amostra CBS apresentou o maior valor, de 96,57 %, e a manteiga de cacau o menor valor de 90,84 %. Segundo Perneti et al., (2007), os triacilgliceróis são os responsáveis pela estruturação cristalina de óleos e gorduras, sendo que os diacilgliceróis podem influenciar o processo de cristalização dos triacilgliceróis.

A composição triacilglicerólica das amostras de manteiga de cacau e de cupuaçu estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Composição de triacilgliceróis da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu.

| Nº de Carbonos | Triacilgliceróis | % da área do cromatograma |       |
|----------------|------------------|---------------------------|-------|
|                |                  | MC                        | CUP   |
| C50            | POP              | 15,80                     | ---   |
|                | PlIP             | 4,63                      | ---   |
|                | POP+PlIP         | ---                       | 2,13  |
| C52            | POS              | 40,12                     | ---   |
|                | POO              | 8,61                      | 7,52  |
|                | PSS+POS          | ---                       | 10,46 |
| C54            | SOS              | 22,30                     | 27,54 |
|                | SOO              | 8,54                      | ---   |
|                | SOO+OOO          | ---                       | 30,28 |
| C56            | SOA              | ---                       | 11,87 |
|                | OOA              | ---                       | 10,20 |

Pela Tabela 4.4, observa-se que os triacilgliceróis presentes em maior quantidade na manteiga de cacau são o POS, o SOS e o POP, totalizando 78,22 %. Esses triacilgliceróis simétricos são responsáveis pelas características peculiares de cristalização na manteiga de cacau.

Diversos são os trabalhos reportados na literatura sobre composição triacilglicerólica da manteiga de cacau. Lipp et al., (2001) avaliaram a composição dos triacilgliceróis em 42 amostras de manteiga de cacau e verificaram que pequenas variações na sua composição são devidas às diferentes origens da matéria-prima. Foubert et al., (2004) avaliaram a composição em triacilgliceróis de 23 amostras de manteiga de cacau de diferentes origens e constataram que a manteiga de cacau proveniente do Brasil apresentou o menor teor de POS, que foi de 38,7 %. O mesmo comportamento foi reportado por Lipp e Anklam (1998), cujo valor de POS de manteiga de cacau da Bahia foi de 34,6 %. No presente estudo, a manteiga de cacau apresentou um valor de POS de 40,12 %. Esse valor mais alto já era esperado, pois a manteiga utilizada foi uma mistura de manteiga de cacau da Bahia, Pará e Indonésia.

A gordura de cupuaçu por sua vez, apresentou altos teores de SOS e SOO+OOO (57,82 %). Também apresentou os triacilgliceróis do tipo SOA e OOA com 11,87 e 10,20 %, respectivamente, que não foram identificados na manteiga de cacau. De acordo com Luccas (2001), a gordura de cupuaçu apresenta alto teor de triacilgliceróis simétricos do tipo SUS (saturado, insaturado, saturado) o que pode indicar que a gordura de cupuaçu tem características de cristalização similares às da manteiga de cacau, enquanto que os triacilgliceróis SOO, OOA e OOO podem ser os responsáveis pela sua maciez. Cohen (2003), realizou um estudo do processo de temperagem de chocolate ao leite e produtos análogos utilizando *liquor* e gordura de cupuaçu. A autora verificou que a substituição total da manteiga de cacau por gordura de cupuaçu na fabricação de chocolates, proporciona um produto de maior maciez devido as características químicas das duas gorduras. Resultados semelhantes na composição em triacilgliceróis da gordura de cupuaçu foram obtidos por Gilabert-Escrivá et al., (2002), Ruscheinsky (2005) e Cohen e Jackix (2005).

As gorduras CBR e CBS apresentam composições triacilglicerólicas diferentes da manteiga de cacau e gordura de cupuaçu e os valores encontrados estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 4.5 – Composição em triacilgliceróis da gordura CBR *low trans*.

| <b>Nº de Carbonos</b> | <b>Triacilgliceróis</b> | <b>% da área do cromatograma</b> |
|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| C46                   | MPP                     | 0,84                             |
| C48                   | PPP                     | 3,34                             |
|                       | MPO                     | 1,81                             |
| C50                   | PPS                     | 74,97                            |
|                       | PPO+PPL                 | 1,11                             |
| C52                   | PSS                     | 9,13                             |
|                       | PSO+POL                 | 6,44                             |
| C54                   | POA+SOO+OOO             | 2,36                             |

Tabela 4.6 – Composição em triacilgliceróis da gordura CBS.

| <b>Nº de Carbonos</b> | <b>Triacilgliceróis</b> | <b>% da área do cromatograma</b> |
|-----------------------|-------------------------|----------------------------------|
| C30                   | CyCLa                   | 0,54                             |
| C32                   | CyLaLa                  | 4,07                             |
| C34                   | CLaLa                   | 4,78                             |
| C36                   | LaLaLa                  | 14,15                            |
| C38                   | LaLaM                   | 5,51                             |
|                       | CyOLa                   | 8,33                             |
| C40                   | LaLaP                   | 14,11                            |
| C42                   | LaMP                    | 20,37                            |
| C44                   | LaMS                    | 11,48                            |
| C46                   | LaOP                    | 8,15                             |
| C48                   | LaSS                    | 6,98                             |
| C50                   | MSS                     | 1,53                             |

De acordo com Lipp e Anklam (1998), as gorduras do tipo CBS contém principalmente os triacilgliceróis do tipo LaLaLa, LaLaM e LaMM. No presente trabalho, para a gordura CBS os triacilgliceróis em maior quantidade foram os LaMP, LaLaLa e LaLaP, totalizando 48,63 %. No caso da gordura CBR, o conteúdo do triacilglicerol PPS foi o mais alto na amostra, 74,97 %. Cabe ressaltar aqui que a gordura CBS é a base de palmiste e a gordura CBR a base de palma.

Os processos tecnológicos de obtenção dessas gorduras, como a interesterificação química ou enzimática, podem modificar a estrutura química e a composição triacilglicerólica. Segundo Lipp e Anklam (1998), as gorduras CBR apresentam tipicamente como triacilgliceróis principais o PEE e o SEE, o que não foi o caso da CBR avaliada nesse estudo.

## **4.2 Otimização das condições de pré-cristalização da manteiga de cacau pura**

Para o processo industrial de fabricação do chocolate, o resfriamento da massa é um aspecto muito importante a ser considerado. A etapa de resfriamento inicia-se com as amostras a uma temperatura de cerca de 40 °C que é diminuída até a temperatura de cristalização. De acordo com Cohen et al., (2004), o resfriamento rápido favorece a nucleação em detrimento do crescimento dos cristais. Desse modo haverá uma distribuição mais homogênea de pequenos cristais na massa, resultando em um produto final com uma estrutura mais compacta e melhores características de quebra e brilho. No entanto, um resfriamento muito rápido inibe a nucleação devido a restrições cinéticas e o produto final permanece meta-estável. A taxa de resfriamento adequada depende do tipo de chocolate e da formulação utilizada.

A Figura 4.1 mostra as diferentes curvas de resfriamento obtidas para as diferentes temperaturas programadas no banho. A temperatura da manteiga de cacau foi monitorada por meio de um termopar introduzido no centro do reator. O objetivo deste experimento foi encontrar uma temperatura programada no banho que fornecesse uma taxa de resfriamento constante ao longo do tempo.

Como se pode observar através da Figura 4.1, para todas as curvas obtidas, a taxa de resfriamento varia ao longo do tempo, sendo que até cerca de 2 minutos, ela se apresenta constante. Considerou-se para o cálculo da taxa de resfriamento, uma taxa média global, dividindo a diferença entre as temperaturas inicial (40 °C) e final (23 °C) da manteiga de cacau pelo tempo total de cada

experimento. Para as temperaturas do banho de 10, 12 e 14 °C a taxa global foi semelhante, na ordem de 4 °C/min.

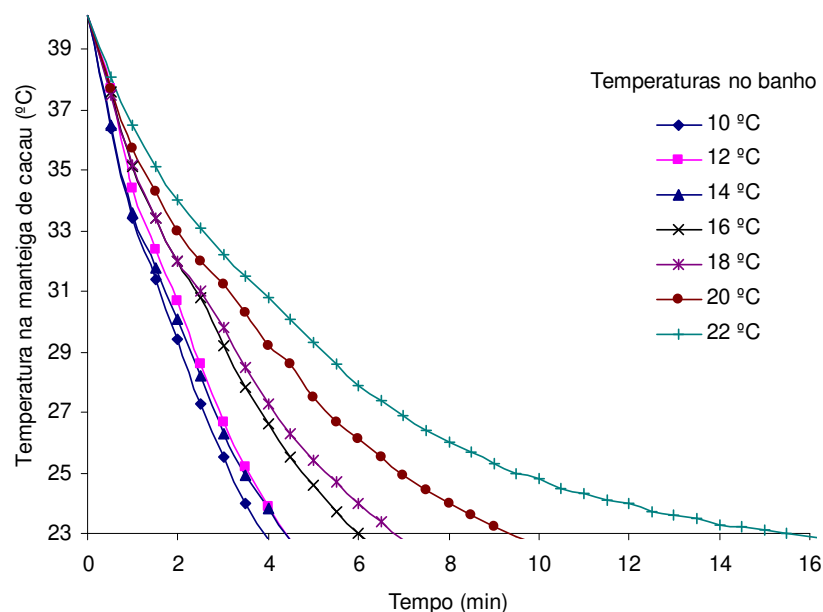


Figura 4.1 – Curvas de resfriamento da manteiga de cacau com diferentes temperaturas do banho.

Para as temperaturas de 16 e 18 °C, as taxas globais de resfriamento foram menores, 2,83 e 2,46 °C/min, respectivamente. Nas temperaturas mais baixas do banho (entre 10 e 18 °C), observou-se a formação de condensado nas paredes internas do reator. Decidiu-se então utilizar a temperatura programada no banho de 20 °C em todos os ensaios de cristalização, o que forneceu uma taxa global de resfriamento de 1,8 °C/min. Essa taxa de resfriamento é próxima à utilizada por Luccas (2001) que foi de 2,0 °C/min para chocolate ao leite. Cabe ressaltar aqui que quando a temperatura de parada no processo não for de 23 °C, as taxas médias de resfriamento sofrem pequenas alterações em relação ao valor de referência dado acima. Alguns estudos na literatura apresentam valores semelhantes nas escolhas das temperaturas e taxas de resfriamento usadas durante a pré-cristalização de chocolates e manteiga de cacau. Dhonsi e Stapley (2005) realizaram ensaios de temperagem da manteiga de cacau resfriando primeiramente de 50 até 35 °C a uma taxa de 3,5 °C/min e em seguida utilizaram

um segundo resfriamento com temperaturas variando de 13 a 23 °C. Mazzanti et al., (2003), realizaram estudos de cristalização em massa de chocolate partindo de 50 °C e resfriando até 20 °C a uma taxa de resfriamento de 3 °C/min, enquanto que Stapley et al. (1999), usaram uma taxa de resfriamento de 1 °C/min. Briggs e Wang (2004), avaliaram a influência da agitação e do tempo nas propriedades reológicas durante a temperagem de chocolate ao leite a uma taxa de resfriamento de 5,22 °C/min. O uso de diferentes taxas de resfriamento depende do tipo de cristalização que se deseja e dos equipamentos e processos utilizados.

Após a definição da curva de resfriamento a ser utilizada, foram realizados ensaios de temperagem da manteiga de cacau pura, variando o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização com repetição no ponto central, de acordo com o estabelecido no planejamento experimental mencionado no Item 3.5.

A Figura 4.2 apresenta as curvas obtidas durante o processo de pré-cristalização da manteiga de cacau em cada um dos ensaios realizados, sendo que, para o período de resfriamento, foi utilizada a temperatura do banho de 20 °C.

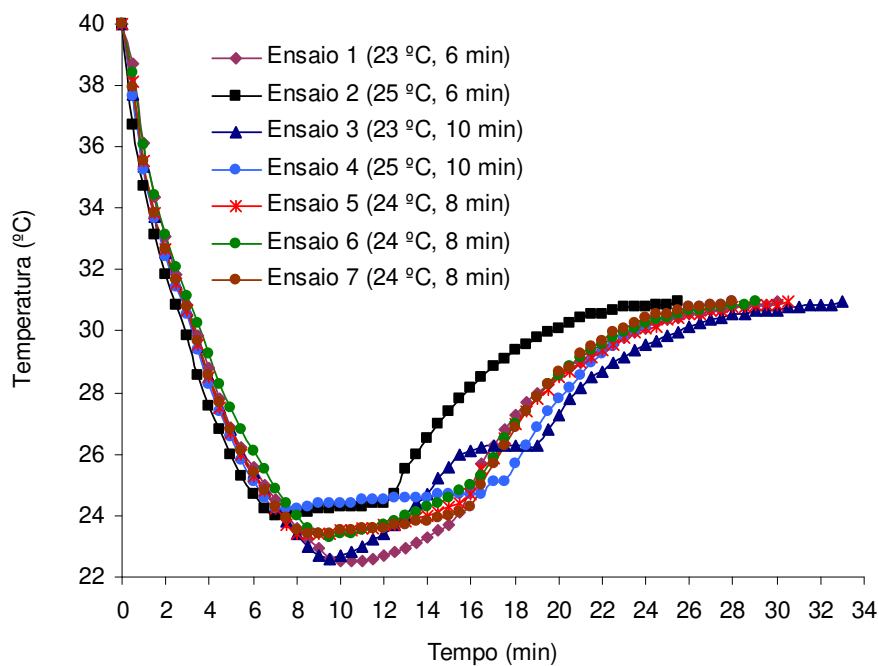


Figura 4.2 – Curvas de pré-cristalização da manteiga de cacau.

Observa-se pelas curvas na Figura 4.2 que todos os ensaios apresentam taxas de resfriamento muito próximas entre si. Nos ensaios do ponto central (5, 6 e 7), houve boa reprodutibilidade das curvas obtidas durante o tempo de processo. O perfil das curvas apresentadas na Figura 4.2 está muito semelhante ao estabelecido por Talbot (1994), Jovanovic et al., (1995), Loisel et al., (1997) e Stapley et al., (1999) no processo de temperagem de chocolates.

Para garantir a obtenção do perfil, foi necessário o uso de dois banhos. Tomando como exemplo a curva do Ensaio 6 da Figura 4.2, quando a temperatura da manteiga de cacau dentro do reator atingiu a temperatura de cristalização de 24 °C (em 8 minutos de processo), foi realizada uma troca no circuito de água dos banhos, sendo que a água que escoava pela parede encamisada do reator a 20 °C foi direcionada para um segundo banho já programado a 24 °C e a circulação a esta temperatura era mantida por 8 minutos. Observa-se pela Figura 4.3 que, devido à inércia térmica, a temperatura da manteiga de cacau no interior do reator não correspondeu exatamente à temperatura programada do banho. A manteiga de cacau no centro do reator levou 5 minutos para atingir a temperatura de cristalização pré-definida e em seguida, ultrapassa esse valor devido à liberação do calor latente de cristalização.

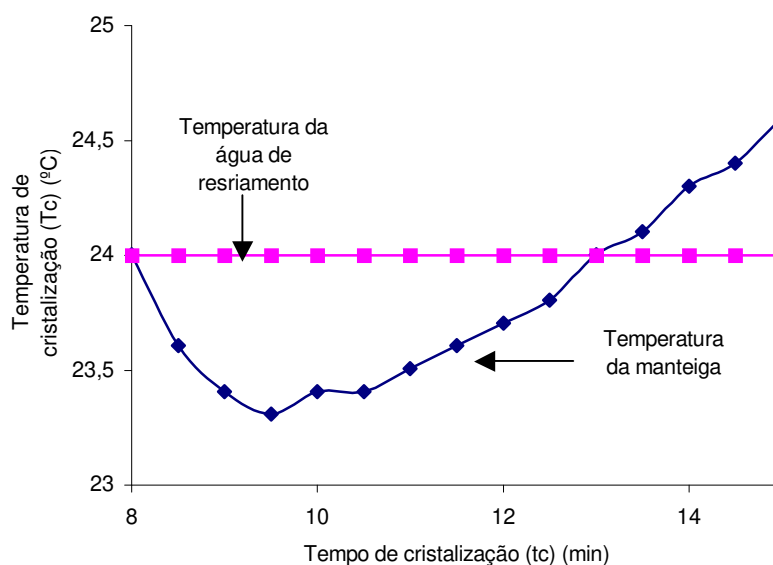


Figura 4.3 – Variação da temperatura de cristalização da manteiga de cacau ( $T_c$ ) durante o tempo de cristalização ( $t_c$ ) no interior do reator.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados dos ensaios do planejamento experimental para os parâmetros de tensão de ruptura e Índice de Temperagem.

Tabela 4.7 – Tensão de ruptura e do Índice de Temperagem da manteiga de cacau.

| Ensaio | T <sub>c</sub> (°C) | t <sub>c</sub> (min) | Tensão de ruptura<br>(kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> ) | Índice de<br>temperagem |
|--------|---------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1      | 23,0                | 6,0                  | 2,46                                                     | ***                     |
| 2      | 25,0                | 6,0                  | 2,14                                                     | 2,0                     |
| 3      | 23,0                | 10,0                 | 2,62                                                     | ***                     |
| 4      | 25,0                | 10,0                 | 1,84                                                     | 2,0                     |
| 5      | 24,0                | 8,0                  | 2,27                                                     | 5,4                     |
| 6      | 24,0                | 8,0                  | 2,30                                                     | ***                     |
| 7      | 24,0                | 8,0                  | 2,33                                                     | 5,0                     |

\*\*\* valor não fornecido pelo equipamento

A tensão de ruptura é uma medida importante utilizada para avaliação da qualidade física de chocolates. Observa-se que os valores de tensão de ruptura para a manteiga de cacau foram muito semelhantes no ponto central: 2,27, 2,30 e 2,33 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>. As maiores tensões de ruptura foram correspondentes aos Ensaios 3 e 1 que utilizaram a menor temperatura de cristalização (23 °C) e as menores tensões de ruptura foram determinadas com o produto obtido na temperatura de cristalização de 25 °C.

Constata-se que os valores do índice de temperagem não foram consistentes nos ensaios. No ponto central, para os Ensaios 5 e 7 os índices de temperagem foram próximos entre si: 5,4 e 5,0 respectivamente. Esses valores obtidos estão próximos ao estabelecido para chocolates adequadamente temperados, que é de 5,0 (SOLLICH, 2001). No entanto em vários ensaios, como no caso do Ensaio 6 que é uma das repetições do ponto central, o equipamento não forneceu leitura para o valor do índice de temperagem. Isso pode ser devido ao fato de o temperímetro ter sido projetado para realizar medidas em amostras

de chocolate contendo sólidos dispersos. A avaliação do grau de temperagem da manteiga de cacau pura pode requerer uma maior sensibilidade do equipamento. Devido a essa limitação, não foi possível realizar uma análise estatística do comportamento do Índice de Temperagem.

A Tabela 4.8 apresenta os coeficientes de regressão e os valores de  $p$  (ponto da percentagem da distribuição F a 95 % de significância) para as variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística. Os resultados foram analisados no nível de 95 % de confiança.

Tabela 4.8 – Valores de  $p$  para as variáveis temperatura e tempo de cristalização.

| Variável                     | Coeficiente de Regressão | Valor de $p$  |
|------------------------------|--------------------------|---------------|
| <b>Temperatura (Tc) (°C)</b> | <b>-0,275</b>            | <b>0,0029</b> |
| Tempo (tc) (min)             | -0,035                   | 0,1448        |
| Temperatura x Tempo (°C.min) | -0,115                   | 0,0166        |

A análise estatística indicou que a variável tempo de cristalização (tc) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com  $p > 0,005$ . Isso pode ter acontecido por que os tempos utilizados para a cristalização foram altos, variando de 6 a 10 minutos. Mesmo assim, decidiu-se manter a interação do tempo e temperatura na equação matemática.

A Tabela 4.9 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) para as medidas da tensão de ruptura de acordo com o planejamento estatístico. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de 0,989, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

Através da Tabela 4.9, observa-se que o valor de  $F$  calculado foi de 92,38. Visto que, para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de  $F$  tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está representada abaixo:

$$\text{Tensão de ruptura} = 2,28 - 0,275.(Tc) - 0,115.(Tc.tc)$$

Sendo  $T_c$  = temperatura de cristalização e  $t_c$  = tempo de cristalização.

Tabela 4.9 – Análise de variância para os resultados da tensão de ruptura.

| Fonte de Variação | SQ     | GL | MQ     | F calculado |
|-------------------|--------|----|--------|-------------|
| Regressão         | 0,3603 | 3  | 0,1201 | 92,38       |
| Resíduos          | 0,0039 | 3  | 0,0013 |             |
| Erro Puro         | 0,0018 | 2  | 0,0009 | 0,4286      |
| Falta de ajuste   | 0,0021 | 1  | 0,0021 |             |
| Total             | 0,3642 | 6  |        |             |

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam a relação entre tempo de cristalização, temperatura de cristalização e tensão de ruptura obtidos com o planejamento fatorial.

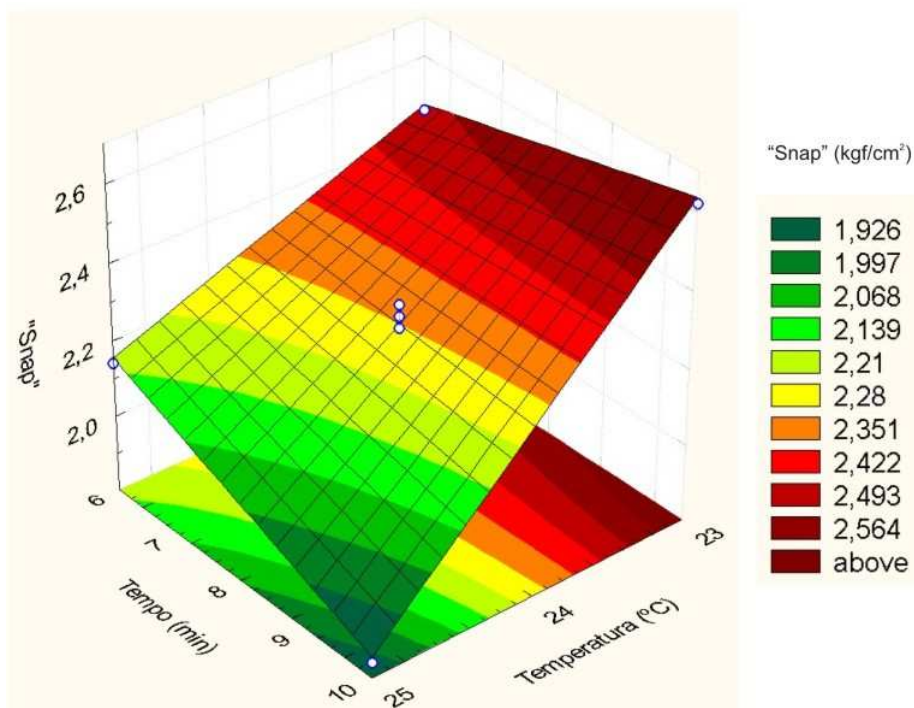


Figura 4.4 – Superfície de resposta para a tensão de ruptura da manteiga de cacau.

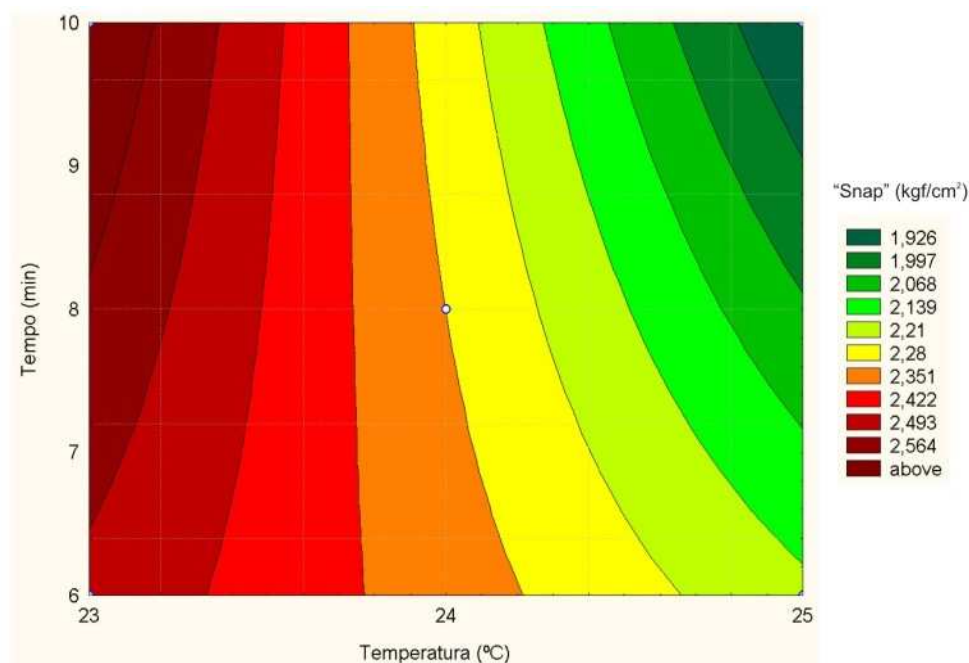


Figura 4.5 – Superfície de contorno para a tensão de ruptura da manteiga de cacau.

Conforme pode ser observado nas Figuras 4.4 e 4.5, para temperaturas acima do ponto central (24 °C), os valores da tensão de ruptura tendem a diminuir, e que para temperaturas na ordem de 23 °C, os valores da tensão de ruptura são os mais altos. Isso indica que, em termos dessa variável, a pré-cristalização da manteiga de cacau utilizada nessa pesquisa pode ser realizada à temperatura de 23 °C.

Baseado nos dados de viscosidade aparente da massa no reator ao final do processo de temperagem (Figura 4.6), pode-se observar que a temperatura de 23 °C deve ser considerada a temperatura limite mínima pois, próximo a essa condição, a gordura torna-se muito viscosa, um fator prejudicial às propriedades de escoamento da manteiga, com reflexos futuros nas etapas de moldagem ou recobrimento de chocolate.

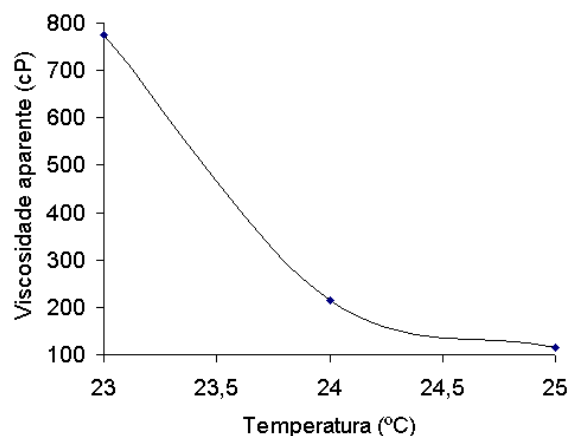


Figura 4.6 - Viscosidade aparente da manteiga de cacau ao final da temperagem.

A tensão de ruptura em amostras de chocolate elaborados com *liquor* de cupuaçu e gordura de cupuaçu foi avaliada por Cohen et al., (2004b). Os autores verificaram que a tensão de ruptura foi maior com o aumento do tempo de cristalização pois, dessa forma, o produto apresenta maior quantidade de cristais estáveis e maior contração de volume na massa devido à geometria dos cristais.

Baseado nos resultados estatísticos de tensão de ruptura e na viscosidade aparente da manteiga de cacau, decidiu-se considerar como parâmetros operacionais a temperatura de 24 °C e o tempo de 8 minutos para os ensaios de temperagem das misturas.

### 4.3 Resfriamento da manteiga de cacau pré-cristalizada

A Figura 4.7 mostra os perfis de temperatura do ar no interior do túnel de resfriamento para as temperaturas programadas de 8, 9, 10, 11 e 12 °C. A programação foi pré-ajustada para ser a temperatura no centro do equipamento onde se encontra localizado o sistema de refrigeração e ventilação.

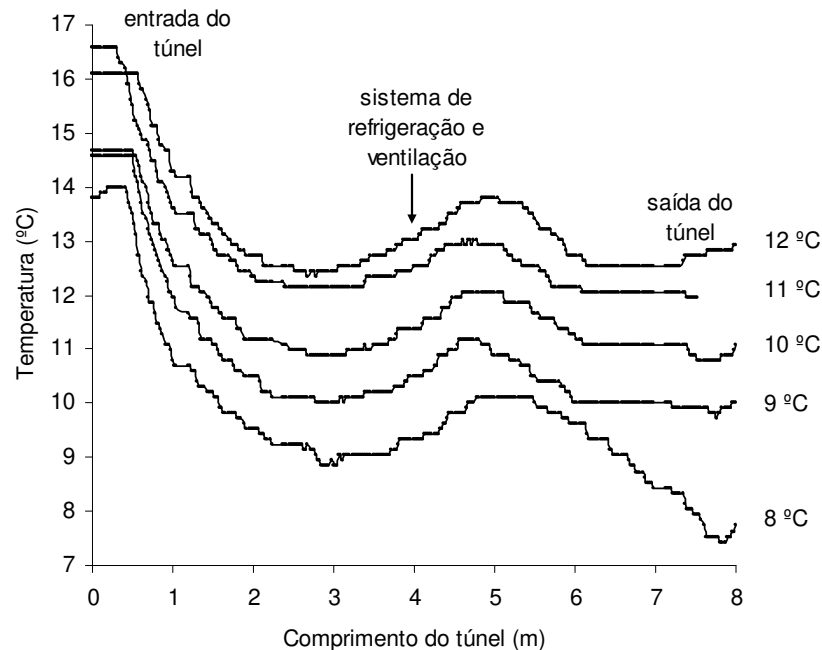


Figura 4.7 – Perfis de temperatura do ar ao longo do túnel de resfriamento.

Observa-se que, para as cinco condições estudadas, as curvas apresentaram um comportamento similar, com temperatura decrescente da entrada para a saída do túnel. A oscilação apresentada entre 4 e 6 m ocorreu em função do ciclo de funcionamento do ventilador acoplado ao sistema de refrigeração. Mesmo com o sistema de refrigeração localizado no centro do túnel, as temperaturas do ar na entrada e na saída foram diferentes. A pouca uniformidade no perfil de temperatura se deve a dificuldades em conseguir uma distribuição correta de vazões de ar nas duas direções e a maior carga térmica na entrada. Nas cinco condições estudadas, a temperatura do ar na entrada do túnel variou entre 14 °C e 16,5 °C e na saída entre 8,0 e 13,0 °C. A temperatura no centro do túnel ficou entre 9,5 °C e 12,5 °C. Devido às características das gorduras utilizadas nos experimentos, sobretudo da manteiga de cacau, cuja predominância em triacilgliceróis simétricos em sua composição química demanda uma cristalização adequada, optou-se por utilizar uma temperatura programada no centro do túnel de 10 °C. Considerando-se a velocidade da esteira de 0,71 m/min,

o tempo de residência das amostras no interior do túnel, em cada ciclo ou passagem pelo túnel foi de 11,23 minutos.

Após o processo de pré-cristalização da manteiga de cacau, as amostras foram colocadas no túnel, permanecendo durante cerca de 22 minutos, o que corresponde a duas passagens pelo túnel, pois uma passagem não era suficiente para solidificação completa das amostras.

Na condição otimizada de pré-cristalização (24 °C por 8 min), foi determinada a variação de temperatura no interior de 4 barras de manteiga de cacau por um tempo correspondente a aproximadamente 2 ciclos pelo túnel. Devido à impossibilidade de transladar os termopares junto com os moldes, simulou-se uma condição de esfriamento. As amostras foram posicionadas a uma distância de 3 m da entrada do túnel e mantidas nessa mesma posição sob a ação de ar frio durante um tempo correspondente a um ensaio. A variação da temperatura da manteiga de cacau no interior do molde apresentada na Figura 4.8 corresponde uma média das temperaturas das 4 barras.

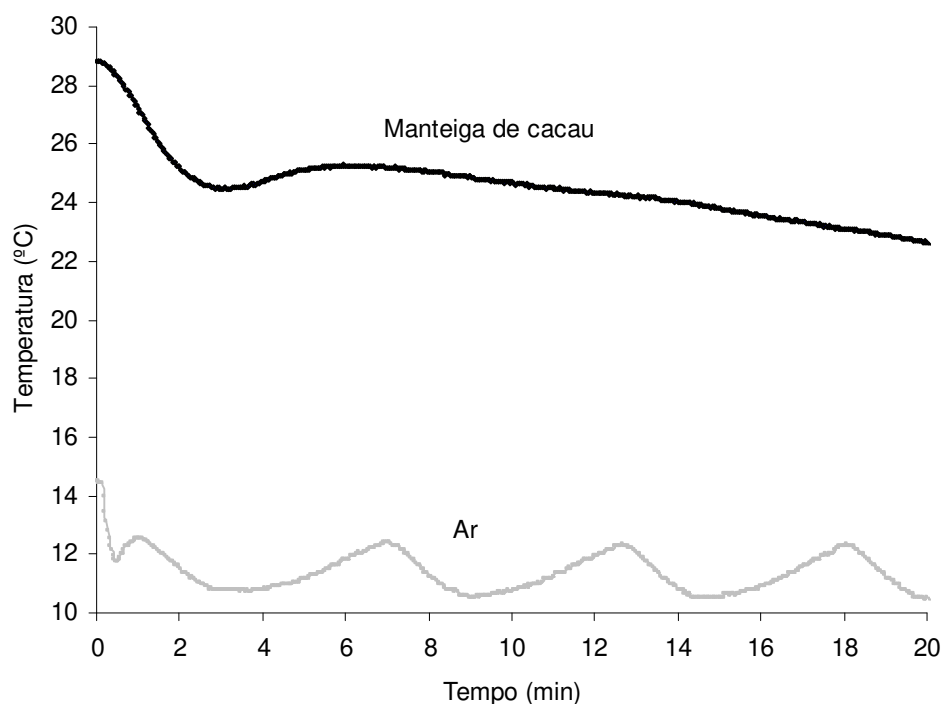


Figura 4.8 – Histórico da temperatura da manteiga de cacau no túnel de resfriamento.

A Figura 4.8 indica que a manteiga de cacau que sai do reator a 31 °C se esfria até cerca de 29 °C ao entrar em contato com os moldes de plástico. Essa temperatura diminui para cerca de 24 °C já nos primeiros 3 minutos de resfriamento. Entre 3 a 7 minutos de resfriamento no túnel, observa-se uma pequena elevação de temperatura na manteiga de cacau que pode estar relacionada com o processo de crescimento dos cristais que libera calor latente. Após esse período, a temperatura da manteiga de cacau tende a diminuir lentamente e ao final do tempo de 20 minutos no interior do túnel, a temperatura da manteiga de cacau ainda está mais de 10 °C acima da temperatura do ar no interior do túnel.

#### **4.4 Pré-cristalização das misturas contendo manteiga de cacau, cupuaçu, CBR e CBS**

A pré-cristalização das misturas foi realizada seguindo os mesmos procedimentos e usando os equipamentos utilizados para a pré-cristalização da manteiga de cacau pura na condição otimizada (24 °C por 8 minutos). As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11, apresentam a variação da temperatura durante o tempo de pré-cristalização das misturas. Para fins de comparação, também é apresentada a curva da manteiga de cacau pura.

O símbolo asterisco (\*) colocado para algumas misturas com CBR e CBS, indica que a pré-cristalização foi realizada na temperatura de 23 °C por 10 minutos. Foi necessário utilizar essa modificação porque na condição otimizada (24 °C por 8 minutos), as misturas com 20 % CBR e CBS apresentaram dificuldades no desmolde e baixa dureza, indicando que a cristalização não estava adequada. Essa nova condição de temperatura e de tempo favorece um maior *snap*. Constatou-se também que as misturas com a gordura CBR e CBS que foram cristalizadas na condição de 23 °C por 10 minutos necessitavam de uma permanência maior no túnel de resfriamento (acima de 22 minutos) comparada ao tempo médio de permanência das outras amostras (22 minutos).

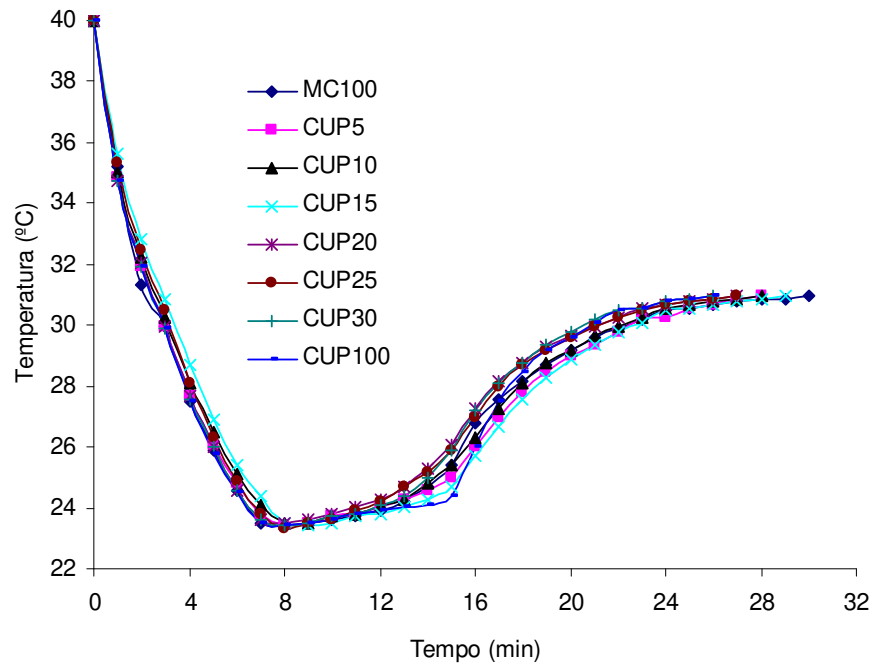


Figura 4.9 – Curvas de pré-cristalização das misturas de manteiga de cacau com a gordura de cupuaçu.

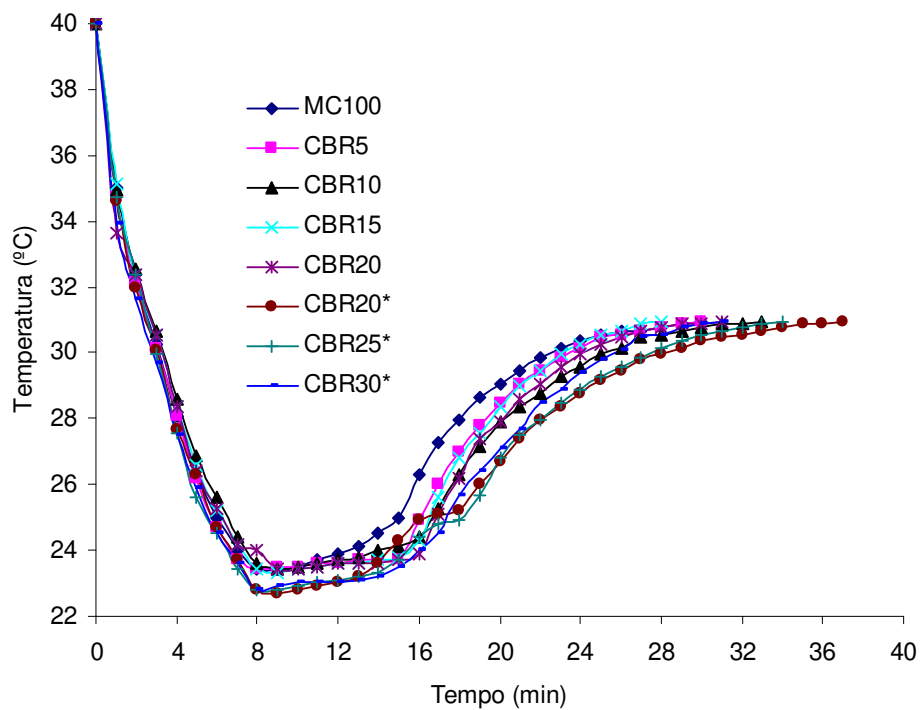


Figura 4.10 - Curvas de pré-cristalização das misturas de manteiga de cacau com a gordura CBR.

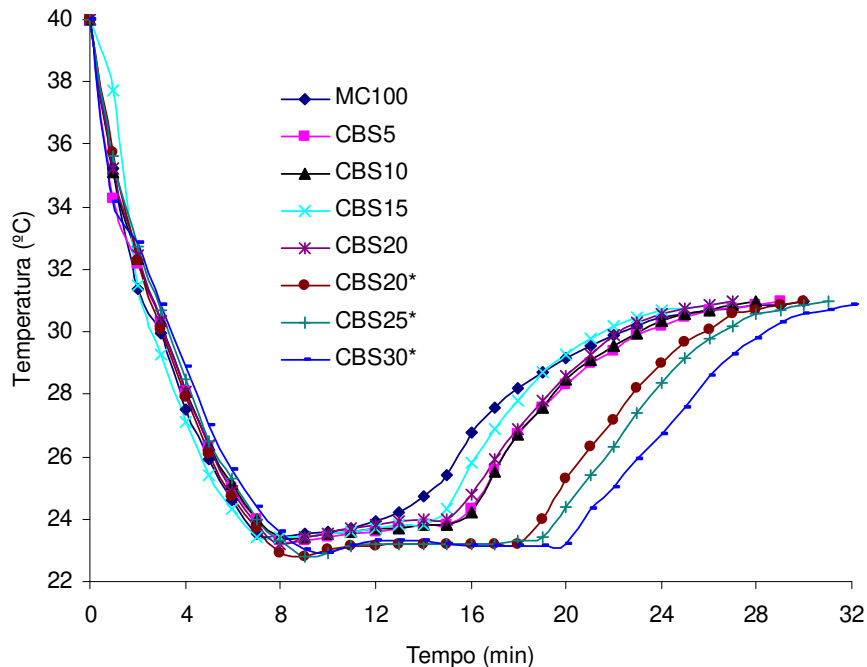


Figura 4.11 – Curvas de pré-cristalização das misturas de manteiga de cacau com a gordura CBS.

O perfil das curvas de pré-cristalização foi idêntico para todas as misturas. Esse comportamento já era esperado, pois a manteiga de cacau está presente em maior proporção nas misturas avaliadas. No entanto, observa-se que no reaquecimento das misturas com gordura CBS, principalmente nas proporções de 20, 25 e 30 %, há um desvio em relação ao reaquecimento das amostras com gordura de cupuaçu e CBR, isso pode ser devido à sua característica química de formar um eutético com a manteiga de cacau. As gorduras CBR e CBS puras não foram submetidas ao processo de pré-cristalização já que apresentam características de cristalização diferentes às da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu, ou seja, elas não necessitam de temperagem para a formação dos cristais mais estáveis. As misturas com a gordura CBR temperadas a 23 °C por 10 minutos apresentaram perfis de temperatura abaixo do perfil de pré-cristalização da manteiga de cacau pura nas mesmas condições.

#### 4.4.1 Viscosidade aparente

A variação da viscosidade aparente medida durante o processo de pré-cristalização da manteiga de cacau pura e das misturas estão apresentadas nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14.

Constata-se pelas curvas das Figuras 4.12 e 4.13, que o desenvolvimento da viscosidade aparente é muito semelhante entre as misturas com a gordura de cupuaçu e as misturas com a gordura CBR. Os maiores valores apresentados para a viscosidade aparente, ocorrem em cerca de 15 minutos de processo, sendo que esse tempo corresponde ao final do tempo de cristalização que era de 8 minutos. A mistura com 25 % de gordura CBR apresentou o máximo valor de viscosidade na cristalização (4870 cP). Esse comportamento é uma consequência do aumento na formação dos cristais estáveis e instáveis durante o processo de cristalização das misturas. O grande aumento da viscosidade aparente durante o processo de cristalização está relacionado com a quantidade de cristais estáveis e instáveis formados no processo de temperagem da manteiga de cacau.

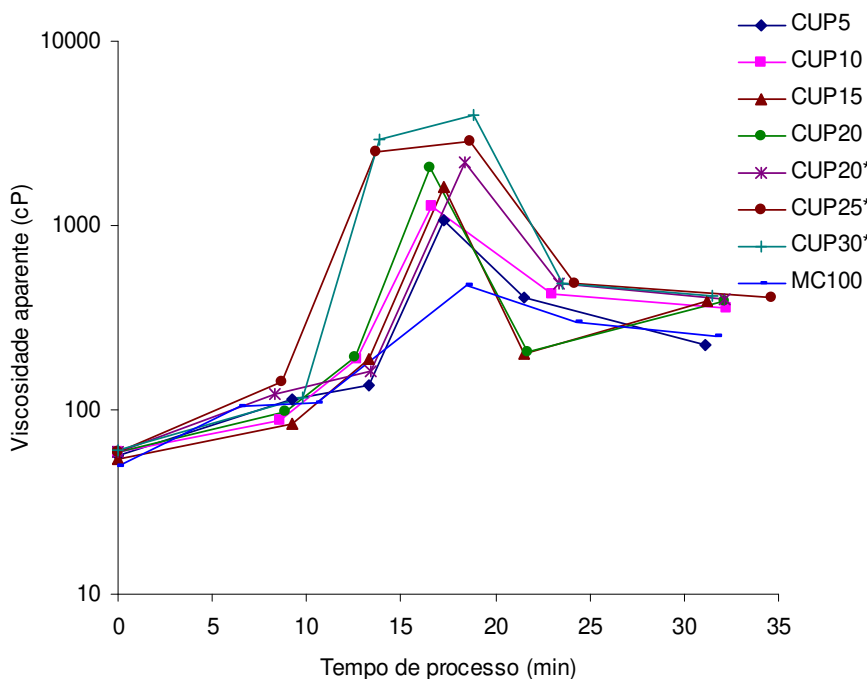


Figura 4.12 – Variação da viscosidade aparente da manteiga de cacau e das misturas com a gordura de cupuaçu durante o processo de pré-cristalização.

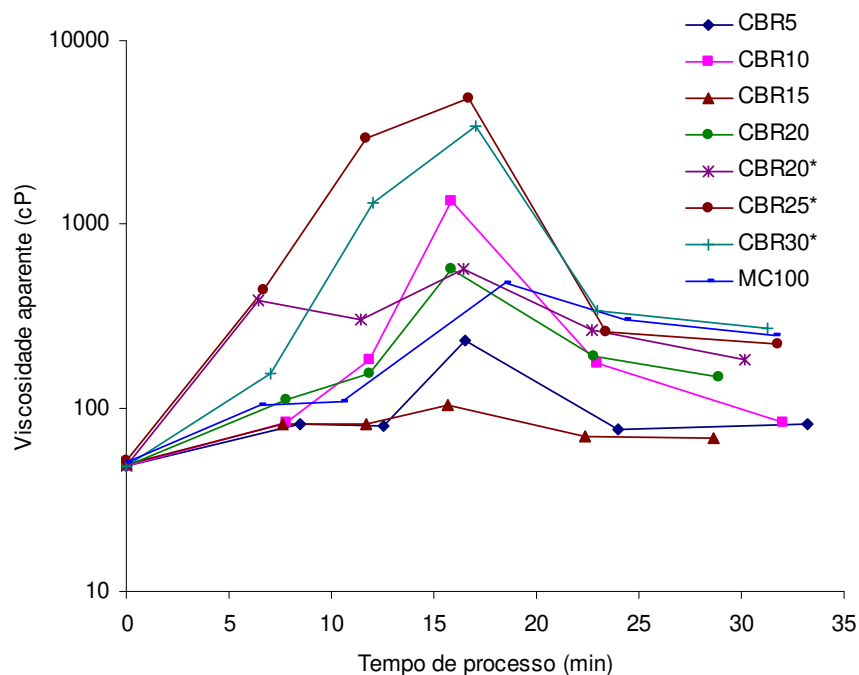


Figura 4.13 - Variação da viscosidade aparente da manteiga de cacau e das misturas com a gordura CBR durante o processo de pré-cristalização.

Ao final do processo de cristalização, observa-se um decréscimo da viscosidade aparente nas misturas avaliadas, pois um número significativo de cristais instáveis é destruído com o reaquecimento das amostras até a temperatura de 31 °C. A viscosidade nessa etapa é um parâmetro de controle de processo importante, pois vai determinar condições operacionais de bombas e tubulações por onde o material irá fluir. Comportamentos similares nas medidas de viscosidade com o tempo em diferentes equipamentos e condições de temperagem, foram observados em trabalhos publicados por Loisel et al., (1997), Bolliger et al., (1998), Briggs e Wang (2004) e Dhonsi e Stapley (2005).

Nas misturas com a gordura de cupuaçu, a viscosidade aparente ao final do processo variou de 224 cP (CUP5) até 412 cP (CUP30). Nas misturas com a gordura CBR, o menor valor para a viscosidade aparente ao final do processo foi de 69 cP para CBR15 e o maior valor de 270 cP para CBR30. De acordo com Afoakwa et al., (2007), os principais fatores que afetam as propriedades reológicas de chocolates são a sua composição, condições de processamento e tamanho de

partículas, além do conteúdo de umidade que também interfere nas medidas de viscosidade.

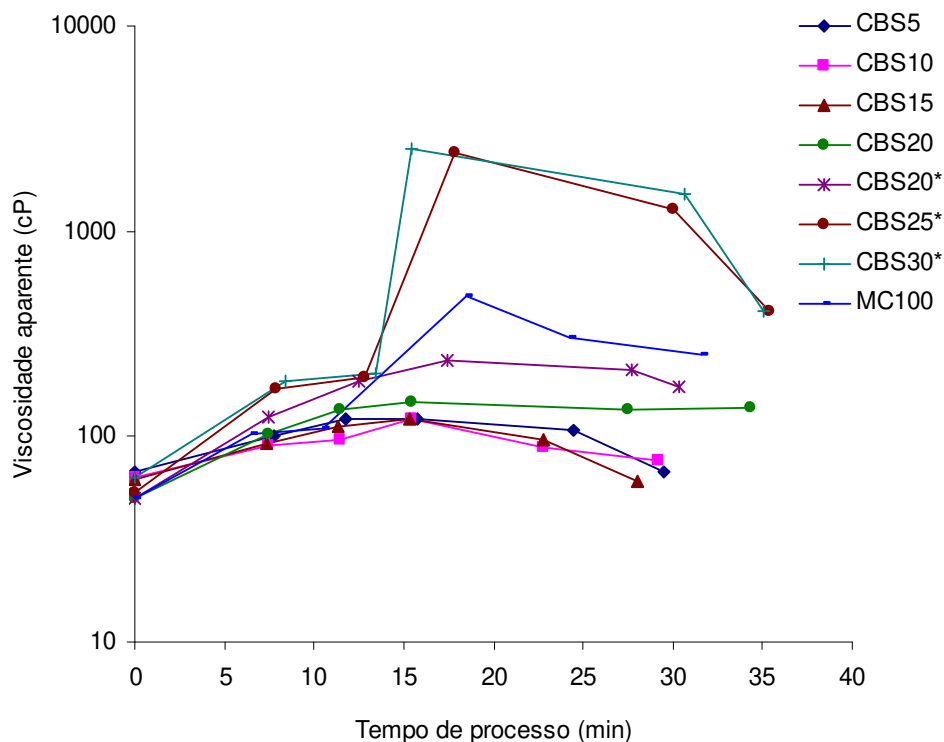


Figura 4.14 - Variação da viscosidade aparente da manteiga de cacau e das misturas com a gordura CBS durante o processo de pré-cristalização.

Para as misturas com a gordura CBS (Figura 4.14), o formato das curvas da viscosidade aparente apresenta um deslocamento dos picos para a direita em comparação com as misturas de gordura de cupuaçu e gordura CBR. Esse comportamento pode indicar uma cristalização mais lenta devido às suas características químicas. De maneira geral, observa-se que as misturas com a gordura CBR, apresentaram os menores valores de viscosidade aparente, tanto no decorrer do processo como ao final dele.

#### 4.5 Caracterização física das gorduras

#### 4.5.1 Teor de gordura sólida

A Figura 4.15 apresenta o teor de gordura sólida em função da temperatura da manteiga de cacau, da gordura de cupuaçu, da CBR, da CBS e de uma manteiga de cacau originária da Bahia, que foi utilizada em experimentos realizados por Luccas (2001).

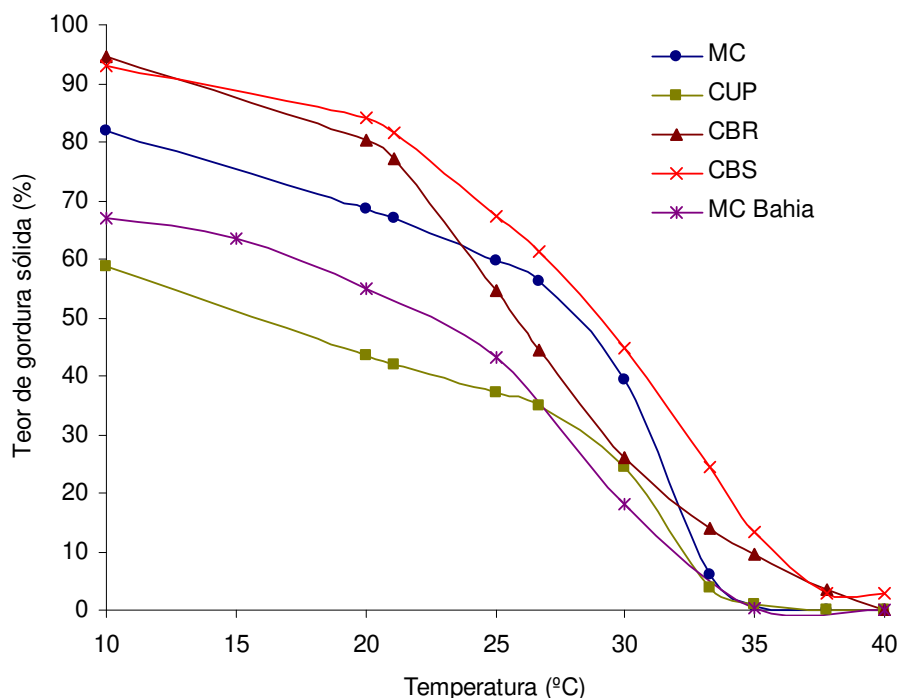


Figura 4.15 – Teor de gordura sólida das matérias-primas utilizadas e da manteiga de cacau (MC Bahia) avaliada por Luccas (2001).

Conforme pode ser observado na Figura 4.15, em toda a faixa de temperatura estudada, a gordura CBS apresenta o maior conteúdo de sólidos, seguido pela CBR e pela manteiga de cacau. O teor de sólidos da manteiga de cacau supera o da CBR apenas nos intervalos de temperatura de 23 °C a 33 °C. A gordura CBR encontra-se completamente fundida apenas na temperatura de 40 °C enquanto que a CBS necessita de valores superiores a 40 °C para se liquefazer

completamente. Este é um atributo negativo da gordura, pois a presença de sólidos em temperaturas superiores a 35 °C é reconhecida como “residual gorduroso” e pode ser detectado durante a degustação de chocolates ou produtos análogos (LUCCAS, 2001).

Comparando-se os valores obtidos para as diferentes amostras de manteiga de cacau, é possível verificar que a manteiga utilizada nesse estudo apresenta um perfil de sólidos superior à MC Bahia utilizada por Luccas (2001). Essa característica da curva de sólidos da manteiga de cacau da Bahia, indica que ela é uma gordura mais “macia” se comparada com a manteiga de cacau utilizada neste estudo, o que está relacionada com a sua composição em ácidos graxos e triacilgliceróis. Para a gordura de cupuaçu, até cerca de 27 °C, observa-se o menor conteúdo de sólidos dentre todas as amostras e a partir de 35 °C, ela encontra-se completamente fundida.

O teor de gordura sólida na temperatura de 25 °C, denominado de  $S(25^{\circ}\text{C})$ , reflete a dureza da gordura. Quanto mais alto esse valor, mais “dura” será a gordura nessa temperatura. Um importante indicador utilizado industrialmente para avaliar a qualidade da manteiga de cacau e gorduras alternativas é a diferença entre o teor de sólidos a 25 °C e 35 °C, denominado de  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  (RUSCHEINSKY, 2005). O  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  está relacionado à fusão da gordura na boca. Quanto mais alto esse valor, mais rápida será a fusão da gordura. Valores altos de  $S(35^{\circ}\text{C})$  podem indicar uma tendência de a gordura apresentar residual gorduroso na degustação.

A Tabela 4.10 apresenta os valores percentuais de  $S(25^{\circ}\text{C})$ ,  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  e  $S(35^{\circ}\text{C})$  calculados para as gorduras apresentadas na Figura 4.16.

Observa-se que dentre as gorduras consideradas nessa pesquisa, a gordura CBS tem o maior teor de sólidos na temperatura de 25 °C (67,4 %), seguida da manteiga de cacau (59,7 %), CBR (54,6 %), manteiga de cacau proveniente da Bahia (43,18 %) e por último da gordura de cupuaçu com 37,2 %. Como consequência, a gordura de cupuaçu apresenta maior maciez na temperatura de 25 °C. Através da análise do  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$ , observa-se que a

manteiga de cacau apresenta o perfil de fusão mais rápido, seguida da CBS, CBR, manteiga de cacau da Bahia e a gordura de cupuaçu.

Tabela 4.10 - Valores percentuais de  $S(25^{\circ}\text{C})$ ,  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  e  $S(35^{\circ}\text{C})$  das gorduras puras.

| <b>Amostras</b>  | <b>S(25°C)</b> | <b><math>\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})</math></b> | <b>S(35°C)</b> |
|------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| MC               | 59,70          | 59,20                                                               | 0,50           |
| MC (LUCCAS 2001) | 43,18          | 43,01                                                               | 0,17           |
| CUP              | 37,20          | 36,40                                                               | 0,80           |
| CBR              | 54,60          | 45,20                                                               | 9,40           |
| CBS              | 67,40          | 54,20                                                               | 13,20          |

As amostras CBS e CBR apresentam altos valores para conteúdo de sólidos na temperatura de 35 °C que foi de 13,2 % e 9,4 % respectivamente. Isso pode indicar que se essas gorduras fossem utilizadas como substitutos totais da manteiga de cacau para fabricação de produtos análogos ao chocolate, o produto resultante apresentaria um indesejável “residual gorduroso” na boca.

Para fins de comparação entre as amostras avaliadas neste estudo, será utilizado como referência o conteúdo de sólidos de 43,18 % a 25 °C da manteiga de cacau da Bahia utilizada por Luccas (2001), por se tratar de uma manteiga de origem nacional com características mínimas de qualidade exigidas para ser utilizada na fabricação de chocolates.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam as curvas do teor de gordura sólida da manteiga de cacau, gordura de cupuaçu, CBR, CBS e das misturas binárias das gorduras com a manteiga de cacau.

Na Figura 4.16, observa-se que a gordura de cupuaçu pura possui o menor conteúdo de sólidos. Para misturas com até 20 % de adição de gordura de cupuaçu na manteiga de cacau, o comportamento das curvas é próximo ao da curva da manteiga de cacau pura. Por outro lado, com a adição de 25 % e 30 %

de gordura de cupuaçu, há um considerável efeito na redução do conteúdo de sólidos.

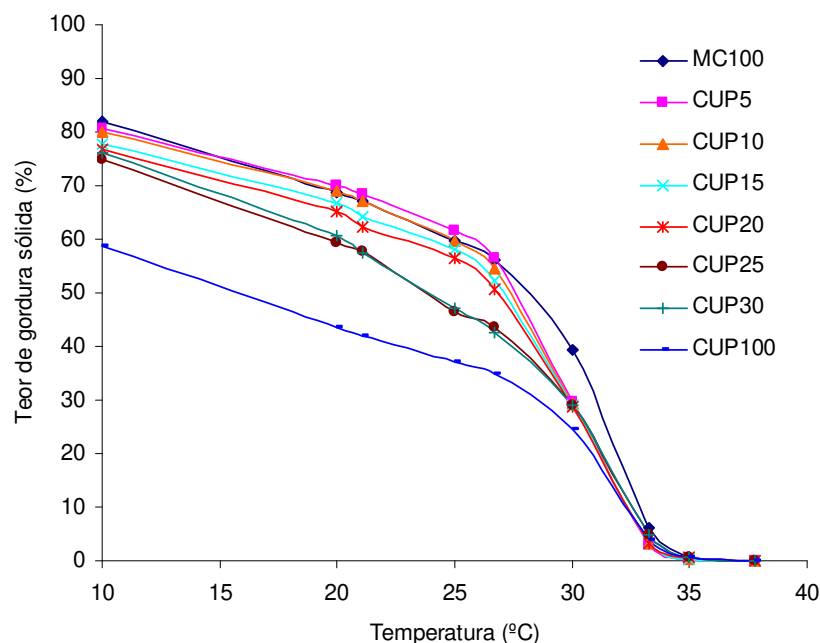


Figura 4.16 - Teor de gordura sólida: manteiga de cacau, gordura de cupuaçu e misturas.

Em estudo realizado por Lannes et al., (2003), os autores avaliaram a curva de sólidos em misturas contendo manteiga de cacau com gordura de cupuaçu. Assim como neste trabalho, os autores observaram que a gordura de cupuaçu apresenta curva de sólidos inferior à da manteiga de cacau pura e que com adição de 30 % de gordura de cupuaçu na manteiga de cacau, o conteúdo de sólidos a 25 °C é significativamente menor que a manteiga de cacau pura. Se considerarmos como referência o conteúdo de sólidos a 25 °C da manteiga de cacau da Bahia, que foi de 43,18 %, pode-se estabelecer que as amostras com até 30 % de gordura de cupuaçu poderiam ser utilizadas para a fabricação de chocolates, pois nessa mesma temperatura, todas as misturas apresentaram conteúdo de sólidos superior a 43,18 %.

Observa-se também na Figura 4.16 que todas as amostras estão praticamente fundidas à temperatura de 35 °C, que é uma característica desejável.

Como a gordura de cupuaçu é mais “macia” que a manteiga de cacau, ela é mais susceptível ao derretimento e formação do *fat bloom*, por isso, os chocolates produzidos com 25 e 30 % de gordura de cupuaçu seriam mais indicados para consumo em climas mais frios.

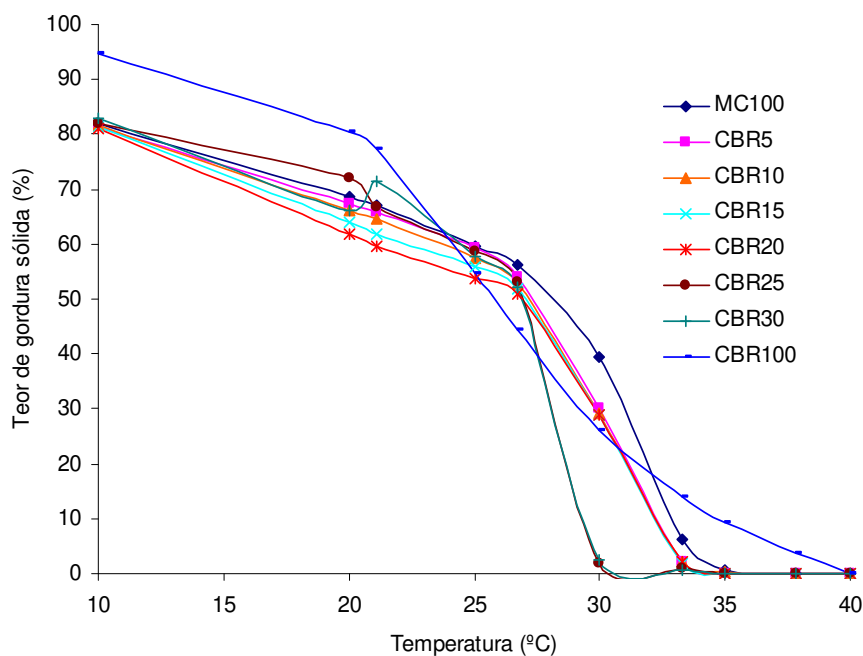


Figura 4.17 - Teor de gordura sólida: manteiga de cacau, CBR e misturas.

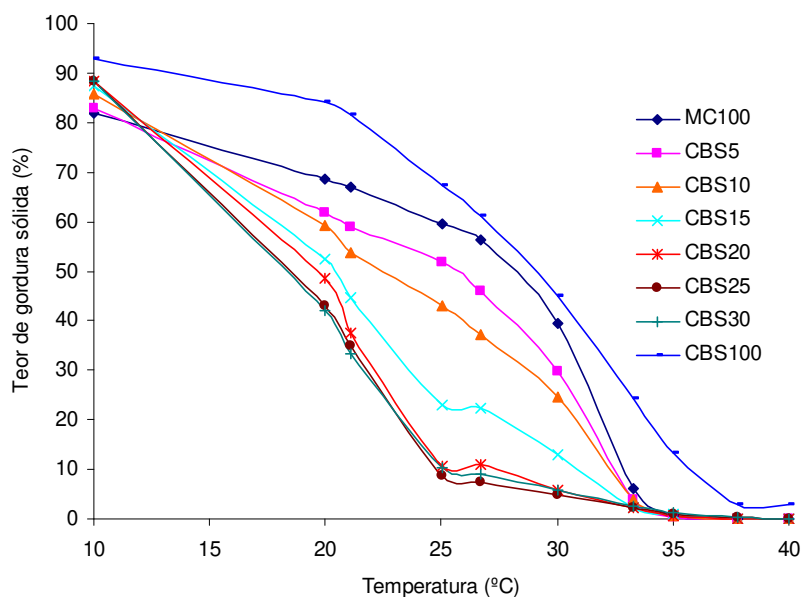


Figura 4.18 - Teor de gordura sólida: manteiga de cacau, CBS e misturas.

Para a gordura CBR (Figura 4.17) até cerca de 27 °C, a curva de sólidos das misturas se aproxima à curva de sólidos da manteiga de cacau. Na temperatura de 30 °C, observa-se que as amostras com 25 e 30 % da gordura CBR apresentam-se fundidas, o que não ocorre com as demais misturas, que se encontram fundidas na temperatura em torno de 33 °C. Todas as misturas com CBR encontram-se fundidas em 35 °C, indicando que não haveria “residual gorduroso” na boca se elas fossem usadas na fabricação de chocolates. Assim como para as misturas com gordura de cupuaçu, levando-se em consideração o conteúdo de sólidos a 25 °C da manteiga de cacau da Bahia, todas as misturas com a gordura CBR poderiam ser utilizadas na fabricação de chocolates, pois nessa temperatura apresentam conteúdo de sólidos superior a 43,18 %.

As misturas com a gordura CBS apresentam comportamento diferenciado. Apesar da amostra 100 % CBS apresentar conteúdo de sólidos superior ao da manteiga de cacau para todas as temperaturas avaliadas, observa-se que com a adição de apenas 5 % de CBS à manteiga de cacau, há uma diminuição acentuada no conteúdo de sólidos. Na medida em que esse percentual vai aumentando, a queda no conteúdo de sólidos é evidente. Isso pode estar relacionado com uma incompatibilidade química entre os componentes da CBS e a manteiga de cacau. Nas misturas com 20, 25 e 30 %, as curvas apresentam comportamento muito semelhante entre si. No entanto, com exceção da CBS 100 %, todas as amostras encontram-se praticamente fundidas a 35 °C. Para as misturas com a gordura CBS, na temperatura de 25 °C, o conteúdo de sólidos na mistura com 10 % apresentou um valor de 43,20 %, muito próximo ao conteúdo da manteiga de cacau da Bahia. Isso indica que apenas as amostras com 5 e 10 % de CBS em manteiga de cacau apresentam dureza similar ou superior a da manteiga de cacau da Bahia. Hassan et al., (1998), realizaram estudo do comportamento da curva de sólidos de misturas de manteiga de cacau com três diferentes gorduras: duas gorduras de origem láurica (Cebes e Nchox) e uma gordura de origem não-láurica (Illexao®). As substituições da manteiga de cacau por essas gorduras foi de 5, 10 e 15 %. Os autores também observaram que já na adição de 5 % das gorduras de origem láurica na manteiga de cacau, havia um decréscimo significativo no conteúdo de sólidos à temperatura de 25 °C. A gordura

que apresentou um comportamento que mais se aproximou à curva de sólidos da manteiga de cacau, foi a Illexao, recomendada para substituição da manteiga de cacau na fabricação de chocolates em climas mais quentes.

A Tabela 4.11 apresenta os valores percentuais de  $S(25^{\circ}\text{C})$ ,  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  e  $S(35^{\circ}\text{C})$  obtidos para as misturas estudadas.

Tabela 4.11 – Valores percentuais de  $S(25^{\circ}\text{C})$ ,  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  e  $S(35^{\circ}\text{C})$  das misturas avaliadas.

| <b>Misturas</b> | <b>S(25°C)</b> | <b><math>\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})</math></b> | <b>S(35°C)</b> |
|-----------------|----------------|---------------------------------------------------------------------|----------------|
| CUP5            | 61,7           | 61,5                                                                | 0,2            |
| CBR5            | 59,2           | 59,2                                                                | 0              |
| CBS5            | 51,8           | 51,6                                                                | 0,2            |
| CUP10           | 59,8           | 59,6                                                                | 0,2            |
| CBR10           | 57,3           | 57,1                                                                | 0,2            |
| CBS10           | 43,2           | 42,5                                                                | 0,7            |
| CUP15           | 58,1           | 57,7                                                                | 0,4            |
| CBR15           | 55,9           | 55,9                                                                | 0,0            |
| CBS15           | 22,9           | 22,0                                                                | 0,9            |
| CUP20           | 56,3           | 55,7                                                                | 0,6            |
| CBR20           | 53,8           | 53,8                                                                | 0,0            |
| CBS20           | 10,6           | 9,9                                                                 | 0,7            |
| CUP25           | 46,4           | 45,8                                                                | 0,6            |
| CBR25           | 58,6           | 58,6                                                                | 0,0            |
| CBS25           | 8,7            | 7,8                                                                 | 0,9            |
| CUP30           | 47,1           | 46,5                                                                | 0,6            |
| CBR30           | 57,9           | 57,9                                                                | 0,0            |
| CBS30           | 10,5           | 9,3                                                                 | 1,2            |

Observa-se que as misturas com as gorduras de cupuaçu e a gordura CBR apresentam a maior dureza, ou seja, os maiores valores de  $S(25^{\circ}\text{C})$ , mesmo após a adição de até 30 % dessas gorduras à manteiga de cacau. As amostras, CUP5, CUP10, CUP15 e CUP20 apresentaram altos valores de  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$ , variando de 61,5 a 55,7 %, indicando que elas possuem excelente perfil de fusão na boca. Para a mistura com 15 % da gordura CBR, o  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  foi 55,9 % e nas amostras com 25 e 30 % de CBR, os valores de  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  foram superiores aos das misturas 25 e 30 % de gordura de cupuaçu. De maneira geral, os valores de  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  das misturas com cupuaçu e CBR são muito semelhantes. Dentre todas as misturas avaliadas, a CBS10 apresentou valor mais próximos do  $S(25^{\circ}\text{C})$  encontrado por Luccas (2001) para a manteiga de cacau da Bahia. A gordura CBS, foi a que apresentou os menores valores de  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$ . Com apenas 5 % de gordura CBS, o  $\Delta S(25^{\circ}\text{C}-35^{\circ}\text{C})$  já era menor que a mistura com 20 % de cupuaçu e a mistura com 30 % CBR, o que indica que as misturas feitas com a gordura CBS apresentam maior maciez em relação as demais misturas. Pode-se concluir pela análise do  $S(35^{\circ}\text{C})$ , que nenhuma das misturas avaliadas apresentaria residual gorduroso na boca se utilizadas na elaboração de chocolates e produtos análogos.

As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam os diagramas binários das misturas nas diferentes temperaturas avaliadas. O valor zero na abscissa corresponde a 100 % de manteiga de cacau.

Conforme pode ser observado na Figura 4.19, à medida que ocorre um aumento da incorporação da gordura de cupuaçu na manteiga de cacau, há um pequeno decréscimo no conteúdo de sólidos em todas as temperaturas avaliadas, o que pode influenciar no amolecimento da gordura. Essa queda no conteúdo de sólidos fica mais pronunciada para as misturas com 25 e 30 %. Para a temperatura de 30 °C, observa-se que, na proporção de 5 % de gordura de cupuaçu, há uma queda acentuada no conteúdo de sólidos. Esse comportamento pode estar relacionado, entre outros fatores, com a morfologia dos cristais formados durante a etapa de temperagem.

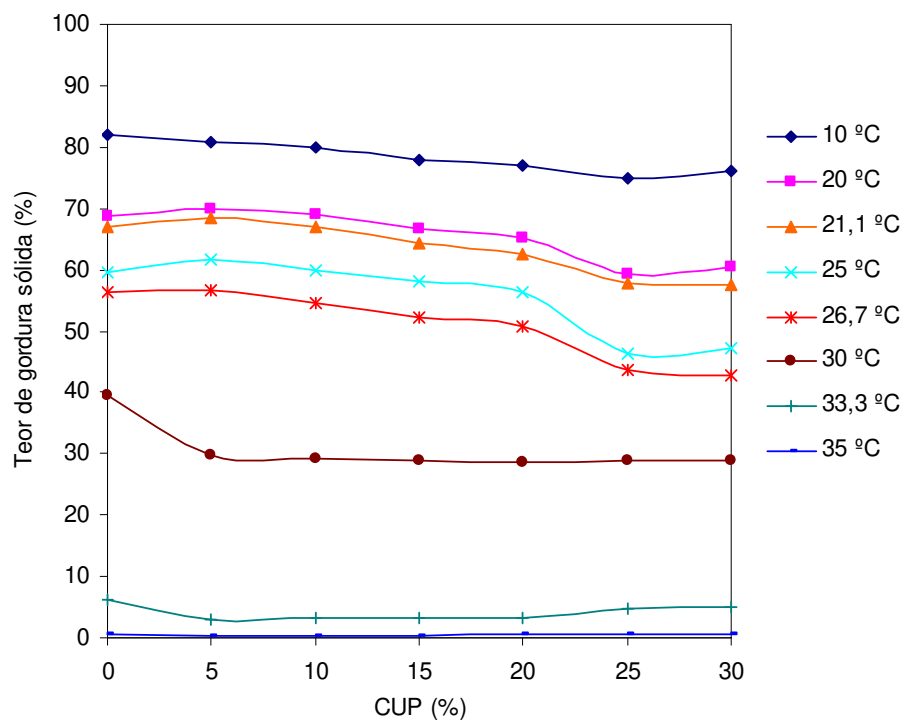


Figura 4.19 – Diagrama binário das misturas de manteiga de cacau com gordura de cupuaçu.

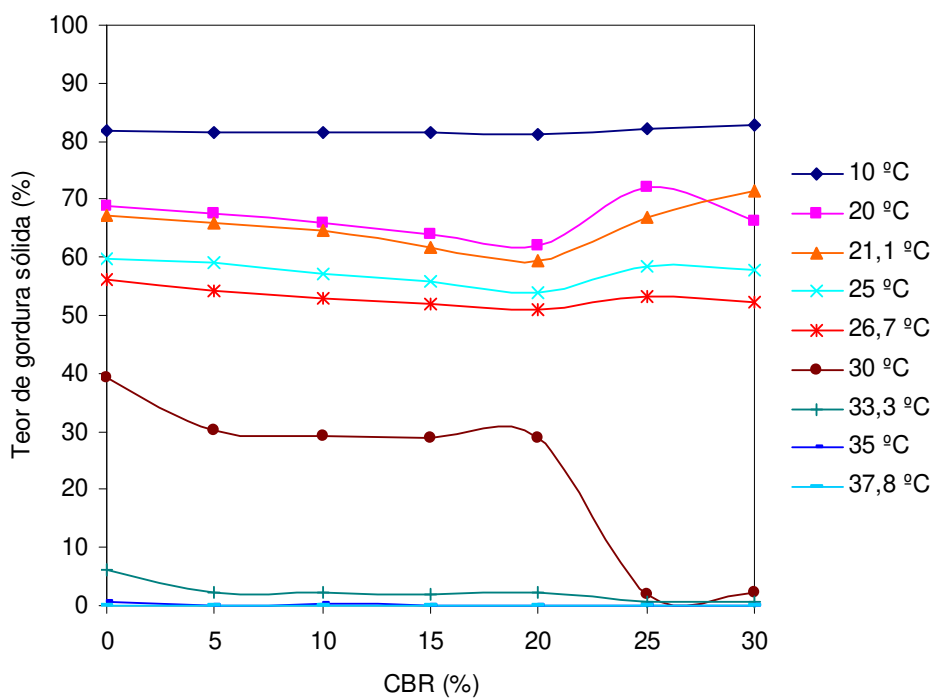


Figura 4.20 – Diagrama binário das misturas de manteiga de cacau com gordura CBR.

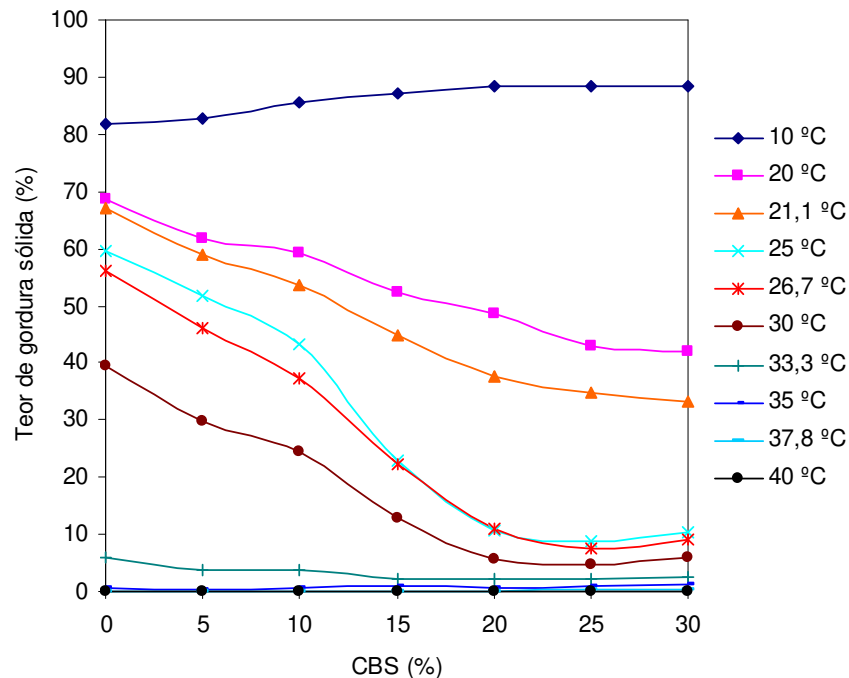


Figura 4.21 – Diagrama binário das misturas de manteiga de cacau com a gordura CBS.

Para a gordura CBR, nas temperaturas de 25 °C e 26,7 °C, o conteúdo de sólidos foi muito próximo ao encontrado para a gordura de cupuaçu. No diagrama da gordura CBS, observa-se que em todas as proporções adicionadas, a partir da temperatura de 20 °C, há uma queda pronunciada no conteúdo de sólidos, caracterizando o efeito eutético entre as gorduras.

#### 4.5.2 Tensão de ruptura (*snap test*)

As Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 apresentam o comportamento da tensão de ruptura (*snap test*) das misturas avaliadas. Para a análise estatística dos resultados, foi utilizado o teste de Tukey, com 95 % de confiança. Barras com letras iguais significam que não há diferenças significativas entre amostras correspondentes.

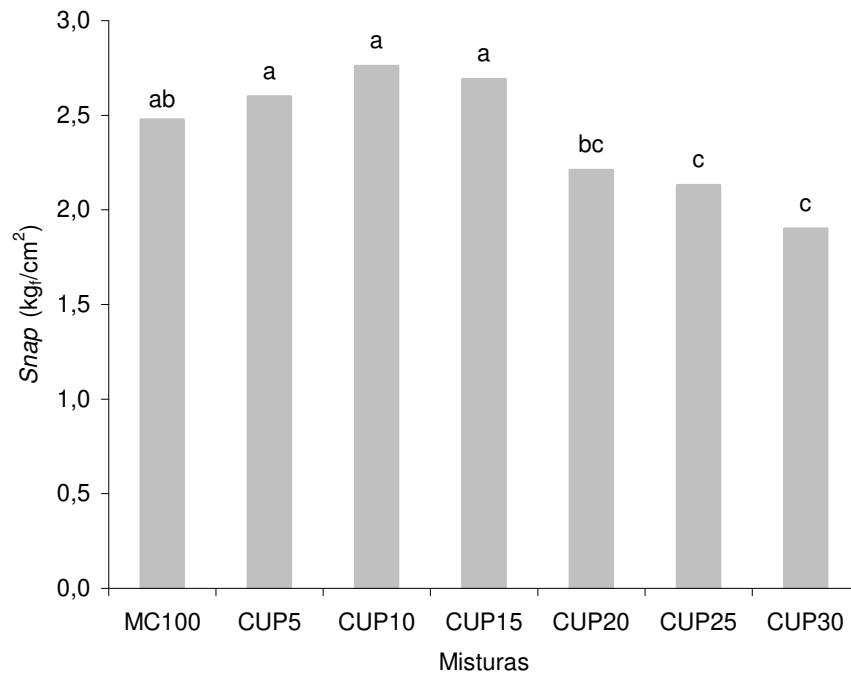


Figura 4.22 - Tensão de ruptura de barras produzidas com manteiga de cacau e gordura de cupuaçu.

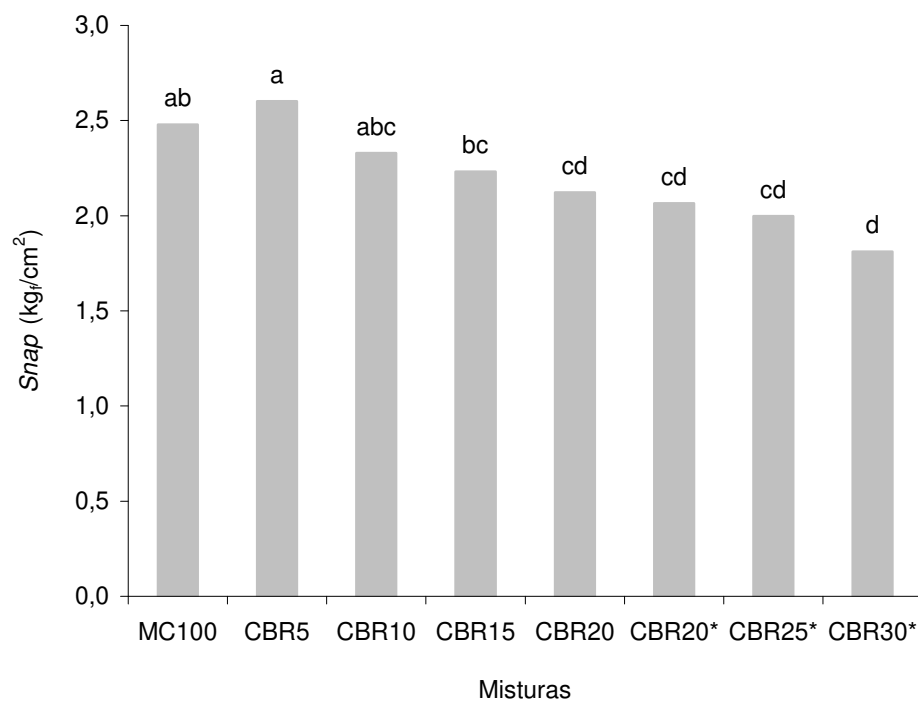


Figura 4.23 - Tensão de ruptura de barras produzidas com manteiga de cacau e gordura CBR.

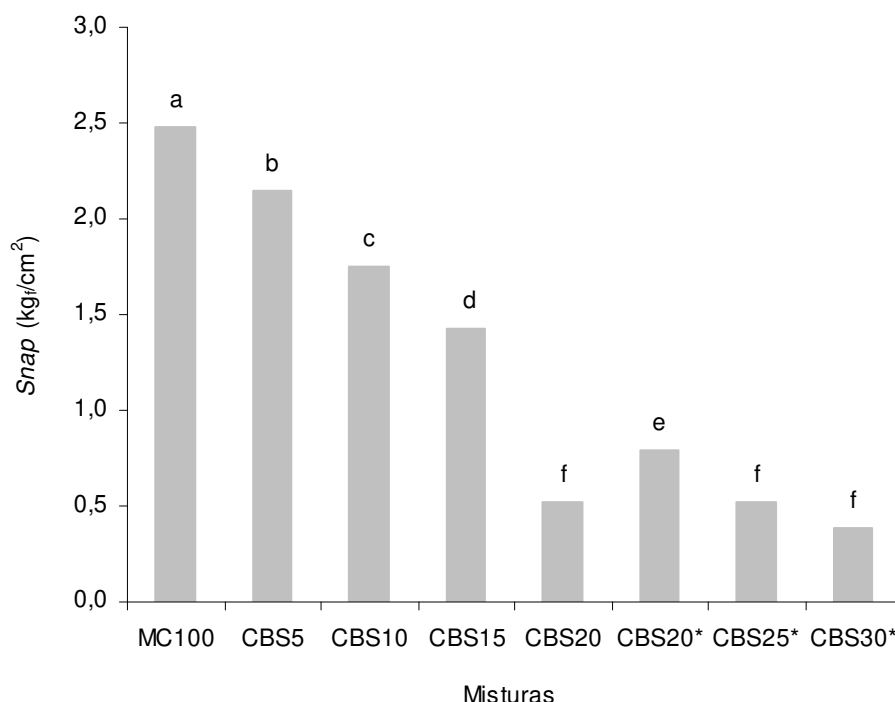


Figura 4.24 - Tensão de ruptura de barras produzidas com manteiga de cacau e gordura CBS.

Observa-se pelos dados da Figura 4.22, que as misturas com até 15 % de gordura de cupuaçu apresentaram valores de *snap* estatisticamente semelhantes aos da manteiga de cacau pura. As amostras com 20, 25 e 30 % apresentaram resistências menores mas que não diferiram entre si. Esse resultado já era esperado, já que a manteiga de cacau e a gordura de cupuaçu apresentam várias semelhanças nas características químicas e de cristalização, o que pode explicar as semelhanças nos valores de *snap*.

Levando-se em consideração que foi adotado como referência o teor de sólidos a 25°C da manteiga de cacau da Bahia (43,18 %) e que a amostra com 10 % de gordura CBS apresentou S(25°C) praticamente idêntico a ele (43,2 %), decidiu-se adotar como referência para a tensão de ruptura, o valor da amostra CBS10, isto é, 1,75 kg/cm². Será considerado que as amostras que apresentarem valores de tensão de ruptura superiores ao da amostra CBS10 poderiam ser utilizadas para a fabricação de chocolates. Baseado nisso, pode-se observar que

todas as misturas com gordura de cupuaçu apresentam valores de *snap* superiores a  $1,75 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ , sendo que a amostra que apresentou o menor valor foi a CUP30 ( $1,90 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ ).

O comportamento da tensão de ruptura para as misturas de manteiga de cacau com a gordura CBR (Figura 4.23), foi semelhante ao obtido para a gordura de cupuaçu. Apesar de as diferenças na composição em ácidos graxos e triacilgliceróis entre a manteiga de cacau e a gordura CBR, observou-se uma boa compatibilidade entre essas gorduras após o processo de temperagem. Nas misturas com a gordura CBR, a adição de até 15 % não interferiu significativamente nos valores da tensão de ruptura se comparados aos da manteiga de cacau pura. Conforme também foi observado nas misturas com a gordura de cupuaçu, a adição de 20, 25 e 30 % de CBR em manteiga de cacau apresentou valores de *snap* semelhantes entre si e inferiores aos demais. Assim como na gordura de cupuaçu, todas as misturas com CBR apresentaram valores de *snap* superiores a  $1,75 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ , indicando que seu uso poderia ser adequado para a fabricação de chocolates.

Na Figura 4.24 observa-se que à medida em que se aumenta o teor de gordura CBS na manteiga de cacau, ocorre um decréscimo significativo nos valores de *snap*. Com 10 % de gordura CBS o valor do *snap* já é menor que o da mistura com 30 % de gordura de cupuaçu. A diminuição dos valores da tensão de ruptura nas misturas com CBS pode ser devido à incompatibilidade química entre os triacilglicéris das gorduras, sobretudo devido à presença de alto teor de ácidos graxos láuricos presentes na CBS. Pode-se constatar que a alteração nas condições de temperagem de  $24^\circ\text{C}$  por 8 minutos para  $23^\circ\text{C}$  por 10 minutos, foi eficiente para aumentar a tensão de ruptura, uma vez que para o mesmo percentual de mistura, na condição de  $23^\circ\text{C}$  por 10 minutos, o valor de *snap* foi maior.

A Figura 4.25 apresenta um comparativo entre os valores da tensão de ruptura para todas as misturas avaliadas.

Constata-se pela Figura 4.25 que, de uma maneira global, há uma tendência de diminuição dos valores de *snap* com o acréscimo das gorduras na

manteiga de cacau. Essa queda é mais evidente nas misturas com a gordura CBS. Com exceção do percentual de 5 % de mistura, a gordura CBR apresenta valores de *snap* inferiores que as misturas com a gordura de cupuaçu, sendo que essa diferença é mais acentuada nas proporções de 20, 25 e 30 %.

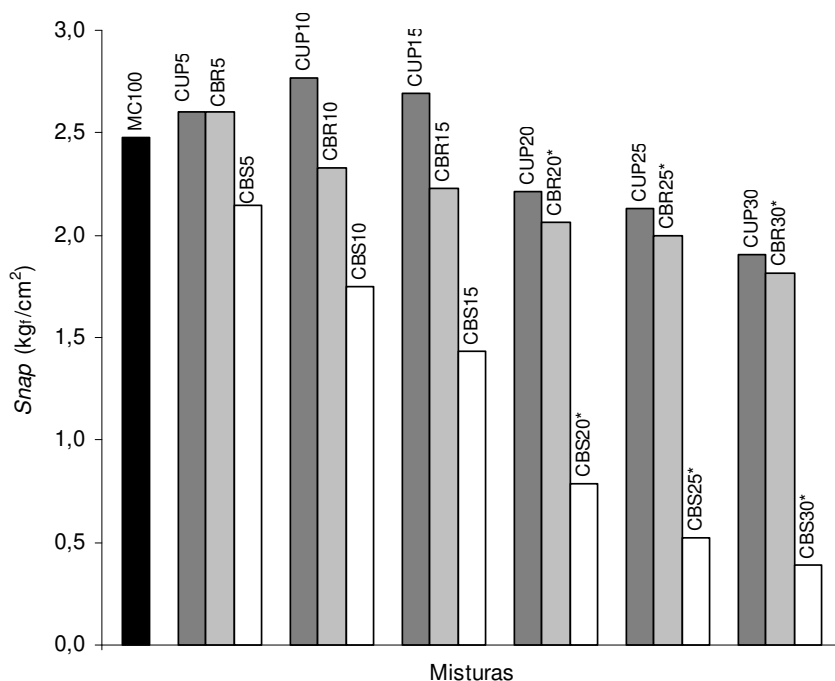


Figura 4.25 – Tensões de ruptura para as misturas avaliadas.

#### 4.5.3 Propriedades térmicas

O levantamento das propriedades térmicas em óleos e gorduras é largamente utilizado para a determinação de vários parâmetros como ponto de início de fusão, ponto de fusão, temperatura máxima de pico, entalpia, condutividade térmica, entre outras.

As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam a Temperatura de Início de Fusão, *Tonset*, das misturas, avaliadas através do DSC.

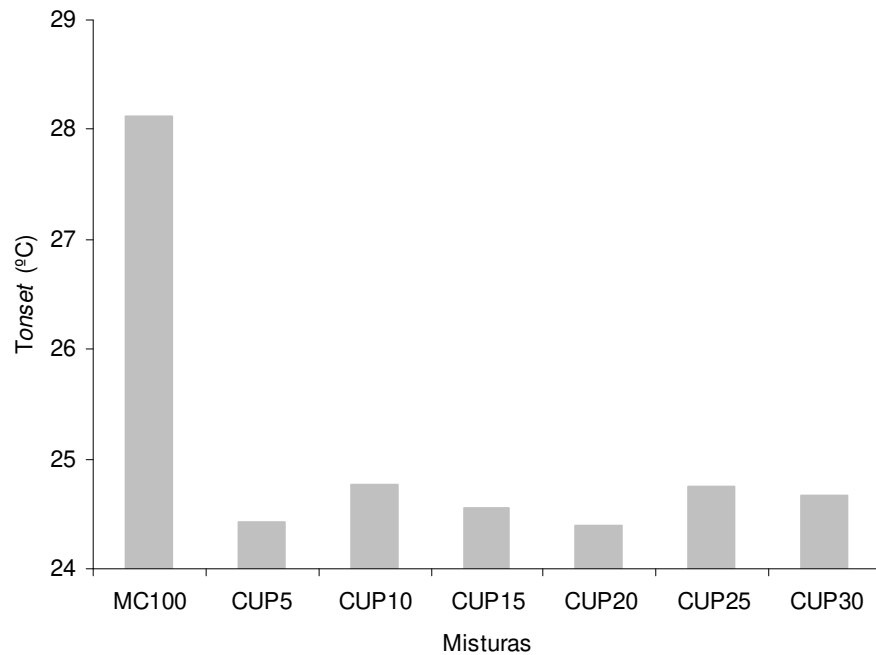


Figura 4.26 – Temperatura de Início de Fusão das misturas de manteiga de cacau com a gordura de cupuaçu.

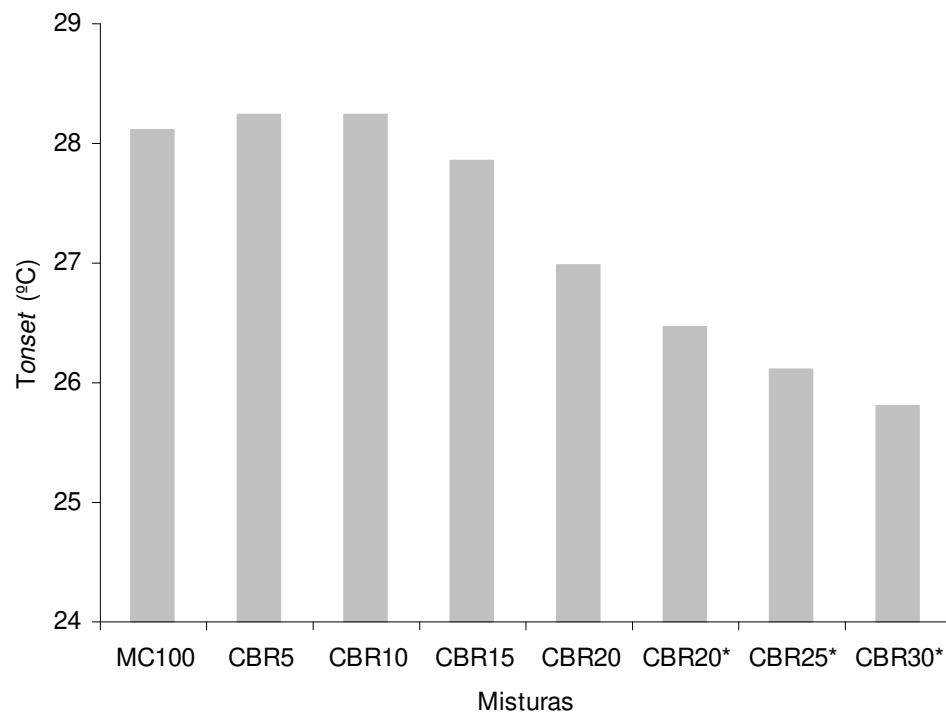


Figura 4.27 – Temperatura de Início de Fusão das misturas de manteiga de cacau com a gordura CBR.

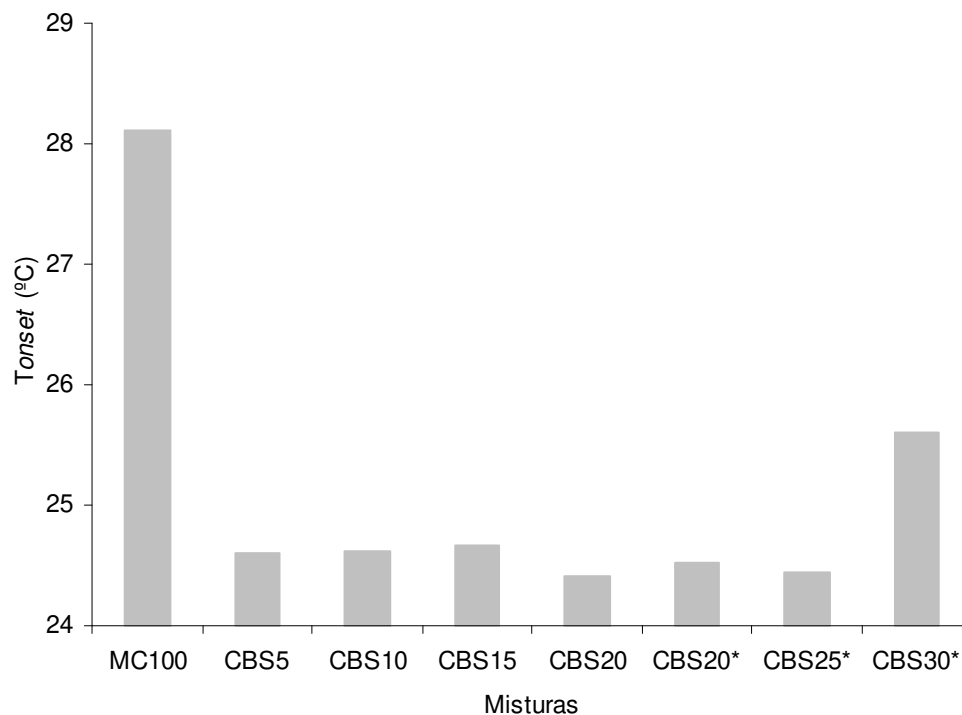


Figura 4.28 – Temperatura de Início de Fusão das misturas de manteiga de cacau com a gordura CBS.

Conforme pode ser observado nas Figuras, a manteiga de cacau apresentou uma Temperatura de Início de Fusão de 28,1 °C. Em trabalho realizado por Luccas (2001), o autor avaliou as transições polimórficas de manteiga de cacau (Bahia) e observou que para a Forma Polimórfica V, a Temperatura de Início de Fusão para a manteiga de cacau foi 27,4 °C, valor muito próximo ao encontrado nesse trabalho.

Em estudos realizados por Schenk e Peschar (2004) utilizando manteiga de cacau da Bahia, os autores verificaram que a Temperatura de Início de Fusão foi de 26 °C, sendo este valor semelhante ao determinado por Ali et al., (2001), que foi de 27 °C. Através do termograma da manteiga de cacau apresentado por Dhonsi e Stapley (2005), foi possível concluir que a Temperatura de Início de Fusão foi em torno de 25 °C, semelhante ao valor determinado por Undurraga et al., (2001) que foi de 24,08 °C.

As misturas com a gordura CBR apresentaram os valores mais altos da Temperatura de Início de Fusão, sendo que até a proporção de 15 % a *Tonset* encontra-se muito próxima à da manteiga de cacau. Para as misturas com a gordura de cupuaçu e a gordura CBS, com exceção da mistura CBS30\*, observa-se que a Temperatura de Início de Fusão ficou entre 24,4 °C e 24,7 °C, abaixo do valor determinado para a manteiga de cacau. A partir da mistura com 15 % de CBS, a *Tonset* vai diminuindo à medida que aumenta a proporção dessa gordura na manteiga de cacau.

Observa-se que, para as misturas com gordura de cupuaçu e a gordura CBS a Temperatura de Início de Fusão apresentou pequenas variações, sendo que a única exceção foi o ponto de CBS30\* que corresponde a 30 % de CBS em manteiga de cacau.

Além da Temperatura de Início de Fusão, outro aspecto muito importante no tratamento térmico de gorduras é o seu Ponto de Fusão, *Tendset*, isto é, a temperatura na qual toda a gordura se encontra fundida. As Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 mostram a variação do Ponto de Fusão para as misturas avaliadas.

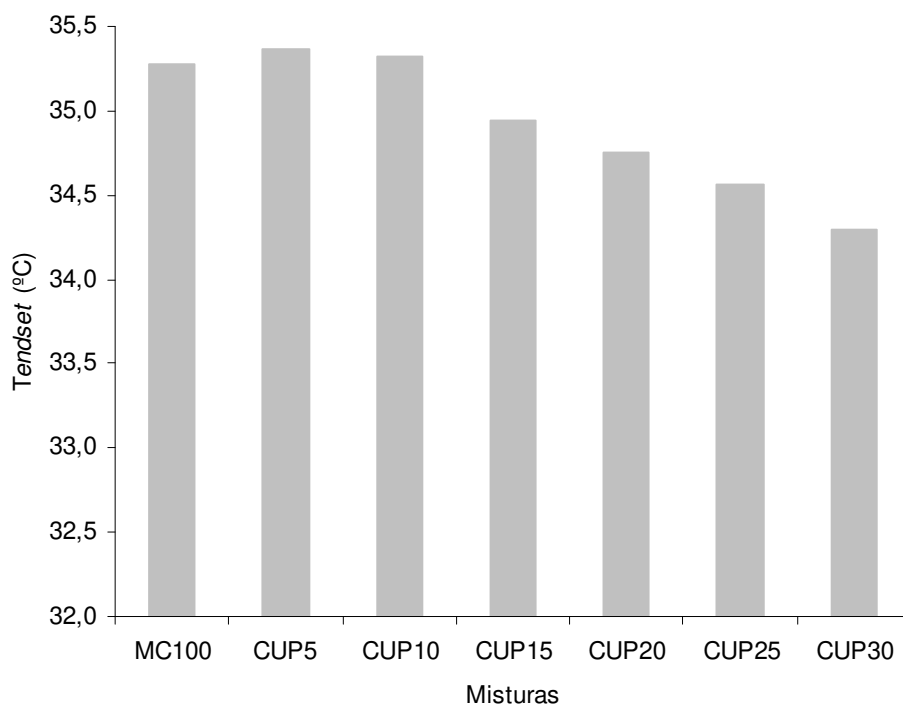


Figura 4.29 – Ponto de Fusão para as misturas com gordura de cupuaçu.

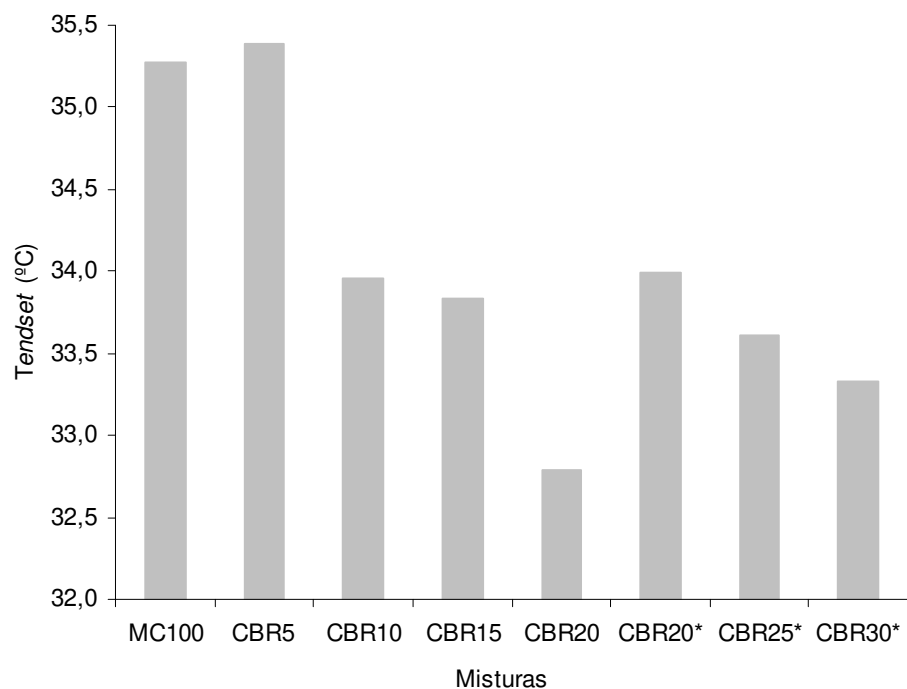


Figura 4.30 – Ponto de Fusão para as misturas com a gordura CBR.

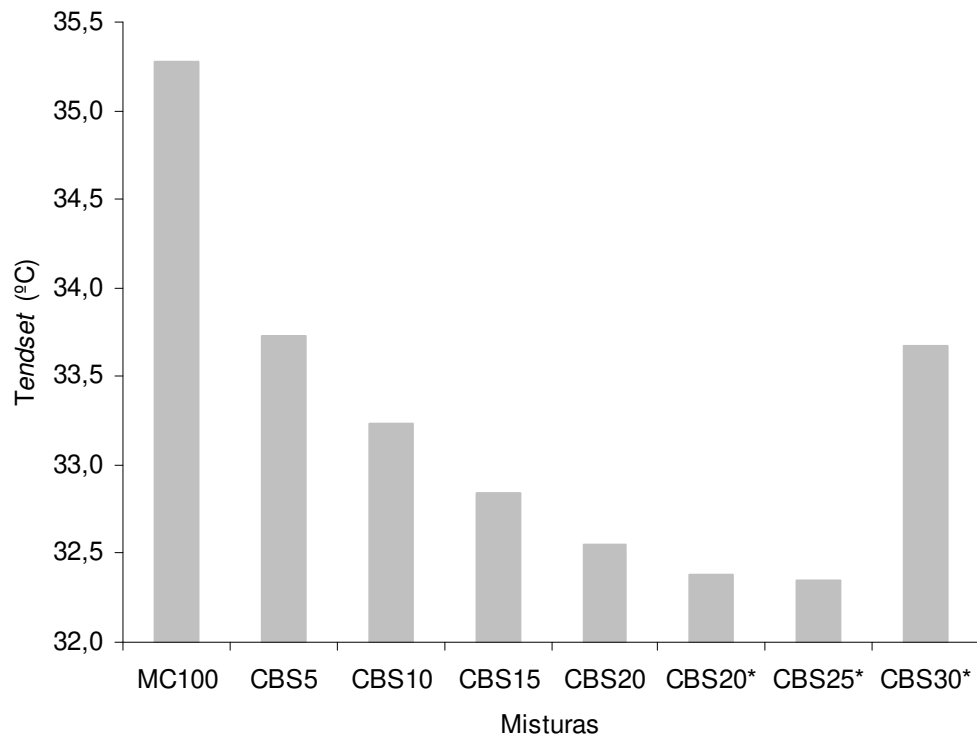


Figura 4.31 – Ponto de Fusão para as misturas com a gordura CBS.

Constata-se pelas Figuras apresentadas que a Temperatura de Fusão da manteiga de cacau foi de 35,3 °C. As amostras CUP5, CUP10 e CBR5, apresentaram Pontos de Fusão muito próximos aos da manteiga de cacau. Acima de 10 % de gordura de cupuaçu na manteiga de cacau, observa-se que ocorre uma diminuição do Ponto de Fusão das misturas e o menor valor determinado foi 34,3 °C para CUP30, sendo a diferença de temperatura em relação a manteiga de cacau de apenas 0,9 °C. O Ponto de Fusão das misturas CBR10, CBR15 e CBR20\* foram muito próximos entre si, em torno de 33,9 °C. As amostras CBR25\* e CBR30\* apresentam Pontos de Fusão ligeiramente inferiores, 33,6 e 33,3 °C, respectivamente. Com algumas exceções, observa-se que há uma tendência para a diminuição do Ponto de Fusão com o aumento das proporções de gordura na manteiga de cacau. Esse comportamento se torna mais evidente ao se analisar a Figura 4.31. Observa-se que há um decréscimo acentuado no valor do Ponto de Fusão na medida em que ocorre o aumento da incorporação da gordura CBS na manteiga de cacau. A exceção foi para o ponto CBS30\*. Observa-se também que, com apenas 5 % da gordura CBS, o Ponto de Fusão foi 33,7 °C, menor que a mistura CUP30 e CBR20\*.

De acordo com Ali et al., (2001), o derretimento da manteiga de cacau ocorre numa faixa estreita, de 27 a 33 °C e está essencialmente completo a 35 °C. Valores semelhantes na faixa de fusão da manteiga de cacau foram obtidos por Undurraga et al., (2001), entre 24 e 35 °C. Em estudo realizado por Dhonsi e Stapley (2005), observou-se que a fusão da manteiga de cacau submetida a diferentes taxas de resfriamento durante o processo de temperagem, foi de aproximadamente 34 °C, sendo este o valor também determinado para Ponto de Fusão da manteiga de cacau por Himawan et al., (2006). Cabe ressaltar que a faixa de fusão de uma gordura depende da sua composição química, do seu comportamento polimórfico e das condições de cristalização ao qual as amostras foram submetidas. De acordo com Nassu (1994), os resultados obtidos do DSC dependem da influência de velocidade de aquecimento e resfriamento das amostras e por isso deve-se ter o cuidado de padronizar essa condição de operação. No presente estudo, a taxa de aquecimento das amostras utilizada foi 2 °C/min. O valor determinado para o Ponto de Fusão da manteiga de cacau neste

trabalho (35,3 °C), está muito próximo aos valores da literatura. Diferentes formas cristalinas possuem diferentes Pontos de Fusão. De acordo com dados da literatura, a Forma Polimórfica V em manteiga de cacau tem Pontos de Fusão que podem variar de 29 a 33,8 °C. Baseado nesses dados, pode-se considerar que o protocolo de cristalização utilizado da manteiga de cacau e das misturas, foi adequado para a indução da Forma Cristalina V, que é uma das mais estáveis. De acordo com Stapley et al., (1999), em estudos realizados com a temperagem de chocolates, os maiores Pontos de Fusão estão associados às formas polimórficas mais estáveis para chocolates adequadamente temperados. De uma maneira geral, pode-se observar que as misturas com gordura de cupuaçu apresentam os maiores valores de ponto de fusão, seguidos pela gordura CBR e pela gordura CBS. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.32.

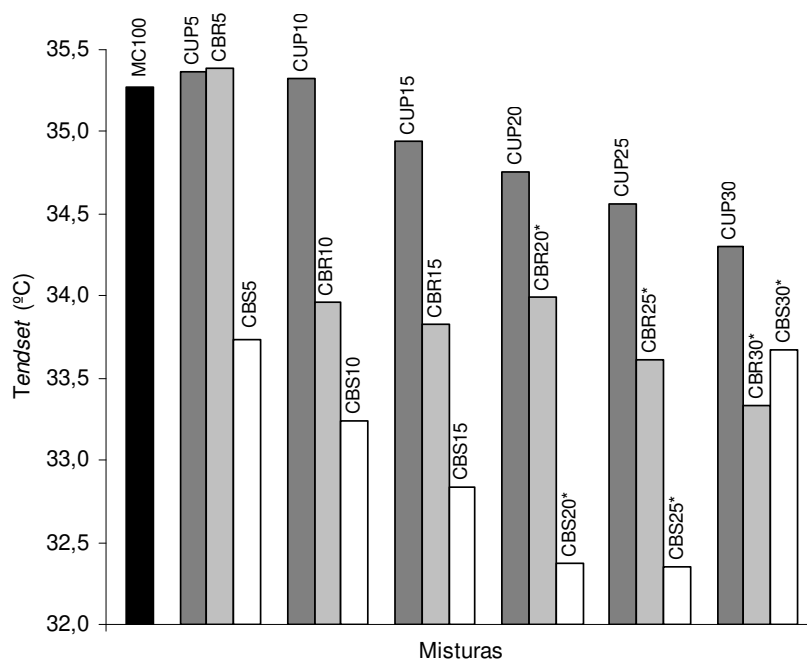


Figura 4.32 – Pontos de Fusão para todas as amostras avaliadas.

Observa-se na Figura 4.32, que as misturas com gordura de cupuaçu apresentam Pontos de Fusão mais altos do que as misturas CBR e CBS. Todas as misturas com a gordura CBS apresentaram Pontos de Fusão inferiores ao da amostra com 30 % de gordura de cupuaçu que foi de 34,3 °C. Apenas a amostra

CBR5 apresentou Ponto de Fusão superior ao CUP30. A Tabela 4.12 apresenta um comparativo entre as temperaturas de fusão das amostras obtidas por calorimetria diferencial de varredura,  $T_{\text{end}}$ , e por ressonância magnética nuclear (RMN),  $T_{\leq 4\%}$ . A temperatura de fusão por RMN foi estimada através das curvas de teor de gordura sólida, considerando como fundidas as amostras que apresentaram teor de sólidos inferior ou igual a 4 % (KARABULUT et al., 2004).

Tabela 4.12 – Comparação entre as temperaturas de fusão obtidas por DSC e por RMN para as misturas avaliadas.

| <b>Misturas</b> | <b><math>T_{\text{end}}</math> (°C)</b> | <b><math>T_{\leq 4\%}</math> (°C)</b> | <b><math> T_{\text{end}} - T_{\leq 4\%} </math></b> |
|-----------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| MC100           | 35,28                                   | 34                                    | 1,28                                                |
| CUP5            | 35,36                                   | 34                                    | 1,36                                                |
| CUP10           | 35,33                                   | 34                                    | 1,33                                                |
| CUP15           | 34,95                                   | 34                                    | 0,95                                                |
| CUP20           | 34,75                                   | 34                                    | 0,75                                                |
| CUP25           | 34,56                                   | 34                                    | 0,56                                                |
| CUP30           | 34,30                                   | 34                                    | 0,30                                                |
| CBR5            | 35,39                                   | 33                                    | 2,39                                                |
| CBR10           | 33,96                                   | 33                                    | 0,96                                                |
| CBR15           | 33,83                                   | 33                                    | 0,83                                                |
| CBR20*          | 33,99                                   | 33                                    | 0,99                                                |
| CBR25*          | 33,61                                   | 30                                    | 3,61                                                |
| CBR30*          | 33,33                                   | 30                                    | 3,33                                                |
| CBS5            | 33,73                                   | 33                                    | 0,73                                                |
| CBS10           | 33,24                                   | 33                                    | 0,24                                                |
| CBS15           | 32,84                                   | 33                                    | 0,16                                                |
| CBS20*          | 32,38                                   | 32,5                                  | 0,12                                                |
| CBS25*          | 32,35                                   | 32,5                                  | 0,15                                                |
| CBS30*          | 33,67                                   | 32,5                                  | 1,17                                                |

Para a manteiga de cacau e as misturas com gordura de cupuaçu, as diferenças entre os pontos de fusão obtidos pelas duas metodologias são pequenas, menores que 1,36 °C. O mesmo foi observado para as misturas com gordura CBS e amostras com 10, 15 e 20 % de CBR. Isso indica que para essas misturas, uma estimativa da temperatura de fusão usando qualquer uma das metodologias é válida. Comparando-se as duas metodologias, constatou-se que é mais difícil estabelecer, graficamente, as condições limites de fusão, sendo que na maioria das vezes, os valores de temperatura de fusão obtidos pelo DSC são menores que os obtidos por RMN.

A Temperatura Máxima de Pico –  $T_{m\acute{a}x}$  é outro parâmetro que pode ser obtido das curvas de tratamento térmico. A Temperatura de Pico é a temperatura na qual o efeito endotérmico é máximo. A posição desta temperatura na curva de fusão é altamente influenciada pelas velocidades de aquecimento e resfriamento da amostra (NASSU, 1994).

A Figura 4.33 apresenta valores de  $T_{m\acute{a}x}$  para as amostras avaliadas.

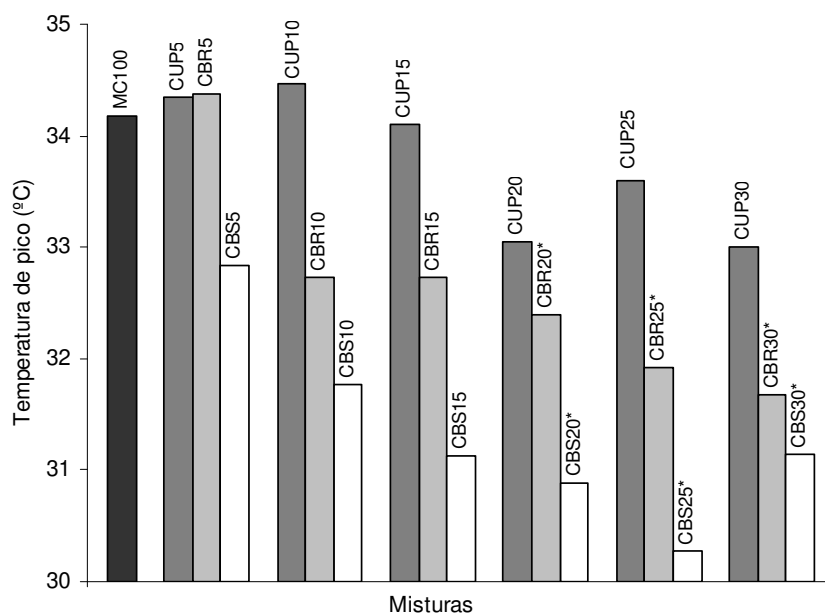


Figura 4.33 – Valores de  $T_{m\acute{a}x}$  para a manteiga de cacau e misturas.

O comportamento das Temperaturas de Pico segue a mesma tendência do comportamento das Temperatura de Fusão. A menor Temperatura de Pico foi determinada na amostra CBS25\* que foi de 30,3 °C e o maior valor para a amostra CUP10 (34,5 °C), sendo que para a manteiga de cacau o valor foi de 34,2 °C. Este valor é superior ao obtido por Undurraga et al., (2001) que foi de 31,04 °C para a manteiga de cacau. Segundo Keller et al., (1996), a Temperatura de Pico da Forma Polimórfica V da manteiga de cacau pode variar de 31,7 a 33,4 °C. Todas as amostras elaboradas com cupuaçu e CBR apresentam Temperaturas de Pico que se enquadram nessa faixa. Em estudos realizados para chocolate temperados, Bolliger et al., (1998), verificaram que a Temperatura de Pico ficou em torno de 30 °C. Valores muito semelhantes foram obtidos por Stapley et al., (1999), para chocolates que apresentaram temperaturas de pico variando de 29 a 30 °C.

A Entalpia de Fusão corresponde ao calor latente, isto é, a energia que deve ser fornecida para a amostra para que ocorra a fusão completa. A Figura 4.34 apresenta a variação de entalpia para as misturas avaliadas:

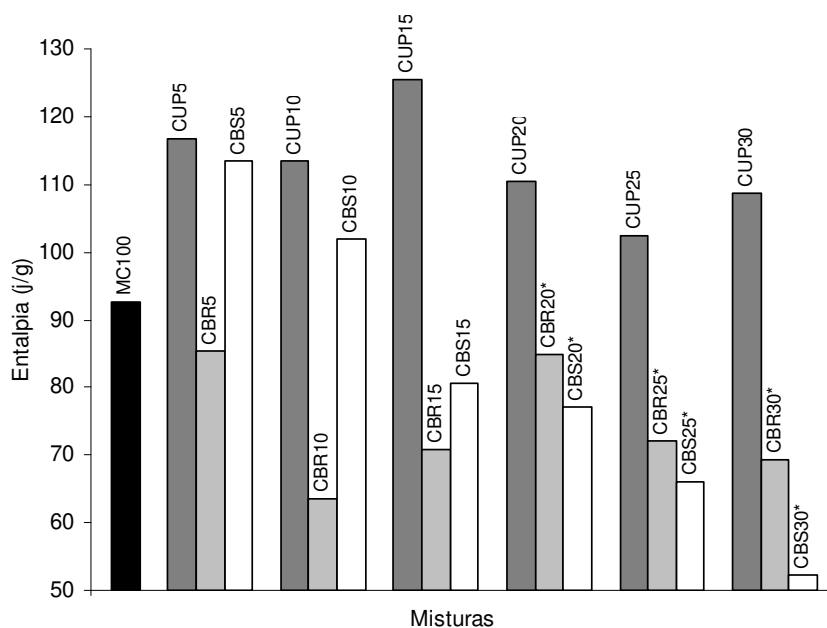


Figura 4.34 – Entalpia de Fusão da manteiga de cacau e das misturas avaliadas.

Os valores de entalpia apresentaram uma faixa muito extensa, variando de 52,20 J/g até 125,51 J/g para as amostras CBS30\* e CUP15 respectivamente. A manteiga de cacau apresentou uma entalpia de 92,7 J/g. Pode-se observar também que não houve uma tendência definida nos resultados obtidos. Observa-se apenas que as misturas com gordura de cupuaçu apresentaram os maiores valores de entalpia, indicando que a energia fornecida para a completa fusão das amostras com cupuaçu foi a maior entre todas as misturas avaliadas. Em estudo realizado por Undurraga et al., (2001), os autores observaram que o calor latente de fusão da manteiga de cacau pura foi de 88,7 J/g, valor semelhante ao obtido neste trabalho.

Em estudos de cristalização de chocolates submetidos a diferentes testes de temperagem realizados por Bolliger et al., (1998), os autores verificaram que as entalpias de fusão variaram de 18,2 até 23,8 J/g. Loisel et al., (1997), verificaram que para chocolates adequadamente temperados a entalpia foi de 40,5 J/g. Stapley et al., (1999) verificaram que a entalpia correspondente a chocolates não adequadamente temperados era de 19,7 J/g e para chocolates adequadamente temperados de 28,2 J/g. Neste trabalho, as entalpias obtidas para as misturas com manteiga de cacau são superiores às obtidas para o chocolate. O chocolate é composto por uma dispersão de partículas sólidas em manteiga de cacau e outros componentes e isso certamente afeta as características de fusão das gorduras. As variações entre os valores de entalpia das misturas e do chocolate pode explicar a não conformidade nos resultados obtidos pelo índice de temperagem, já que essa análise leva em consideração o calor latente de cristalização das amostras.

#### *4.5.4 Difração de raios-X*

Os resultados das análises da difração de raios-X da manteiga de cacau pura, da gordura de cupuaçu, gordura CBR, gordura CBS e das misturas encontram-se nas Figuras a seguir. Para melhor visualização, serão apresentados difratogramas das misturas binárias da manteiga de cacau com a gordura de cupuaçu, CBR e CBS sendo que nos difratogramas a intensidade no eixo y é dada

em unidades arbitrárias. Para fins de comparação, os picos foram construídos na mesma escala.

A Figura 4.35 apresenta os resultados da difração de raios-X obtidos para a manteiga de cacau e para a gordura de cupuaçu.

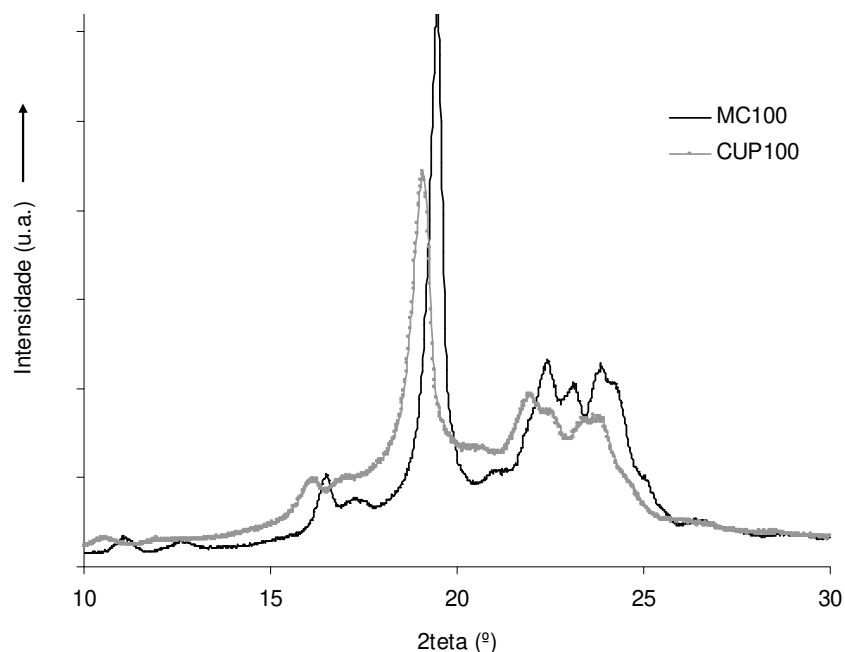


Figura 4.35 – Difratogramas de raios – X da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu.

Através da Figura 4.35, pode-se observar que a manteiga de cacau e a gordura de cupuaçu apresentam similaridade no formato das curvas obtidas. Os resultados indicam que o pico principal para a gordura de cupuaçu foi observado em  $19,08^\circ$  e para a manteiga de cacau em  $19,48^\circ$ . Resultado similar foi encontrado por Shenk e Peschar (2004) e Shenk et al., (2006) que identificaram 5 formas polimórficas em manteiga de cacau de diferentes origens. Os autores constataram a presença de um pico principal em torno de  $19,5^\circ$  em uma amostra de manteiga de cacau da Bahia e concluíram que aquele comportamento era correspondente à Forma Cristalina  $\beta$ . Levando-se em consideração o formato das curvas e o comportamento dos picos da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu, há uma forte tendência de que a forma cristalina presente nas amostras

seja a Forma  $\beta$ , o que indica que as condições de temperagem utilizadas foram adequadas para a formação desse tipo de cristal. A identificação da Forma Cristalina  $\beta$  por meio de difração de raios-X também foi obtida por Keller et al., (1996) e por Marangoni e Narine (2002) que avaliaram a manteiga de cacau cristalizada a 22 °C e armazenada por um período de 20 dias. O formato da curva nos resultados da difração de raios-X que eles apresentaram é muito semelhante ao obtido neste trabalho.

A semelhança entre as curvas da manteiga de cacau e da gordura de cupuaçu já era esperada, pois ambas apresentam composição química triacilglicerólica semelhante e, botanicamente, pertencem ao mesmo gênero *theobroma*.

A Figura 4.36 apresenta a junção das curvas obtidas pela difração de raios-X para a manteiga de cacau, gordura de cupuaçu e algumas misturas desses dois componentes.

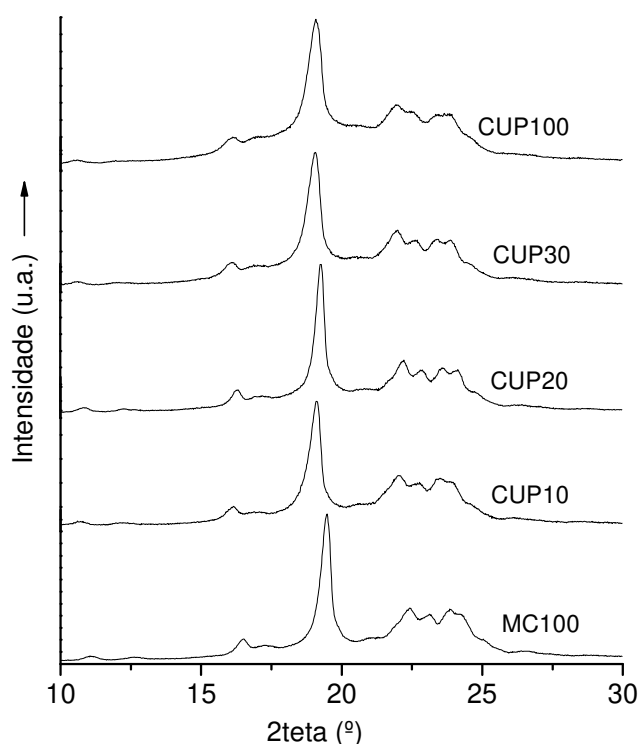


Figura 4.36 – Comparativo das curvas obtidas pela difração de raios-X para a manteiga de cacau, gordura de cupuaçu e misturas.

Pode-se observar pela Figura 4.36 que com a adição de gordura de cupuaçu na manteiga de cacau, praticamente não ocorreram mudanças no comportamento das curvas, o que indica que a mistura entre as duas gorduras não apresentou alterações na sua estrutura polimórfica, permanecendo preferencialmente a Forma Cristalina  $\beta$ .

As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam as curvas de difração de raios-X obtidas para a gordura CBR, gordura CBS e a manteiga de cacau.

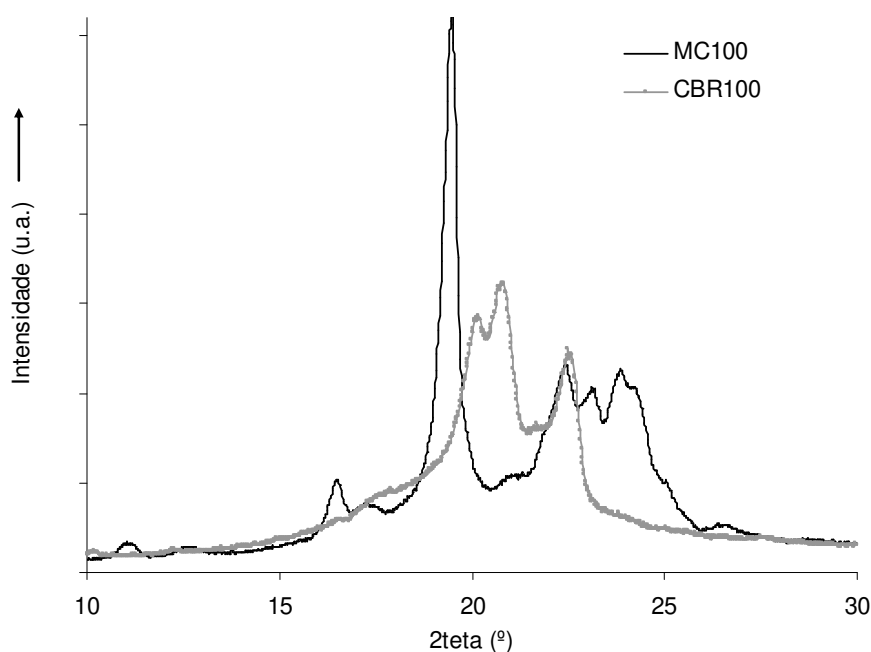


Figura 4.37 – Difratogramas de raios-X da manteiga de cacau e da gordura CBR.

É possível observar nas Figuras 4.37 e 4.38, que as curvas obtidas para as gorduras CBR e CBS são muito diferentes da curva obtida da manteiga de cacau. A gordura CBR apresentou três picos principais a 20,18°, 20,84° e 22,5°. A gordura CBS apresentou curva com um pico em 20,20° e mais dois picos principais em 21,24° e 23,46°. Para ambas as gorduras, há um forte indício da presença da forma cristalina  $\beta'$ . Em trabalho realizado com misturas de gorduras por Czerniak et al., (2005), os autores identificaram a Forma Polimórfica  $\beta'$  em pelo menos três misturas diferentes, sendo que em todas elas foram encontrados dois picos distintos nos seguintes ângulos: 20,96° e 23,07°; 21,11° e 23,21°;

20,78° e 22,93°. Em todas as misturas, os autores identificaram a forma polimórfica presente como sendo a Forma  $\beta'$ . Os valores dos ângulos correspondentes aos picos determinados por Czerniak et al., (2005) estão muito próximos aos obtidos neste trabalho para as gorduras CBR e CBS

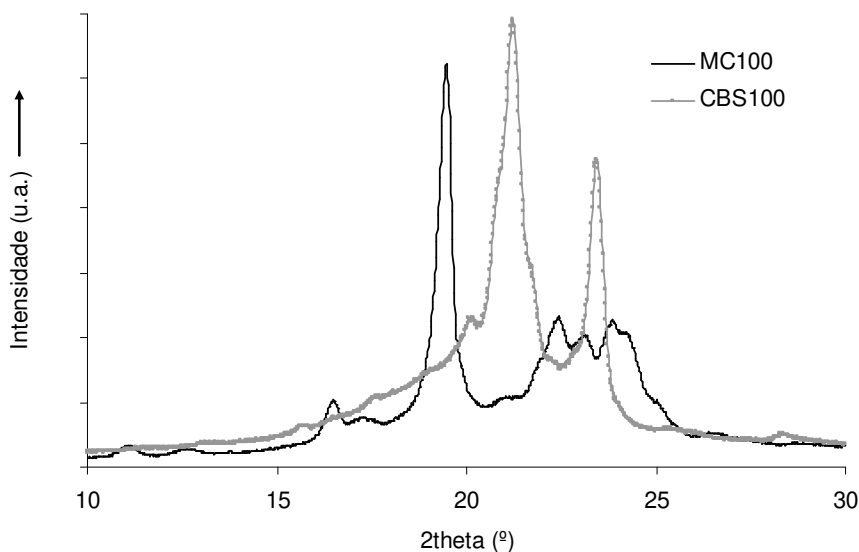


Figura 4.38 - Difratogramas de raios-X da manteiga de cacau e da gordura CBS.

Em trabalhos publicados por Shenk e Peschar (2004) e Shenk et al., (2006), os autores identificaram a Forma Polimórfica  $\beta'$  em estudo realizado com manteiga de cacau proveniente de Camarões. Os autores identificaram nas curvas de difração de raios-X dois picos evidentes em cerca de 20,2° e 21,4° e um terceiro pico menos pronunciado em torno de 23°. Esses valores também estão em conformidade com os obtidos neste trabalho. Os resultados obtidos da difração de raios-X para as gorduras CBR e CBS vieram a confirmar que essas gorduras se cristalizam na forma polimórfica  $\beta'$ , não necessitando do processo de temperagem (LUCCAS, 2001).

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam a junção das curvas obtidas pela difração de raios-X para a manteiga de cacau, gordura CBR, gordura CBS e algumas misturas desses dois componentes.

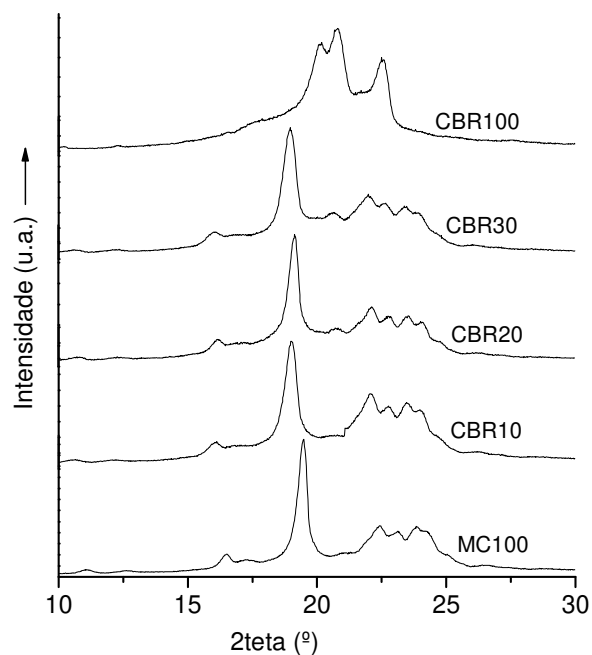


Figura 4.39 – Comparativo das curvas obtidas pela difração de raios-X para a manteiga de cacau, gordura CBR e misturas.

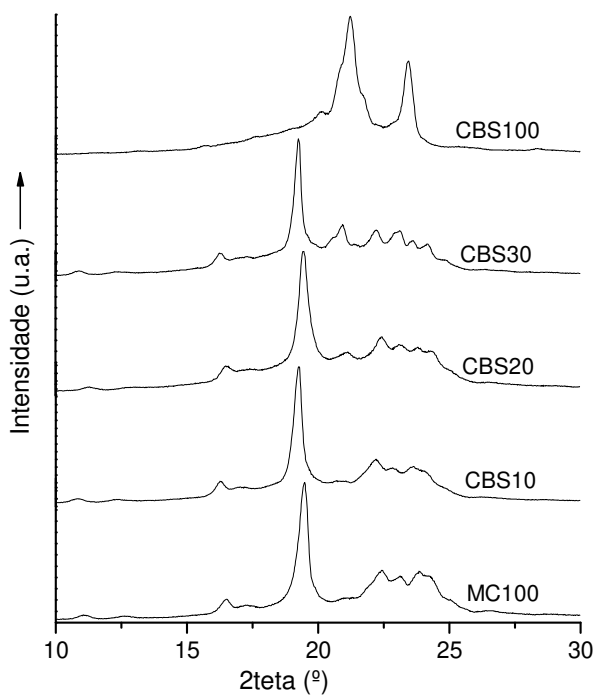


Figura 4.40 – Comparativo das curvas obtidas pela difração de raios-X para a manteiga de cacau, gordura CBS e misturas.

Um fato que chama a atenção foi observado quando as gorduras CBR e CBS são adicionadas à manteiga de cacau. Houve uma mudança do formato das curvas com a adição das gorduras CBR e CBS, principalmente nos picos posicionados à direita do pico principal da manteiga de cacau. Isso reforça a idéia de que a adição das gorduras CBR e CBS, de Forma Polimórfica  $\beta'$  interferem na cristalização das misturas que contém a manteiga de cacau de Forma Polimórfica  $\beta$ . Como um possível campo para estudos futuros, a técnica de difração de raios-X poderia ser utilizada como uma metodologia analítica alternativa para verificar se gorduras com Forma Polimórfica  $\beta'$  foram adicionadas à manteiga de cacau e desta forma detectar adulterações.

Com o objetivo de complementar a interpretação das análises de difração de raios-X, foi realizado o cálculo da Cristalinidade Relativa (Cr) na manteiga de cacau, gordura de cupuaçu, gordura CBS e as misturas. A gordura CBR não foi incluída nesse estudo pelo fato de apresentar a mesma forma polimórfica da gordura CBS. O cálculo da cristalinidade relativa é realizado com determinada frequência no estudo da cristalinidade de filmes poliméricos e até o momento, não foi detectado em literatura técnica o cálculo da Cr para sistemas gordurosos. De acordo com Van Soest e Vliegenthart (1997), a cristalinidade em um biopolímero semi-cristalino, como por exemplo o amido, pode ser definido como a razão entre a massa de cristais dominante pela massa total de material. Esse mesmo princípio será aplicado para o cálculo da cristalinidade relativa das gorduras e das misturas.

Para o cálculo da cristalinidade relativa das amostras de manteiga de cacau, gordura de cupuaçu, gordura CBS e das misturas entre as gorduras, utilizou-se os resultados obtidos na difração de raios-X. Nesse caso, a área dos picos mais intensos detectados nos difratogramas foi dividida pela área total registrada sob a curva. Para esse cálculo, utilizou-se o programa Mathematica 5.2.

As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam as áreas das curvas usadas no cálculo da cristalinidade relativa, bem como o valor de Cr em %, para a manteiga de cacau, cupuaçu, CBS e misturas.

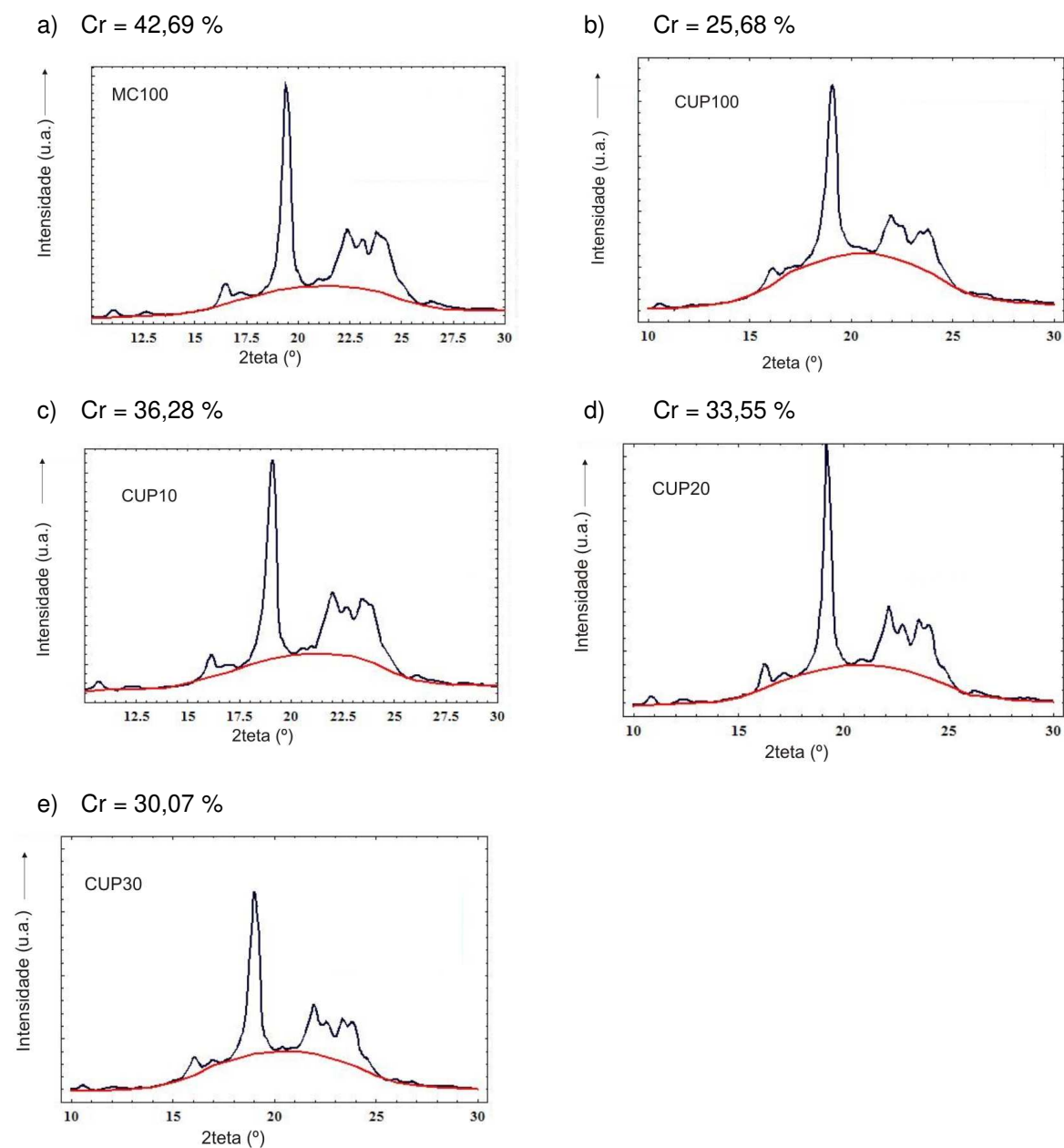


Figura 4.41 – Curvas usadas para o cálculo da cristalinidade relativa da manteiga de cacau, gordura de cupuaçu e misturas.

Pelos resultados obtidos de cristalinidade relativa, é possível observar que para as gorduras puras, a manteiga de cacau apresentou o maior valor obtido (42,69 %), seguido da amostra CBS (32,06 %) e da gordura de cupuaçu (25,68 %). Nas misturas com gordura de cupuaçu, observa-se que à medida em

que essa gordura vai sendo acrescentada na manteiga de cacau, o valor da cristalinidade diminui, com o aumento da região amorfa sob a curva.

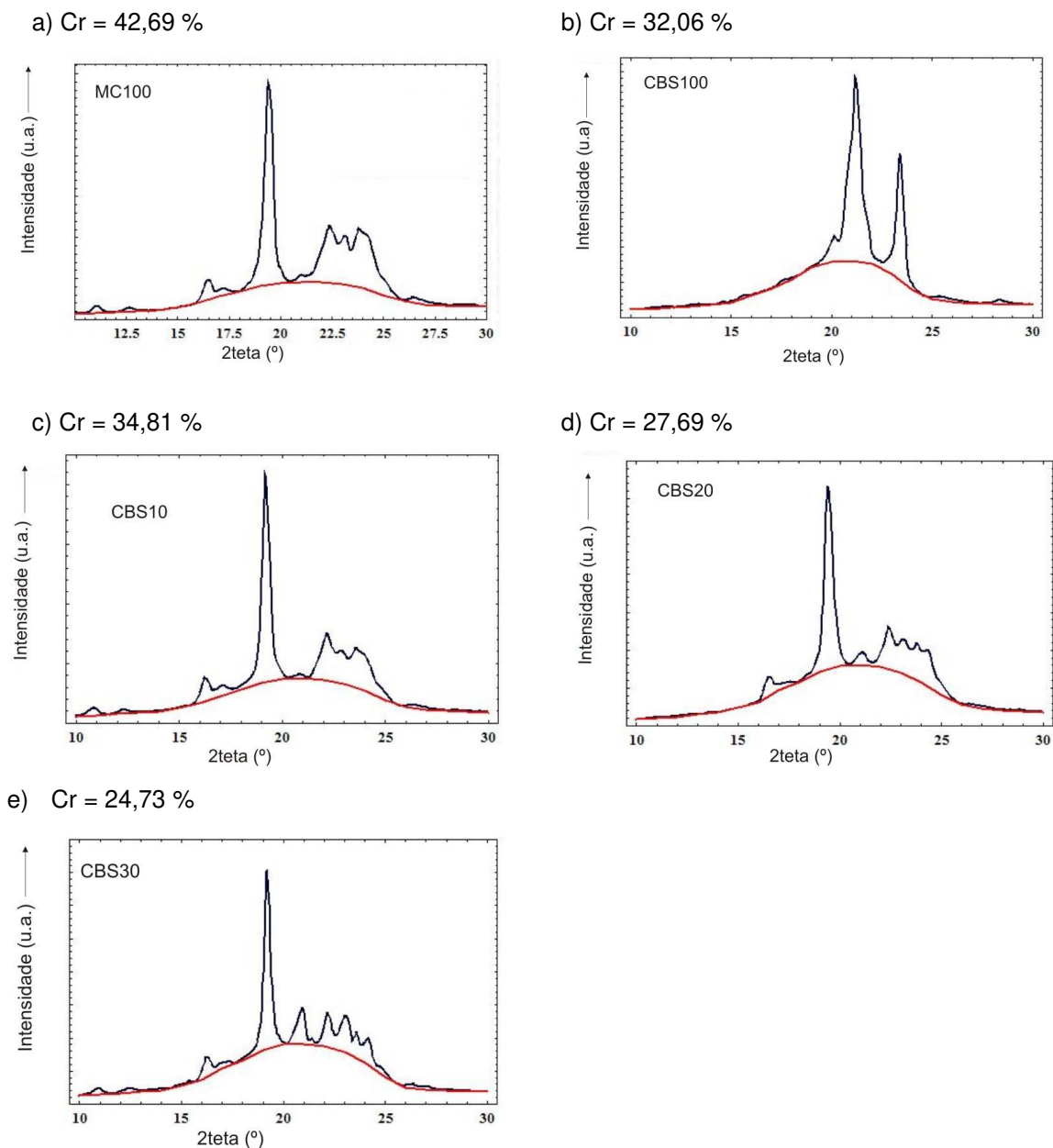


Figura 4.42 – Curvas usadas para o cálculo da cristalinidade relativa da manteiga de cacau, gordura CBS e misturas.

O mesmo comportamento é observado nas misturas com a gordura CBS. Apesar da gordura CBS pura apresentar cristalinidade relativa maior que a gordura de cupuaçu, observa-se que na mistura com 30 % de gordura CBS, o

valor da cristalinidade relativa foi o menor. O decréscimo mais acentuado na cristalinidade relativa nas misturas com a gordura CBS pode estar correlacionado com a existência do efeito eutético entre a manteiga de cacau e a gordura CBS. Os resultados da cristalinidade relativa, de modo geral, vão ao encontro daqueles obtidos anteriormente para as análises de textura e temperatura de fusão, nos quais observou-se uma tendência na diminuição da tensão de ruptura e da temperatura de fusão na medida em que gordura de cupuaçu e gordura CBS foram acrescentadas na manteiga de cacau. Essa correlação entre os resultados sugere que a avaliação da cristalinidade relativa é uma ferramenta que complementa os estudos realizados.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com as gorduras utilizadas neste trabalho, permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

A temperagem da manteiga de cacau pura, a uma temperatura de 24 °C e por um tempo de 8 minutos, produziu um material com propriedades reológicas adequadas para moldagem e com uma tensão de ruptura de 2,48 kg/cm<sup>2</sup>. Essas mesmas condições de temperagem também são aplicáveis para misturas de manteiga de cacau e cupuaçu (até 30 %) e manteiga de cacau e CBR ou CBS (até 15 %).

Para as misturas com 20, 25 e 30 % de CBR e CBS a condição de pré-cristalização de 23 °C por 10 minutos favoreceu um aumento nos valores da tensão de ruptura.

A análise de difração de raios-X em conjunto com os resultados de calorimetria indicam que o protocolo de cristalização utilizado induz a formação da Forma Cristalina  $\beta$  em gordura de cupuaçu, bem como em manteiga de cacau. A técnica de difração de raios-X confirma que as gorduras CBR e CBS se cristalizam preferencialmente na Forma Polimórfica  $\beta'$ . A gordura de cupuaçu não interfere de modo significativo na estrutura cristalina das misturas com a manteiga de cacau, enquanto que a adição de apenas 10 % de gordura CBR e de gordura CBS na manteiga de cacau, afeta essa estruturação.

A viscosidade aparente da massa durante a temperagem sugere que o processo de pré-cristalização das misturas com a gordura CBS seja efetuado por um tempo superior a 10 minutos.

O conteúdo de sólidos a 25 °C, S(25°C), é maior para a gordura CBS (67,4 %), seguido da manteiga de cacau (59,7 %), gordura CBR *low trans* (54,6 %) e por último a gordura de cupuaçu (37,2 %), indicando que esta última se apresenta mais “macia” que as demais.

O conteúdo de sólidos a 25 °C das misturas binárias de manteiga de cacau com gordura de cupuaçu e gordura CBR *low trans* nas proporções de 5 a

30 % são semelhantes entre si, com valores superiores a 43,18 %. Com apenas 10 % da gordura CBS na manteiga de cacau, o conteúdo de sólidos dessa mistura a 25 °C é 43,2 %.

O conteúdo de sólidos a 35 °C,  $S(35^{\circ}\text{C})$ , é 0,5 % para a manteiga de cacau e 0,8 % para a gordura de cupuaçu. O  $S(35^{\circ}\text{C})$  da gordura CBR *low trans* e da gordura CBS são 9,4 % e 13,2 %, respectivamente, indicando uma tendência de um “residual gorduroso” na boca se utilizadas como única fonte gordurosa na fabricação de produtos análogos ao chocolate.

Todas as misturas avaliadas apresentam conteúdo de sólidos a 35 °C menor que 1,2 % indicando que nenhuma das misturas apresentaria “residual gorduroso” na boca se utilizadas na fabricação de chocolates e produtos análogos.

Um efeito eutético entre a manteiga de cacau e a gordura CBS refletiu-se na curva de sólidos, confirmando a incompatibilidade entre os compostos dessas gorduras.

Todas as misturas da manteiga de cacau com gordura de cupuaçu e gordura CBR *low trans* apresentam tensão de ruptura superior a 1,75 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>, que diminui com o aumento da adição dessas gorduras. A tensão de ruptura de amostras com 30 % de cupuaçu é 1,90 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> e da gordura CBR é 1,81 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>.

A temperatura de fusão da manteiga de cacau pura é de 35,28 °C. Para as misturas com gordura de cupuaçu e CBR, a menor temperatura de fusão é 34,3 °C para a amostra CUP30 e 33,33 °C para a amostra CBR30. A amostra CBS10 apresenta temperatura de fusão de 33,24 °C. Na medida em que as gorduras são adicionadas à manteiga de cacau, há uma tendência de abaixamento do ponto de fusão, principalmente para as misturas com a gordura CBS.

Recomendação: Uma manteiga de cacau da Bahia com  $S(25^{\circ}\text{C})$  de 43,18 % foi utilizada como padrão de referência na comparação do perfil de sólidos e tensão de ruptura das misturas usadas nesse estudo. Tomando esse parâmetro como base, pode-se estabelecer que as misturas com até 30 % de gordura de cupuaçu ou gordura CBR e com até 10 % de gordura CBS poderiam ser usadas na fabricação de chocolates e produtos análogos sem alterar de forma sensível os atributos físicos do produto.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para dar continuidade aos resultados apresentados são sugeridos os seguintes trabalhos:

Otimizar o processo de cristalização de cada uma das misturas de gorduras com a manteiga de cacau.

Estabelecer parâmetros de processo para a fabricação do chocolate em escala piloto e industrial com formulações contendo misturas de manteiga de cacau com 30 % de gordura de cupuaçu e gordura CBR e 10 % de gordura CBS.

Verificar as propriedades físicas e a aceitabilidade sensorial de chocolates obtidos a partir das misturas de gorduras estudadas.

Verificar o efeito da adição de aditivos como emulsificantes no processo de cristalização das misturas de gorduras.

## 7 REFERÊNCIAS

ABICAB – Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados. Disponível em: <http://www.abicab.org.br>. Acesso em: 04/01/2008.

AFOAKWA, E.O., PATERSON, A., FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. **Trends in Food Science and Technology**. v.18, p.290-298, 2007.

ALI, A., SELAMAT, J., CHE MAN, Y.B., SURIA, A.M. Effect of storage temperature on texture, polymorphic structure, bloom formation and sensory attributes of filled dark chocolate. **Food Chemistry**. v.72, p.491-497, 2001.

ANTONIOSI FILHO, N.R. **Análise de óleos e gorduras vegetais utilizando métodos cromatográficos de alta resolução e métodos computacionais**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1991. 340p. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica).

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – Resolução RDC nº 360 de 23 de dezembro de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br> Acesso em: 06/02/2007.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - Resolução – RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 03/02/2006.

AOAC – **OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF A.O.A.C. INTERNATIONAL**  
18<sup>th</sup> Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, USA: 2005.

AOCS - **OFFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICES OF THE  
AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY.** 5 ed., 2v. Chicago: 2002.

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

BOLLIGER, S., BREITSCHUH, B., STRANZINGER, M., WAGNER, T., WINDHAB,  
E.J. Comparison of precrystallization of chocolate. **Journal of Food Engineering**,  
v.35, p.281-297, 1998.

BRIGGS, J.L., WANG, T. Influence of shearing and time on the rheological  
properties of milk chocolate during tempering. **Journal of the American Oil  
Chemists Society.** v.81, n.2, p.117-121, 2004.

BROOKFIELD DIGITAL RHEOMETER. Model DV-III+. **Operating Instructions.**  
83p, 2005.

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

COHEN, K.O. **Estudo do processo de temperagem do chocolate ao leite e de  
produtos análogos elaborados com liquor e gordura de cupuaçu.** Campinas:  
Universidade Estadual de Campinas, 2003. 296p. Tese (Doutorado em Tecnologia  
de Alimentos).

COHEN, K.O., LUCCAS, V., JACKIX, M.N.H. Revisão: Temperagem ou pré-cristalização do chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.7, n.1, p.23-30, 2004a.

COHEN, K.O., JACKIX, M.N.H., SOUSA, M.V. Otimização do processo de temperagem de produto análogo de chocolate ao leite elaborado com amêndoas de cacau e de Cupuaçu. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.7, n.2, p.115-127, 2004b.

COHEN, K.O., JACKIX, M.N.H. Obtenção e caracterização física, química e físico-química de liquor de cupuaçu e de cacau. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.7, n.1, p.57-67, 2004c.

COHEN, K.O., JACKIX, M.N.H. Estudo do liquor de cupuaçu. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25, n.1, p.182-190, 2005.

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

DHONSI, D., STAPLEY, A.G.F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. **Journal of Food Engineering**., v.77, n.4, p.936-942, 2005.

FACIOLI, N.L. **Modificação via enzimática da composição triglicéridica do óleo de piqui (*Caryocar brasiliense* camb)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. 79p. Tese (Mestrado).

FOUBERT, I., VANROLLEGHEM, P.A., THAS, O., DEWETTINCK, K. Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization. **Journal of Food Science**. v.69, n.9, p.478-486, 2004.

FOUBERT, I., DEWETTINCK, K., JANSSEN, G., VANROLLEGHEM, P.A. Modelling two-step isothermal fat crystallization. **Journal of Food Engineering**. v.75, n.4, p.551-559, 2006.

FRAIFE FILHO, G.A. Cultivo do cupuaçuzeiro para o estado da Bahia. Disponível em: <http://www.todafruta.com.br>. Acesso em: 03/11/2007. Artigo de 2004.

GILABERT-ESCRIVÁ, M.V., GONÇALVES, L.A.G., SILVA, C.R.S., FIGUEIRA, A. Fatty acid and triacylglycerol composition and thermal behaviour of fats from seeds of Brazilian Amazonian *Theobroma* species. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v.82, p.1425-1431, 2002.

GIOIELLI, L.A., SIMÕES, I.S., RODRIGUES, J.N. Crystal morphology and interactions of binary and ternary mixtures of hydrogenated fats. **Journal of Food Engineering**. v.57, p.347-355, 2003.

HASSAN EL-MALLAH, M., MEGAHED, M.G. Studies on cocoa butter-replacer mixtures suitable for the local chocolate production. **Grasas y Aceites**. v.49, n.5-6, p.446-449, 1998.

HIMAWAN, C., STAROV, V.M., STAPLEY, A.G.F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.122, p.3-33, 2006.

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

JOVANOVIC, O., KARLOVIC, DJ., JAKOVLJEVIC, J. Chocolate pre-crystallization: a review. **Acta Alimentaria**. v.24, n.3, p.225-239, 1995.

KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**. v. 81, p. 453-456, 2003.

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

KELLER, G., LAVIGNE, F., LOISEL, C., OLLIVON, M., BOURGAUX, C. Investigation of the complex thermal behavior of fats – combined DSC and X-ray diffraction techniques. **Journal of Thermal Analysis**. v.47, p.1545-1565, 1996.

KOYANO, T.; SATO, K. Physical properties of fats in food. p.1-29. In: **Fats in Food Technology**. CRC Press, Sheffield USA. 379p. 2002.

LANNES, S.C.S., MEDEIROS, M.L., GIOIELLI, L.A. Physical interactions between cupuassu and cocoa fats. **Grasas y Aceites**. v.54, n.3, p.253-258, 2003.

LARQUÉ, E., ZAMORA, S., GIL, A. Dietary trans fatty acids in early life: a review. **Early Human Development**. Oxford, v.65, p.31-41, 2001.

LIPP, M., SIMONEAU, C., ULBERTH, F., ANKLAM, E., CREWES, C., BRERETON, P., GREYT, W., SCHWACK, W., WIEDMAIER, C. Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.14, p.399-408, 2001.

LIPP, M., ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry**. v.62, n.1, p.73-97, 1998.

LOISEL, C., KELLER, G., LECQ, G., LAUNAY, B., OLLIVON, M. Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger. **Journal of Food Science**. v.62, n.4, p.773-780, 1997.

LOISEL, C., KELLER, G., LECQ, G., BOURGAUX, C., OLLIVON, M. Phase transitions and polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemist's Society**. v.75, p.425-439, 1998.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de Cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. 195p. Tese (Doutorado em Engenharia Química).

LUCCAS, V., KIECKBUSCH, T.G. Estudo comparativo do polimorfismo da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau por calorimetria diferencial de varredura (DSC). **Brazilian Journal of Food Technology**. v.9, n.1, p.63-68, 2006.

MACMILLAN, S.D., ROBERTS, K.J., ROSSI, A., WELLS, M.A., POLGREEN, M.C., SMITH, I.H. In situ small angle x-ray scattering (saxs) studies of polymorphism with the associated crystallization of cocoa butter fat using shearing conditions. **Crystal Growth & Design**. v.2, n.3, p.221-226, 2002.

MARANGONI, A.G., NARINE S.S. Identifying key structural indicators of mechanical strength in networks of fat crystals. **Food Research International**. v.35, p.957-969, 2002.

MARANGONI, A.G., MCGAULEY, S.E. Relationship between crystallization behavior and structure in cocoa butter. **Crystal Growth & Design**. v.3, n.1, p.95-108, 2003.

MARTIN, C. A., CARAPELLI, R., VISANTAINER, V. J., MATSUHITA, M., SOUZA, E. N. Trans fatty acids content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**. v.93, p.445-448, 2005.

MARTÍNEZ, D.P., SALAS, C.A., ALONSO, M.C., ALVARADO, E.D., VAZQUEZ, J.F.T. The cooling rate effect on the microstructure and rheological properties of blends of cocoa butter with vegetable oils. **Food Research International**, v.40, p.47-62, 2007.

MATTIL, K.F.; NORRIS, A.F.; STIRTON, A.J.; SWERN, D. **Bailey's industrial oil and fat products**. Copyright, New York. 1102p 1964.

MAZZANTI, G., GUTHRIE, S.E., SIROTA, E.B., MARANGONI, A.G., IDZIAK, S.H.J. Orientation and phase transitions of fat crystals under shear. **Crystal Growth & Design**. v.3, n.5, p.721-725, 2003.

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

MINIM, V.P.R. **Metodologia para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau em chocolate**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996. 207p. Tese (Doutorado).

MIQUEL, M.E., CARLI, S., COUZENS, P.J., WILLE, H.J., HALL, L.D. Kinetics of the migration of lipids in composite chocolate measured by magnetic resonance imaging. **Food Research International**. v.34, p.773-781, 2001.

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

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

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils – formulating and processing for applications**. Technomic Publishing, Lancaster - USA. 694p, 1996.

OLIVEIRA, A.M., PEREIRA, N.R., MARSAIOLI Jr, A., AUGUSTO, F. Studies on the aroma of cupuassu liquor by headspace solid-phase microextraction and gás chromatography. **Journal of Chromatography A**. v.1025, p.15-124, 2004.

PERNETTI, M., VAN MALSSSEN, K.F., FLÖTER, E., BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**. v.12, p.221-231, 2007.

PISKA, I., ZÁRUBOVÁ, M., LOUZECKÝ, T., KARAMI, H., FILIP, V. Properties and crystallization of fat blends. **Journal of Food Engineering**. v.77, n.3, p.433-438, 2005.

RIBEIRO, A.P.B., MOURA, J.M.L.N., GRIMALDI, R., GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. **Química Nova**. v.30, n.5, p.1295-1300, 2007.

RUSCHEINSKY, N. **Estudo da cristalização e fracionamento térmico a seco da gordura de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schumann)**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005. 89p. Dissertação (Mestrado).

SANIBAL, E.A.A., MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos *trans* de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v.24, n.1, p.27-31, 2004.

SATO, K., UENO, S., YANO, J. Molecular interactions and kinetic properties of fats. **Progress in Lipid Research**. v.38, p.91-116, 1999.

SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**. v.56, p.2255-2265, 2001.

SCHENK, H., PESCHAR, R. Understanding the structure of chocolate. **Radiation Physics and Chemistry**. v.71., p.829-835, 2004.

SCHENK, H., VISSER, P., PESCHAR, R. Alternative precrystallization of cocoa butter. **The Manufacturing Confectioner**. v.86, n.1, p.67-72, 2006.

SIMONEAU, C., HANNAERT, P., ANKLAM, E. Detection and quantification of cocoa butter equivalents in chocolate model systems: analysis of triglyceride profiles by high resolution GC. **Food Chemistry**, v. 65, p.111-116, 1999.

SIMONEAU, C., NAUDIN, C., HANNAERT, P., ANKLAM, E. Comparison of classical and alternative extraction methods for the quantitative extraction of fat from plain chocolate and the subsequent application to the detection of added foreign fats to plain chocolate formulations. **Food Research International**, v.33, p.733-741, 2000.

SOLLICH - Instrução de serviço do temperímetro E3 com refrigeração termoelétrica. 17p. 2001.

STAPLEY, A.G.F., TEWKESBURY, H., FRYER, P. The effects of shear and temperature history on the crystallization of chocolate. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.76, n.6, p.677-685, 1999.

TALBOT, G. Chocolate temper. In: Beckett, S.T (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1994, 408p.

UNDURRAGA, D., MARKOVITS, A., ERAZO, S. Cocoa butter equivalent through enzymic interesterification of palm oil midfraction. **Process Biochemistry**. v.36, p.933-939, 2001.

VAN SOEST, J.J., VLIEGENTHART, J.F.G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Tibtech**, v.15, p.208-213, 1997.

VAZQUEZ, J.F.T., MARTÍNEZ, D.P., ALVARADO, E.D., ALONSO, M.C., HERNÁNDEZ, J.R. Rheometry and polymorphism of cocoa butter during crystallization under static and stirring conditions. **Journal of the American Oil Chemists Society**. v.81, n.2, p.195-202, 2004.

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

## ANEXO A

### A.1 Neutralização química da gordura de cupuaçu

Para a neutralização da gordura de cupuaçu utilizou-se um sistema integrado composto por um reator de vidro encamisado, com agitação pneumática, com capacidade para 2 litros, acoplado a um filtro de aço inoxidável, com bomba de vácuo (Figura A.1). A temperatura do sistema era controlada por meio de um banho termostaticado, dotado de um controlador de temperatura, no qual foram programadas rampas de temperatura. Foram utilizados lotes de 2 kg de gordura bruta para cada batelada.



Figura A.1 – Fotografia do sistema integrado para a neutralização da gordura de cupuaçu.

Seguiu-se a metodologia descrita por Luccas (2001) e Ruscheinsky (2005). Utilizou-se uma solução de NaOH a 20º Bè, com excesso de 20 % para

auxiliar na remoção de gomas e outras impurezas. A solução de NaOH foi introduzida lentamente na gordura derretida (35 °C), a qual foi mantida durante 35 min sob agitação a 75 rpm. Em seguida, reduziu-se a rotação para 34 rpm e a gordura foi aquecida lentamente até 65 °C a uma taxa de 1,0 °C/min. Após esta etapa, a gordura permaneceu em repouso por 30 minutos, sendo posteriormente separada dos resíduos através de filtração a vácuo. As rampas de temperatura utilizadas estão representadas na Figura A.2.

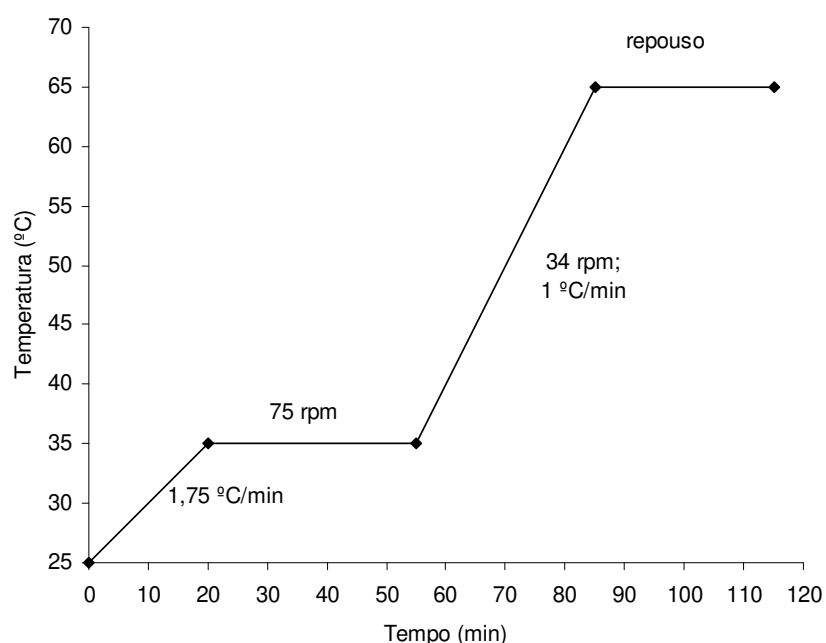


Figura A.2 – Rampas de temperatura utilizadas no processo de neutralização.

A gordura de cupuaçu neutralizada foi lavada com 10 % de água destilada a 90 °C (contendo 0,5 % de ácido cítrico) em funis de separação. Esse procedimento de lavagem foi repetido por três vezes. A gordura lavada foi transferida para um *erlenmeyer* de 2 litros e aquecida durante 50 minutos a 75 °C, sob agitação, sobre uma placa de aquecimento, com aplicação de vácuo em intervalos regulares de 5 minutos. A água ainda presente na gordura foi separada utilizando-se funil de separação. Em seguida procedeu-se nova filtração da gordura em funil de *Buchner*, contendo papel de filtro *Watman* nº1 e uma camada

de sulfato de sódio anidro para auxiliar na remoção de traços de umidade na gordura. O funil foi mantido em estufa a 45 °C durante a filtração.

O processo de neutralização mostrou ter sido efetivo, reduzindo a acidez da gordura de cupuaçu de 0,902 % para 0,040 %. O rendimento médio da neutralização obtido com o sistema integrado utilizado foi de 71,69 %, valor muito próximo ao encontrado por Luccas (2001) que foi de 70 %. Esse valor não foi considerado como um fator limitante no trabalho, pois a neutralização foi realizada em bateladas de pequenos lotes e o objetivo principal era obter uma gordura com baixo teor de ácidos graxos livres. A gordura neutralizada apresentou uma coloração visual mais clara do que a gordura bruta, viabilizando o seu uso em chocolate branco e outros produtos correlatos. A Figura A.3 mostra a gordura de cupuaçu sendo separada da borra e outras impurezas através da filtração, que é uma das etapas finais do processo de neutralização.



Figura A.3 – Separação da gordura neutralizada através do filtro após neutralização.