



INGRID FRANCO DE OLIVEIRA

**“AVALIAÇÃO E ADEQUAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
GORDURAS EQUIVALENTES DE MANTEIGA DE CACAU
PARA CHOCOLATES”**

**CAMPINAS
2013**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

INGRID FRANCO DE OLIVEIRA

**“AVALIAÇÃO E ADEQUAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE
GORDURAS EQUIVALENTES DE MANTEIGA DE CACAU
PARA CHOCOLATES”**

Orientadora:
Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

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

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA INGRID FRANCO DE
OLIVEIRA E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LIRENY AP.
GUARALDO GONÇALVES.**

ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS
2013

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

OL4a Oliveira, Ingrid Franco de, 1986-
Avaliação e adequação do comportamento de
gorduras equivalentes de manteiga de cacau para
chocolates / Ingrid Franco de Oliveira. -- Campinas, SP:
[s.n.], 2013.

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

1. Gordura equivalente de manteiga de cacau. 2.
Manteiga de cacau. 3. Triestearato de sorbitana. 4.
Cristalização. 5. Chocolate. I. Gonçalves, Lireny
Aparecida Guaraldo. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Evaluation and adequacy of the behavior of cocoa butter
equivalenst for chocolate

Palavras-chave em Inglês:

Cocoa butter equivalent

Cocoa butter

Sorbitan tristearate

Crystallization

Chocolate

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves [Orientador]

Lisandro Pavie Cardoso

Renato Grimaldi

Data da defesa: 07-03-2013

Programa de Pós Graduação: Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora

Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves
Orientadora

Dr. Renato Grimaldi
Membro titular
FEA - Unicamp

Dr. Lisandro Pavie Cardoso
Membro titular
DFA – Unicamp

Profa. Dra. Priscila Efraim
Membro suplente
FEA – Unicamp

Dra. Denise F. S. Becker de Almeida
Membro suplente
Ingredion Incorporated

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por iluminar meu caminho, me permitindo vivenciar essa fase maravilhosa de vida, repleta de aprendizados e pessoas queridas.

Aos meus pais que sempre me contemplam com amor, confiança, apoio e dedicação em uma educação sem igual.

Ao meu namorado Matheus pela sua paciência, apoio, ajuda, amor e companheirismo incomum.

Ao meu irmão Alan e a minha cunhada Liliane pelo apoio, amizade e momentos de distração.

À Prof^a Dra. Lireny Ap. G. Gonçalves pela oportunidade, orientação, apoio e por acreditar em meu trabalho, fazendo parte do meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Dr. Renato Grimaldi por todo o apoio, confiança e amizade desde os primeiros anos de trabalho na Unicamp.

A todos os integrantes do Laboratório de Óleos e Gorduras, que sempre contribuíram com seu carinho, zelo, apoio nos momentos bons e ruins, dentre eles: Prof^a Dra. Lireny, Dr. Renato, Dr. Chiu, Alaíde, Priscila, Prof. Dr. Daniel Barrera-Arellano e Rosana.

Aos amigos que sempre estão presentes no meu dia-a-dia, participando dos problemas, das vitórias e sabem o quão importantes são, dentre eles: Marcella, Willian, Priscila, Gabriel, Kamila, Valéria, Rita, Gustavo, Valter, Júlio, e Gustavo. Obrigada pelos bons momentos.

Aos integrantes de outros laboratórios da Unicamp e Itai pelo apoio e carinho, dentre eles: Angélica, Georgia e Renata.

Aos integrantes do projeto Fapesp pelos ensinamentos e amizade, dentre eles Prof^a Dra. Lireny, Dr. Renato, Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbush, Prof^a Dra. Ana Paula Badan Ribeiro, Monise Masuchi, Eriksen, Guilherme Calligaris, Prof. Dr. Lisandro Cardoso, Dra. Roberta Claro, Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli, Prof^a Dra. Priscilla Efrain, Dr. Valdecir Luccas e Glazieli Marangoni de Oliveira.

À FAPESP pelo apoio à pesquisa.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de estudos.

A todos, os meus agradecimentos por fazerem parte com relevante participação desta fase repleta de emoções, aprendizados, trabalhos, conquistas e, sobretudo, contato com pessoas especiais.

RESUMO

Gorduras equivalentes de manteiga de cacau (CBEs) são utilizadas nas formulações de chocolates, substituindo parte da manteiga de cacau (MC). Embora as CBEs sejam compatíveis com a MC é importante um estudo detalhado a fim de se conhecer as propriedades de cristalização, fusão e estabilidade dos cristais, uma vez que as mesmas alteram a qualidade dos chocolates. Este estudo objetivou aumentar o conhecimento sobre CBEs e propor alteração do comportamento de fusão e cristalização de uma CBE escolhida. Sendo assim, foram caracterizadas quatro CBEs, com base em uma MC usada como padrão. As análises utilizadas para a caracterização foram índices de qualidade e de identidade, composição em ácidos graxos, índice de iodo, índice de saponificação, ponto de fusão, teor de sólidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), isoterma de cristalização a 17,5°C por RMN, eventos de cristalização por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), eventos de fusão por DSC em quatro tempos de armazenamento a 25°C (0, 4, 8 e 24 horas) e análise por difração de Raios-X. Adicionou-se 0,3% de triestearato de sorbitana (STS) às CBEs e o efeito do STS foi avaliado por meio de isotermas a 17,5°C, eventos de fusão por DSC em quatro tempos de armazenamento a 25°C (0, 4, 8 e 24 horas) e análise por difração de Raios-X. Ao final do estudo, foram elaboradas três formulações de chocolate: chocolate com 12% de MC, chocolate com 12% de CBE e chocolate com 12% de CBE com adição de 0,3% STS. Os chocolates foram avaliados quanto à viscosidade plástica, limite de fluidez, evento de fusão, tensão de ruptura (snap test) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A MC e as CBEs estudadas apresentaram-se dentro dos padrões de qualidade e identidade e os teores de ácidos graxos e triacilgliceróis analisados individualmente diferiram, destacando que as CBEs apresentaram maiores discrepâncias nos teores de POP (1, 3 palmitoil oleoil glicerol) e SOS (1,3 estearoil oleoil glicerol). As amostras apresentaram diferentes comportamentos de fusão, cristalização, estabilização e polimorfismo. O uso de STS promoveu elevação das curvas de cristalização a 17,5°C acarretando em perfis mais similares ao da MC em duas CBEs, embora não tenha alterado o polimorfo final das amostras após a estabilização. O uso de 0,3% STS em chocolate promoveu elevação do snap, embora não tenha sido verificada alteração na viscosidade plástica e no limite de fluidez dos chocolates. Diferentes estruturas foram visualizadas nas imagens realizadas em MVE.

Palavras-chave: gordura equivalente de manteiga de cacau, manteiga de cacau, triestearato de sorbitana, cristalização, fusão, estabilização, chocolate.

ABSTRACT

Cocoa butter equivalent (CBEs) are used in chocolate formulations, replacing part of the cocoa butter (CB). Although there is compatibility between CBEs and cocoa butter, it is important a detail study that aims to know the properties of crystallization, melting and stability of the crystals, once it modifies the quality of the chocolate. This study intends to increase knowledge of CBEs and modify the melting and crystallization behavior of a selected CBE. Present study characterized and differentiated four CBEs and a standard CB. Analyzes used for the characterization and differentiation were free fatty acids, peroxide value, fatty acid composition, iodine value, saponification value, melting point, solid fat content by Nuclear Magnetic Resonance (NMR), isothermal crystallization at 17.5 ° C by NMR, crystallization events by Differential Scanning Calorimetry (DSC), fusion events by DSC during storage in four times at 25 ° C (T0 – 0 hour, T1 – 4 hours, T2 - T3 and 8 hours - 24 hours) and analysis by X-rays diffraction. It was added to CBE 0.3% tristearate sorbitan (STS) and the effect of STS addiction was evaluated by isotherms at 17.5 ° C, fusion events by DSC at four times of storage at 25 ° C (T0 – 0 hour, T1 – 4 hours, T2 - 8 hours and T3 - 24 hours) and analysis by X-rays diffraction. At the end of the study, three formulations of chocolates were prepared: chocolate with 12% CB, chocolate with 12% CBE and chocolate with 12% CBE and 0.3% STS. Chocolates were evaluated by plastic viscosity, shear stress, fusion event, texture (snap test) and scanning electron microscopy (SEM). The CB and CBEs studied were within the standards of quality and identity and fatty acids and triacylglycerols analyzed individually differed, emphasizing that the CBEs had differences in the levels of POP (palmitoil oleoil glycerol) and SOS (stearoyl oleoyl glycerol). The samples showed different behaviors melting, crystallization, stabilization and polymorphism. The use of STS caused increase of the crystallization curves at 17.5 ° C resulting in profiles most similar to the CB in two CBEs, although not changed polymorph end of the samples after equilibration. The use of 0.3% STS in chocolate increased the snap, though not verified change in plastic viscosity and fluidity limit of chocolates. Different structures were visualized in the images of SEM.

Keywords: cocoa butter equivalent, cocoa butter, sorbitan tristearate, crystallization, melting, stabilizing, chocolate.

Sumário

1. Introdução geral	4
2. Revisão de Literatura	5
2.1 Cacau e Chocolate	5
2.1.1 Histórico	5
2.1.2 Processamento	5
2.1.3 Formulação	6
2.1.4 Mercado de cacau e chocolates	7
2.1.5 Legislações para chocolate amargo.....	10
2.1.6 Chocolate e seus benefícios	11
2.2 Manteiga de Cacau.....	13
2.2.1 Obtenção	13
2.2.2 Processamento de manteiga de cacau	14
2.2.3 Composição da manteiga de cacau	14
2.3 Gorduras Alternativas	16
2.3.1 CBEs.....	18
2. 4 Cristalização	20
2.5 Temperagem	21
2.6 Polimorfismo	22
2.6 Aditivos e cristalização	24
2.6.1 Triestearato de sorbitana	25
3. Material e Métodos.....	26
3.1 Material.....	26
3.1.1 Amostras.....	26
3.1.2 Equipamentos	26
3.2 Métodos.....	26
3.2.1 Procedimento Experimental.....	26
3.2.2 Métodos analíticos	27
4. Resultados e Discussão.....	35

4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO E DIFERENCIAÇÃO DAS AMOSTRAS....	35
4.1.1 Ácidos graxos livres e Índice de Peróxido.....	35
4.1.2 Classe de compostos glicéricos.....	36
4.1.3 Composição em ácidos graxos.....	36
4.1.4 Índice de iodo e índice de saponificação.....	38
4.1.5 Composição triacilglicérica.....	39
4.1.6 Perfil de sólidos (RMN).....	42
4.1.7 Ponto de fusão.....	43
4.1.8 Isoterma de cristalização (RMN).....	44
4.1.9 Eventos de cristalização (DSC).....	45
4.1.10 Eventos de fusão (DSC).....	50
4.1.11 Difração de Raios-X.....	55
4.2 ETAPA 2: ADIÇÃO DE 0,3% STS.....	59
4.2.1 Teor de sólidos (RMN).....	59
4.2.2 Isoterma de cristalização (RMN).....	60
4.3 ETAPA 3: APROFUNDAMENTO DA VERIFICAÇÃO DO USO DE STS. ...	63
4.3.1 Eventos de cristalização (DSC).....	63
4.3.2 Eventos de fusão por DSC.....	65
4.3.3 Difração de Raios-X.....	67
4.4 ETAPA 4: APLICAÇÃO DA CBE MAIS SIMILAR A MANTEIGA DE CACAU.	69
4.4.1 Elaboração dos chocolates.....	69
4.4.2 Índice de Temperagem.....	69
4.5 Etapa 5: DIFERENCIAÇÃO DOS CHOCOLATES.....	70
4.5.1 Viscosidade plástica e limite de fluidez.....	70
4.5.2 Tensão de ruptura (Snap test).....	70
4.5.3 Eventos de fusão (DSC).....	71

4.5.4 Análise visual da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MVE).....	73
5. Conclusões	76
6. Referências	78
7. Anexos	90

1. Introdução geral

O chocolate pode se apresentar em diversos formatos, recheios, coberturas e consistência, no entanto, todos são obtidos a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao L.*): massa (pasta ou licor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 % (g/100 g) de sólidos totais de cacau, segundo a RDC 227 de 2005 da Anvisa (BRASIL, 2005). Apesar da existência de regulamentos, o setor de chocolates apresenta diversidade nos tipos de produtos tanto em uma indústria quanto entre indústrias, embora exista similaridade de alguns ingredientes utilizados (RICHTER & LANNES, 2007).

A partir deste contexto, surgem problemas tecnológicos na produção de chocolates, com decréscimo na qualidade desses produtos, uma vez que as indústrias de chocolates estão cada vez mais substituindo a manteiga de cacau por outras gorduras. A manteiga de cacau é um dos ingredientes mais caros utilizados na fabricação do chocolate (HINDLEA, POVEYA & SMITHB, 2002), porém apresenta grande volatilidade de preço. Isso favorece a busca por novas gorduras alternativas economicamente viáveis, que garantam as propriedades do produto, suportem condições de armazenamento e distribuição, e sejam compatíveis com as características dos demais ingredientes.

Há necessidade de se verificar as diferenças existentes entre as gorduras equivalentes e a manteiga de cacau, a fim de se propor alterações no comportamento de cristalização dessas gorduras, o que está diretamente relacionado com a estabilidade do produto final. Tendo em vista que muitos estudos avaliam a modificação de cristalização em gorduras com o uso de aditivos (MIURA, YAMAMOTO & SATO, 2002; SABERI, LAI & TORO-VÁZQUEZ, 2011), o presente trabalho apresenta como objetivo avaliar as diferenças existentes no comportamento de cristalização de amostras de gorduras comerciais equivalentes (vegetal, não láurica, fracionada e não hidrogenada) comparadas à manteiga de cacau padrão e obter uma gordura equivalente de performance de cristalização mais similar à da manteiga de cacau com a adição de triestearato de sorbitana (STS).

2. Revisão de Literatura

2.1 Cacau e Chocolate

2.1.1 Histórico

As árvores de cacau foram inicialmente cultivadas pelos maias, astecas e incas na América e posteriormente pelos europeus com o descobrimento das Américas. As amêndoas de cacau eram consumidas primeiramente como bebida obtida com a torração das amêndoas, que eram posteriormente moídas, adicionadas de água, e algumas vezes de baunilha, especiarias e mel, recebendo o nome de *tchocolatl* (CHATT, 1953).

Na Europa a bebida era consumida pela aristocracia pelo seu elevado valor. Com o passar do tempo, em 1847, um resíduo de manteiga de cacau resultante da prensagem foi utilizada por um confeitoiro que misturou *nibs* de cacau com açúcar e o resíduo da prensa, dando origem a um material sólido, o chocolate sólido (CHATT, 1953).

2.1.2 Processamento

O chocolate ao leite, o amargo e o branco possuem em seu processamento as mesmas etapas, que no processo convencional, consistem em: mistura de ingredientes, refino, conchagem e temperagem. Na primeira etapa, os ingredientes são misturados dando origem a uma pasta de textura áspera e consistência plástica.

Após a mistura dos ingredientes há necessidade de se reduzir o tamanho das partículas e obter uma massa mais homogênea, etapa realizada através do uso de rolos de aço, onde os ingredientes têm suas partículas diminuídas e a superfície de contato aumentada, de modo que 90% das partículas atingem dimensões em torno de 20 μm , culminando com uma textura lisa verificada no produto final. Com a obtenção de um pó fino, os ingredientes seguem para a etapa de conchagem, onde o produto refinado é submetido a agitação e cisalhamento sob temperatura controlada (60°C a 70°C), diminuindo a umidade, viscosidade e desenvolvendo sabor (MINIFIE, 1970b; TANABE & HOFBERGER, 2006).

Na etapa de temperagem ou pré-cristalização ocorre a indução da cristalização da manteiga de cacau na forma beta, mais estável, sendo uma etapa

de grande importância, uma vez que a mesma afeta suas propriedades físicas e sensoriais do chocolate. A temperagem é um processo demorado, que é geralmente seguido da moldagem e resfriamento, onde o chocolate é adicionado aos moldes e resfriado até cristalização adequada da gordura, com posterior desmoldagem e/ou recobrimento e envase (MINIFIE, 1970b; COHEN, LUCCAS & JACKIX, 2004).

2.1.3 Formulação

Muitos ingredientes são utilizados na elaboração do chocolate, podendo variar inclusive em quantidade de uma formulação para outra, embora grande parte deles sejam comumente encontrados: açúcares, que conferem dulçor ou “corpo” ao produto; leite em pó; lecitinas; cacau em pó; sorbitol; invertase; substitutos de açúcares; aromatizantes ou aromas; e gorduras substitutas (MINIFIE, 1970b; RICHTER & LANNES, 2007).

Na Tabela 1 encontram-se faixas de quantidades de ingredientes que podem compor uma formulação geral para chocolates dos tipos ao leite e amargo.

Tabela 1. Formulação básica de chocolate dos tipos ao leite e amargo.

Constituintes	Quantidades (%)	
	Chocolate ao leite	Chocolate amargo
Lícor	10-14	35-43
Leite em pó	18-24	-
Açúcar	45-55	48-50
Manteiga de cacau	16-20	7-14
Lecitina	0,35-0,4	0,3-0,35

Fonte: (JACKSON, 1994).

Todos os ingredientes da formulação exercem uma função, que individualmente ou em conjunto conferem características ao produto final, juntamente com as etapas de processamento. Dentre os ingredientes empregados na elaboração de chocolate, as gorduras substitutas têm sido amplamente empregadas nas indústrias, acarretando alterações consideradas negativas no produto final.

Após a elaboração do produto o mesmo possui uma composição centesimal que difere de acordo com o tipo de chocolate (amargo, ao leite ou branco) e com

as quantidades de ingredientes utilizadas, similarmente como exposto na Tabela 2.

Tabela 2. Conteúdo de macronutrientes em chocolates.

CONTEÚDO POR 100g	CHOCOLATE	CHOCOLATE	CHOCOLATE
	AMARGO	AO LEITE	BRANCO
Energia (Kcal)	449-534	511-542	529
Proteínas (g)	4,2-7,8	6,1-9,2	8
Carboidratos (g)	47-65	54,1-60	58,3
Amido	3,1	1,1	-
Açúcares (g)	50,1-60	54,1-56,9	58,3
Fibra (g)	5,9-9,0	1,8	-
Lipídios (g)	29-30,6	30-31,8	30,9
Lipídios saturados (g)	15,1-18,2	17,6-19,9	18,2
Lipídios monoinsaturados (g)	8,1-10	9,6-10,7	9,9
Lipídios polinsaturados (g)	0,7-1,2	1,0-1,2	1,1

Fonte: (RAFECAS & CODONY, 2000).

2.1.4 Mercado de cacau e chocolates

Assim como a maioria das *commodities*, grande parte dos contratos de compra e venda de amêndoas de cacau são negociados na Bolsa Mercantil de Chicago, onde sofrem especulações no preço por tonelada. Em agosto de 2011 os contratos com vencimento em dezembro de 2011 estavam cotados a US\$ 3003.00 por tonelada, e a previsão para julho de 2013 é de US\$ 3123.00 por tonelada (CME GROUP, 2011), sendo o cacau proveniente do Estado da Bahia bem avaliado perante os outros produtores brasileiros (CEPLAC, 2011). Ressaltando que esse estado sofreu um processo de forte redução da produção cacauaera mediante os problemas enfrentados com a vassoura de bruxa, doença causada pelo fungo *Moniliophthora perniciosa*, disseminada nas plantações de cacau e só detectada em 1989 e ainda presente nos dias atuais (FALCÃO, MORAIS & CLEMENT, 1999).

O Brasil é responsável por aproximadamente 5 % da produção mundial de amêndoas de cacau, o que corresponde a 157 milhões de toneladas, como representado na Figura 1.

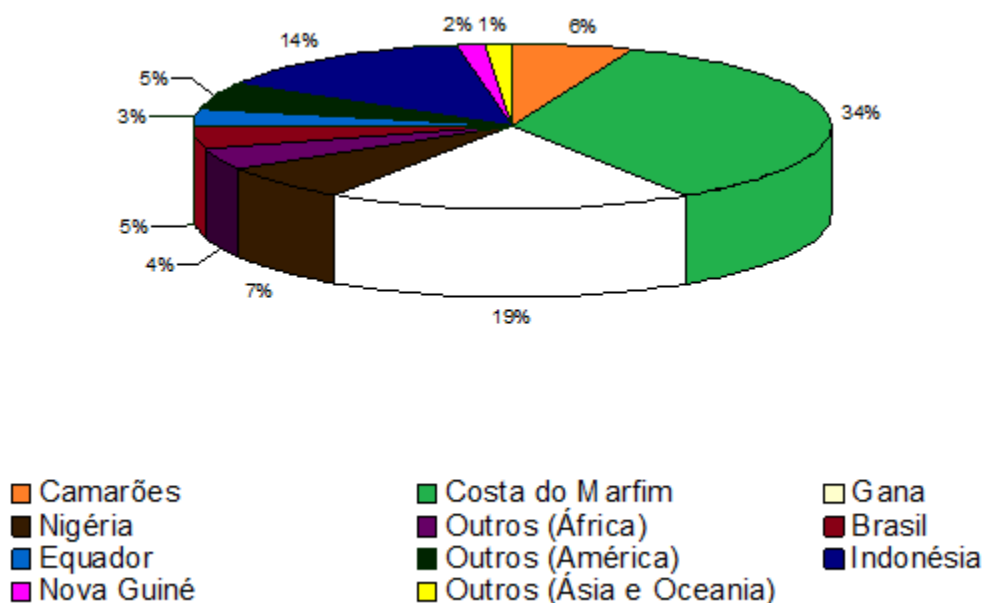


Figura 1. Principais produtores de amêndoas de cacau.

Fonte: (ICCO, 2009).

Além de deter parcela do mercado de amêndoas de cacau, a produção de chocolates vem ganhando força com o Brasil em terceiro lugar na produção de chocolates, enquanto os Estados Unidos e Alemanha ocupam o primeiro e segundo lugar, respectivamente. A Tabela 3 mostra as dez maiores companhias processadoras de chocolate para o consumidor final no mundo e os locais de sede.

Tabela 3. As dez maiores companhias processadoras de chocolates no mundo.

Companhia	Vendas 2010 (US\$ milhões)
Keaft (EUA) (atual Mondelez)	16 825
Mars Inc (EUA)	15 000
Nestlé (Suíça)	11 265
Ferrero Group (Itália)	8 763
Hershey Foods Corp (EUA)	5 703
Chocoladefabriken Lindt & Sprungli AG (Suíça)	2 602
Yildiz Holding (Peru)	2 180
August Storck KG (Alemanha)	2 000
Arcor Group (Argentina)	1 650
Meiji Holdings (Japão)	1 599

Fonte: (ICCO, 2011).

Somado a esse contexto, o consumo aparente de chocolates tem demonstrado crescimento no Brasil, apresentando em 2010 aproximadamente 562 mil toneladas por ano de chocolate consumido, enquanto que em 2005 esse consumo era de aproximadamente 359 mil toneladas, ou seja, em cinco anos o consumo de chocolate aumentou em 63,9% (ABICAB, 2011).

Embora mudanças benéficas estejam ocorrendo, verifica-se nos últimos anos um aumento nas importações e uma diminuição nas exportações de chocolates, diminuindo o saldo da balança comercial de 2008 para 2009 em 32% e de 2009 a 2010 em 23% (ABICAB, 2011). O consumo per capita no Brasil ainda é um dos mais baixos, em torno de 1Kg/ano, como mostrado na Figura 2.

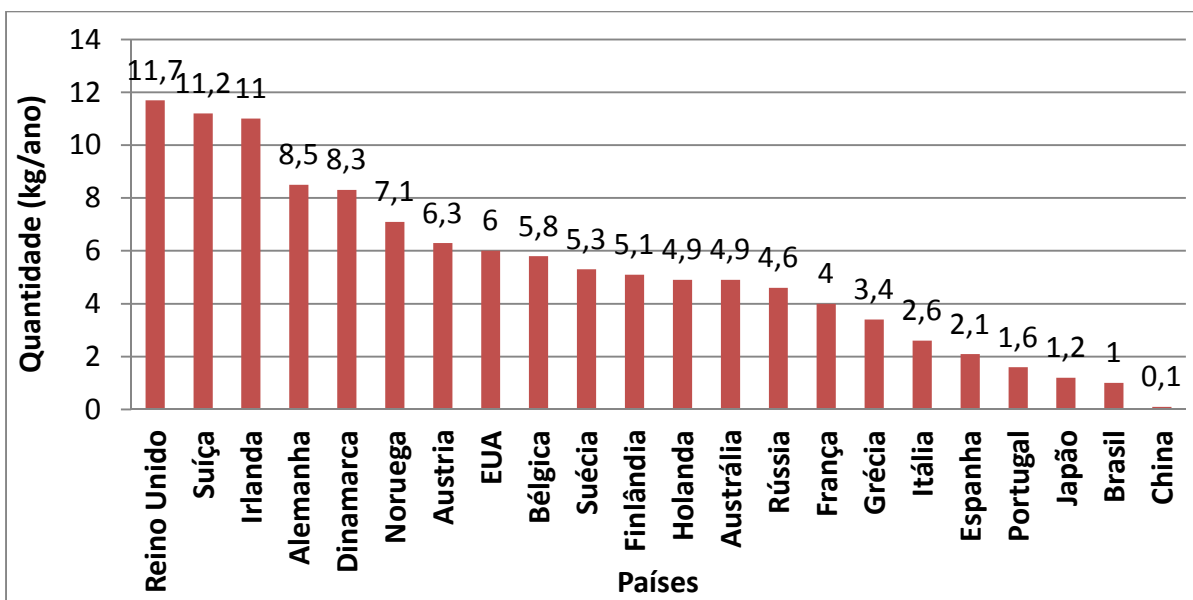


Figura 2. Consumo de chocolate per capita.

Fonte: (EUROMONITOR, 2010)

2.1.5 Legislações para chocolate amargo

Os chocolates encontrados no varejo de diferentes regiões apresentam qualidade variável, uma vez que cada indústria de chocolate possui classe ou classes sociais alvo. Todavia, se os chocolates de países diferentes forem avaliados, haverá discrepâncias ainda maiores, devido entre outros fatores, às diferenças entre as próprias legislações.

No Brasil, por exemplo, a resolução CNNPA n° 12 de 1978 era vigente até 2003, assim todo produto para ser denominado de chocolate deveria obedecer a seguinte definição: “O chocolate deve ser obtido de matérias primas sãs e limpas, isentas de matéria terrosa, de parasitos, detritos animais, cascas de sementes de cacau e de outros detritos vegetais. No preparo de qualquer qualidade de chocolate, o cacau correspondente ao tipo deveria entrar, no mínimo, na proporção de 32%. O açúcar empregado no seu preparo deveria ser normalmente sacarose, podendo ser substituído parcialmente por glicose pura ou lactose. Era expressamente proibido adicionar gordura e óleos estranhos a qualquer tipo de chocolate, bem como a manteiga de cacau. Os chocolates não podem ser adicionados de amidos e féculas estranhas” (BRASIL, 1978). A partir dessa definição, se assegurava mais a qualidade ao produto, no entanto a Resolução n° 227 de 28 de agosto de 2003 passou a ser vigente com a seguinte definição:

“Chocolate: é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao*): massa de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25% de sólidos totais de cacau”(BRASIL, 2003). Essa definição mais abrangente se manteve na Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005 (BRASIL, 2005), o que ocasionou uma maior variabilidade na qualidade do produto chocolate, uma vez que permite, por exemplo, a inserção de gorduras alternativas na formulação.

Diferentemente do Brasil, os países europeus apresentam o chocolate como um dos poucos produtos cuja composição é atualmente controlada. A legislação deve ser seguida pelos países membros, a fim de permitir o livre comércio de mercadorias. Com isso, o chocolate (em algumas regiões também chamado de chocolate amargo, meio amargo, chocolate escuro ou "chocolat fondant") deverá conter, com base na matéria seca, porcentagem não inferior a 35% de cacau total, dos quais não inferior a 18% devem ser de manteiga de cacau e não menos de 14% de sólidos desengordurados de cacau” , não devendo exceder 5% a adição de gorduras vegetais, além da manteiga de cacau, do produto acabado (CODEX, 2003).

Os Estados Unidos e Canadá seguem a legislação do FDA, capítulo 21 do Código Federal de Regulamentações parte 163 de 2006, que exige que o chocolate meio amargo, chocolate amargo e o chocolate doce contenham não menos de 35 % em peso do licor de cacau (FDA, 2006).

2.1.6 Chocolate e seus benefícios

Entre os anos de 1850 e 1900 havia um conceito de que as bebidas de cacau proporcionavam benefícios à saúde, porém após 30-40 anos esse contexto sofreu modificação e o chocolate deixou de ser um alimento medicinal para ser visto como maléfico à saúde (KEEN, 2001).

O cacau e o chocolate têm sido alvo de pesquisas a fim de se comprovar os benefícios à saúde, uma vez que possuem fitoquímicos precursores de efeitos benéficos, dos quais pode-se citar os flavonóides, catequinas e epicatequinas (KEEN, 2001). Devido ao poder antioxidante dos polifenóis, tem sido atribuído aos

mesmas características anti-carcinogênicas, anti-aterogênicas, anti-trombóticas, anti-microbianas, vasodilatadora e analgésica (WOLLGAST & ANKLAN, 2000).

Além dos compostos benéficos à saúde já mencionados, o chocolate e o cacau apresentam teores consideráveis de alguns minerais e vitaminas, destacando-se as vitaminas A, E, B₁, B₂, B₃, B₆, B₁₂, ácido fólico e C, como exposto na Tabela 4.

Tabela 4. Teores de vitaminas e minerais em cacau e derivados de cacau.

Conteúdo por 100g	Cacau em pó desengordurado	Chocolate amargo	Chocolate ao leite	Chocolate branco	Cacau solúvel
Sódio (g)	0,2	0,02-0,08	0,06-0,12	0,11	0,07-0,13
Potássio (g)	2,0	0,4	0,34-0,47	0,35	0,44-0,9
Cálcio (mg)	150	35-63	190-214	270	30-300
Fósforo (mg)	600	167-287	199-242	230	140-320
Ferro (mg)	20	2,2-3,2	0,8-2,3	0,2	4-9
Magnésio (mg)	500	100-113	45-86	26	100-125
Zinco (mg)	9	1,4-2,0	0,2-0,9	0,9	2
Vitamina A (UI)	3	3	150-165	180	Traços
Vitamina E (mg)	1	0,25-0,30	0,4-0,6	1,14	0,2
Vitamina B1 (mg)	0,37	0,04-0,07	0,05-0,1	0,08	0,07
Vitamina B6 (mg)	0,16	0,04-0,05	0,05-0,11	0,07	0,03
Ácido fólico (micro g)	38	6-10	5-10	10	7,6

Fonte: (RAFECAS & CODONY, 2000).

2.2 Manteiga de Cacau

2.2.1 Obtenção

Manteiga de cacau e cacau em pó são os produtos obtidos da massa (ou pasta ou licor) de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.) (BRASIL, 2005).

Uma das principais finalidades das amêndoas de cacau é a fabricação de pó de cacau, licor, ou manteiga de cacau para uso em chocolates. As principais amêndoas usadas na elaboração de chocolates são provenientes de variedades dos grupos *Forastero*, *Criollo* e *Trinitario*, sendo que o primeiro predomina na África, o segundo América Central, Caribe e países da América do Sul e o terceiro é um híbrido natural entre *Criollo* e *Forastero*, sendo a produção de *Trinitario* maior que *Criollo* (McGAULEY & MARANGONI, 2002). Cada grupo possui variedades que apresentam coloração da casca e do cotilédone variáveis, além de sabor, aroma, dando origem a matérias-primas diferentes.

Depois de colhidos os frutos são submetidos à etapa de fermentação, secagem e limpeza para a formação do sabor do chocolate (MINIFIE,1970a). Essas etapas sementes podem sofrer variações no processo dependendo da região. A fermentação pode ser realizada em menor escala no próprio campo com o auxílio de folhas de bananeira ou em caixas, em que se obtêm melhores resultados. O tempo de fermentação varia de 5 a 6 dias, sendo que no terceiro dia a massa chega à temperatura de 45°C e permanece entre 45 e 50°C até a fermentação ser completada. Durante os dois primeiros dias de processo açúcares são quebrados, há formação de álcool etílico e ácido lático e a temperatura chega a 45°C, o pH inicial de 3,5 sobe para 4,5 a 5,0 e na presença de oxigênio durante o revolvimento há formação de ácido acético (MINIFIE,1970a; BECKETT, 2008a).

Após a fermentação as amêndoas são secas a fim de se reduzir a umidade de 40-50% para 6-8%, apresentando duração variável dependendo do tipo de secagem, que pode ser natural ou artificial, sendo a primeira mais lenta que a segunda, por depender do clima. Com a secagem, as amêndoas podem passar por um processo de limpeza em peneiras para a retirada de impurezas e serem armazenadas (BECKETT, 2008a).

2.2.2 Processamento de manteiga de cacau

A maioria dos óleos e gorduras é submetida a várias etapas de refino, como degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (DIMICK, 1999), no entanto, a manteiga de cacau é utilizada, na maioria das vezes, em sua forma natural ou desodorizada, sendo a última extraída em prensa hidráulica, filtrada, centrifugada e desodorizada, não necessitando de neutralização e clarificação. Embora para a fabricação do chocolate branco sejam necessários degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, pois a manteiga de cacau não refinada neste produto causa um sabor desagradável (McGAULEY & MARANGONI, 2002).

2.2.3 Composição da manteiga de cacau

Uma das avaliações básicas realizadas em óleos e gorduras é a composição em ácidos graxos, que é utilizada para verificação da identidade da amostra. A manteiga de cacau apresenta em torno de 60% de ácidos graxos saturados, sendo os de maiores proporções o palmítico (P), o esteárico (S) e o oléico (O), assim como representado na Tabela 5.

Tabela 5. Composição em ácidos graxos (%) em amostra de manteiga de cacau.

Ácido graxo		Manteiga de cacau
C14:0	Mirístico	0,10 ± 0,001
C16:0	Palmítico	26,4 ± 0,49
C16:1	Palmitoléico	0,3 ± 0,045
C17:0	Margárico	0,2 ± 0,000
C18:0	Esteárico	32,9 ± 0,82
C18:1	Oléico	35,2 ± 0,83
C18:2	Linoléico	3,3 ± 0,045
C18:3	Linolênico	0,2 ± 0,045
C20:0	Araquídico	0,9 ± 0,055
C20:1	Gadoléico	Traços ± 0,000
C24:0	Lignocérico	Traços ± 0,000

Fonte: (MINIM & CECCHI, 1998).

A identidade da amostra não depende apenas da composição em ácidos graxos, mas também da forma como estes estão organizados na molécula do glicerol, como já mencionado anteriormente. Com isso há necessidade de verificação da composição dos triacilgliceróis, que são os componentes majoritários dos óleos e gorduras. A manteiga de cacau apresenta predominância dos triacilgliceróis POP, POS e SOS, como representado na Tabela 6.

Tabela 6. Composição triacilglicerólica em amostra de manteiga de cacau.

Grupos	Triacilgliceróis	(%)
50	PPS	0,6
	POP	17,79
	PLP	1,76
	PSS	0,74
52	POS	40,46
	POO	2,60
	PLS	3,14
	PLO	0,27
	SSS	0,39
	SOS	25,77
	SOO	3,21
54	OOO +SLS	1,88
	SLO	0,31
	SOA	1,06
56		

Fonte: (GEERAERT & SANDRA, 1987).

Embora os triacilgliceróis representem grande porcentagem dessa matéria-prima, há outros componentes de origem lipídica, representados na Tabela 7, que podem influenciar nas propriedades da manteiga de cacau.

Tabela 7. Composição lipídica de Manteiga de Cacau.

Classe de Lipídeos	Faixa	Média
	(%)	
Triacilgliceróis	96,21-97,30	96,97
Fosfolipídeos	0,13	0,13
Diacilgliceróis	0,80-1,79	1,30
Monoacilgliceróis	0,02-0,04	0,03
Ácidos graxos livres	0,88-1,46	1,17
Esteróis	0,10-0,14	0,12

*Fonte inclui manteigas originárias de seis países diferentes.

Fonte: (DIMICK, 1999; COHEN, JACKIX, 2009).

2.3 Gorduras Alternativas

A manteiga de cacau geralmente apresenta um maior custo em relação às chamadas gorduras alternativas, embora ambas apresentem oscilações de preços. Com isso, as gorduras alternativas têm sido amplamente utilizadas na fabricação de chocolates e podem ser divididas em três grupos (SHUKLA, 2006):

- Substitutos de manteiga de cacau de fonte láurica (CBS's): apresentam incompatibilidade com a manteiga de cacau, não sendo recomendada a mistura de mais de 5% em relação ao teor de manteiga de cacau (NORBERG & KARLSHAMNS, 2006), embora apresentem propriedades físicas semelhantes à manteiga de cacau (SHUKLA, 2006).
- Substitutos não-láuricos de manteiga de cacau (CBR's): são parcialmente compatíveis com a manteiga de cacau (SHUKLA, 2006), no entanto, possuem alto teor de ácidos graxos *trans*. As CBR's são utilizadas principalmente na fabricação de biscoitos e recheios (NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).
- Gorduras equivalentes à manteiga de cacau (CBE's) ou extensoras: são totalmente compatíveis com a manteiga de cacau e possuem propriedades químicas e físicas semelhantes à manteiga de cacau (SHUKLA, 2006), pois possuem os mesmos triacilgliceróis simétricos: POP, POS e SOS.

Cada grupo de gorduras alternativas é obtido de determinadas fontes que podem ser visualizadas na Tabela 8.

Tabela 8. Fontes para a obtenção de gorduras alternativas à manteiga de cacau.

Gorduras alternativas	Fontes
<i>Cocoa butter equivalent</i> (CBE)	Óleo de palma, manteiga de illipé, manteiga de carité, manteiga de Kokum, gordura sal
<i>Cocoa butter replacer</i> (CBR)	Óleo de soja, colza, óleo de algodão, óleo de amendoim, oleína de palma
<i>Cocoa butter substitute</i> (CBS)	Óleo de coco, palmiste, triacilgliceróis de cadeia média (TCM)

Fonte: Brinkmann citado por Lipp e Anklam (1998).

As CBE's podem ser adicionadas à manteiga de cacau em qualquer proporção, embora seja recomendado 15 a 30% de CBE na fase gordurosa para a melhoria da estabilidade térmica. Assim, tais gorduras são empregadas na elaboração de chocolates puros, ao leite e para bombons (NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).

Um dos parâmetros utilizados para caracterizar gorduras é o conteúdo de gordura sólida, conhecido pela sigla SFC, e é definido como a quantidade de gordura no estado sólido presente no óleo em uma temperatura específica, cuja variação desse conteúdo pode ser devida aos teores de triacilgliceróis (SATO, 2001). Na Figura 3 estão representados perfis de sólidos de uma manteiga de cacau e de três CBEs, sendo uma considerada macia, uma dura e uma normal. Essas gorduras equivalentes são obtidas a fim de reproduzir os mesmos perfis de sólidos das manteigas de cacau existentes, as quais também podem ser chamadas de manteiga de cacau macia, dura e normal dependendo do perfil de sólidos apresentado.

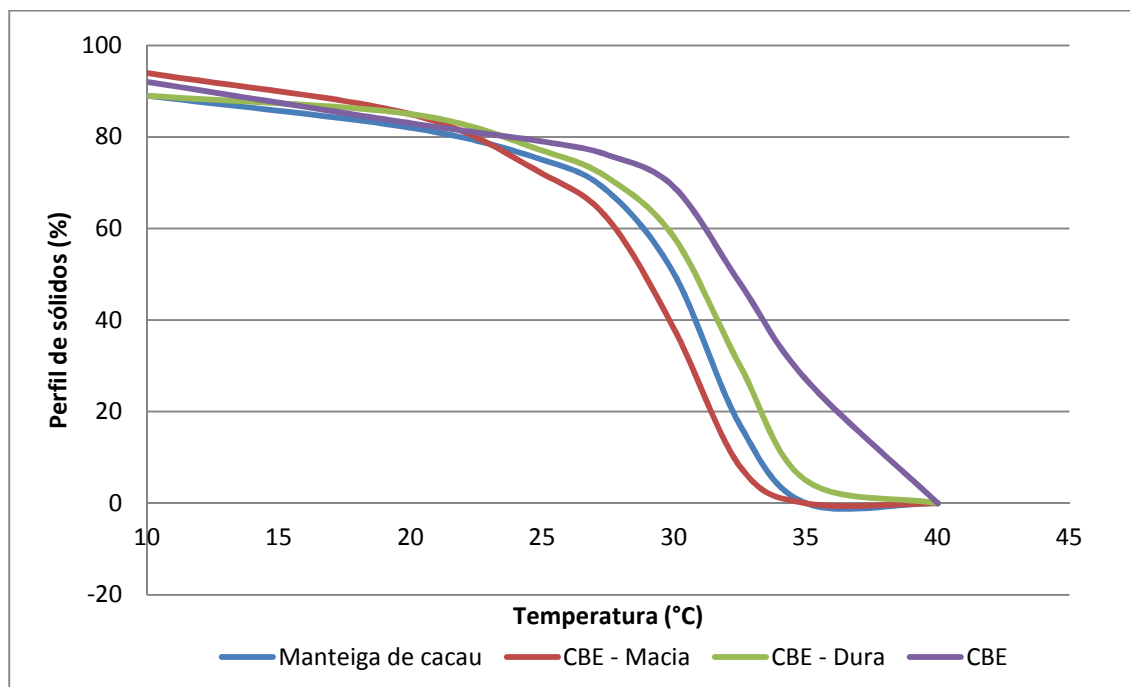


Figura 3. Perfil de sólidos (%) em manteiga de cacau e gorduras equivalentes.

Fonte: (NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).

Além das gorduras já mencionadas, diversos estudos têm avaliado a obtenção de manteiga de cupuaçu pelos mesmos processos de obtenção de manteiga de cacau, (COHEN, JACKIX, 2005), já que as sementes do cupuaçu, consideradas subprodutos, podem dar origem a *liquor* e manteiga com comportamento de cristalização semelhante ao da manteiga de cacau (LUCCAS, KIECKBUSCH, 2006).

A substituição da manteiga de cacau por manteiga de cupuaçu na formulação de chocolate (LANNES, MEDEIROS, GIOIELLI, 2003), tem como objetivo minimizar problemas tecnológicos e custos.

2.3.1 CBEs

As gorduras equivalentes apresentam perante as CBRs e as CBSs uma maior qualidade para aplicação em chocolates por serem totalmente compatíveis com a manteiga de cacau e possuírem propriedades químicas e físicas semelhantes à manteiga de cacau (SHUKLA, 2006).

O perfil de ácidos graxos das gorduras equivalentes é semelhante ao perfil da manteiga de cacau, que apresenta como ácidos graxos majoritários o palmítico, esteárico, oléico e linoléico com teores de: 26%, 34,4%, 34,8% e 3%, respectivamente (GUNSTONE *et al.*, 1986). Na Tabela 9 estão apresentados os ácidos graxos principais de algumas gorduras equivalentes.

Tabela 9. Principais ácidos graxos (%) de algumas gorduras equivalentes (misturas de diferentes gorduras vegetais fracionadas).

Marca registrada	Ácidos Graxos					Referências
	C16:0 (Palmítico)	C18:0 (Estearico)	C18:1 (Oléico)	C18:2 (Linoléico)	Outros	
Coberine 1	32,0	28,2	36,1	2,0	1,7	van Dongen, 1991.
Coberine 2	35,8	31,2	30,0	1,6	1,4	Gegiou & Staphylakis, 1985.
Coberine 3	31,8	28,8	33,5	2,9	1,1	Faulkner, 1981.
Coberine 4	31,8	28,9	33,5	3,3	2,5	Cruickshank & Biol, 1979.
Choclin 1	38,7	22,2	33,1	2,1	1,8	van Dongen, 1991.
Choclin 2	39,2	22,1	33,8	3,4	1,5	Gegiou & Staphylakis, 1985.
Calvetta	58,5	8,5	29,1	1,9	2,0	Gegiou & staphylakis, 1985.
Synthetic cocoa butter	26,0	34,0	35,0	3,0	2,4	Fincke, 1977.
Illexao 30-93	14,0	46,0	36,0	3,0	1,0	Meara, 1979.
CBE A	28,2	30,6	34,6	3,8	2,8	Pongracz, 1982.
Karité + fração de palma + óleo de illipé	32,3	30,2	33,0	3,0	1,4	Paulicka, 1976.
CBE-A	31,3	31,0	32,6	-	5,1	Talbot, 1991.
CBE-B	35,4	27,0	32,4	-	5,2	Talbot, 1991.

Fonte: (LIPP & ANKLAM, 1998).

Embora se tenha conhecimento da composição em ácidos graxos das gorduras equivalentes há necessidade de obtenção da composição triacilglicerólica, pois esta mostra a forma como os ácidos graxos estão dispostos na molécula do glicerol, o que é extremamente importante, uma vez que os equivalentes devem possuir teores de SUS semelhantes à manteiga de cacau, sendo os triacilgliceróis simétricos o POP, POS e SOS. A manteiga de cacau

apresenta cerca de 12% de POP, 34,8% de POS, 25,2% de SOS, somando mais de 70% de triacilglicerol simétrico (SUS) com ácidos graxos saturados nas posições 1 e 3 do glicerol e ácido graxo insaturado na posição 2 (JURRIENS, 1968).

Principais triacilgliceróis (%) de algumas gorduras equivalentes estão representadas na Tabela 10.

Tabela 10. Principais triacilgliceróis (%) de algumas gorduras equivalentes (misturas de diferentes gorduras vegetais fracionadas).

Marca registrada	Triacilgliceróis				Referências
	POP	POS	SOS	Outros	
Coberine	35,0	19,0	28,0	18,0	van Dongen, 1991.
Chocolin	45,0	14,0	21,0	20,0	van Dongen, 1991.
CBE-A	37,0	17,9	40,3	4,8	Talbot, 1991.
CBE-B	43,7	16,2	35,3	4,8	Talbot, 1991.

Fonte: (LIPP & ANKLAN, 1998).

Os valores de triacilgliceróis apresentados na Tabela 10 mostram gorduras equivalentes com somatório de triacilgliceróis do tipo SUS em torno de 80-90%, dados estes equivalentes aos da manteiga de cacau.

2. 4 Cristalização

Na transformação dos produtos acabados elaborados com cristais de gordura - como chocolate, margarina e gorduras para panificação – e na separação de gorduras específicas e materiais lipídicos das fontes naturais nota-se grandes implicações para a indústria com relação ao comportamento de cristalização das gorduras (SATO, 2001), sendo a cristalização dos triacilgliceróis uma das mais importantes, uma vez que essa molécula pode se cristalizar sob

diferentes formas cristalinas (METIN & HARTEL, 2005). No entanto, a cristalização de outras frações lipídicas (monoacilgliceróis, diacilgliceróis, fosfolipídios, etc.) também interfere na qualidade dos produtos (METIN & HARTEL, 2005).

As propriedades de cristalização e fusão são as de maior interesse e estão relacionadas com o polimorfismo da gordura e com o conteúdo de gordura sólida (LANNES, MEDEIROS, GIOIELLI, 2003), sendo o processo de cristalização simplificado por alguns autores, que o dividem em duas fases: nucleação e o crescimento dos cristais. Na primeira etapa há uma formação de agregados moleculares que ultrapassam um determinado tamanho e atingem a estabilidade sob resfriamento. Uma vez formados os núcleos, inicia-se a etapa de crescimento, onde os mesmos crescem e se desenvolvem em cristais (CERDEIRA, CANDAL, HERRERA, 2004).

O comportamento de cristalização das gorduras depende da composição química e também das condições de processamento, como temperatura, taxa de resfriamento e cisalhamento. O controle da cristalização é fundamental para a obtenção de qualidade em chocolates (AWAD & MARANGONI, 2006). Quando o chocolate apresenta uma temperagem adequada acarreta em um produto com brilho, tensão de ruptura (*snap*), liberação de sabor, derretimento adequado na boca e estabilidade durante a vida de prateleira (*fat bloom*) (METIN & HARTEL, 2005).

2.5 Temperagem

Os processos de fabricação dos chocolates são realizados visando que o produto final possua uma fusão adequada na temperatura corporal e também apresente estabilidade à temperatura ambiente. Para a obtenção dessas e outras características que dão origem a um produto de qualidade, a manteiga de cacau contida no chocolate necessita de uma etapa denominada temperagem (JOVANOVIC, KARLOVIC & JAKOVLJEVIC, 1995), onde o chocolate deve sofrer fusão completa em temperatura de 40 a 45°C. Posteriormente, o chocolate é resfriado a aproximadamente 2°C/min, sob agitação (cisalhamento), até a temperatura de cristalização, de 26 a 30°C. Nesta etapa, além da formação predominante de cristais na forma beta desejados, também ocorre formação de

cristais menores (forma alfa e beta) em baixos teores. Esses cristais são instáveis e possuem menores temperaturas de fusão, porém podem ser eliminados por meio de um leve aquecimento da massa, 30 a 32°C (TALBOT, 2009).

Pode-se dizer que os cristais de manteiga de cacau podem existir sob seis diferentes formas polimórficas, I, II, III, IV, V e VI, da forma de menor estabilidade à de maior estabilidade. A forma V derrete entre 30,7 e 34,4°C, além de produzir uma textura e aparência desejável ao chocolate. A temperagem visa alcançar a forma V (AWAD & MARANGONI, 2006).

2.6 Polimorfismo

Polimorfismo é definido como a capacidade de um composto em formar diferentes estruturas cristalinas com vários estados de conformação e empacotamento molecular (AWAD & MARANGONI, 2006) além de interferir na fusão, comportamento de solidificação, morfologia e agregação dos cristais (SATO, 2001). Alguns parâmetros são diretamente influenciados pelo polimorfismo e pelas propriedades físicas das gorduras como: a taxa de cristalização, tamanho do cristal, morfologia e grau de cristalinidade (AWAD & MARANGONI, 2006).

Com relação à organização das estruturas, as formas polimórficas existentes em óleos e gorduras (α , β' e β) estão baseadas na estrutura sub-celular, que é a menor estrutura espacial de repetição ao longo do eixo da cadeia alquila e uma seqüência repetitiva representa uma lamela (SATO, 2001). Há três estruturas típicas de sub-células (hexagonal, perpendicular ortorrômbica, paralela triclinica) como representadas na Figura 4.

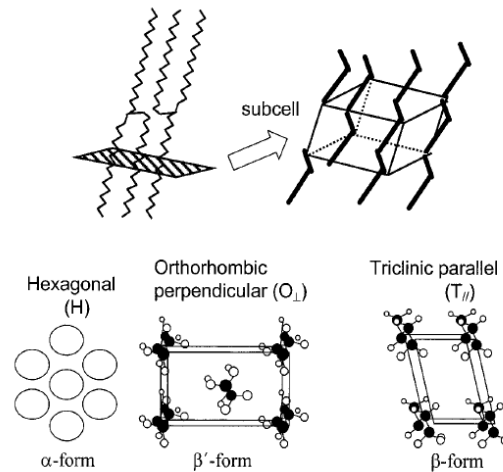


Figura 4. Estruturas típicas de sub-células de polimorfos de triacilgliceróis: (H) forma α , (O) forma β' e (T) forma β .

Fonte: (SATO & UENO, 2005).

O polimorfismo está relacionado com a composição triacilglicerólica, presença de diacilgliceróis, monoacilgliceróis ou lipídeos minoritários e a interação desses compostos na gordura. O polimorfo existente em um produto final também é dependente do processo de cristalização, acarretando diretamente nas propriedades reológicas macroscópicas (JACOBSBERG & HO, 1976; McGAULEY & MARANGONI, 2002; AWAD & MARANGONI, 2006) e sensoriais. As CBRs e CBSs podem cristalizar sem o processo de temperagem e obter a forma polimórfica β' . No entanto, quando utilizada manteiga de cacau e CBE é necessária a etapa de temperagem para obtenção da forma β , requerida em chocolates (SATO & UENO, 2005).

Ao se efetuar substituições em produtos à base de gordura deve-se considerar o comportamento do cristal ou a tendência da forma cristalina do óleo ou gordura a ser introduzida, e o seu efeito sobre a forma cristalina do produto estocado. A forma polimórfica beta é mais estável que a beta prima, porém a taxa de transformação de beta prima para beta se difere de acordo com tipos de óleos (YONG, 1985). Ressalta-se que a transformação acontece de maneira irreversível da forma menos estável para a forma mais estável (SATO & UENO, 2005).

Para a avaliação das formas polimórficas são utilizadas algumas técnicas instrumentais, podendo se destacar a calorimetria diferencial de varredura (DSC),

difração de raios X (XRD), difração de nêutrons e espectrometria de absorção no infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) (SATO & UENO, 2005).

2.6 Aditivos e cristalização

Aditivo alimentar é qualquer substância não consumida habitualmente como alimento e que não é normalmente utilizado como um ingrediente típico, possui ou não valor nutricional, e a adição intencional aos alimentos possui um fim tecnológico durante a fabricação (incluindo organoléptica), processamento, preparação, tratamento, embalagem, acondicionamento, transporte, armazenamento, ou utilizado para alterar as características dos produtos. O termo não inclui os contaminantes ou substâncias adicionadas aos alimentos para manter ou melhorar qualidades nutricionais (CODEX, 1995).

Segundo a Resolução nº 387, de 05 de agosto cada aditivo possui um limite de adição em chocolates, que pode variar de 0,1 a 0,5 g por 100 g de produto, no caso de emulsificantes (BRASIL, 1999).

Encontram-se vários estudos sobre a interferência de compostos minoritários presentes na amostra ou adicionados intencionalmente na performance de cristalização. Alguns trabalhos verificaram a influência de diacilgliceróis na cristalização do óleo de palma, acelerando ou retardando a nucleação. Verificou-se que níveis de 30% e 50% de diacilgliceróis em óleo aumentam a taxa de nucleação, a taxa de cristalização e o crescimento do cristal, enquanto teores de 2 e 5% de diacilgliceróis diminuem esses parâmetros (SABERI, LAI & TORO-VÁZQUEZ, 2011).

Algumas matérias-primas, como a manteiga de cacau, possuem componentes minoritários, como diacilgliceróis, monoacilgliceróis, que podem atuar como interferentes de cristalização. Segundo Toro-Vazquez e colaboradores (2005), os lipídios polares existentes na manteiga de cacau retardam as transições polimórficas de α para β' e afetam a cinética de cristalização, embora não afetem as propriedades termodinâmicas dos cristais ou o mecanismo de crescimento dos cristais.

Arruda & Dimick (1991) avaliaram sementes de cristalização da manteiga de cacau da Costa do Marfim, onde foram detectadas cerca de doze vezes mais

fosfolípídeos (3,99%), em relação ao observado na manteiga de cacau. Embora tenham sido detectados vários tipos de fosfolípídeos nessas sementes, os que se apresentaram em maior proporção foram: fosfatidilcolina (30,2%) e o fosfatidiletanolamina (30,4%) sendo que um possível efeito deles na cristalização foi discutido.

Basso e colaboradores (2010) notaram que a adição de monoacilgliceróis e tripalmitina em óleo de palma induz a formação do polimorfo β , sendo os responsáveis pelo aparecimento de núcleos de cristalização no óleo de palma, acelerando o processo de formação de cristais, e com a formação de cristais menores do que os encontrados no óleo de palma refinado. Eles avaliaram que a tripalmitina, nos dois diferentes níveis estudados, levou à diminuição do tempo de indução de cristalização, além do aumento do tamanho dos cristais.

2.6.1 Triestearato de sorbitana

O triestearato de sorbitana é uma mistura de ésteres parciais de sorbitol e os seus mono e di-anidridos com ácido esteárico, e é utilizado como emulsificante em chocolates para a diminuição de *bloom* e controle da viscosidade (BECKETT, 2008b). A dose máxima permitida em chocolates é de 10 g por quilograma de produto segundo o *Codex Alimentarius* (1995a).

A ação do triestearato de sorbitana não é descrita, embora tenham sido encontrados efeitos do uso desse aditivo. Alguns autores encontraram que o triestearato de sorbitana estabilizou a forma α em tripalmitina, sugerindo um retardamento das mudanças polimórficas em manteiga de cacau, embora somente pequenas mudanças nas formas polimórficas provenientes da adição de triestearato de sorbitana tenham sido encontradas (CHAPMAN, AKEHURST & WRIGHT, 1971). Há outros autores que atribuem ao triestearato de sorbitana a função de agente estruturante (PERNETTI *et al.*, 2007).

Em cristais de óleo de palma, o triestearato de sorbitana retardou a transformação do polimorfo α instável e de formas beta β' para a forma β estável. Este atraso, no entanto, foi muito influenciado pelo resfriamento e condições de aquecimento (KAWAMURA, 1980).

3. Material e Métodos

3.1 Material

3.1.1 Amostras

- 04 (quatro) amostras comerciais: gorduras vegetais (não láurica, não hidrogenada, fracionada) utilizadas na confecção de chocolates pela indústria.
- Manteiga de cacau fornecida pela Cargill Agrícola S/A, São Paulo.
- Licor, açúcar e lecitina e outros ingredientes para a formulação de chocolates fornecidos pela indústria.
- Aditivo: triestearato de sorbitana (Grindsted® STS 30-B PÓ) fornecido pela DuPont, São Paulo.

3.1.2 Equipamentos

Equipamentos gerais:

Agitador de tubos Vortex 771, Banho-maria (IKA® RH basic 1); balança analítica Adventurer™ Ohaus; recravador Tzero press; Estufa Memmert; Biochemical Oxygen Demand (B.O.D) Tecnal TE-381; Biochemical Oxygen Demand (B.O.D) Eletrolab®; Estufa Memmert.

3.2 Métodos

3.2.1 Procedimento Experimental

A parte experimental do presente trabalho foi composta de cinco etapas conforme a Tabela 11.

Etapa 1 (Caracterização e diferenciação das amostras) – primeiramente foi verificada a identidade, a qualidade, e avaliado o perfil de cristalização, bem como a estabilização das amostras (gordura comercial e manteiga de cacau desodorizada padrão) e o polimorfismo, com posterior comparação entre as amostras.

Etapa 2 (Adição de STS) – perante as diferenças apresentadas na etapa 1, foi adicionado 0,3% de STS, com o objetivo de tornar o perfil de cristalização, estabilização e polimorfismo das gorduras mais semelhante ao perfil da manteiga de cacau.

Etapa 3 (Aprofundamento da verificação do uso de STS) – foram verificadas as alterações na performance de cristalização das gorduras comerciais a partir da incorporação de STS.

Etapa 4 (Aplicação da CBE mais similar a manteiga de cacau em chocolate) – foram elaborados três chocolates do tipo amargo, sendo um com a gordura comercial D, outro com a gordura comercial D aditivada com 0,3% STS e outro com manteiga de cacau padrão, ambos de processamento idêntico.

Etapa 5 (Diferenciação dos chocolates) – os chocolates foram caracterizados.

Tabela 11. Etapas do procedimento experimental e análises.

ETAPAS	Técnicas analíticas
Caracterização e diferenciação das amostras	AGL, IP, CAG, TAG, SFC, II, IS, eventos de cristalização, eventos de fusão, PF IC, GP, análise por difração de Raios-X.
Modificação da CBE com adição de 0,3% de STS	IC e perfil de sólidos.
Aprofundamento da verificação do uso de STS	SFC, eventos de cristalização, eventos de fusão, IC, análise por difração de Raios-X.
Aplicação da CBE mais similar à manteiga de cacau em chocolate	Índice de temperagem
Caracterização dos chocolates	Viscosidade plástica, limite de fluidez, eventos de fusão, tensão de ruptura (<i>snap test</i>) e análise visual da superfície por MVE.

AGL: ácidos graxos livres; IP: índice de peróxido; CAG: composição em ácidos graxos; TAG: composição triacilglicerólica; II: índice de iodo; IS: índice de saponificação; SFC: perfil de sólidos; PF: ponto de fusão; IC: isoterma de cristalização; GP: glicerídeos parciais, MVE: microscopia eletrônica de varredura.

3.2.2 Métodos analíticos

- **Ácidos graxos livres.** Segundo método AOCS Ca 5-40 (2009).

- **Índice de Peróxido.** Segundo método AOCS Cd 8b-90 (2009).

- **Composição em ácidos graxos.** As análises de ácidos graxos foram realizadas em cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent 6850 Series GC System), após a

esterificação realizada segundo o método de Hartman e Lago (1973). Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram separados de acordo com o procedimento da AOCS Ce 1f-96 (2009) em coluna capilar DB-23 Agilent (50% Cyanopropyl – methylpolysiloxane), de dimensões: 60 m x 0,25 mm Ø interno x 0,25 µm filme.

As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo da coluna = 1,0 mL / min; velocidade linear = 24 cm/s; temperatura do detector = 280°C; temperatura do injetor = 250°C; temperatura do forno = 110 – 215°C (5°C/min), 215°C – 24 min; gás de arraste – hélio; volume de injeção = 1,0 µL, *split* 1:50.

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

- **Índice de saponificação calculado.** Os índices foram obtidos teoricamente a partir da composição em ácidos graxos pela metodologia da AOCS Cd 3a-94 (2009).

- **Composição triacilglicérica.** As composições de triacilgliceróis foram obtidas segundo o método AOCS Ce 5-86 (2009), em cromatógrafo gasoso capilar (CGC Agilent 6850 Series Gc System). A coluna capilar utilizada foi DB-17 HT Agilent Catalog: 122-1811 (50% phenyl – methylpolysiloxane), com dimensões de 15 m, Ø int: 0,25 mm e 0,15 µm filme. Split 1:50.

As condições de operação do cromatógrafo foram: Fluxo coluna = 1,0 mL/min.; Velocidade linear = 40 cm/seg; Temperatura do detector: 375°C; Temperatura do injetor: 360°C; Temperatura Forno: 280 - 340°C – (2°C/min), 340°C – 40 minutos; Gás de arraste: Hélio; Volume injetado: 1,0 µL, split 1:100; Concentração amostra: 10 mg/mL tetrahydrofurano.

- **Perfil de sólidos (RMN).** As análises de teor de sólidos foram realizadas segundo o método AOCS Cd 16b-93 (2009), com temperagem para gorduras estabilizadas: as amostras foram aquecidas por 15 minutos a 100°C, depois a 60°C por 5 minutos, 90 minutos a 0°C, 40 horas a 26°C e 90min a 0°C. As leituras foram realizadas em série nas temperaturas de 10, 20, 25, 30, 35, 40 e 45°C. Os

equipamentos utilizados foram: Mq20 NMR Analyzer Bruker (Ressonância magnética nuclear - RMN) e banho seco TCON 2000 com faixa de temperatura de 0 a 70°C (Duratech, USA).

- **Ponto de fusão.** O ponto de fusão foi obtido para a temperatura correspondente ao teor de sólidos de 4% encontrado na análise de perfil de sólidos realizada em RMN (Ressonância Magnética Nuclear) através de equações polimórficas ajustadas com o auxílio de softwares matemáticos (KARABULUT, 2004).

- **Isotermas de cristalização (RMN).** As isotermas foram realizadas a temperatura de 17,5°C, segundo o método de Marangoni & McGauley (2003). O equipamento Mq20 NMR Analyzer Bruker (Ressonância Magnética Nuclear – RMN) foi utilizado, juntamente com o banho seco TCON 2000 (Duratech, USA), e banho Lauda E200 Ecoline-staredition.

A amostra foi aquecida a 100°C por 15 minutos e posteriormente mantida por 60min no banho a 70°C (RIBEIRO *et al.*, 2009). Após tal procedimento as leituras foram efetuadas a cada 1min em temperatura de 17,5 °C.

- **Teor de glicerídios parciais.** As análises de classes de compostos glicerídicos foram realizadas segundo o método de Dobarganes, Velasco e Dieffenbacher (2000). A análise fez uso de cromatógrafo líquido Perkin Elmer LC-250 com detector de índice de refração Sicon Analytic. As colunas utilizadas foram: 1 - PL gel 300 x 7,5mm, 5 μ , 500 Å; 2 - PL gel 300 x 7,5mm, 5 μ , 100 Å. A fase móvel utilizada foi Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC com fluxo - 1mL/min.

- **Eventos de cristalização por calorimetria de varredura diferencial (DSC).** As análises foram realizadas segundo o método AOCS Cj 1-94 (2009), porém houve alteração da taxa de resfriamento de 10 para 2°C por minuto para uma melhor diferenciação das amostras. O equipamento utilizado foi o DSC Q 2000 (TA Instruments) juntamente com o Refrigerator Cooling System 90 (TA Instruments), usando massas de amostras entre de 8 a 12mg. A curva de cristalização foi obtida

através um aquecimento a 80°C por 10min, com posterior resfriamento de 80°C a -40°C com taxa de 2°C/min.

- **Evento de fusão por calorimetria de varredura diferencial (DSC) (Teste de estabilidade matéria-prima).** As gorduras e a manteiga de cacau após a temperagem controlada foram analisadas quanto a fusão através da metodologia AOCS Cd 16b-93 (2009) modificada. Este foi um estudo acelerado para a verificação da estabilização das matérias-prima que tiveram o evento de fusão avaliado após resfriamento por 1 hora e 30 minutos a 0°C e armazenamento a 25°C em quatro tempos T0 (0 hora), T1 (4 horas), T2 (8 horas) e T3 (24 horas) através da modificação do método AOCS Cj 1-94 (2009). Foi realizada somente a etapa de fusão com o início em 25°C e fusão a 5°C/min. até 60°C.

- **Análise por difração de Raios-X.** As gorduras e a manteiga de cacau foram fundidas em estufa a aproximadamente 80 °C e resfriadas a 0 °C por 1 hora e 30 minutos e armazenadas a 25 °C por 24 horas para a verificação da forma polimórfica por difração de Raios-X, segundo o método AOCS Cj 2-95 (AOCS, 2009). O equipamento utilizado foi o difratômetro Philips (PW1710), utilizando a geometria Bragg-Brentano (θ -2 θ) com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA). As medidas foram obtidas de 15 a 27 graus em 2 θ , com passos de 0,03 grau e tempo de aquisição de 2 segundos. Esse intervalo em 2 θ representa valores de distância interplanar entre 3 e 6 \AA , aproximadamente. A identificação das formas polimórficas foi obtida mediante as distâncias interplanares características dos cristais (AOCS, 2009).

- **Modificação da CBE.** As gorduras equivalentes fundidas foram submetidas à adição de STS na proporção de 0,3% com posterior agitação manual e aquecimento a 80°C.

- **Análise visual da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MVE).** Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a superfície íntegra dos chocolates durante o armazenamento. O equipamento

utilizado foi o microscópio do tipo de mesa, Hitachi High Technologies America, Inc., modelo TM-3000, conforme metodologia descrita por Afoakwa e colaboradores (2009). As amostras foram seccionadas nas dimensões de 20mm x 20 mm. A rede cristalina foi observada no modo analý, com aumentos de 500, 1500 e 2500 vezes e as modificações resultantes da cristalização foram processadas pelo software Image-ProPlus v 7.01 (Media Cybernetics, Inc.)."

- **Elaboração de chocolates.** A formulação do chocolate elaborado com manteiga de cacau padrão foi baseada na literatura (Timms, 2003), com poucas modificações, no entanto, o chocolate com gordura comercial de performance similar a manteiga apresentou a substituição da manteiga de cacau por gordura equivalente assim como mostra a Tabela 12. Foi realizada também uma terceira formulação contendo a gordura equivalente escolhida, porém sem aditivo.

Tabela 12. Formulação dos chocolates com manteiga de cacau e CBE produzidos.

Ingrediente	Chocolate (%) (Timms, 2003).	Chocolate (%) (CBE)
Licor	40	40
Gordura equivalente	-	12
Manteiga de cacau	12	-
Açúcar	47,5	47,5
Lecitina de soja	0,5	0,5

A elaboração dos chocolates foi conseguida a partir das etapas básicas existentes na literatura e expostas na Figura 5.

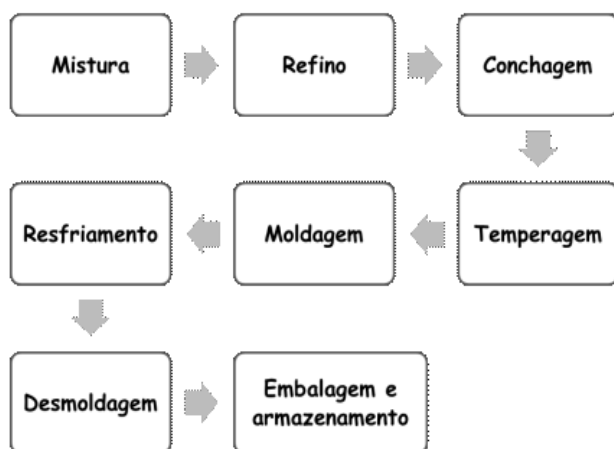


Figura 5. Fluxograma de processamento de chocolates.

Fonte: Adaptado dos autores TANABE, HOFBERGER, (2006).

1) Mistura. O açúcar e o licor de cacau foram adicionados a um misturador Inco com capacidade de 20Kg na proporção mencionada na Tabela 12. Devido à elaboração de três chocolates distintos em relação à fração lipídica, 3,5kg de liquor/açúcar foram misturados a fim de se obter uma massa base para as três formulações de 1 quilo cada;

2) Refino. A redução do tamanho das partículas da massa a um máximo de 25 μ m foi feita em um moinho de rolos Draiswerke GMBH, composto por três cilindros horizontais de aço encamisados e resfriados internamente com água. O monitoramento da granulometria foi realizado por meio de um micrometro digital Mitutoyo, com três amostras coletadas em diferentes posições do último rolo (extremidades e meio) e dispersas em óleo mineral na proporção 1:2 (massa/óleo) (LUCCAS, 2001).

3) Conchagem. A conchagem foi realizada em uma concha Stroter encamisada promotora de cisalhamento com capacidade de 1kg. A massa foi conchada a 60°C durante 8 horas. O produto conchado foi armazenado em recipientes plásticos herméticos e opacos.

4) Temperagem. Os ensaios de pré-cristalização foram realizados manualmente até a obtenção de um índice de temperagem adequado. Lotes de um quilo foram temperados em mesa de mármore. A amostra sofreu resfriamento de 40°C até

28,0°C (taxa média de 2,0°C/min) com posterior moldagem. O índice de temperagem foi avaliado em temperímetro Tempermeter E3 – Sollich.

5) Moldagem e resfriamento. Após a etapa de temperagem as amostras foram colocadas em moldes de polietileno com formato retangular de 8,2 x 2,5 x 0,7cm. Os moldes seguiram para a mesa vibratória de marca JAFinox, onde permaneceram cerca de 30 segundos. Após remoção de ar dos chocolates as barras foram cristalizadas em um túnel de resfriamento de 8 metros de comprimento com ar forçado. A temperatura de refrigeração do túnel de resfriamento de marca Grunennvaldt foi em média 15°C.

6) Desmoldagem, embalagem e armazenamento. Após a passagem pelo túnel as amostras foram desmoldadas manualmente, embaladas em papel alumínio e armazenadas em Biochemical Oxygen Demand (B.O.D) Tecnal TE-381 sob temperatura controlada ($20\pm 1,0^\circ\text{C}$) durante 15 dias, para a consolidação da estrutura cristalina.

- Índice de Temperagem (Temperindex)

O índice que qualifica o processo de temperagem em sub-temperado (índice inferior a 5,0), adequadamente temperado (índice igual a 5,0) e sobretemperado (índice superior a 5,0) foi realizado em um temperímetro SOLLICH (Alemanha) modelo E3 com recipientes próprios para forçar uma cristalização complementar a 8°C, imediatamente após a temperagem da amostra.

- Evento de fusão por calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Foi realizada somente a etapa de fusão do método da AOCS Cj 1-94 (2009) com algumas modificações no equipamento DSC:2000. As amostras de chocolate foram fundidas homogeneizadas, resfriadas a 0°C por uma hora e meia e armazenadas por 15 dias a $20\pm 1^\circ\text{C}$. Após esta estabilização os chocolates foram fundidos a 60°C a uma taxa de 5°C/minuto. A integração dos picos de fusão obtidos foi realizada com o auxílio do software Universal Analysis 2000.

- Viscosidade plástica e limite de fluidez

O equipamento utilizado para as determinações de viscosidade plástica e limite de fluidez foi o viscosímetro digital Brookfield modelo VDII+Pro com

adaptador para pequenas amostras, Spindle SC4-28 e temperatura de $40\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Para a obtenção dos resultados foi utilizado o Modelo de Casson NCA-CMA, calculado pelo software Rheocalc V3.3 específico para aplicações que envolvam o tipo de comportamento reológico do chocolate (DHILLON, 2011), sendo a equação: $T = T_0 + hD$, onde T = limite de cisalhamento; T_0 = limite de fluidez, h = viscosidade plástica, D = taxa de cisalhamento. Os chocolates prontos foram fundidos novamente e submetidos ao teste.

- Tensão de ruptura (*snap test*)

Dez barras de chocolate após armazenamento por 15 dias a $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ foram submetidas ao esforço mecânico. A tensão de ruptura destas barras de chocolate foi determinada em um texturômetro Universal TA-XT2i, da Stable Systems (Inglaterra), com probe HDP/3PB – three point bend rig. O resultado obtido foi de força aplicada ao centro da barra registrada antes da ruptura, dividida pela área transversal da amostra (JORGE *et al.*, 1999). A velocidade de descida da célula de carga foi de 3,0 mm/s e a temperatura ambiente foi mantida a 20°C .

4. Resultados e Discussão

4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO E DIFERENCIAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Ácidos graxos livres e Índice de Peróxido

Os ácidos graxos livres e o índice de peróxido foram determinados a fim de se verificar a qualidade da manteiga de cacau e das gorduras equivalentes utilizadas. Os ácidos graxos livres são provenientes de hidrólise por lipases presentes no fruto e o índice de peróxido demonstra a oxidação lipídica, detectando os compostos primários de oxidação (SILVA, BORGES & FERREIRA, 1999).

O percentual de acidez determinado na manteiga de cacau apresentou-se superior ao das CBEs (Tabela 13), que são consideradas gorduras modificadas e devem apresentar, segundo a RDC 270 para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal, máximo de 0,3% (BRASIL, 2005).

Tabela 13. Análises físico-químicas em amostra de MC e amostras de CBE.

AMOSTRAS	ÍNDICE DE PERÓXIDO (MeqO ₂ /Kg)	ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (%)
MC	3,4	1,70
CBE A	4,7	0,04
CBE B	4,1	0,03
CBE C	4,5	0,04
CBE D	3,9	0,03

Considerando a RDC 270 para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal (BRASIL, 2005) todas as amostras apresentaram índice de peróxido inferior a 5,0 MeqO₂/Kg (Tabela 14), demonstrando que as matérias-primas sofreram um processo adequado de obtenção, denotando que não afetarão de forma negativa a qualidade dos produtos formulados.

4.1.2 Classe de compostos glicéricos

Os principais componentes dos óleos e gorduras são os triacilgliceróis, especialmente no caso dos óleos refinados, onde este valor é acima de 99%. Estão presentes também baixos teores de diacilgliceróis (SIEW & NG, 1999), monoacilgliceróis e ácidos graxos livres. Embora grande porcentagem dos óleos e gorduras seja representada por triacilgliceróis, outros compostos em teores inferiores, como os monoacilgliceróis e diacilgliceróis, estão presentes e influenciam o perfil de cristalização em diversos óleos como mencionado em alguns estudos (WRIGHT, HARTEL, NARINE, & MARANGONI, 2000; TIETZ & HARTEL, 2000; WRIGHT, MARANGONI, 2002; MIURA, YAMAMOTO & SATO, 2002; FOUBERT, VANHOUTTE & DEWETTINCK, 2004). Com isso, a visualização dos teores desses compostos minoritários nas amostras é necessária.

Os teores de diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres encontrados na manteiga de cacau apresentaram-se elevados quando comparado com os níveis encontrados em literatura (DIMICK, 1999), porém a discrepância de valores não foi suficiente para afetar o desenvolvimento do processo.

As gorduras apresentaram teores de diacilgliceróis similares à da manteiga de cacau (Tabela 14), permitindo uma melhor análise comparativa.

Tabela 14. Classe de compostos glicéricos (%) em amostra de MC e amostras de CBE.

CLASSES GLICERÍDICAS	MC	CBE A	CBE B	CBE C	CBE D
TRIACILGLICERÓIS	93,6	96,1	97,2	96,4	97,0
DIACILGLICERÓIS	3,9	3,9	2,8	3,3	2,6
MONOACILGLICERÓIS	0,3	-	-	-	-
ÁCIDOS GRAXOS	2,2	-	-	0,2	0,5

4.1.3 Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos das amostras em estudo está reproduzida na Tabela 15.

Tabela 15. Composição em ácidos graxos (%m/m) em amostra de MC e amostras de CBE.

ÁCIDO GRAXO		MC	CBE A	CBE B	CBE C	CBE D
C6:0	Capróico	-	0,04	-	-	-
C8:0	Caprílico	-	0,05	-	-	-
C10:0	Cáprico	-	0,05	-	-	-
C12:0	Láurico	-	0,84	0,20	0,08	0,08
C14:0	Mirístico	0,10	0,89	0,41	0,67	0,48
C15:0	Pentadecanóico	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
C16:0	Palmítico	25,88	40,51	22,94	45,96	33,26
C16:1	Palmitoléico	0,25	0,05	0,03	0,05	0,03
C17:0	Margárico	0,24	0,12	0,11	0,13	0,12
C17:1	Margaroléico	0,03	-	-	-	-
C18:0	Estearíco	34,78	20,24	38,86	16,70	29,50
C18:1	Oléico	33,82	32,42	32,14	32,19	31,95
C18:2	Linoléico	3,10	3,55	3,64	3,17	3,17
C18:3	Linolênico	0,19	0,11	0,05	0,05	0,04
C20:0	Araquídico	1,14	0,82	1,30	0,73	1,07
C20:1	Gadoléico	0,07	0,06	0,05	0,04	0,04
C22:0	Behênico	0,22	0,10	0,14	0,10	0,12
C24:0	Lignocérico	0,14	0,10	0,10	0,09	0,10

A amostra de manteiga de cacau apresentou teores de ácidos graxos semelhantes aos resultados encontrados por Minim & Cecchi (1998) e os teores de saturados, monoinsaturados e polinsaturados, expressos na Figura 6 apresentaram-se similares nas cinco amostras avaliadas, embora haja uma discrepância nos teores dos ácidos graxos quando avaliados individualmente, (Tabela 15). As amostras C e A apresentaram maiores teores do ácido graxo palmítico, enquanto a D e B apresentaram maiores teores do ácido graxo estearíco em relação às duas primeiras. A amostra que demonstrou maior

similaridade com a manteiga de cacau, em relação a composição em ácidos graxos, foi a gordura equivalente B.

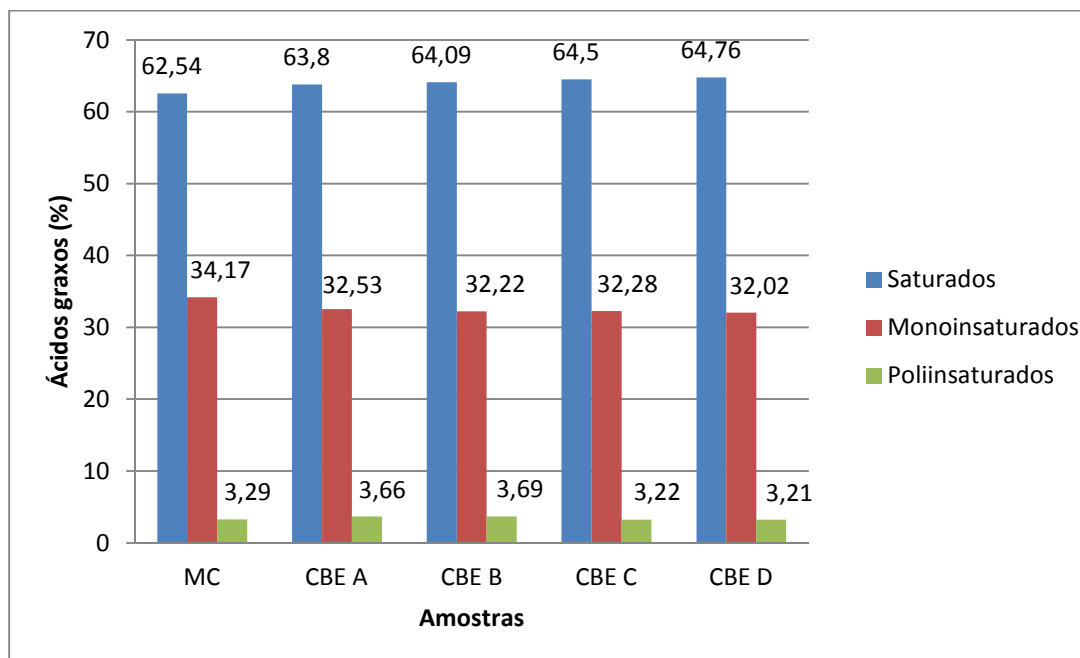


Figura 6. Teor de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados em amostra de MC e amostras de CBE.

Através da análise de composição em ácidos graxos, verificou-se que as amostras de gorduras equivalentes apresentaram teores de ácidos graxos similares a algumas amostras descritas por Paulicka (1976), Fincke (1977), Cruickshank & Biol (1979), Meara (1979), Faulkner (1981), Pongracz (1982), Gegiou & Staphylakis (1985), van Dongen (1991), Talbot (1991), citados por Lipp & Anklam (1998).

4.1.4 Índice de iodo e índice de saponificação

Os índices de saponificação e índice de iodo foram calculados a partir da composição em ácidos graxos e estão dispostos na Tabela 16. A manteiga de cacau apresentou índice de iodo dentro dos limites da legislação brasileira (35 a 43 $\text{cgI}_2/100\text{g}$), assim como o índice de saponificação (188 a 200 mgKOH/g) (BRASIL, 1978). Os valores de índice de iodo e saponificação das gorduras foram semelhantes aos valores encontrados para a manteiga de cacau. Ressalta-se que não há na legislação brasileira (BRASIL, 2005) limites de ácidos graxos especificamente para as gorduras em questão, no entanto, está presente na RDC

270 níveis de ácidos graxos para “gorduras modificadas”, que é o termo que engloba várias fontes.

Tabela 16. Análises físico-químicas em amostra de MC e amostras de CBE.

AMOSTRAS	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO (mgKOH/g)	ÍNDICE DE IODO (cg I₂/100g)
MC	194	35
CBE A	198	34
CBE B	194	34
CBE C	198	33
CBE D	196	33

4.1.5 Composição triacilglicerólica

Além do conhecimento da composição em ácidos graxos há necessidade de se verificar a distribuição dos ácidos graxos na molécula do glicerol. Para esta finalidade, é apresentada a Tabela 17 com a composição triacilglicerólica das CBEs e da MC.

Tabela 17. Composição triacilglicerólica (%m/m) em amostra de MC e amostras de CBE.

GRUPOS	TAG	MC	CBE A	CBE B	CBE C	CBE D
46	MPP	-	0,81	0,89	0,82	0,69
48	PPP	-	2,46	1,61	2,69	2,04
	MOP	-	1,66	0,92	1,53	1,3
50	PPS	1,51	0,56	0,72	1,1	0,79
	POP	19,7	52,22	28,84	57,38	43,85
	PLP	2,91	4,8	3,34	5,08	4,02
	OUTROS		0,40			
52	PSS	1,58	0,34	0,88	0,84	0,94
	POS	37,08	10,8	10,11	11,06	10,71
	POO	3,43	2,91	2,7	2,49	1,8
	PLS	3,63	1,01	1,11	1,11	0,81
	PLO	1,2	0,97	1,19	0,84	0,65
	OUTROS	-	0,35	-	-	-
	SSS	1,57	0,6	1,42	0,71	0,98
54	SOS	19,59	15,39	37,49	10,33	25,2
	SOO	3,56	1,16	2,51	0,96	1,56
	OOO+SLS	2,08	1,86	3,67	1,36	2,61
	SLO	-	0,36	0,75	0,76	0,57
	OUTROS	-	0,51	-	-	-
56	SOA	2,17	0,82	1,85	0,94	1,48

M: mirístico; P: palmítico; O: oléico; S: esteárico; L: Linoléico; A: araquídico.

A amostra de manteiga de cacau apresentou composição triacilglicerólica semelhante a encontrada na literatura, principalmente em seus triacilgliceróis majoritários (GEERAERT & SANDRA, 1987).

As gorduras equivalentes apresentaram maiores discrepâncias nos teores de POP e SOS, que são triacilgliceróis de diferentes pontos de fusão. O triacilglicerol POP apresenta ponto de fusão inferior ao SOS, pois o ácido graxo esteárico (S) possui uma cadeia carbônica maior em relação ao ácido graxo palmítico (P) (THOMAS, 1987).

O triacilglicerol POP pode apresentar três pontos de fusão devido à existência de polimorfismo, sendo que na forma α o ponto de fusão desse triacilglicerol é de 26,5°C, na forma β' é de 33,5°C e na forma β é de 38,0°C. Enquanto o triacilglicerol SOS apresenta pontos de fusão superiores: quando na

forma α o seu ponto de fusão é de 37,0°C, na forma β' é 41,5°C e na forma β é de 44,0°C (THOMAS, 1987).

Avaliando a Tabela 17 notou-se que a amostra B foi a que apresentou menor teor de POP perante as demais, enquanto que o teor de SOS foi muito superior, seguida da amostra D. Percebeu-se que níveis altos de POP compensam valores baixos de SOS e vice-versa, uma vez que os valores de POS foram iguais entre as gorduras equivalentes. Contudo, as amostras de gorduras equivalentes e manteiga de cacau apresentaram teores semelhantes de trissaturados (SSS), dissaturados (SUS) e triinsaturados (UUU), visualizados na Figura 7, embora as composições triacilglicéricas das gorduras equivalentes tenham apresentado diferença da manteiga de cacau padrão.

Os valores de POP, POS e SOS das gorduras equivalentes foram semelhantes aos encontrados por van Dongen (1991) e Talbolt (1991) citados por Lipp & Anklam (1998).

O teor de SSS pode ser um fator importante, uma vez que esse componente é considerado um agente promotor de cristalização segundo Basso e colaboradores (2010), no entanto, o teor de SSS foi ligeiramente superior nas amostras D, C e B, não existindo relevante discrepância para acarretar alterações neste sentido.

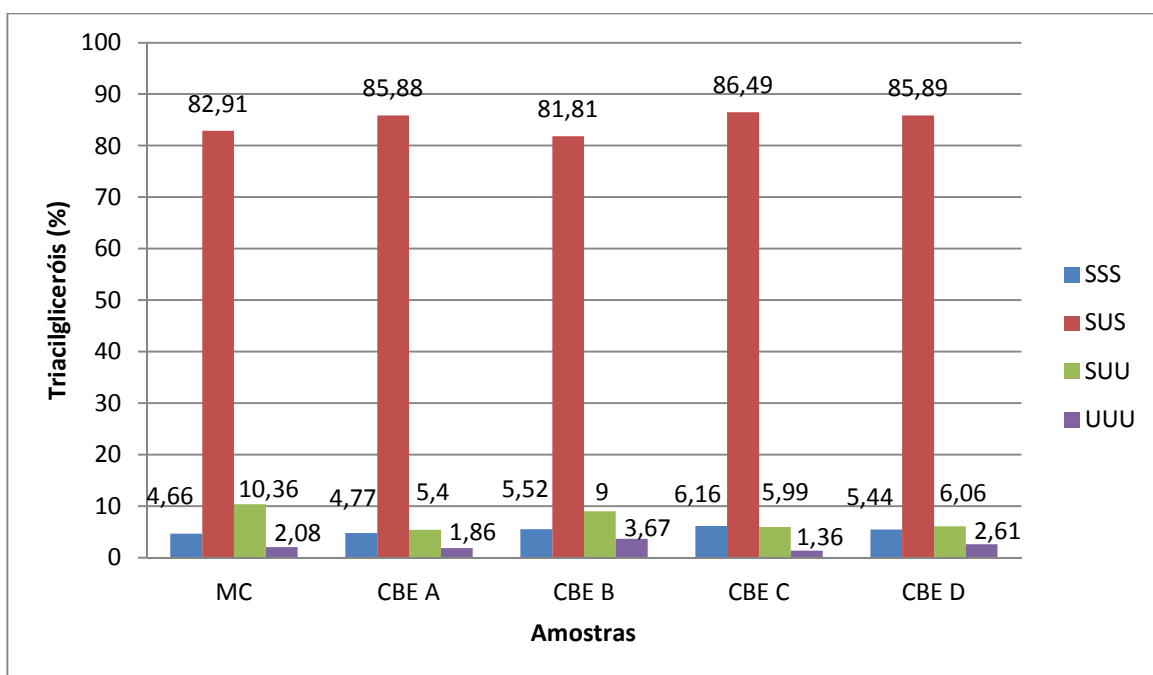


Figura 7. Teor de trissaturados (SSS), dissaturados (SUS) e monossaturados (SUU) e triinsaturados (UUU) (%m/m) em amostra de MC e amostras de CBE.

4.1.6 Perfil de sólidos (RMN)

A fração de gordura sólida em relação à massa total (*Solid fat content – SFC*) em função da temperatura é uma das indicações da performance de fusão de um produto. A Tabela 18 mostra os valores de teor de sólidos determinados para as gorduras equivalentes e manteiga de cacau.

Tabela 18. Teor de sólidos em amostra de MC e amostras de CBE.

AMOSTRAS	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
MC	80,8	68,8	58,5	28,6	0,6	-	-
CBE A	87,7	70,1	51,1	25,4	1,6	0,4	-
CBE B	89,9	68,8	62,9	46,9	16,5	1,1	0,5
CBE C	91,9	80,2	67,6	34,0	2,6	0,02	-
CBE D	90,0	74,7	62,7	39,4	3,0	0,6	-

A curva de sólidos da manteiga de cacau foi semelhante a exposta por Metin e Hartel (2005) e Stroppa (2011). Enquanto que em relação aos dados indicados por Norberg e Karlshamns (2006) a manteiga de cacau em estudo apresentou-se perfil de sólidos inferior.

A amostra B demonstrou um perfil de sólidos mais elevado que as demais nas temperaturas de 30, 35, 40 e 45°C, conferindo maior dureza, o que pode sugerir um residual de sólidos na boca no momento da fusão. O perfil de sólidos elevado da CBE B pode estar associado ao alto teor de SOS, triacilglicerol de maior ponto de fusão quando comparado ao POP, presente em maior teor nas outras amostras.

Devido à temperagem realizada nas amostras, segundo método da AOCS Cd 16b-93 (2009), os cristais de gordura possivelmente estabilizaram na forma polimórfica mais estável β , fazendo com que os triacilgliceróis POP possuíssem ponto de fusão em torno de 38°C e os triacilgliceróis SOS 44°C (THOMAS, 1987).

Embora tenha sido verificado um perfil de sólidos superior para a CBE B, através da análise de perfil de sólidos não foram notadas diferenças acentuadas entre as demais amostras, possivelmente devido a etapa de temperagem existente no procedimento de análise, que permitiu a estabilização das amostras.

4.1.7 Ponto de fusão

O ponto de fusão pode ser encontrado a partir de cálculos em Excell tendo como base os dados de perfil de sólidos obtidos em RMN (Ressonância Magnética Nuclear) (KARABULUT, 2004). O ponto de fusão é um importante parâmetro, que identifica uma temperatura de completa fusão da amostra, ressaltando que as amostras apresentam faixa de fusão devido à variedade de triacilgliceróis com diferentes pontos de fusão. Os pontos de fusão encontrados para as amostras em questão se apresentam na Tabela 19.

Tabela 19. Ponto de fusão em amostras de MC e amostras de CBE.

AMOSTRAS	PONTO DE FUSÃO (°C)
MC	34,4
CBE A	34,5
CBE B	39,1
CBE C	34,8
CBE D	34,9

A fusão na manteiga de cacau ocorre juntamente com liberação de aroma, proporcionando sensação característica, enquanto que a existência de um sólido a temperaturas superiores a 36 ° C é considerado como sensação cerosa na boca. Alguns autores encontraram valores ligeiramente mais altos que o presente estudo, como 35,3°C (QUAST *et al.*, 2011).

Os pontos de fusão das gorduras equivalentes A, C e D foram semelhantes ao da manteiga de cacau, enquanto a B foi a de maior ponto de fusão, assim como visualizado na análise de perfil de sólidos. Ressaltando que fusão próxima à temperatura corporal permite uma fusão adequada, sem cerosidade.

4.1.8 Isoterma de cristalização (RMN)

As isotermas de cristalização avaliam a variação do teor de sólidos em função do tempo a uma temperatura constante. A temperatura de isoterma de 17,5°C foi utilizada uma vez que já havia sido citada em estudos anteriores (MARANGONI & MCGAULEY, 2003), tornando a estabilização mais rápida, por se tratar de uma temperatura mais baixa.

As CBEs e MC apresentaram cristalização lenta com diferentes tempos de estabilização. Para isso adotou-se o intervalo de 2 horas de isoterma para fins de comparação em um mesmo ponto de cristalização. Os parâmetros obtidos a partir das isotermas de cristalização das amostras estudadas no presente trabalho estão expostos na Tabela 20.

Tabela 20. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC e amostras de CBE.

AMOSTRAS	TEMPO DE INDUÇÃO (minutos)	MÁXIMO DE SÓLIDOS (%) APÓS 2 HORAS
MC	13	64,6
CBE A	10	44,5
CBE B	9	62,7
CBE C	12	30,3
CBE D	10	44,2

A manteiga de cacau foi a amostra que alcançou maior porcentagem máxima de sólidos (64,6%) dentro de um período de duas horas sob temperatura constante de 17,5°C, embora tenha apresentado uma pequena demora no início

de cristalização (13 minutos) em relação às gorduras equivalentes. A amostra B foi a que apresentou máximo de sólidos similar à manteiga de cacau, diferindo em apenas 2 % de sólidos aproximadamente. Este nível elevado pode estar associado ao alto teor de SOS, já mencionado. As demais amostras apresentaram máximo de sólidos inferior ao da manteiga de cacau, com no mínimo 20,1% de diferença e máximo 34,2%. Os perfis de cristalização podem ser visualizados na Figura 8.

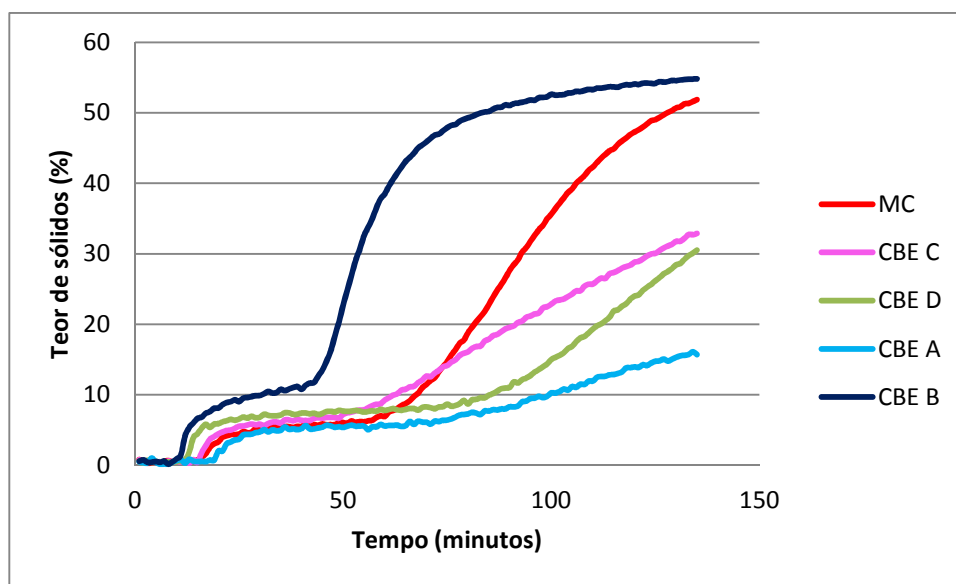


Figura 8. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC e amostras de CBE: A, B, C e D.

4.1.9 Eventos de cristalização (DSC)

As amostras foram submetidas também a análise termoanalítica, que é uma das mais utilizadas no estudo de cristalização e fusão dos óleos e gorduras (TAN, CHE MAN, 2002). Através do resfriamento controlado dessas amostras verificou-se a presença de dois picos, que só puderam ser visualizados mediante o uso de uma taxa de resfriamento de 2°C/min.

O método da AOCS que avalia a cristalização por DSC utiliza taxa de resfriamento de 10°C/min, o que não permite a separação em dois picos, dando origem a um único pico. Com isso, realizou-se uma alteração na metodologia da AOCS diminuindo a taxa de resfriamento para 2°C/min. Foram considerados dois picos na integração devido à importância das diferenças encontradas na

separação dos mesmos, embora usualmente seja considerado pico aquele que possui início e fim na linha de base.

O primeiro pico é decorrente do SSS, um indutor de cristalização, enquanto que o segundo pico representa um grupo relativamente homogêneo de triacilgliceróis similares. O alto teor de SUS corrobora com esta afirmação, enquanto que a presença de altos teores de SUU e UUU aumentam a variação da temperatura. Na Tabela 21 pode-se visualizar a temperatura inicial, final, variação de temperatura, temperatura máxima de pico das duas cristalizações para cada uma das amostras, além de verificar também a altura de pico e a entalpia envolvida. Os dados contidos na Tabela 21 são referentes às Figuras 9 e 10.

Tabela 21. Eventos de cristalização (DSC) em amostra de MC e amostras de CBE.

Etapa	Início (°C)	Fim (°C)	ΔT (°C)	Temp. máx. de pico (°C)	Entalpia (J/g)	Altura Pico (W/g)
MC						
Cristalização pico 1	20,25	16,74	3,51	18,51	8,350	0,1249
Cristalização pico 2	16,74	-18,75	35,49	14,78	69,59	0,3307
Cristalização pico 1 e 2	20,25	-18,75	39,0	14,78	77,94	0,3307
CBE A						
Cristalização pico 1	20,47	14,18	6,29	19,07	13,24	0,1882
Cristalização pico 2	14,18	-21,20	35,38	12,22	78,66	0,3195
Cristalização pico 1 e 2	20,47	-21,20	41,67	12,22	91,9	0,3195
CBE B						
Cristalização pico 1	25,47	18,44	7,03	23,52	9,686	0,1337
Cristalização pico 2	18,44	-19,60	38,04	16,50	81,91	0,3530
Cristalização pico 1 e 2	25,47	-19,60	45,07	16,50	91,60	0,3530
CBE C						
Cristalização pico 1	21,11	14,50	6,61	19,92	15,84	0,2186
Cristalização pico 2	14,50	-9,16	23,66	10,98	72,17	0,3849
Cristalização pico 1 e 2	21,11	-9,16	30,27	10,98	88,01	0,3849
CBE D						
Cristalização pico 1	22,70	16,52	6,18	20,71	9,99	0,1113
Cristalização pico 2	16,52	-18,32	34,84	14,34	79,38	0,3265
Cristalização pico 1 e 2	22,70	-18,32	41,02	14,34	89,37	0,3265

Através dos parâmetros obtidos pela análise dos eventos de cristalização por DSC verificou-se que a manteiga de cacau liberou menos energia (77,94J/g) no evento de cristalização, sugerindo que seus triacilgliceróis liberam menos energia ao cristalizar. Embora não tenham sido visualizadas discrepâncias

acentuadas no início de cristalização, a manteiga de cacau foi a que demonstrou menor temperatura de cristalização, indicando uma cristalização lenta, e a amostra B foi a que mais diferiu da manteiga de cacau neste aspecto, pois foi a que iniciou primeiro sua cristalização, a 25,47°C.

A altura de pico, indicativa de intensidade de cristalização, não demonstrou diferenças relevantes entre as gorduras e a manteiga de cacau. A variação de temperatura total durante o evento de cristalização das amostras A e D foi semelhante a da manteiga de cacau, enquanto que a B foi a amostra que apresentou menor variação de temperatura neste evento. Ao se analisar as Figuras 9 e 10, percebe-se a discrepância existente no primeiro pico de cristalização da manteiga de cacau em relação às demais amostras. O primeiro pico de cristalização da manteiga de cacau apresentou-se mais estreito, fato que pode ser verificado através da variação de temperatura do primeiro pico (Tabela 21). A manteiga de cacau apresentou 3,51°C de variação, enquanto que as demais diferiram em no mínimo 6,18°C para mais. Essa diferença pode ser explicada através da análise de composição triacilglicérica, na qual as gorduras equivalentes apresentaram maior diversidade de triacilgliceróis trissaturados (SSS) em relação à manteiga de cacau. Pode-se sugerir que quanto maior a heterogeneidade de triacilgliceróis, maior a diversidade nas temperaturas de cristalização, maior é a variação de temperatura no evento de cristalização sob resfriamento controlado.

Nota-se também que o segundo pico trata-se de grupo relativamente homogêneo de triacilgliceróis similares, o que é justificado também pelo alto teor de SUS. Gorduras com altos teores de SUU e UUU aumentariam a variação de temperatura e provavelmente surgiria outro pico.

Relacionando os eventos de cristalização obtidos com a isoterma de cristalização notou-se que embora a manteiga de cacau tenha atingido um máximo de sólidos mais elevado sob temperatura constante e tempo definido, a energia liberada no processo de cristalização foi menor que nas gorduras equivalentes em estudo. A quantidade de energia liberada e o máximo de sólidos alcançados podem estar diretamente relacionados com os tipos de triacilgliceróis presentes na amostra, levando em consideração que a somatória trissaturados

(SSS), dissaturados (SUS) e triinsaturados (UUU) é similar entre as amostras. Através deste prisma, o triacilglicerol que se apresenta em destaque na manteiga de cacau é o POS, que está presente nas gorduras equivalentes em teor três vezes menor que na manteiga de cacau, o que pode sugerir que esse triacilglicerol é um dos fatores responsáveis pelo aumento no máximo de sólidos, verificado na isoterma de cristalização a 17,5°C, e decréscimo na energia liberada no processo de cristalização. A CBE B foi a que apresentou maior liberação de energia, possivelmente devido ao teor elevado do triacilglicerol SOS, que além de colaborar com o aumento do máximo de sólidos na isoterma e com o aumento do ponto de fusão pode estar associado à maior liberação de energia no processo de cristalização por DSC.

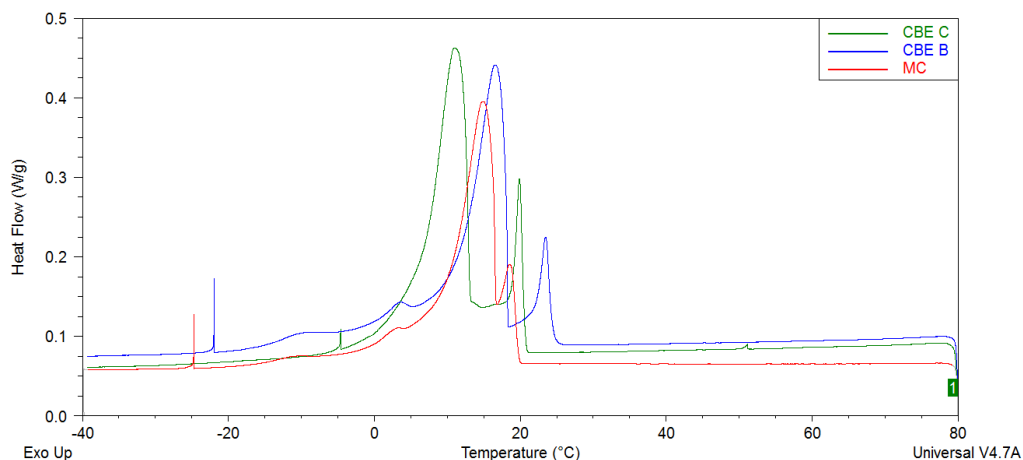


Figura 9. Evento de cristalização (DSC) em amostra de MC e amostras de CBE: B e C.

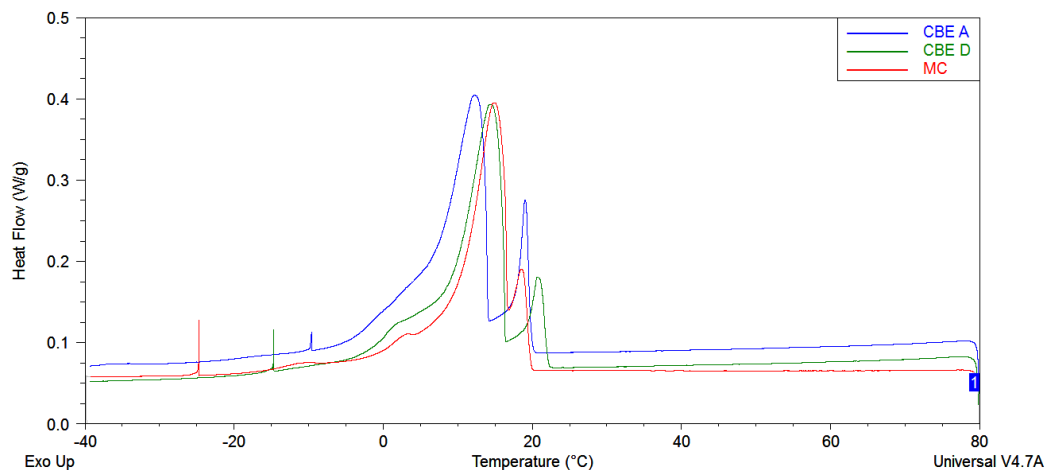


Figura 10. Evento de cristalização (DSC) em amostra de MC e amostras de CBE: A e D.

4.1.10 Eventos de fusão (DSC)

A análise dos eventos de fusão das gorduras equivalentes e da manteiga de cacau é de suma importância, uma vez que impacta na qualidade do produto final, chocolate. Um dos itens relacionados com a qualidade do produto é a estabilidade dos cristais de gordura frente às oscilações térmicas, por exemplo, tendo em vista que há necessidade de transporte dos chocolates produzidos até os consumidores, e existe exposição desses produtos a diferentes ambientes de varejo. Dentro deste contexto, avaliou-se a estabilidade à fusão das amostras de forma acelerada, relacionando com o tempo de estocagem a 25°C.

Os parâmetros obtidos a partir da fusão da amostra sob aquecimento controlado foram conseguidos a partir da análise termoanalítica por DSC da AOCS que foi modificada inserindo-se parcialmente a etapa de temperagem contida na metodologia de perfil de sólidos da AOCS para gorduras estabilizadas. A modificação da metodologia de eventos de fusão da AOCS foi necessária pois as condições utilizadas nesta metodologia permitem que as amostras sejam estabilizadas, uma vez que há resfriamento a -40°C por 30 minutos, não visualizando-se o grau de estabilização das amostras.

Os parâmetros de fusão observados estão representados na Tabela 22.

Tabela 22. Eventos de fusão (DSC) em amostra de MC e amostras de CBE após temperagem e armazenamento a 25°C em dois tempos T0 (0 hora) e T3 (24 horas).

Etapa	Início (°C)	Fim (°C)	ΔT (°C)	Temp. máx. de pico (°C)	Entalpia (J/g)	Altura Pico (W/g)
MC						
Fusão em T0	25,49	29,85	4,36	26,51	5,551	-0,1996
Fusão em T3	25,91	37,67	11,76	33,39	112,2	-1,749
CBE A						
Fusão em T0	25,73	37,17	11,44	30,02	13,28	-0,1654
Fusão em T3	25,51	38,53	13,02	33,25	94,38	-1,418
CBE B						
Fusão em T0	25,45	38,22	12,77	31,43	58,43	-0,8513
Fusão em T3	25,91	41,49	15,58	35,74	117,2	-1,607
CBE C						
Fusão em T0	25,45	39,25	13,8	29,95	46,66	-0,6819
Fusão em T3	25,48	39,19	13,7	33,31	99,27	-1,439
CBE D						
Fusão em T0	25,49	31,52	6,03	27,23	7,744	-0,2423
Fusão em T3	26,48	38,59	12,11	34,02	111,5	-1,833

Através da análise dos resultados (Tabela 22), notou-se que a manteiga de cacau apresentou-se menos estável em T0 quando comparada as demais amostras, pois a manteiga de cacau apresentou final de fusão a temperatura de 29,85°C, enquanto que as CBEs apresentaram valores superiores. A manteiga de cacau apresentou em T3 um aumento na temperatura final de fusão, que passou a ser 37,67°C, indicando que a amostra ficou mais estável à fusão. No entanto o perfil de T1 apresentou-se similar ao T3 (Figura 11) indicando que a manteiga de cacau estabilizou-se rapidamente. Além disso, verificou-se um aumento da energia absorvida em T3, pois a quantidade de cristais aumentou em decorrência do maior tempo de armazenamento a 25°C. Enquanto que as gorduras

equivalentes apresentaram maior estabilidade em T0 quando comparada à MC, necessitando de uma maior quantidade de energia para fundir, com destaque para as amostras B e C.

As amostras que apresentaram final de fusão em temperaturas mais elevadas foram as amostras C e B. No entanto, as variações existentes foram pequenas e não podem ser consideradas alterações.

Avaliando as variações de temperatura final entre T0 e T3 percebeu-se que a manteiga de cacau e a CBE D apresentaram maior dificuldade de estabilização, pois apresentaram variação de 7,82 °C e 7,07°C, respectivamente. Enquanto que a CBE C apresentou estabilização super-rápida, com nenhuma variação de temperatura final entre T3 e T0 e a CBE A uma estabilização rápida com 1,36 °C de variação.

Pode-se dizer que embora a manteiga de cacau tenha exibido teor de sólidos elevado na isoterma de cristalização e menor energia liberada na cristalização, possivelmente decorrente da presença de POS, a mesma apresentou menor velocidade inicial de cristalização (T0) em relação às CBEs.

A CBE B foi a que apresentou maior energia necessária para fundir, demonstrando maior estabilidade à fusão. O resultado obtido para esta CBE está de acordo com o perfil de sólidos, ponto de fusão e isoterma de cristalização, pois é esperado que uma amostra detentora de maior perfil de sólidos e maior ponto de fusão apresente uma maior estabilidade à fusão.

As Figuras de 11 a 15 ilustram o grau de estabilização das amostras em quatro tempos distintos (T0, T1, T2 e T3).

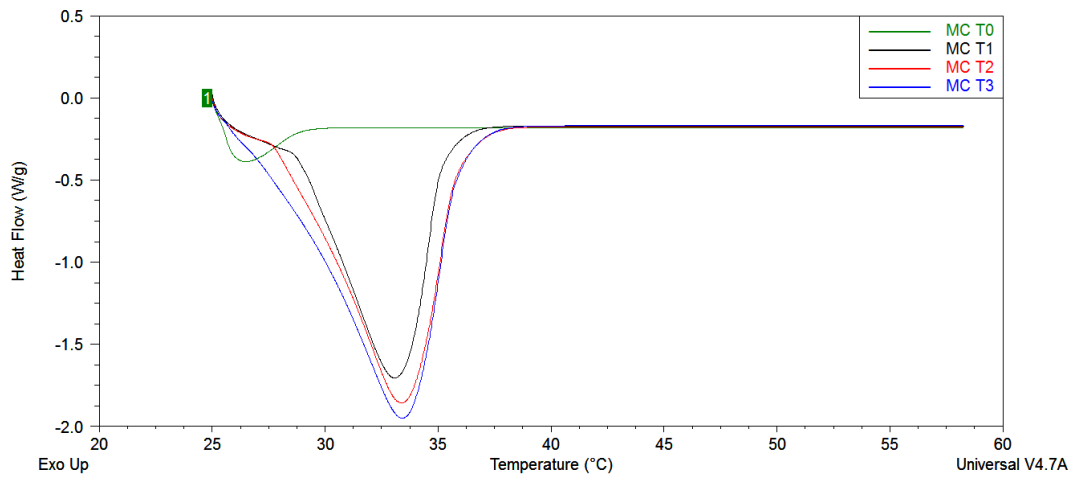


Figura 11. Evento de fusão (DSC) em amostra de MC após temperagem e armazenamento a 25°C em 4 tempos: T0 (0 hora), T1 (4 horas), T2 (8 horas) e T3 (24 horas).

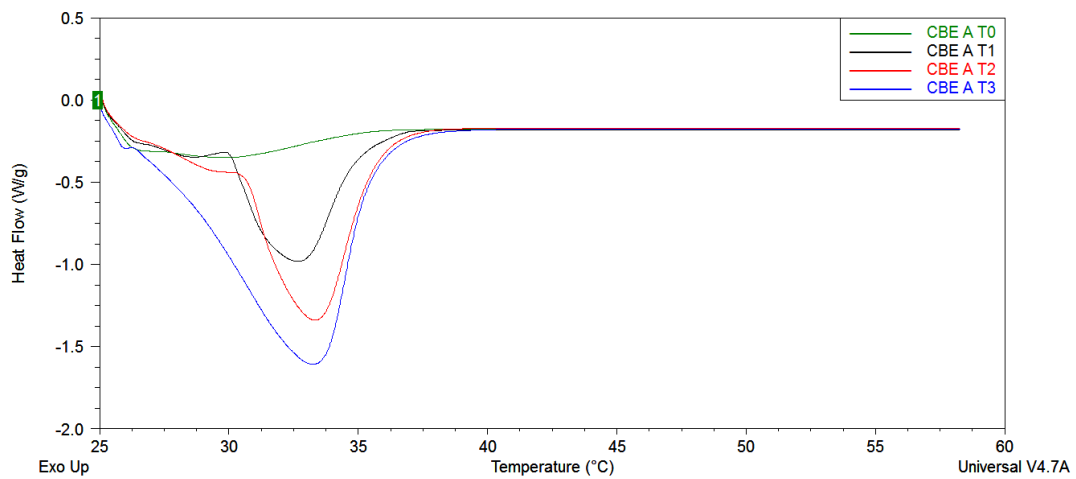


Figura 12. Evento de fusão (DSC) em amostra de CBE (A) após temperagem e armazenamento a 25°C em 4 tempos: T0 (0 hora), T1 (4 horas), T2 (8 horas) e T3 (24 horas).

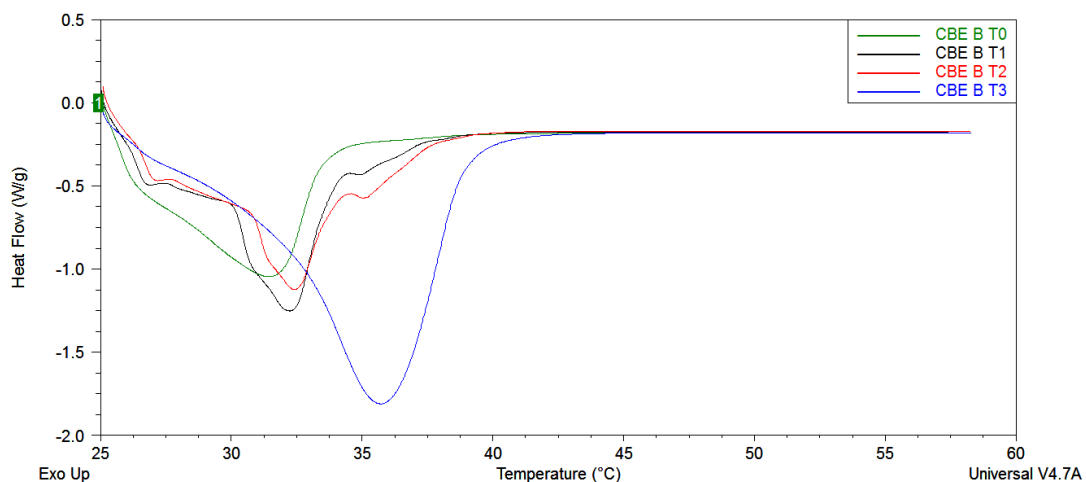


Figura 13. Evento de fusão (DSC) em amostra de CBE (B) após temperagem e armazenamento a 25°C em 3 tempos: T0 (0 hora), T1 (4 horas), T2 (8 horas) e T3 (24 horas).

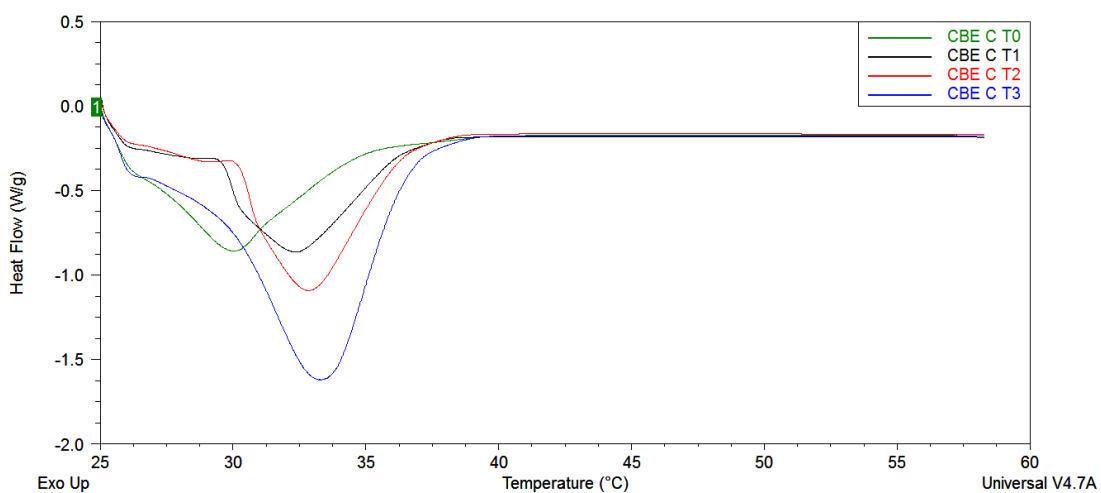


Figura 14. Evento de fusão (DSC) em amostra de CBE (C) após temperagem e armazenamento a 25°C em 3 tempos: T0 (0 hora), T1 (4 horas), T2 (8 horas) e T3 (24 horas).

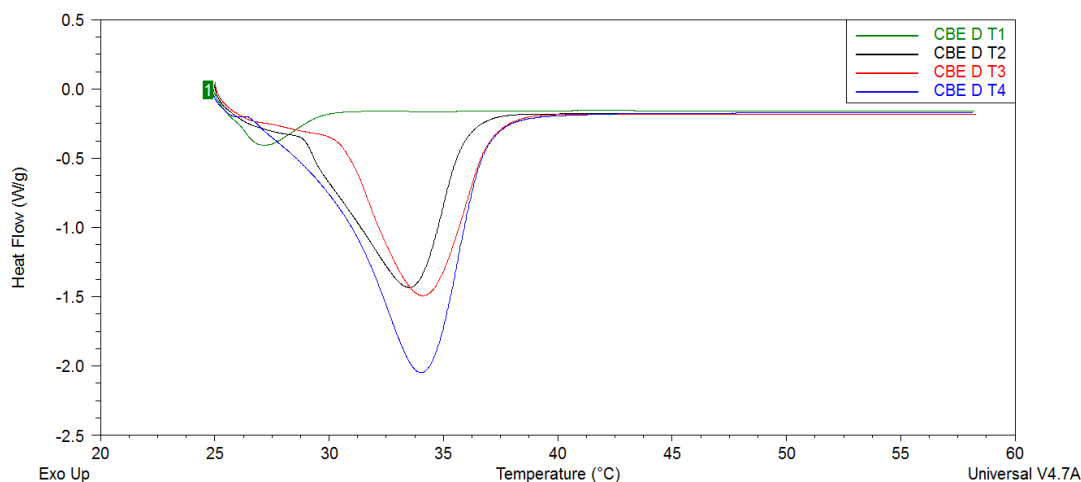


Figura 15. Evento de fusão (DSC) em amostra de CBE (D) após temperagem e armazenamento a 25°C em 3 tempos: T0 (0 hora), T1 (4 horas), T2 (8 horas) e T3 (24 horas).

Com a visualização das Figuras 11 a 15, percebeu-se uma maior similaridade da amostra CBE D com a MC, quando avaliadas as fusões nos diferentes tempos. Enquanto a amostra B foi a que alcançou a forma mais estável de maneira menos gradativa, pois o último tempo de fusão avaliado (T3) demonstrou ser muito mais estável que o T2, ao passo que as demais amostras apresentaram perfis de fusão entre um tempo e outro mais próximos.

4.1.11 Difração de Raios-X

Com o uso de difração de Raios-X foi possível determinar as formas polimórficas predominantes das amostras. A incidência de Raios-X sobre a amostra causa uma dispersão dos raios devido aos espaçamentos existentes na molécula do triacilglicerol. Os valores desses espaçamentos se encontram na literatura relacionados à forma polimórfica.

De acordo com Metin e Hartel (2005) a forma polimórfica α dá origem a uma sub-célula hexagonal com distância interplanar de 4,15 Å, a forma polimórfica β' dá origem a uma sub-célula ortorrômbica com dois picos a 4,2 e 3,8 Å, e a forma polimórfica β dá origem a triclinica com um pico a 4,6 Å.

Os resultados das distâncias interplanares (nm) encontradas para as amostras, através da equação 1 (Lei de Bragg), estão representados na Tabela 23.

$$\text{Equação 1: } AB + BC = n \lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Onde d é a distância interplanar, θ o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e corresponde à 1.5418 Å (CuK α), n é ordem de difração, isto significa superposição construtiva, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos de outra (CULLITY & STOCK, 2001).

Tabela 23. Distâncias interplanares (nm) de amostra de MC e amostras de CBE.

Amostras	Distâncias interplanares (nm)									Forma Polimórfica
	0,54	0,45	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	
MC	0,543(F)	0,459(I)	-	-	-	0,399(M)	0,387(M)	0,376(M)	0,361(M)	β V
CBE A	0,542(F)	0,459(I)	0,424(M)	-	0,407(F)	0,391(M)	-	0,374(M)	-	β' \rightarrow β
CBE B	0,543(F)	0,459(I)	0,422(F)	-	-	0,399(M)	0,388(M)	0,374(M)	0,367(M)	β V
CBE C	0,541(F)	0,459(I)	0,428(M)	-	-	0,394(I)	-	0,374(M)	-	β'
CBE D	0,540(F)	0,457(I)	0,422(F)	-	0,401(F)	-	0,387(F)	0,372(M)	-	β V

Intensidade dos picos: (I) intensa, (M) média, (F) fraca

A CBE C apresentou a forma polimórfica beta-prima indicando uma maior instabilidade da amostra, enquanto as CBEs D e B demonstraram um comportamento mais similar à manteiga de cacau, que se apresentou na forma β V. Já a CBE A demonstrou estar em transição de β' para β .

A CBE C apresentou na análise de composição triacilglicerólica o menor teor de SOS, o que pode estar relacionado com uma maior dificuldade na estabilização da forma β .

Estão representados nas Figuras 16 a 19 os perfis das CBEs, onde se pode visualizar que entre as amostras similares a MC (A, D e B), a CBE B foi a que menos diferiu da MC e a C foi a que mais diferiu.

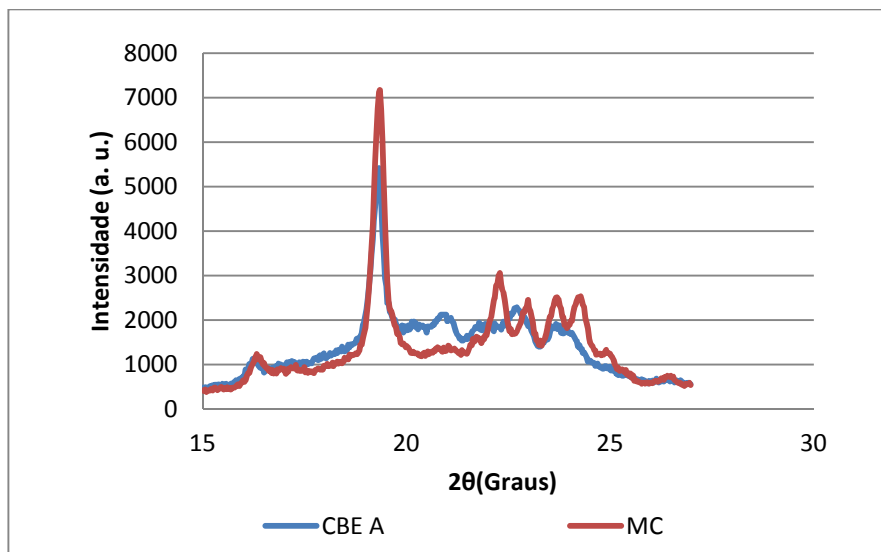


Figura 16. Difratoograma a 25°C em amostra de MC e amostra de CBE (A) após temperagem e armazenamento a 25°C por 24 horas.

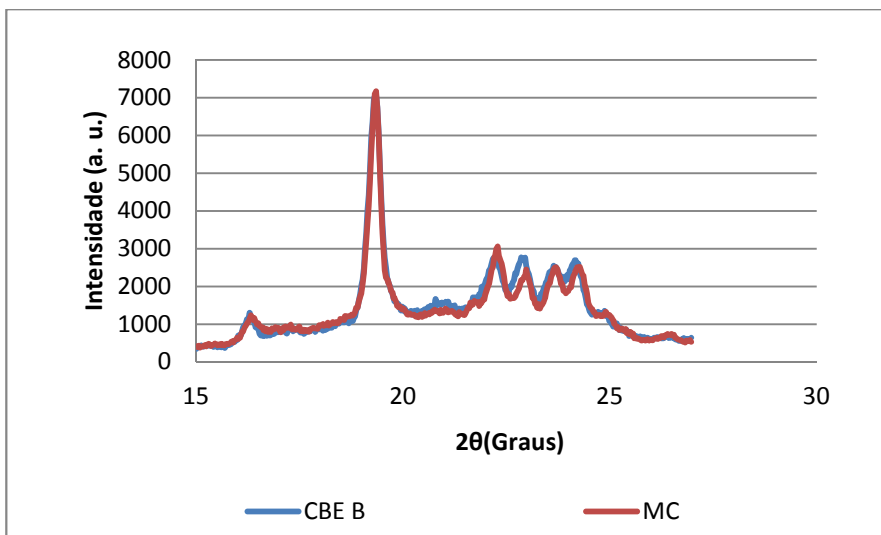


Figura 17. Difratoograma a 25°C em amostra de MC e amostra de CBE (B) após temperagem e armazenamento a 25°C por 24 horas.

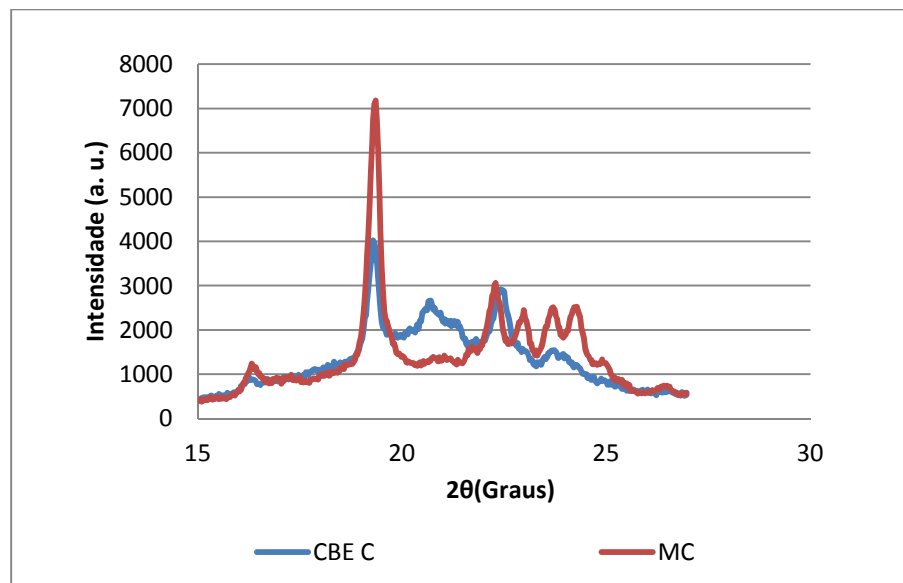


Figura 18. Difratograma a 25°C em amostra de MC e amostra de CBE (C) após temperagem e armazenamento a 25°C por 24 horas.

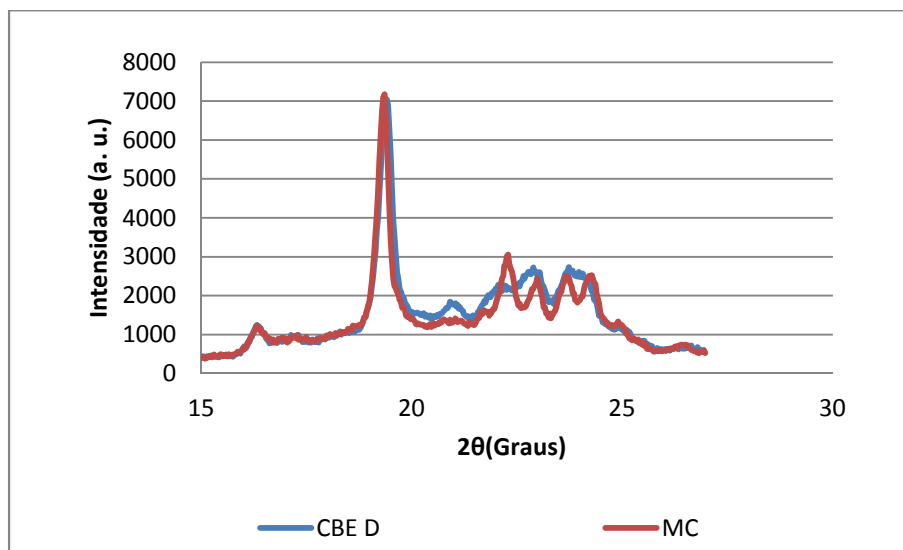


Figura 19. Difratograma a 25°C em amostra de MC e amostra de CBE (D) após temperagem e armazenamento a 25°C por 24 horas.

Era esperado que após o resfriamento e período de estabilização, todas as amostras possuíssem a mesma forma polimórfica requerida em chocolates, a forma β . No entanto, após 24 horas a CBE C apresentou ainda a forma β' . A formação de β' na CBE C pode estar relacionada ao baixo teor de SOS presente na amostra. Esse resultado está de acordo com os resultados obtidos em outras análises descritas no presente trabalho, como o teor de sólidos baixo encontrado na isoterma a 17,5°C após duas horas.

A amostra que apresentou maior semelhança com a MC, em termos de polimorfismo, foi a CBE B, seguida da CBE D e isso pode estar relacionado aos altos teores de SOS presentes nessas amostras, sendo a CBE B a possuidora de maior teor de SOS. No entanto, deve-se observar que a amostra B apesar de apresentar polimorfismo similar a MC, apresentou alto teor de sólidos na temperatura corporal, como já representado na análise de perfil de sólidos, não sendo ideal para aplicação em chocolates em altos teores.

4.2 ETAPA 2: ADIÇÃO DE 0,3% STS

As análises de isoterma de cristalização e perfil de sólidos foram utilizadas para verificar o efeito do aditivo adicionado às gorduras equivalentes. O objetivo principal do uso de aditivos foi aproximar o comportamento de cristalização das gorduras equivalentes ao da MC e através das isotermas de cristalização a 17,5°C realizadas nas amostras sem uso de aditivos percebeu-se que a maior discrepância das gorduras equivalentes em relação à manteiga de cacau foi o máximo de sólidos apresentado nas condições de análise em um intervalo de 2 horas. As CBEs apresentaram valores de máximo de sólidos inferior a MC, com exceção da CBE B. Com o objetivo de se elevar este número ao máximo das gorduras equivalentes para um teor semelhante ao da manteiga de cacau adicionou-se em todas as amostras 0,3% de triestearato de sorbitana (STS). Ressalta-se aqui que o limite estabelecido na legislação reporta 0,05% para o triestearato de sorbitana em alguns produtos (BRASIL, 1999) e para chocolates a dose máxima permitida é de 10 g por quilograma de produto segundo o *Codex Alimentarius* (1995a). O presente trabalho utilizou 0,3% na CBE, ou seja, um teor de 0,04% seria encontrado em uma formulação de chocolate com 12% de CBE.

A partir das análises de isoterma de cristalização e teor de sólidos verificou-se a possível elevação do máximo de sólidos das gorduras equivalentes.

4.2.1 Teor de sólidos (RMN)

Os teores de sólidos obtidos com a adição de 0,3% de STS nas gorduras equivalentes de manteiga de cacau estão representados na Tabela 24. As amostras não apresentaram aumento nem diminuição no teor de sólidos com a adição de 0,3% de triestearato de sorbitana, e isso pode ser explicado pelo fato

das amostras terem tido tempo de estabilizar devido a longa temperagem empregada na metodologia da AOCS para gorduras estabilizadas.

Tabela 24. Perfil de sólidos em amostra de MC e amostras de CBE.

AMOSTRAS	10°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C
MC	80,8	68,8	58,5	28,6	0,6	-	-
CBE 507	87,9	68,6	47,3	25,1	0,8	0,0	-
CBE 901	85,0	67,1	59,6	44,6	14,8	0,7	-
CBE 306	91,8	77,5	59,2	31,7	2,3	0,3	-
CBE 608	90,3	73,4	59,9	42,2	2,3	0,3	-

A análise de perfil de sólidos não demonstrou ser apropriada para a verificação de alterações no comportamento de fusão e cristalização de gorduras, pois apresenta uma temperagem demorada que permite a estabilização de todas as amostras, impedindo assim a diferenciação entre as mesmas. Com isso, somente a análise de isoterma de cristalização a 17,5°C foi utilizada para a avaliação do uso de STS.

4.2.2 Isoterma de cristalização (RMN)

Os parâmetros obtidos com a realização de isotermas de cristalização nas gorduras equivalentes aditivadas estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostras de CBE não aditivada e amostras de CBE aditivadas.

AMOSTRAS	TEMPO DE INDUÇÃO (minutos)	MÁXIMO DE SÓLIDOS APÓS 2 HORAS (%)	TEMPO DE INDUÇÃO (minutos)	MÁXIMO DE SÓLIDOS APÓS 2 HORAS (%)
	Sem aditivo		Com aditivo	
CBE A	10	32,7	13	32,0
CBE B	9	62,7	8	62,7
CBE C	12	30,3	10,5	51,0
CBE D	10	44,2	9	59,7

As amostras D e C tiveram um aumento relevante no máximo de sólidos, sendo que a amostra D ficou com um perfil de cristalização mais próximo a

manteiga de cacau como visualizado na Figura 23. A amostra B não apresentou elevação do máximo de sólidos, possivelmente relacionado ao elevado teor de SOS. Além disso, o máximo de sólidos da amostra B já se apresentava similar à manteiga de cacau antes da adição de STS. A amostra A não apresentou alteração do máximo de sólidos e retardou o início de cristalização.

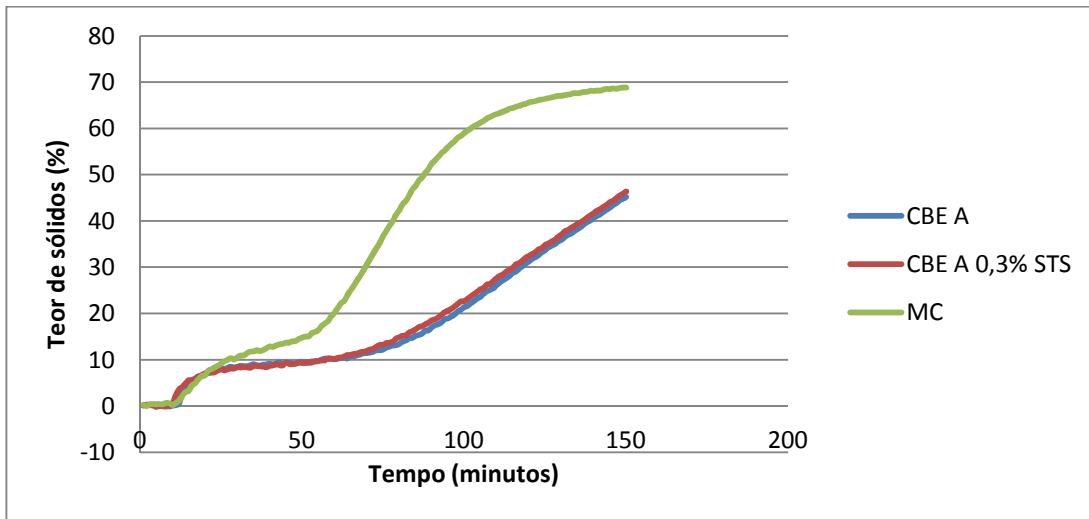


Figura 20. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC e amostras de CBE: A, e A 0,3% STS.

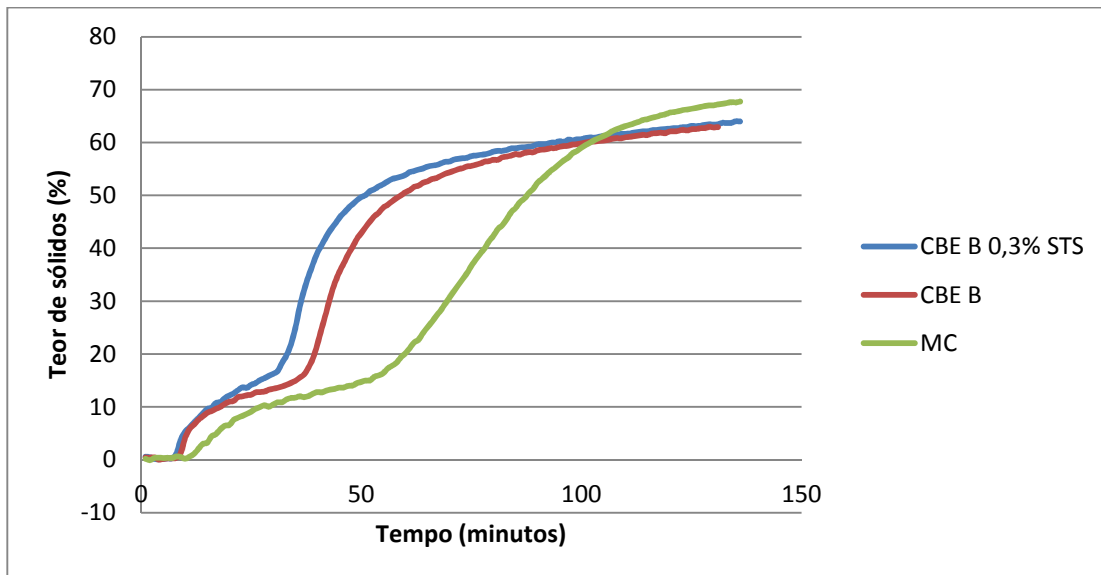


Figura 21. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC e amostras de CBE: B, e B 0,3% STS.

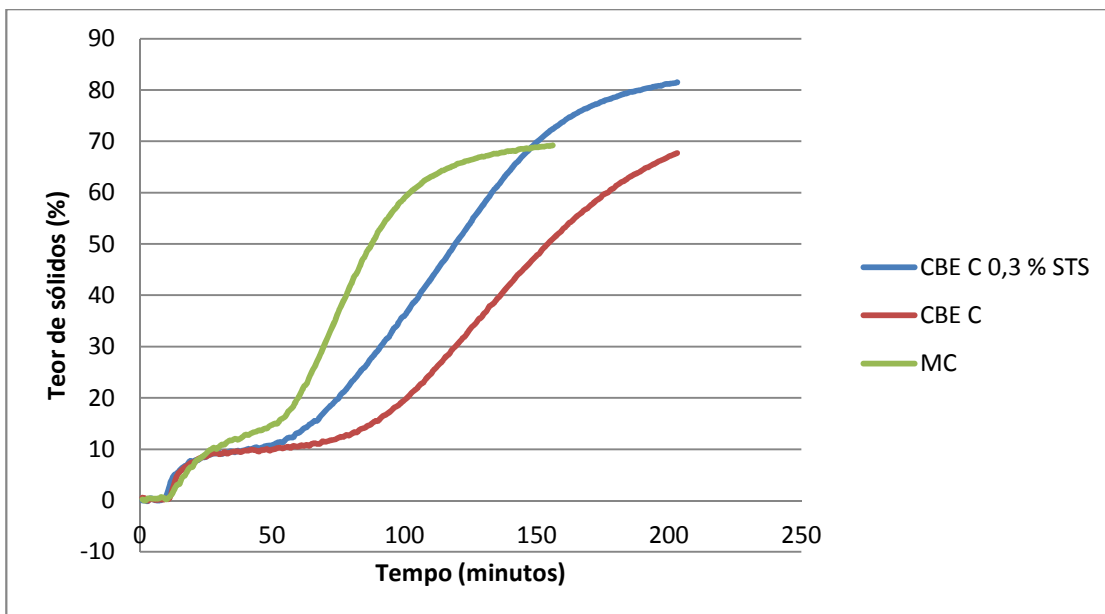


Figura 22. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC e amostras de CBE: C, e C 0,3% STS.

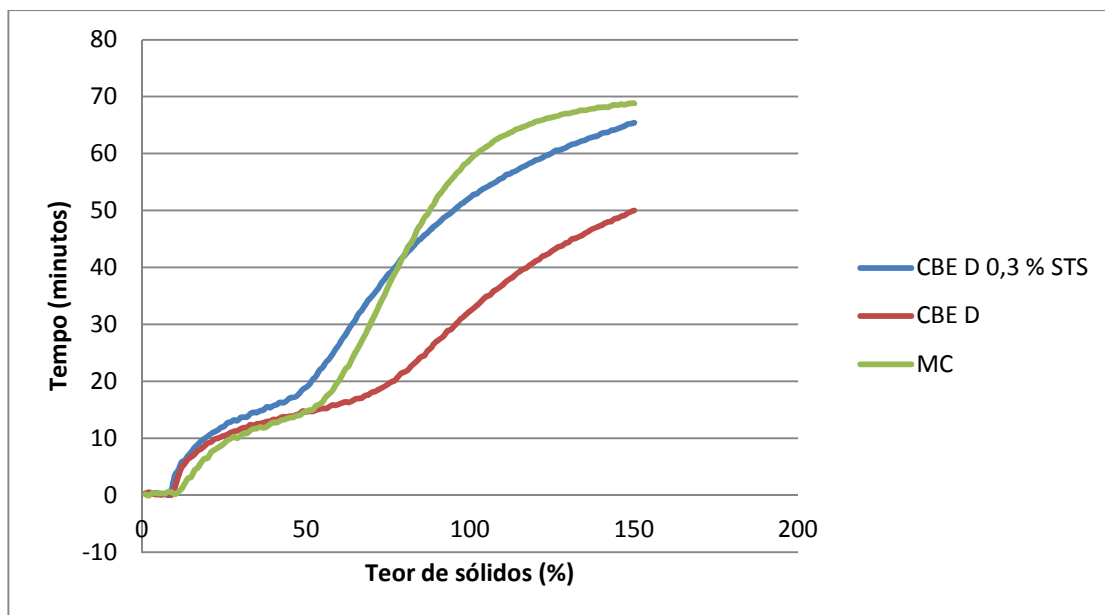


Figura 23. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC e amostras de CBE: D, e D 0,3% STS.

As Figuras de 20 a 23 apresentam as curvas de cristalização das amostras aditivadas. Como as CBEs D e C foram as que mais tiveram o perfil de cristalização alterado, tornando esse perfil mais próximo ao da MC, outras análises foram realizadas a fim de se verificar com mais detalhe o efeito do STS nessas duas amostras.

4.3 ETAPA 3: APROFUNDAMENTO DA VERIFICAÇÃO DO USO DE STS.

4.3.1 Eventos de cristalização (DSC)

Os parâmetros de cristalização avaliados para as amostras 608 e 306 aditivadas estão representados na Tabela 26.

Tabela 26. Evento de cristalização (DSC) em amostra de MC e amostras de CBE: C, C 0,3% STS, D e D 0,3% STS.

Etapa	Início (°C)	Fim (°C)	ΔT (°C)	Temp. máx. de pico (°C)	Entalpia (J/g)	Altura Pico (W/g)
MC						
Cristalização pico 1	20,25	16,74	3,51	18,51	8,350	0,1249
Cristalização pico 2	16,74	-18,75	35,49	14,78	69,59	0,3307
Cristalização pico 1 e 2	20,25	-18,75	39,0	14,78	77,94	0,3307
CBE C						
Cristalização pico 1	21,11	14,50	6,61	19,92	15,84	0,2186
Cristalização pico 2	14,50	-9,16	23,66	10,98	72,17	0,3849
Cristalização pico 1 e 2	21,11	-9,16	30,27	10,98	88,01	0,3849
CBE C - 0,3% STS						
Cristalização pico 1	23,66	19,29	4,37	21,98	7,90	0,1286
Cristalização pico 2	19,29	-7,35	26,64	11,34	79,17	0,3922
Cristalização pico 1 e 2	23,66	-7,35	31,01	11,34	87,07	0,3922
CBE D						
Cristalização pico 1	22,70	16,52	6,18	20,71	9,99	0,1113
Cristalização pico 2	16,52	-18,32	34,84	14,34	79,38	0,3265
Cristalização pico 1 e 2	22,70	-18,32	41,02	14,34	88,05	0,3265
CBE D – 0,3% STS						
Cristalização pico 1	25,58	16,95	8,63	23,56	11,17	0,0632
Cristalização pico 2	16,95	-10,76	27,71	14,52	75,0	0,3503
Cristalização pico 1 e 2	25,58	-10,76	36,34	14,52	86,17	0,3503

Com a adição de 0,3% de STS houve uma antecipação da cristalização das gorduras equivalentes, e ao visualizar os termogramas representados nas Figuras 24 e 25, nota-se que a maior interferência do aditivo foi no primeiro pico, representado pelos triacilgliceróis trissaturados (SSS), que tiveram sua cristalização antecipada com a adição de STS.

Avaliando as Figuras 24 e 25 não se observou alterações relevantes no segundo pico de cristalização das duas amostras aditivadas e conseqüentemente as energias liberadas no processo, a altura de pico, início e término de cristalização também não apresentam alterações.

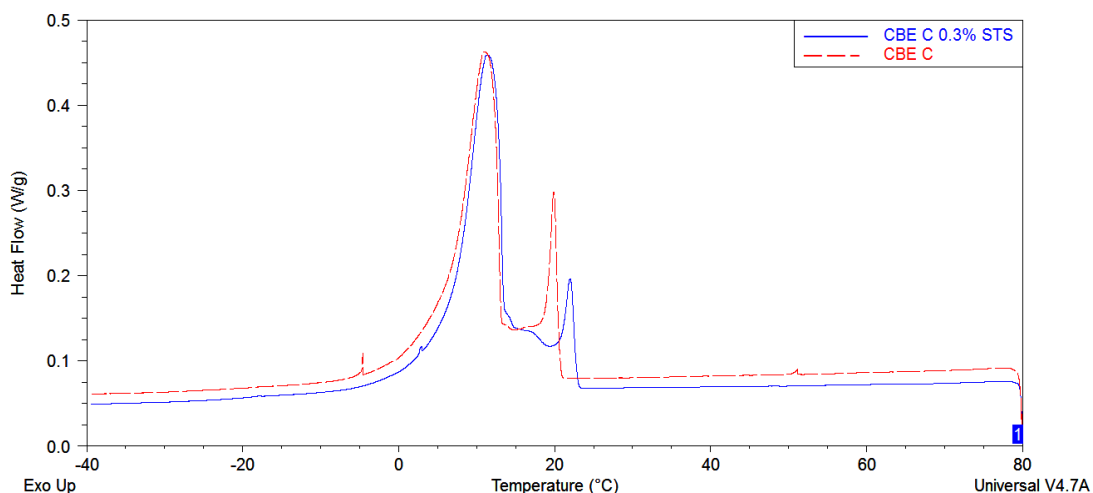


Figura 24. Eventos de cristalização (DSC) em amostras de CBE: C e C 0,3% STS.

Verificou-se que a presença de STS nas amostras provocou uma diminuição da altura do primeiro pico, o que indica uma menor intensidade de cristalização para os primeiros triacilgliceróis, possivelmente SSS.

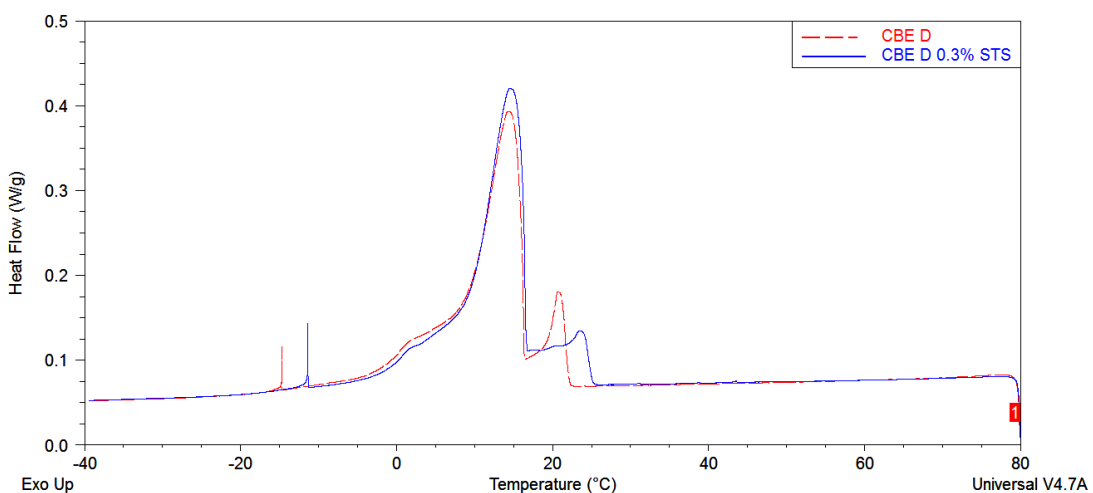


Figura 25. Eventos de cristalização (DSC) em amostras de CBE: D e D 0,3% STS.

4.3.2 Eventos de fusão por DSC

Com o intuito de analisar as possíveis alterações nas amostras de CBEs aditivadas a verificação dos eventos de fusão foi realizada e os resultados obtidos estão representados na Tabela 27.

Tabela 27. Eventos de fusão (DSC) em amostra de MC e amostras de CBE (D, D 0,3% STS, C, C 0,3% STS) após temperagem e armazenamento a 25°C STS em dois tempos T0 (0 hora) e T3 (24 horas).

Etapa	Início (°C)	Fim (°C)	ΔT (°C)	Temp. máx. de pico (°C)	Entalpia (J/g)	Altura Pico (W/g)
MC						
Fusão em T0	25,49	29,85	4,36	26,51	5,551	-0,1996
Fusão em T3	25,91	37,67	11,76	33,39	112,2	-1,749
CBE C						
Fusão em T0	25,45	39,25	13,8	29,95	46,66	-0,6819
Fusão em T3	25,48	39,19	13,7	33,31	99,27	-1,439
CBE C 0,3%STS						
Fusão em T0	25,59	32,92	7,33	26,89	3,587	-0,0754
Fusão em T3	25,70	38,84	13,14	33,69	83,13	-1,2230
CBE D						
Fusão em T0	25,49	31,52	6,03	27,23	7,744	-0,2423
Fusão em T3	26,48	38,59	12,11	34,02	111,5	-1,8330
CBE D 0,3% STS						
Fusão em T0	25,63	35,25	9,62	27,99	4,781	-0,0866
Fusão em T3	25,95	39,55	13,6	34,04	100,1	-1,5730

Embora o triestearato de sorbitana tenha elevado o teor máximo de sólidos das CBEs C e D na análise de isoterma de cristalização a 17,5°C, tornando o perfil de cristalização mais similar a MC, nos eventos de fusão esse aditivo fez com que

as CBEs demorassem mais tempo para estabilizar, uma vez que a temperatura final de fusão em T0 das CBEs aditivadas apresentou-se menor que as CBEs não aditivadas. Além disso, com a adição de STS verificou-se uma diminuição da energia necessária para o processo de fusão, como visualizado na Tabela 27. Não foram observadas alterações nos outros parâmetros de fusão, tais como altura de pico, início e fim de cristalização e temperatura máxima de pico. Os eventos de fusão podem ser visualizados também a partir dos termogramas representados nas Figuras 26 e 27.

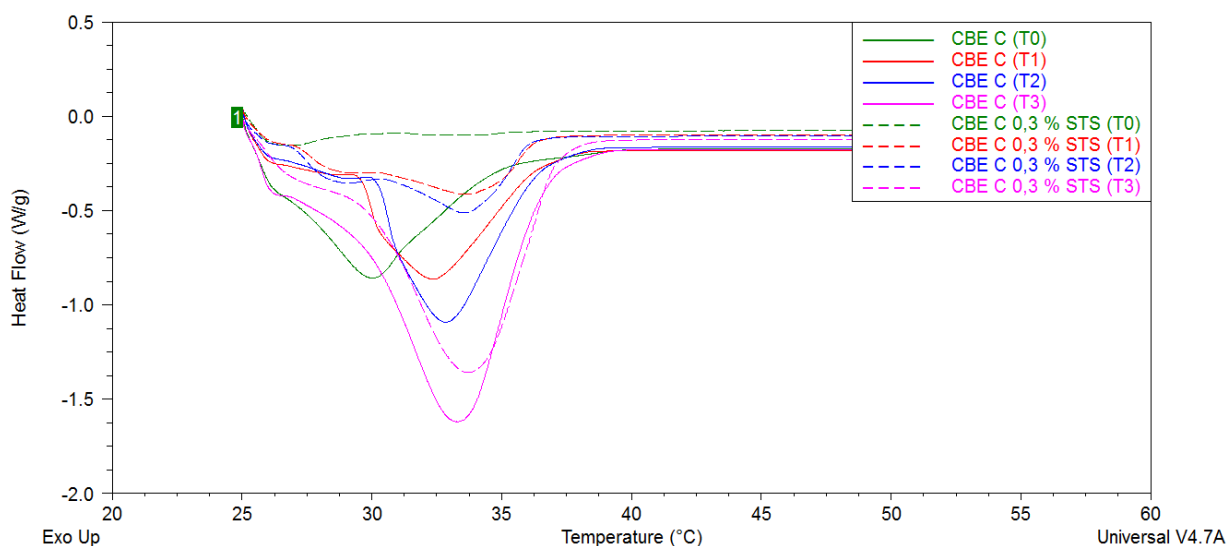


Figura 26. Eventos de fusão (DSC) em amostras de CBE (C e C 0,3% STS) em quatro tempos (T0 – 0 hora, T1 – 4 horas, T2 – 8 horas e T3 – 24 horas).

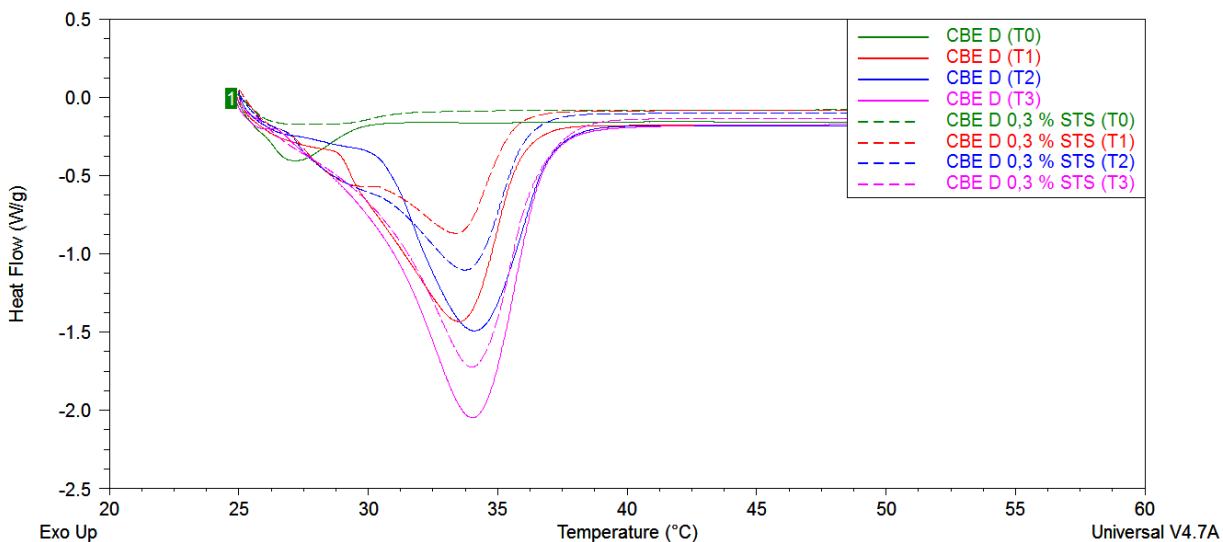


Figura 27. Eventos de fusão (DSC) em amostras de CBE (D e D 0,3% STS) em quatro tempos (T0 – 0 hora, T1 – 4 horas, T2 – 8 horas e T3 – 24 horas).

Visualiza-se nas Figuras 26 e 27 que as linhas contínuas que representam amostras de CBEs não aditivadas localizam-se abaixo das CBEs aditivadas correspondentes, apresentando maior área de pico e com isso indicando maior absorção de energia para fundir. Essa discrepância energética existente entre CBE aditivada e não aditivada ocorreu em todos os intervalos de tempo estudados, sugerindo que o STS poderia ter tornado o arranjo cristalino mais desordenado, facilitando o processo de fusão. Embora tenha sido verificado o aumento de máximo de sólidos na isoterma de cristalização a 17,5°C as amostras de CBEs acrescidas de STS fundiram-se com maior facilidade.

4.3.3 Difração de Raios-X

As formas polimórficas e as distâncias interplanares encontradas nas amostras de CBEs C e D aditivadas se encontram na Tabela 28.

Tabela 28. Distâncias interplanares (nm) de amostra de MC e amostras de CBE: C, C 0,3% STS, D e D 0,3% STS.

Amostras	Distâncias interplanares (nm)									Forma Polimórfica
	0,54	0,45	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	
MC	0,543(F)	0,459(I)	-	-	-	0,399(M)	0,387(M)	0,376(M)	0,361(M)	βV
CBE C	0,541(F)	0,459(I)	0,428(M)	-	-	0,394(I)	-	0,374(M)	-	β'
CBE C 0,3% STS	0,543(F)	0,459(I)	0,427(M)	-	-	0,395(I)	-	0,374(M)	-	β'
CBE D	0,540(F)	0,457(I)	0,422(F)	-	0,401(F)	-	0,387(F)	0,372(M)	-	βV
CBE D 0,3% STS	0,541(F)	0,459(I)	0,422(F)	-	-	0,399(F)	0,389(F)	0,375(M)	0,36(M)	βV

Indicação de intensidade dos picos: (I) intenso, (M) médio, (F) fraco

Foram detectadas alterações não relevantes nos valores das distâncias interplanares das amostras de CBEs aditivadas, demonstrando que não houve alteração no polimorfo final encontrado (Tabela 28), ressaltando que não foi avaliado por meio desta técnica a interferência do STS durante o período de estabilização das amostras, mas sim a verificação do polimorfo final, após o período de estabilização das amostras.

As Figuras 28 e 29 mostram os perfis das amostras de CBEs aditivadas, não aditivadas e da manteiga de cacau obtidos por difração de Raios-X a 25°C.

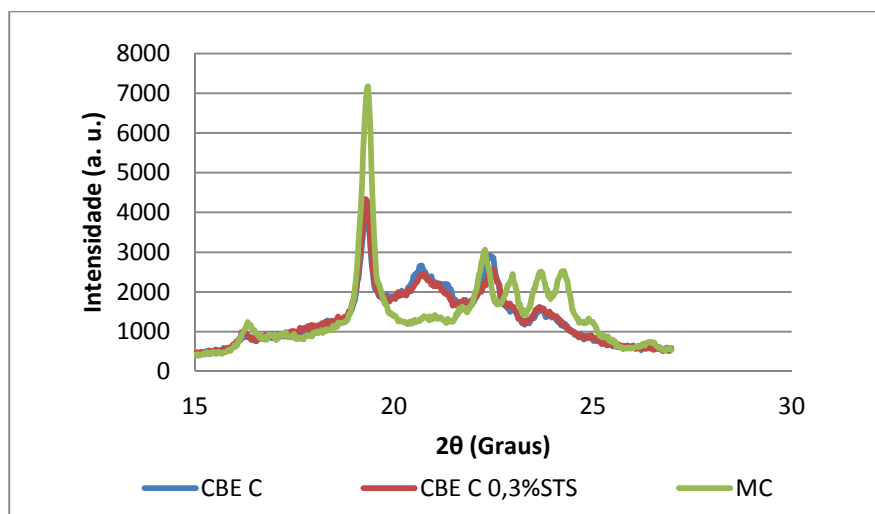


Figura 28. Difratograma a 25°C em amostra de MC e amostras de CBE (C e C 0,3% STS) após temperagem e armazenamento a 25°C por 24 horas.

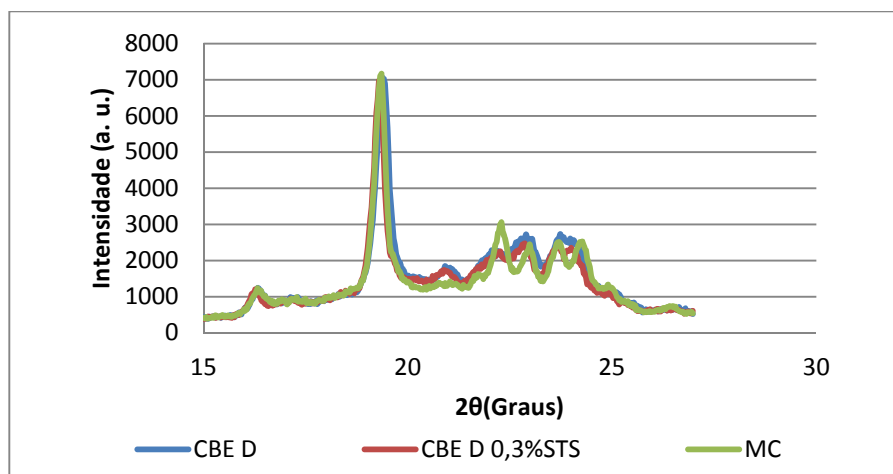


Figura 29. Difratograma a 25°C em amostra de MC e amostras de CBE (D e D 0,3% STS) após temperagem e armazenamento a 25°C por 24 horas.

As Figuras 28 e 29 permitem visualizar que a CBE D se sobrepõe à CBE aditivada, e isso ocorre também para a CBE C, não alterando o polimorfismo das gorduras: a CBE C não evoluiu para β e a CBE D manteve em β_V .

4.4 ETAPA 4: APLICAÇÃO DA CBE MAIS SIMILAR A MANTEIGA DE CACAU.

4.4.1 *Elaboração dos chocolates*

A amostra que apresentou perfil de cristalização mais similar à manteiga de cacau, de acordo com a isoterma de cristalização realizada a 17,5°C, foi a amostra D. Com isso, três chocolates foram elaborados: um com manteiga de cacau, um com a gordura equivalente D e outro com a gordura equivalente D 0,3% STS.

4.4.2 *Índice de Temperagem*

O índice de temperagem é o parâmetro avaliador da temperagem, sendo os índices abaixo de 5,0 considerados sub-temperado, o valor igual a 5,0 adequadamente temperado e valores acima de 5,0 considerados sobre-temperados (SOLLICH, 2001). Embora estes níveis sejam estabelecidos, na elaboração de chocolates a faixa de índice aceitável para uma temperagem adequada é de 5,0 a 6,0, devido a grande dificuldade de obtenção de um índice de temperagem 5,0.

Tabela 29. Temperindex em amostras de chocolate com frações lipídicas.

AMOSTRAS	TEMPERINDEX
CHOCOLATE – MANTEIGA DE CACAU	5,4
CHOCOLATE – CBE D	5,2
CHOCOLATE – CBE D 0,3% STS	5,0

Os chocolates foram temperados manualmente em mesa de mármore até a obtenção de um índice de temperagem adequado e durante esta etapa a temperatura foi controlada com o uso de um termopar. Os índices de temperagem encontrados para as amostras de chocolate após a etapa de temperagem (Tabela 29) apresentaram-se dentro da faixa considerada adequadamente temperado, o que permite ao presente estudo eliminar uma fonte de alteração: a temperagem.

4.5 Etapa 5: DIFERENCIAÇÃO DOS CHOCOLATES.

4.5.1 Viscosidade plástica e limite de fluidez

A viscosidade afeta os parâmetros de operação e deve ser levada em consideração no desenho do transporte do fluido, pois afeta tubulações, bombas, moinhos e prensas. A viscosidade altera também a temperatura de operação, uma vez que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, sendo escolhido um intervalo de temperatura adequado para o manuseio da massa (ESCRIVÁ, GARCÍA & JUNIOR, 1998).

A reologia do chocolate é geralmente avaliada através do limite de fluidez e da viscosidade (GONÇALVES & LANNES, 2010). A Tabela 30 apresenta os valores de viscosidade e limite de fluidez encontrados para os três chocolates elaborados.

Tabela 30. Viscosidade plástica (mPa.s) e limite de fluidez (Pa) em amostras de chocolate com diferentes frações lipídicas.

SAMPLES	VISCOSIDADE PLÁSTICA (mPa.s)	LIMITE DE FLUIDEZ (Pa)
CHOCOLATE – MANTEIGA DE CACAU	5663	17,7
CHOCOLATE – CBE D	5144	16,0
CHOCOLATE – CBE D 0,3% STS	5258	17,7

Os valores de viscosidade plástica e limite de fluidez encontrados foram semelhantes ao encontrados por Stroppa (2011) em formulações de chocolates com lecitina de soja e PGPR (poliglicerol poliricinoleato). Notou-se que o uso de CBE e de CBE com STS não interferiu nos parâmetros de viscosidade plástica e limite de fluidez dos chocolates.

4.5.2 Tensão de ruptura (*Snap test*)

A tensão de ruptura dos chocolates foi avaliada após o armazenamento das barras de chocolates a 20°C por 15 dias. Foi avaliada a tensão de ruptura de 10

barras para cada chocolate formulado. Os valores de *snap test* se encontram na Tabela 31.

Tabela 31. Tensão de ruptura (*Snap test*) em amostras de chocolate com diferentes frações lipídicas.

SAMPLES	TENSÃO DE RUPTURA (Kgf/cm ²)	DESVIO PADRÃO
CHOCOLATE – MANTEIGA DE CACAU	3,49	0,22
CHOCOLATE – CBE D	3,90	0,36
CHOCOLATE – CBE D 0,3% STS	5,08	0,45

A força necessária para a quebra das barras de chocolates com CBE e MC foi semelhante aos estudos de Vissotto e Gomes (2005). O valor de *snap test* do chocolate elaborado com a MC se apresentou similar ao valor do chocolate elaborado com CBE. No entanto, o chocolate com CBE D 0,3% STS apresentou *snap* maior que os demais. Pode-se sugerir que 0,3% de STS em CBE acarretou uma elevação do *snap*, ou seja, maior foi a tensão necessária para a quebra da barra de chocolate.

4.5.3 Eventos de fusão (DSC)

Após a elaboração dos chocolates, os mesmos foram fundidos, estabilizados conforme procedimento citado em material e métodos, e tiveram o seu perfil de fusão avaliado por DSC. Os valores obtidos a partir do evento de fusão se encontram na Tabela 32.

Tabela 32. Eventos de fusão (DSC) em amostras de chocolates com diferentes frações lipídicas.

Etapa	Início (°C)	Fim (°C)	ΔT (°C)	Temp. máx. de pico (°C)	Entalpia (J/g)	Altura Pico (W/g)
CHOCOLATE - MC						
Fusão	25,91	37,70	11,79	33,44	31,36	-0,5244
CHOCOLATE – CBE D						
Fusão	25,70	37,38	11,68	33,15	24,85	-0,3789
CHOCOLATE – CBE D 0,3% STS						
Fusão	25,95	37,42	11,47	33,34	24,25	-0,4007

Notou-se que a diminuição da energia provocada pelo uso do aditivo não alterou a fusão do chocolate nas condições de análise, o que pode ser considerado um resultado importante, uma vez que o aditivo melhorou o perfil de cristalização das amostras, como visualizado na isoterma de cristalização a 17,5°C, porém não tornou o produto mais instável como verificado na Tabela 32.

Verificou-se também que o chocolate formulado com MC apresentou maior estabilidade a fusão quando comparado aos chocolates formulados com CBE D e CBE D 0,3% STS, devido à maior energia absorvida no processo, o que pode estar relacionado ao maior teor de POP presente na CBE D. Não foram detectadas alterações relevantes no início de fusão, término de fusão e máxima temperatura de pico. O evento de fusão dos chocolates pode ser visualizado na Figura 30.

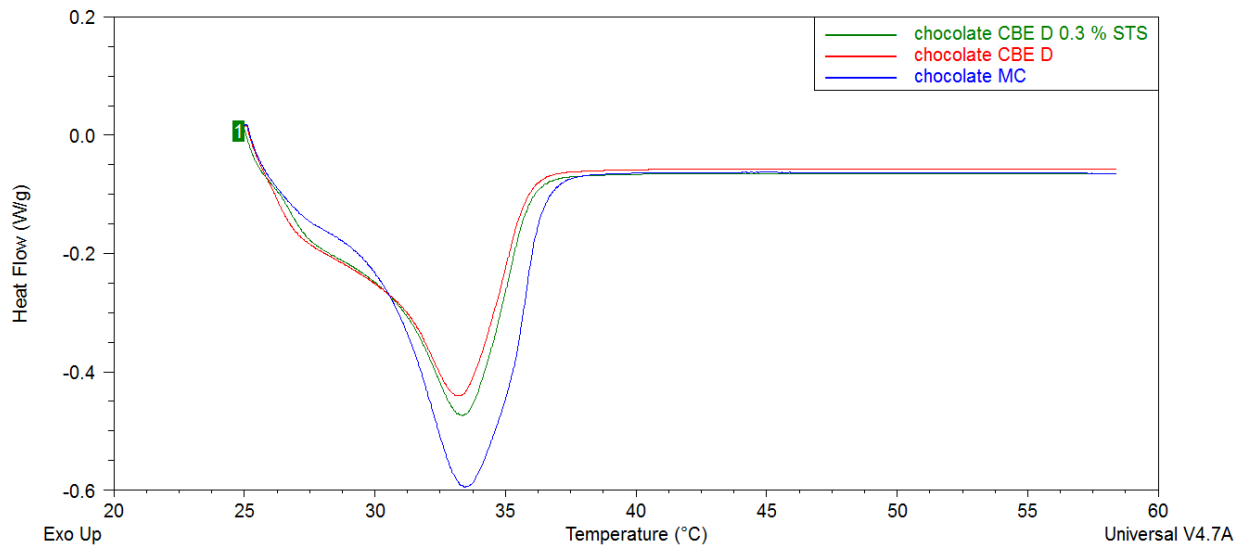


Figura 30. Eventos de fusão em amostras de chocolates com diferentes frações lipídicas: MC, CBE D e CBE D 0,3% STS.

4.5.4 Análise visual da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MVE)

Foram feitas imagens da superfície das barras dos chocolates formulados, para isso as mesmas foram cortadas em quadrados de 20 mm por 20 mm para análise. As Figuras 31 a 39 mostram as superfícies dos três chocolates formulados em três aumentos diferentes: 500 x, 1500 x e 2500 x.

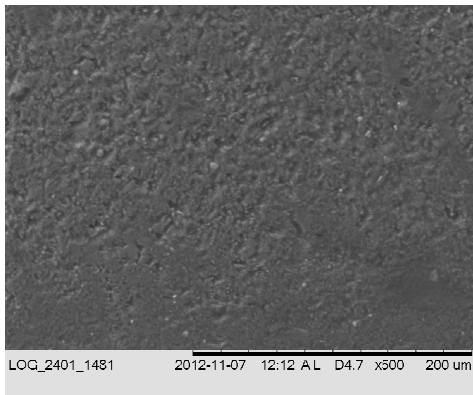


Figura 31. Imagem de amostra de chocolate formulado com MC (500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

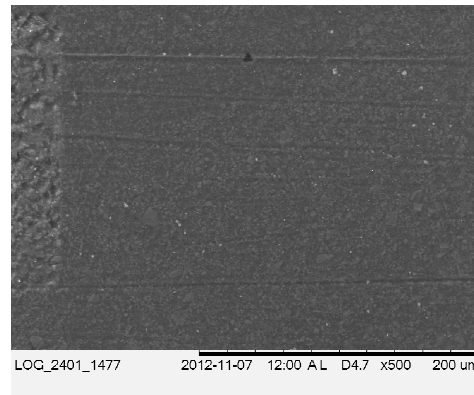


Figura 32. Imagem de amostra de chocolate formulado com CBE D (500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

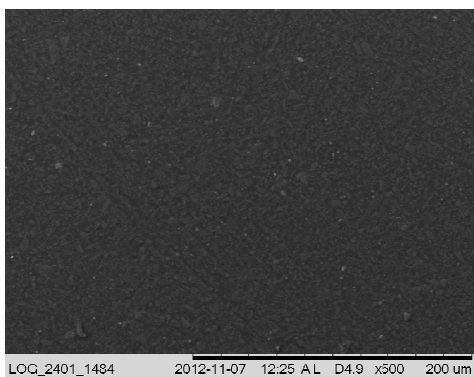


Figura 33. Imagem de amostra de chocolate formulado com CBE D 0,3% STS (500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

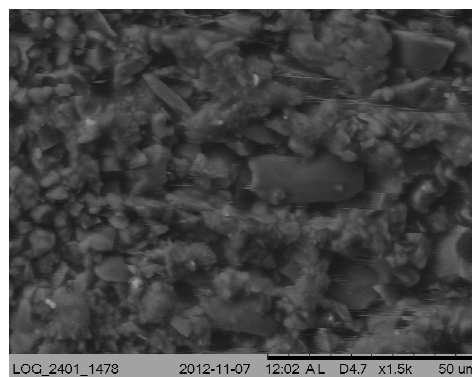


Figura 35. Imagem de amostra de chocolate formulado com CBE D (1500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

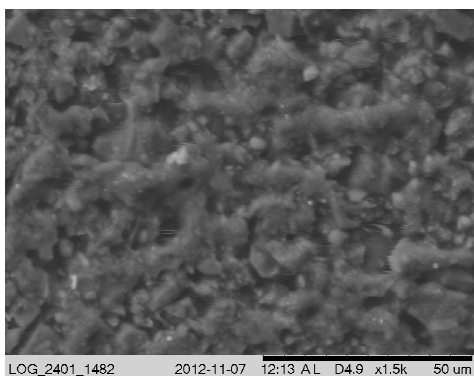


Figura 34. Imagem de amostra de chocolate formulado com MC (1500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

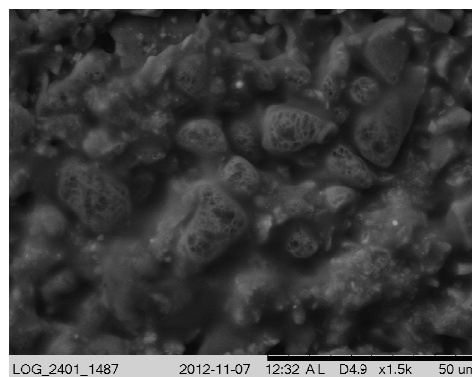


Figura 36. Imagem de amostra de chocolate formulado com CBE D 0,3% STS (1500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

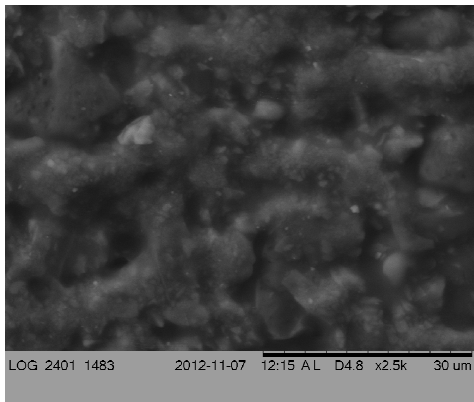


Figura 37. Imagem de amostra de chocolate formulado com MC (2500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

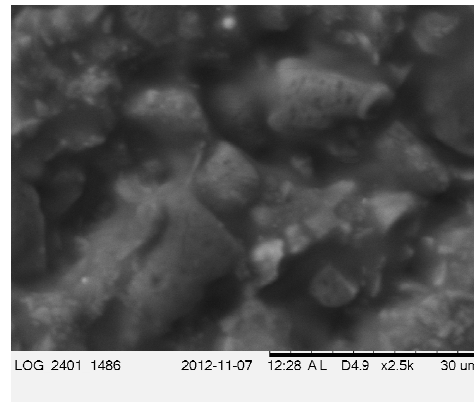


Figura 39. Imagem de amostra de chocolate formulado com CBE D 0,3% STS (2500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

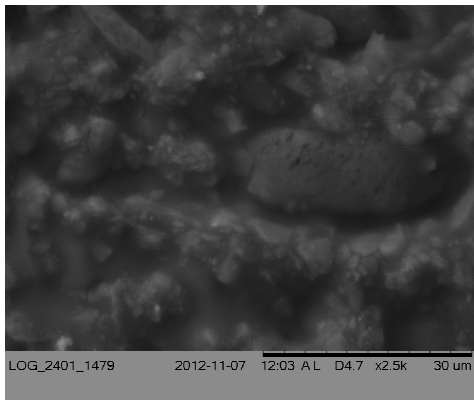


Figura 38. Imagem de amostra de chocolate formulado com CBE D (2500x) por Microscopia eletrônica de varredura.

Nas imagens feitas em 500 x notou-se uma superfície mais irregular para o chocolate formulado com manteiga de cacau, enquanto que o chocolate formulado com CBE D e o chocolate formulado com CBE D 0,3 % STS apresentaram uma superfície mais lisa, o que conferiu maior brilho aos dois chocolates com CBE.

Com aumentos de 1500 x foi possível visualizar melhor algumas estruturas formadas, sendo que a imagem da superfície do chocolate com CBE D apresentou estruturas maiores e mais bem definidas, enquanto que a imagem do chocolate com manteiga de cacau apresentou estruturas menores e mais homogêneas.

A superfície do chocolate formulado com CBE D 0,3 % STS mostrou uma espécie de encapsulação das estruturas, o que pode estar relacionado com a inibição do *fat bloom* quando há adição de STS, não permitindo a exposição de cristais.

5. Conclusões

O presente trabalho mostrou que embora as CBEs sejam conhecidas devido a sua compatibilidade com a MC, essas gorduras apresentam uma grande diversidade no comportamento de fusão, cristalização e estabilização. Essas diferenças existem tanto entre amostras de diferentes origens quanto em relação à manteiga de cacau, o que acarreta diferenças na qualidade final do chocolate.

Embora as CBEs tenham apresentado os totais de triacilgliceróis do tipo SUS, SUU, SSS e UUU semelhantes à MC, estes diferiram nos teores individuais de triacilgliceróis, principalmente nos teores de POP e SOS, o que se mostra como uma fonte de alterações no processo de cristalização, fusão e estabilização das amostras.

Avaliando-se os integrantes majoritários do grupo SUS, verificou-se que o alto teor do triacilglicerol POS pode corroborar com elevação do teor de sólidos e diminuição da energia liberada no processo de cristalização. Teores elevados do triacilglicerol SOS podem aumentar o máximo de sólidos e sugerem a formação da forma polimórfica β , enquanto que teores baixos desse triacilglicerol sugerem a formação da forma polimórfica β' . O triacilglicerol POP exerceu menor influência no comportamento de cristalização.

Todas as amostras demonstraram a necessidade de um período de estabilização e apresentaram diferenças neste aspecto. Devido à necessidade de um período de armazenamento para estabilização, a determinação de perfil de sólidos não é uma técnica adequada de diferenciação entre as amostras, pois o método indicado pela AOCS tem uma etapa de estabilização. Enquanto que os eventos de fusão após estabilização permitiram a visualização das transições nas amostras até a forma mais estável alcançada, sugerindo para futuros estudos a determinação dos polimorfos intermediários presentes durante o processo de estabilização.

Amostras de CBE podem apresentar, após a estabilização, forma polimórfica igual a MC e diferir em outros parâmetros como teor de sólidos na isoterma de cristalização a 17,5 °C e estabilidade à fusão por DSC.

A adição de 0,3% de STS favorece o aumento no teor de sólidos e a não alteração do teor de sólidos pode estar relacionado com o baixo teor de SOS.

A ação do STS se deu possivelmente devido a interações com os triacilgliceróis SSS, antecipando a cristalização, sem, no entanto alterar a forma polimórfica das amostras aditivadas.

A adição de STS tornou as amostras mais instáveis à fusão, embora esta desvantagem não tenha sido verificada no produto final elaborado.

O uso de CBE D em chocolate não alterou o *snap test*, enquanto que o uso de CBE D com 0,3 % de STS elevou este parâmetro, sugerindo uma ação coesiva do STS na massa do chocolate.

A viscosidade plástica e limite de fluidez não foram alterados com o uso de CBE e com a adição de STS.

O uso de CBE e de STS demonstrou a formação de diferentes estruturas visualizadas por MEV, indicando uma mudança no arranjo dos cristais.

Este trabalho conseguiu diferenciar as CBEs em relação à MC, além de elevar o máximo de sólidos na isoterma de cristalização com a adição de STS, sem alteração do polimorfo final formado, com modificações nas estruturas cristalinas do chocolate e alterações em sua textura de forma desejada.

6. Referências

ABICAB. Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados. Disponível em <http://www.abicab.org.br/index_home.htm>. Acesso em: 21 de ago. de 2011.

AFOAKWA, E.O. PATERSON, A. FOWLER, M. VIEIRA, J. Influence of tempering and fat crystallization behaviours on microstructural and melting properties in dark chocolate systems. **Food Research International**. Ontario, v.42, p. 200–209, 2009.

AOCS. (2009). **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: American Oil Society.

ARRUDA, D. H. DIMICK, P. S. Phospholipid Composition of Lipid Seed Crystal Isotales from Ivory Coast Cocoa Butter. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v. 68, n. 06, p. 385-390, 1991.

AWAD, T. S. MARANGONI, A. G. (2006) Ingredient Interactions Affecting Texture and Microstruture of Confectionery Chocolate. In. McPHERSON, A. GAONKAR, A. G. (Eds.) **Ingredient Interactions: Effects on Food Quality**. 2nd Ed. CRC Press: New York, pp. 428-433.

BASSO, R. C. *et al.* Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallization of palm oil. **Food Chemistry**. Oxford. v. 122, n. 4, p. 1185-1192, 2010.

BECKETT, S. T. (2008) The History of Chocolate. In. BECKETT, S. T. **The Science of Chocolate**. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2nd Ed. Cap. 1 e 2, p. 1-23 (a)

BECKETT, S. T. (2008) The History of Chocolate. In. BECKETT, S. T. **The Science of Chocolate**. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2nd Ed. Cap. 10, p. 243 (b).

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. Resolução. **Resolução nº 384, de 5 de agosto de 1999**. Aprova REGULAMENTO TÉCNICO PARA O USO DE ADITIVOS ALIMENTARES, ESTABELECENDO SUAS FUNÇÕES E SEUS LIMITES MÁXIMOS PARA A CATEGORIA DE ALIMENTOS 3 – GELADOS COMESTÍVEIS. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/384_99.htm>. Acesso em: 25 nov. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. Resolução. **Resolução - CNNPA nº 12, de 1978**. Aprova NORMAS TÉCNICAS ESPECIAIS. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_chocolate.htm>. Acesso em: 28 ago. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. Resolução **RDC n. 227, de 28 de agosto de 2003**. Aprova Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Chocolate e Chocolate Branco. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/rdc/227_03rdc.htm. Acesso em: 10 mar. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. Resolução **RDC n.264, de 22 de setembro de 2005**. Aprova Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Chocolate e Chocolate Branco. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18823&word=chocolate>>. Acesso em: 16 ago. 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. **Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999.** Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5: balas, confeitos, bombons, chocolates e similares. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/387_99.htm>. Acesso em: 01 de novembro de 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Anvisa. Legislação. VisaLegis. **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005.** Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005.

CEPLAC. Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira. Disponível em: <http://www.ceplacpa.gov.br/site/?page_id=2008>e<http://www.ceplacpa.gov.br/site/?page_id=229>. Acesso em: 21 de ago. de 2011.

CERDEIRA, M. CANDAL, R.J. HERRERA, M. L. Analytical Techniques for Nucleation Studies in Lipids: Advantages and Disadvantages. **Journal of Food Science**. Chicago. v. 69, n. 9, p. 185-191, 2004.

CHAPMAN, G. M. AKEHURST, E. E. WRIGHT, W. B. Cocoa Butter and Confectionery Fats. Studies Using Programmed Temperature X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign. v. 48, n. 12, p.824-830, 1971.

CHATT, E. M. (1953). History. In. CHATT, E. M. **Cocoa – Cultivation processing analysis**. New York: Interscience Publishers, Inc, cap. 1, p. 1-12.

CME GROUP. Chicago Mercantile Exchange. Disponível em: <<http://www.cmegroup.com/trading/agricultural/softs/cocoa.html>>. Acesso em: 21 de ago. de 2011.

CODEX ALIMENTARIUS. Azúcares, productos del cacao y el chocolate y productos diversos. **CODEX STAN 147-1985**, Roma, Itália : FAO/OMS, v.11, p. 90, 1995a.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex general standard for food additives. **CODEX STAN 192-1995**, Roma, Itália: FAO/OMS, p. 2, 1995b.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Chocolate and Chocolate Products. **CODEX STAN 87-1981**, Roma, Itália: FAO/OMS, Rev. 1, 2003. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/web/index_en.jsp> .Acesso em: 29 de ago. de 2011.

COHEN, K. O. LUCAS, V. JACKIX, M. N. H. Revisão: Temperagem ou Pré-Cristalização do Chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**. Campinas. v.7, n.1, p. 23-30, 2004.

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

COHEN, K. O. JACKIX, M. N. H. Características químicas e física da gordura de cupuaçu e da manteiga de cacau. **Embrapa**. Planaltina. p.22. 2009.

CULLITY, B. D. STOCK, S. R. (2001). Diffraction I: Geometry. In: CULLITY, B. D. STOCK, S. R. **Elements of x-ray Diffraction**, New Jersey, Prentice Hall, cap. 3, p. 664.

DIMICK, P. S. (1999). Compositional effect on crystallization of cocoa butter. In: WIDLAT, N. (Ed.) **Physical Properties of Fats, Oils, and Emulsifiers**. Champaign, IL: AOCS Press, cap. 9, p 140–163.

DHILLON, G. S. BRAR, S. K. KAUR, S. & VERMA, M. Rheological Studies During Submerged Citric Acid Fermentation by *Aspergillus niger* in Stirred Fermentor Using Apple Pomace Ultrafiltration Sludge. **Food Bioprocess Technology**. Springer. 2011.

DOBARGANES, M. C. VELASCO, J. DIEFFENBACHER, A.. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats. **Pure and Applied Chemistry**. New York. v. 72, p.1563-1575, 2000.

ESCRIVÁ, M. V. G. GARCÍA, N. H. P. JUNIOR, A. M.. Comparação das propriedades reológicas da massa de cacau torrada convencionalmente e por microondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas. v. 18, n. 2, 1998.

EUROMONITOR. Euromonitor International. Disponível em: <<http://www.euromonitor.com/>>. Acesso em: 24 de setembro de 2011.

FALCÃO, M. A. MORAIS, R. R. CLEMENT, C . R. Influência da Vassoura de Bruxa na Fenologia do Cupuaçuzeiro. **Acta Amazônica**, Manaus. v. 29, n.1, p. 13-19, 1999.

FOUBERT, I. VANHOUTTE, B. DEWETTINCK, K. Temperature and concentration dependent effect of partial glycerides on milk fat crystallization. **European Journal of Lipid Science and Technol**g. Weinheim, 106, 531-539, 2004.

FDA. U. S. Food and Drug Administration. Code of Federal Regulations Title 21. Capítulo. 1, Subcapítulo. B, Parte. 163. Cocoa Products. Disponível em:<<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcr/CFRSearch.cfm?CFR>

Part=163&showFR=1&subpartNode=21:2.0.1.1.36.2>. Acesso em: 29 de ago. de 2011.

GEERAERT, E. SANDRA, P. Capillary GC of Triglycerides in fats and oils using a high temperature phenylmethylsilicone stationary phase. Part II. The analysis of chocolate fats. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign. v. 4, n. 1, p. 100-105, 1987.

GONÇALVES, E. V. LANNES, S. C. S. Chocolate rheology. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas. v.30, n.4, p.845-851, 2010.

GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J. L. PADLEY, F. B. (1986) **The Lipid Handbook**. Chapman & Hall, London, New York.

GRUNENVALDT, F. L. (2009). Avaliação do desempenho tecnológico e das propriedades físicas e sensoriais de chocolates produzidos com misturas de manteiga de cacau e gorduras *low/zero trans*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas.

HARTMAN, L. LAGO, R. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**. v.22, p.475-476, 1973.

HINDLEA, S. A. POVEYA, M. J. W. SMITH, K. W. Characterizing Cocoa Butter Seed Crystals by the Oil-in-Water Emulsion Crystallization Method. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign. v.79, n.10, p.993-1002, 2002.

ICCO. International Cocoa Organization. Disponível em: <http://www.icco.org/pdf/An_report/AnnualReport20082009.pdf>. Acesso em: 22 de ago. de 2010 (A).

ICCO. International Cocoa Organization. Disponível em: <<http://www.icco.org/about/chocolate.aspx>>. Acesso em: 21 de ago. de 2011 (B).

JACKSON, K. (1994) Recipes. In: BECKETT, S. T. (ed.) **Industrial chocolate manufacture and use**. London: Chapman & Hall, 2nd Ed. p.257-280.

JACOBSBERG, B. HO, C. H. Studies in Palm Oil Crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.53, p. 609-617, 1976.

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, D. JAKOVLJEVIC, J. Chocolate Pre-crystallization: a review. **Acta Alimentaria**, Manaus. v. 24, n.3, p. 225-239, 1995.

JURRIENS, G. (1968). **Analysis and Characterization of Oils and Fats and Fat Production** (ed. Boekennoogen, H.A.), v. 2. Interscience, London, New York, Sydney.

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

KAWAMURA, K. The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil, II. **Journal of American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.57, n. 1, p.48-52, 1980.

KEEN, C. L. Chocolate: food as medicine/medicine as food. **Journal of the American College of Nutrition**, New York, v.20, n. 5, p. 436S-439S, 2001.

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

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

LUCAS, V. (2001) **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolates**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LUCAS, 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**, Campinas. v.9, n.1, p. 63-68, 2006.

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.

METIN, S. HARTEL, R. W. (2005) Crystallization of Fats and Oils. In. SHAHIDI, F. (Ed) (6^a Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., v. 6, cap. 2, p. 45-76.

McGAULEY, S. E. MARANGONI, A. G. (2002) Static Crystallization Behavior of Cocoa Butter and Its Relationship to Network Microstructure. In. MARANGONI, A. G. NARINE, S. (Eds.) **Physical Properties of Lipids**. New York: Marcel Dekker, cap. 4.

MINIFIE, B. W. (1970). History of cocoa and chocolate. In. MINIFIE, B. W. **Chocolate, Cocoa, and Confectionery: Science and Technology**. 3rd Ed. London: J & A Churchill, Cap. 1, p. 01-24 (a).

MINIFIE, B. W. (1970). Chocolate Manufacture. In. MINIFIE, B. W. **Chocolate, Cocoa, and Confectionery: Science and Technology**. 3rd Ed. London: J & A Churchill, Cap. 5, p. 88-104 (b).

MININ, V. P. R. CECCHI, H. M. Avaliação da composição em ácidos graxos de barras de chocolate ao leite. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas. v. 18, n. 01, 1998.

MIURA, S. YAMAMOTO, A. SATO, K. Effect of monoacylglycerols on the stability of model cream using palm oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v. 104, n. 12, p. 819-824, 2002.

NORBERG, S. KARLSHAMNS, A. (2006) Chocolate and confectionery fats. In: Gunstone, F. (ed.) **Modifying lipids for use in food**. Oxford: Woodhead Publishing, p. 491-496.

PERNETTI, M. VAN MALSSSEN, K. F. FLÖTER, E. BOT, A. Structuring of edible oils by alternatives to crystalline fat. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Holanda. v.12, n.4-5, p. 221-231, 2007.

QUAST, L. B. LUCAS, V. DEMIATE, I. M. SANTOS, R. D. QUAST, E. KIECKBUSCH, T. G. Avaliação de propriedades térmicas de manteiga de cacau e gorduras alternativas. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Paraná, p.387-397, junho. 2011. Disponível em: <<http://revistas.utfpr.edu.br/pg/index.php/rbta/article/view/912>>. Acesso em: 30 out. 2012.

RAFECAS, M. CODONY, R. **Estudio nutricional del cacao y productos derivados: resumen**. Universitat de Barcelona. p. 01-16, 2000.

RIBEIRO, A. P. B. GRIMALDI, R. GIOIELLI, L. A. SANTOS, A. O. CARDOSO, L. P. GONÇALVES, L. A. G..Thermal behavior, microstructure, polymorphism, and

crystallization properties of zero trans fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil. **Food Biophysics**. v.4, p.106-118, 2009 (a)

RICHTER, M. LANNES, S. C. S. Ingredientes usados na indústria de chocolates. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. São Paulo. v. 43, n. 3, p. 357-369, 2007.

SATO, K. (2001) Molecular aspects in fat polymorphism. In. WIDLAK, N. HARTEL, R. NARINE, S. **Crystallization and Solidification Properties of Lipids**. Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 1-16.

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

SABERI, A. H. LAI, O. M. TORO-VÁZQUEZ, J. F. Crystallization kinetics of palm oil in blends with palm-based diacylglycerol. **Food Research International**. v. 44, p. 425-435, 2011.

SATO, K. UENO, S. (2005) Polymorphism in Fats and Oils. In. SHAHIDI, F. (Ed) (6^a Ed.) **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., v. 6, cap. 3, p. 77-120.

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

SHUKLA, V. K. S. (2006) Cocoa Butter, Cocoa Butter Equivalents, and Cocoa Butter Substitutes. In. AKOH, C. C. (Ed.) **Handbook of Functional Lipids**. New York: Taylor & Francis Group, p.285-286.

SIEW, W. L. NG, W. L. Influence of diglycerides on crystallization of palm oil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. 79, 722-726, 1999.

SILVA, F. A. M. BORGES, M. F. M. FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**. v. 22, n. 1, p.94-103, 1999.

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

STROPPIA, Valter Luís Zuliane. **Influência de lecitina e pgpr no processo de microestruturação de chocolate amargo**. 2011. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, 2011.

TALBOT, G. Chocolate temper. (2009) In: BECKETT, S.T (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 4nd Ed. USA: Blackwell Publishing, p. 268.

TAN, C. P. CHE MAN, T. B. Differential scanning calorimetric analysis of palm oil, palm oil based products and coconut oil: effects of scanning rate variation. **Food Chemistry**. Colney, 76, 89-102, 2002.

TANABE, N. A. HOFBERGER, R. (2006) Chocolate. In. HUY, Y. H. **Handbook of Food Science, Technology and Engineering**. New York: Taylor & Francis Group. v. 4, p.3-7.

TIETZ, R. A. HARTEL, R. W. Effects of minor lipids on crystallization of milk fat-cocoa butter blends and bloom formation in chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 77, 763-771, 2000.

TIMMS R E (2003), Confectionery fats handbook - Properties, production and application, Dundee, Oily Press.

THOMAS, A. (1987). Fats and Fatty Oils. In. GERHARTZ, W. YAMAMOTO, Y. S. KAUDY, L. ROUNSAVILLE, J. F. SCHULZ, G. (Eds) **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim: VCH, v. A10, p. 173-243.

TORO-VAZQUEZ, J. F. RANGEL-VARGAS, E. DIBILDOX-ALVARADO, E. CHARÓ-ALONSO, M. A. Crystallization of cocoa butter with and without polar lipids evaluated by rheometry, calorimetry and polarized light microscopy. **European Journal of Lipid Science and Technology**. v.107, p. 641–655, 2005.

VISSOTTO, F. Z. GOMES, C. R. Caracterização do comportamento reológico e da textura de chocolates sem sacarose. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.8, n.2, p. 107-111, 2005.

YONG, F. V. K. Interchangeability of Fats and Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, v.62, n.2, p.372-375,1985.

WOLLGAST, J. ANKLAN, E. Polyphenols in chocolate: is there a contribution to human health. **Food Research International**. n.33, p.449-459, 2000.

WRIGHT, A. J. HARTEL, R. W. NARINE, S. S. MARANGONI, A. G. The effect of minor components on milk fat crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 77,463-475, 2000.

WRIGHT, A. J. MARANGONI, A. G. Effect of DAG on milk fat TAG crystallization. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, 79, 395-402, 2002.

7. Anexos

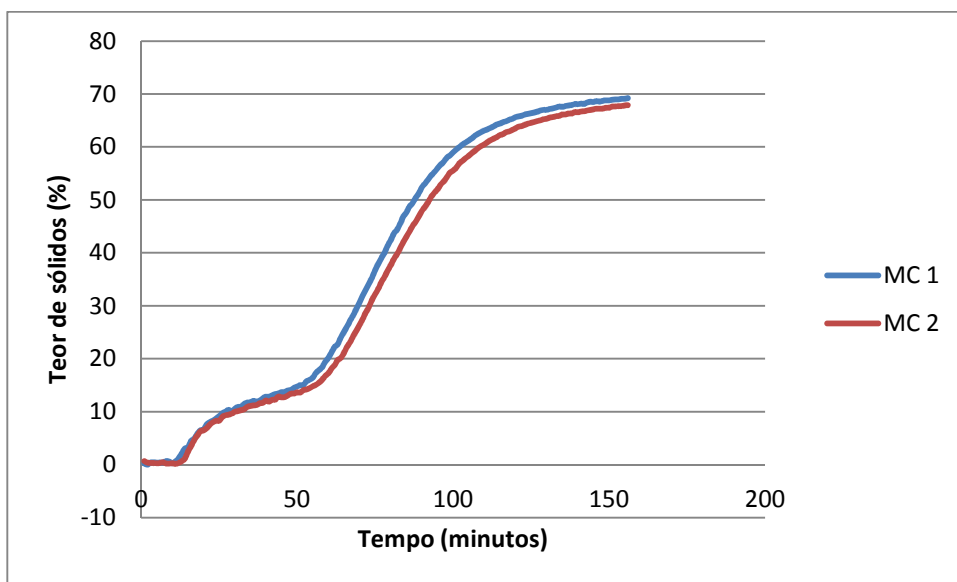


Figura 40. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de MC.

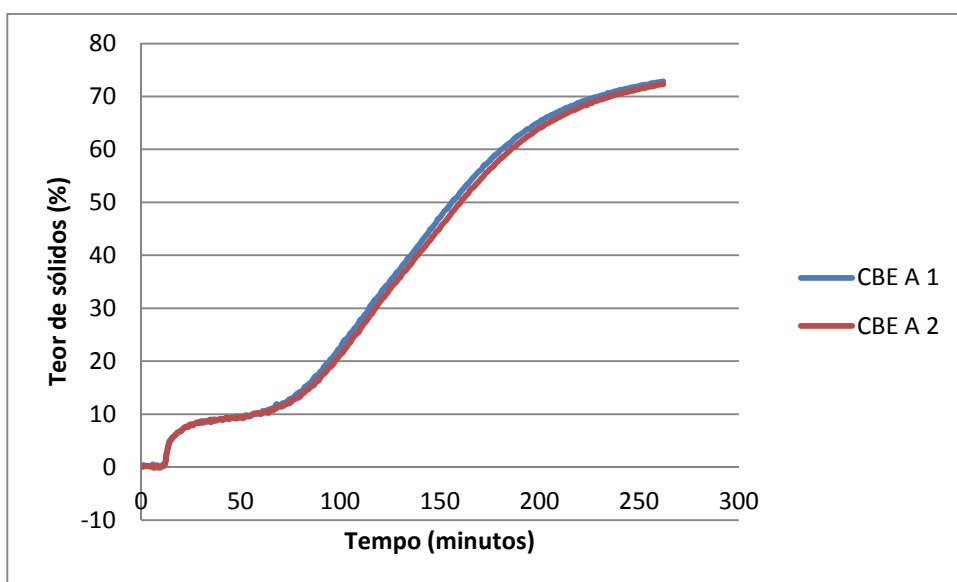


Figura 41. Isoterma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (A).

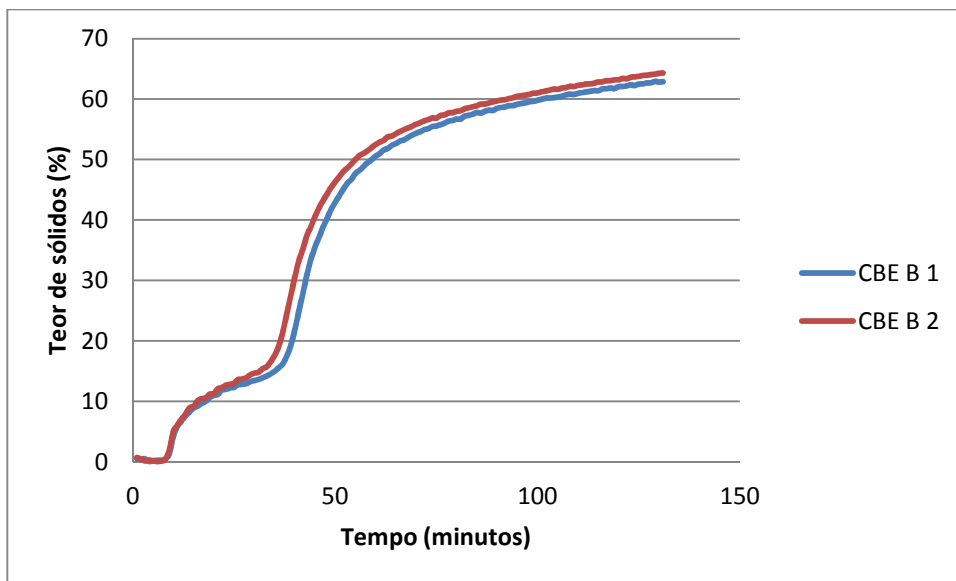


Figura 42. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (B).

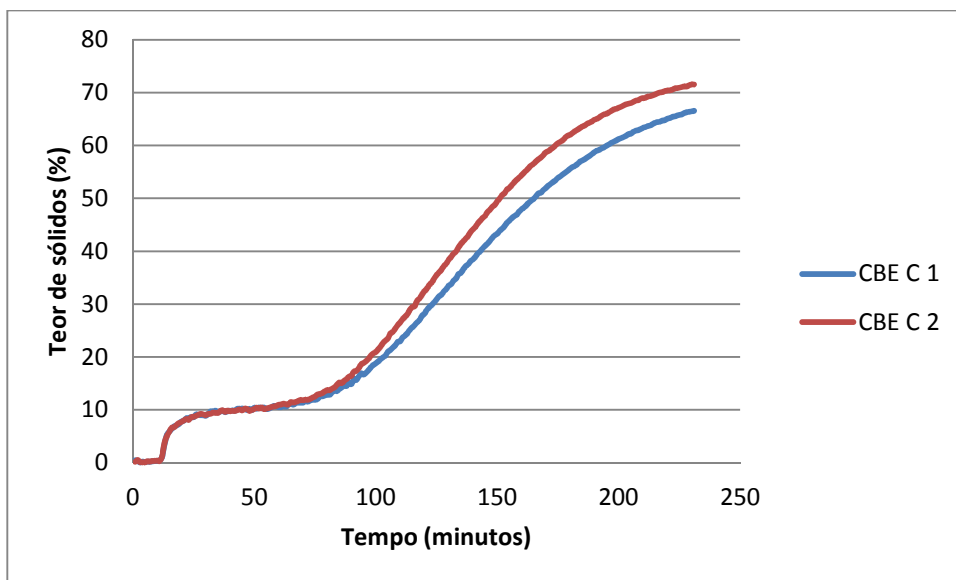


Figura 43. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (C).

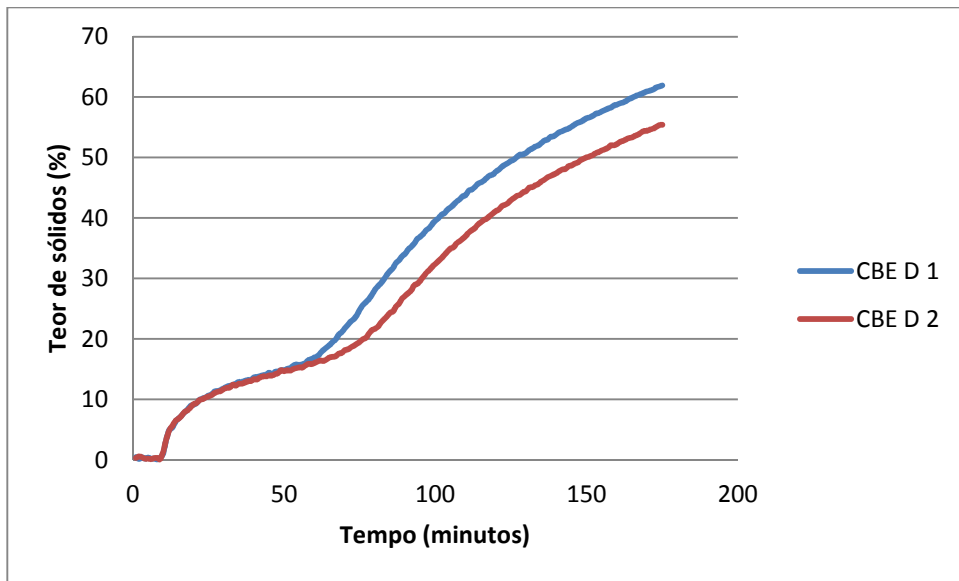


Figura 44. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra CBE (D).

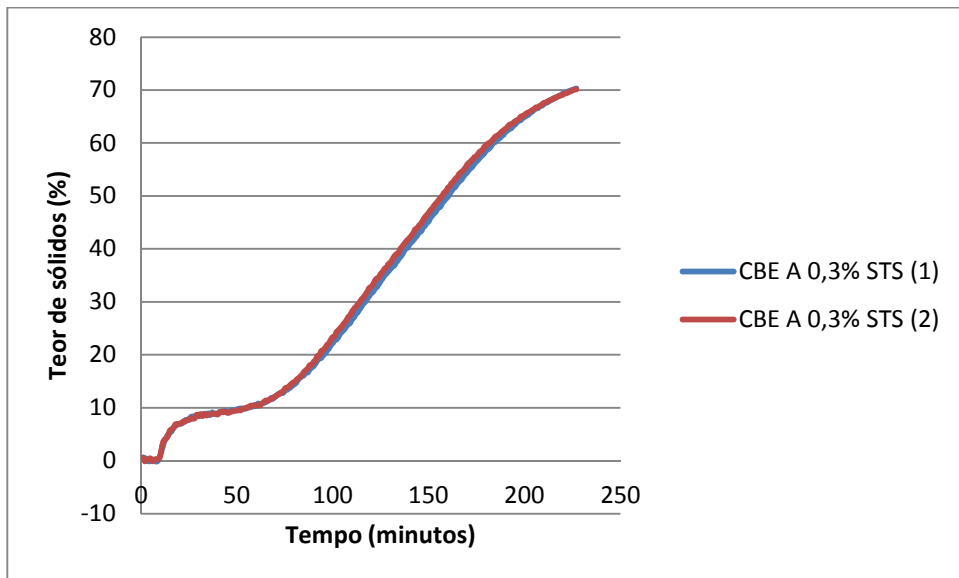


Figura 45. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (A 0,3% STS).

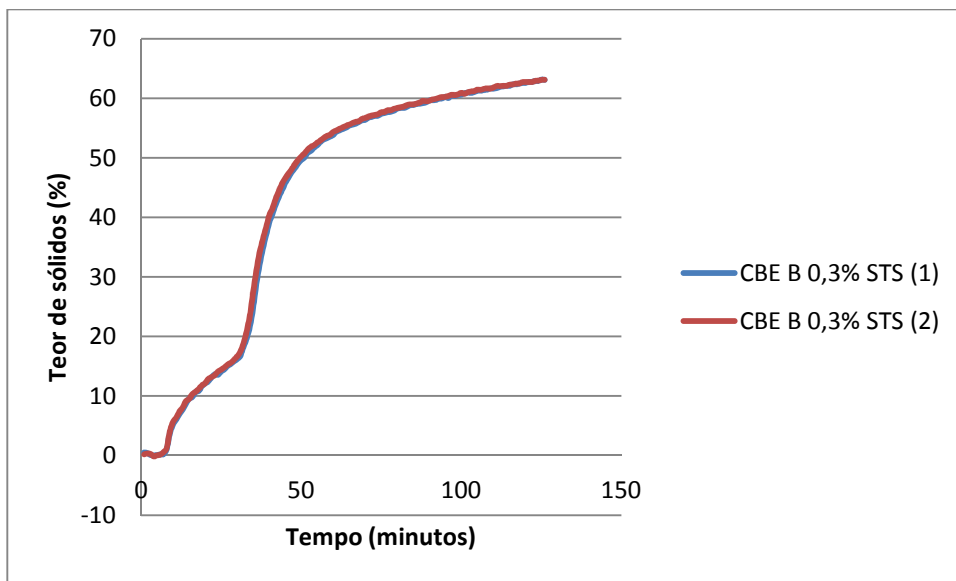


Figura 46. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (B 0,3% STS).

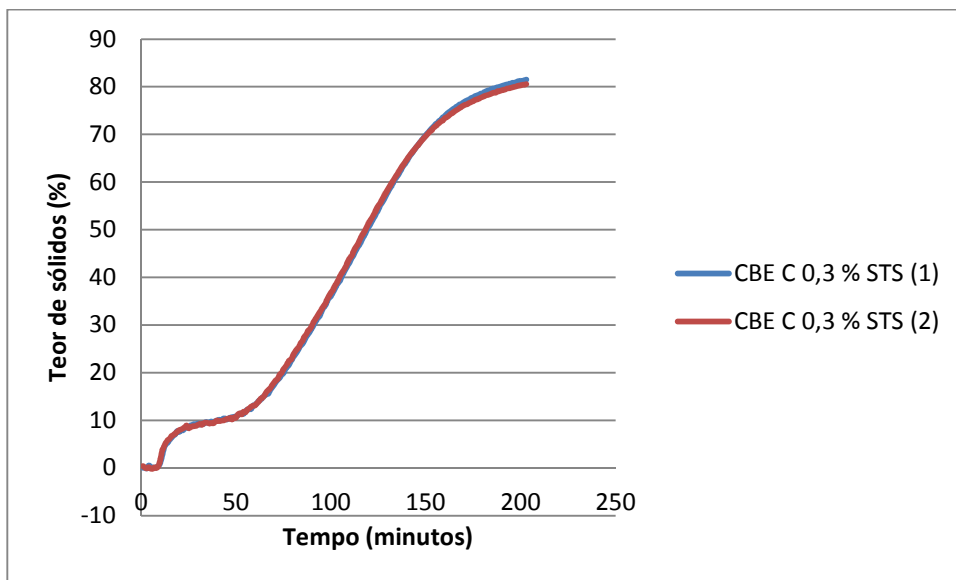


Figura 47. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (C 0,3% STS).

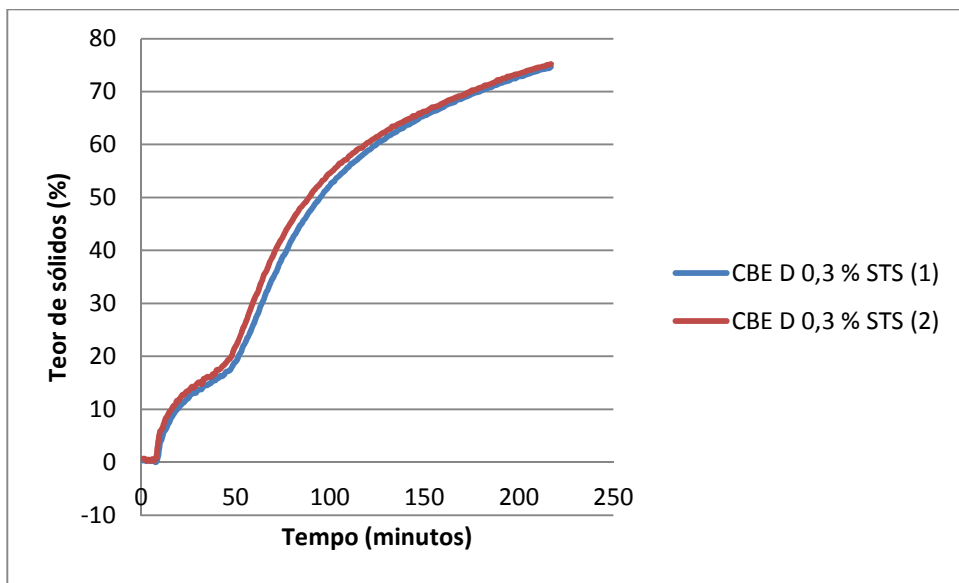


Figura 48. Isotherma de cristalização a 17,5°C em amostra de CBE (D 0,3% STS).