



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de
Alimentos**



Sayuri Clarice Shintani Corzzini

**CRISTALIZAÇÃO DA MANTEIGA DE CACAU E SEUS SUBSTITUTOS
NO CHOCOLATE**

Trabalho de Conclusão de
Curso de Graduação em
Engenharia de Alimentos
Nome do Orientador: Dra. Ana
Paula Badan Ribeiro

**Campinas – SP
Dezembro, 2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

C819c Corzzini, Sayuri Clarice Shintani, 1994-
Cristalização da manteiga de cacau e seus substitutos no chocolate / Sayuri Clarice Shintani Corzzini. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Ana Paula Badan Ribeiro.
Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Manteiga de cacau. 2. Chocolate. 3. Substitutos da manteiga de cacau. I. Ribeiro, Ana Paula Badan. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações adicionais, complementares

Titulação: Engenheiro de Alimentos

Data de entrega do trabalho definitivo: 28-11-2017

Sayuri Clarice Shintani Corzzini

**CRISTALIZAÇÃO DA MANTEIGA DE CACAU E SEUS
SUBSTITUTOS NO CHOCOLATE**

Campinas, 28 de novembro de 2017

Profa. Doutora Ana Paula Badan Ribeiro

Resumo

A manteiga de cacau é um ingrediente essencial em chocolate. É responsável pelas suas características, como brilho, textura e liberação de sabor na degustação. A cada ano, a demanda por produtos de chocolate e derivados do cacau aumenta, contudo, a oferta de cacau não acompanha esse crescimento e, inclusive, vem caindo devido à pragas e crises econômicas e sociais nos principais países produtores. Por essa razão surge a necessidade de se explorar alternativas lipídicas para a manteiga de cacau.

Esse trabalho apresenta uma revisão bibliográfica das alternativas desta importante fonte lipídica, também conhecidas como *Cocoa Butter Alternatives* (CBAs), e dissertar sobre o impacto da adição das mesmas nas propriedades de cristalização do chocolate. Para isso, apresentou-se uma breve introdução sobre lipídios e suas formas de cristalização, seguido do processamento do cacau e do chocolate para, então, contextualizar a literatura sobre as CBAs. O trabalho faz uma contribuição à área de conhecimento que contempla os principais defeitos do chocolate e seus derivados e como as gorduras alternativas podem mitigá-los.

Abstract

Cocoa butter is an essential ingredient in chocolate. It is responsible for its characteristics, such as brightness, texture and flavor release in the mouth. Each year, the demand for cocoa and chocolate products increases. Not only the supply of cocoa does not follow the demand's growth, it also has been falling due to plagues and socio-economics crises in the main producing countries. For this reason, the need arises to explore lipid alternatives for cocoa butter.

This work presents a bibliographical review of the alternatives of this important lipid, also known as Cocoa Butter Alternatives (CBAs), and to discuss the impact of adding them to the crystallization properties of chocolate. For this, a brief introduction about lipids and their forms of crystallization was presented, followed by the processing of cocoa and chocolate to contextualize the literature on CBAs. The report contributes to the area of knowledge that addresses the main defects of chocolate and its derivatives and how the alternative fats can mitigate them.

Sumário

1. Introdução.....	1
2.1 Ácidos Graxos.....	3
2.2 Triacilgliceróis	4
2.3 Propriedades físico-químicas dos lipídios	5
2.3.1 Propriedades Reológicas.....	6
2.3.2 Densidade.....	6
2.3.3 Ponto de fusão.....	6
3. Cristalização de gorduras.....	8
3.1 Sistemas cristalinos	8
3.2 Processo de cristalização	10
3.3 Formas cristalinas comuns em lipídios e suas consequências no produto final	11
4. Cacau.....	14
4.1 Pré-processamento e processamento do cacau.....	14
4.1.1 Pré-processamento.....	15
4.1.2 Produtores de liquor de cacau	16
4.1.3 Produtores de pó de cacau e manteiga de cacau.....	16
5. Chocolate	19
5.1 Definição e formulação básica	19
5.2 Processamento	21
6. Gorduras Alternativas.....	25
6.1 CBS.....	25
6.2 CBR	28
6.3 CBE.....	30
7. Defeitos de cristalização em chocolate	36
8. Conclusão	39
9. Referências Bibliográficas.....	41

1. Introdução

Produtos como chocolate, gorduras para panificação e gorduras técnicas em geral tem sua tecnologia de transformação dependentes da formação de cristais e seu comportamento e interação com os outros ingredientes. Tanto a cristalização dos triacilgliceróis como a cristalização dos lipídios minoritários são importantes (SATO, 2001). Diferentes fontes lipídicas possuem distintas composições e distribuição de ácidos graxos nos triacilgliceróis, influenciando o ponto de fusão e a estrutura cristalina da gordura (MEZTROTH, 2003).

A manteiga de cacau é a fonte lipídica do chocolate e, portanto, um dos seus principais ingredientes. Logo, a estabilidade da fase lipídica impacta fortemente a estabilidade do produto e define muitas características de qualidade (OLIVEIRA, 2013; TORO-VAZQUEZ, 2005). Mesmo que a composição de triacilgliceróis da manteiga de cacau seja relativamente simples, esta gordura pode cristalizar-se em seis diferentes formas polimórficas. Por isso é importante o direcionamento da cristalização na forma desejável para que as características de textura, *mouthfeel* e liberação de sabor do chocolate estejam presentes no produto final (TORO-VAZQUEZ, 2005).

A manteiga de cacau é um dos ingredientes mais caros da fabricação de chocolate e também sofre grande variação de preço, devido à vulnerabilidade dos produtores cacauzeiros e existência de pragas devastadoras (HINDLEA, POVEYA & SMITHB, 2002). Como a legislação brasileira permite que haja outras fontes de gordura além da manteiga de cacau, muitas indústrias substituem parcialmente essa gordura por outras de origem vegetal, como óleo de palma (OLIVEIRA, 2013).

As gorduras alternativas podem ser separadas em três grupos: *Cocoa butter substitutes* – CBSs, *Cocoa butter replacers* - CBR's e *Cocoa butter equivalent* - CBE's. As CBSs são gorduras substitutas de manteiga de cacau de fonte láurica, as quais tem características químicas totalmente diferentes das características químicas da manteiga de cacau, contudo têm similaridades físicas; as CBRs são gorduras substitutas de fonte não láuricas com uma distribuição de ácidos graxos similar à distribuição da manteiga de cacau, porém sua distribuição de triacilgliceróis é totalmente diferente, o que impacta sua compatibilidade com a manteiga de cacau; por fim, as CBEs são gorduras substitutas de fonte não láuricas também e é semelhante a manteiga de cacau físico e quimicamente, permitindo que sua compatibilidade seja total (OLIVEIRA, 2013; LIPP E ANKLAM, 1998).

Independente da gordura alternativa utilizada, a adição de outras fontes lipídicas ao chocolate, que não a manteiga de cacau, traz maior complexidade à estrutura cristalina. O profundo entendimento dos mecanismos de cristalização de lipídios e do processamento do chocolate é essencial para que as gorduras alternativas à manteiga de cacau possam ser escolhidas adequadamente e a formulação do chocolate seja tal que não apresente defeitos indesejáveis aos consumidores. As CBEs, que apresentam melhor desempenho em comparação às outras gorduras alternativas, não são só trazem vantagens econômicas para as empresas fabricantes de chocolate e seus derivados, mas também podem fornecer ao produto características que lhe dão maior estabilidade, suportando condições de armazenamento e distribuição não ideais (OLIVEIRA, 2013).

2. Química Básica de lipídios

Lipídios são compostos encontrados nos organismos vivos, geralmente solúveis em solventes orgânicos e insolúveis em água. Os lipídios têm um papel essencial para a qualidade dos alimentos, contribuem para a textura, sabor, nutrição e densidade calórica. Além disso, tem funções tecnológicas essenciais em inúmeros produtos. Geralmente são encontrados nos alimentos na forma de triacilgliceróis ou fosfolipídios, mono e diacilgliceróis (emulsificantes) ou ainda vitaminas e corantes lipossolúveis (DAMODARAN et al., 2007).

Os lipídios podem ser classificados de acordo com diferentes propriedades. Quanto às propriedades físicas, podem se dividir em gorduras, lipídios sólidos a 25°C e óleos, lipídios líquidos a esta mesma temperatura. Em relação à polaridade, podem ser classificados em não-polares, como por exemplo triacilgliceróis e o colesterol e polares, como os fosfolipídios. A polaridade dos lipídios define sua solubilidade e suas propriedades funcionais. Ainda podem ser classificados quanto à estrutura, sendo simples as estruturas que podem ser hidrolisadas em dois diferentes compostos, tipicamente um álcool e um ácido; ou estruturas complexas como o glicerofosfolipídios, que ao serem hidrolisados resultam em três ou mais compostos. (BOBBIO & BOBBIO, 2003; AKOH, 2017).

2.1 Ácidos Graxos

Os principais constituintes dos lipídios são os ácidos graxos, os quais contêm uma cadeia alifática com um ácido carboxílico (SOLOMONS & FRYHLE, 2002).

Podem ser classificados pelo número de carbonos em sua cadeia, em ácidos graxos de cadeia curta (2 - 4), média (6 - 12) e longa (14 - 24); e pela sua saturação, saturado ou insaturado, sendo que nesta última classificação ainda pode-se distinguir entre duplas ligações *cis* ou *trans* (DAMODARAN et al., 2007; SOLOMONS & FRYHLE, 2002).

Há diversos sistemas de nomenclatura de ácidos graxos: *International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC (nome sistemático e abreviação), nomes comuns e classificação ômega. Os nomes comuns foram introduzidos ao longo do tempo e são bem mais simples do que a nomenclatura química. No sistema IUPAC os ácidos graxos são nomeados de acordo com seu grupo carboxílico, sendo que o símbolo Δ é usado para representar as duplas e sua distância em relação ao terminal carboxila.

Além disso, o termo *trans* é adicionado, para indicar a conformação do ácido graxo. Já na classificação ômega ou nomenclatura abreviada o número de carbonos é indicado seguido de dois pontos para indicar o número de duplas. O símbolo ω ou n é usado para indicar a posição da dupla, sendo a posição 1 o final metil da cadeia, diferente do padrão IUPAC. Esta classificação não pode ser usada para ácidos graxos na conformação *trans* (AKOH, 2017). A Tabela 1 apresenta a nomenclatura dos ácidos graxos majoritários em fontes lipídicas.

Tabela 1 - Diferentes nomenclaturas dos ácidos graxos

Nome comum	Nome sistemático (IUPAC)	Abreviação IUPAC	Classificação ômega
Ácido láurico	Ácido dodecanoico	12:0	
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	14:0	
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	16:0	
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	18:0	
Ácido palmitoleico	Ácido 9- hexadecenoico	16:1 Δ 9	16:1 n 7
Ácido oleico	Ácido 9- octadecenoico	18:1 Δ 9	18:1 n 9
Ácido elaídico	Ácido <i>trans</i> -9- octadecenoico	18:1 <i>trans</i> -9	
Ácido linoleico	Ácido 9,12- octadecadienoico	18:2 Δ 9,12	18:2 n 6
Ácido α linolênico	Ácido 9,12,15- octadecatrienoico	18:3 Δ 9,12,15	18:3 n 3
Ácido γ – linolênico	Ácido 6,9,12 - octadecatrienoico	18:3 Δ 6,9,12	18:3 n 6
Ácido araquidônico	Ácido 5,8,11,14 - eicosatetraenoico	20:4 Δ 5,8,11,14	20:4 n 6

2.2 Triacilgliceróis

A maioria dos ácidos graxos encontrados em plantas e animais são esterificados em glicerol. Os ácidos graxos são encontrados em sua forma, mas também nas formas de monoacilgliceróis (MAG), diacilgliceróis (DAG) e triacilgliceróis (TAG), sendo este último predominante em alimentos.

A molécula de gliceróis pode ser esterificada com um, dois ou três ácidos graxos, produzindo os MAG, DAG e TAG, respectivamente. Os ácidos graxos podem ser localizados nas três posições do triacilglicerol, as quais são diferenciados em numeração estereoespecífica, *sn* 1, 2 ou 3, referindo-se ao glicerol quando este está representado pela projeção de Fisher (Figura 1). As moléculas de triacilglicerol possuem dois ácidos graxos (*sn* 1 e 3) apontando para uma direção e um ácido graxo (*sn* 2) apontando para a direção oposta (AKOH, 2017; DAMODARAN et al., 2007).

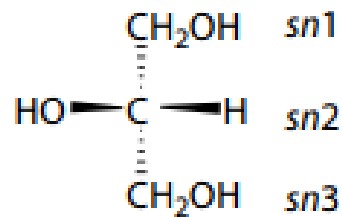


Figura 1 - Numeração estereoespecífica do triacilglicerol

Usualmente os TAG são nomeados de acordo com os nomes comuns dos ácidos graxos que o compõem. Se o TAG tem apenas ácido esteárico em sua composição, é denominado de triestearina, glicerol triestearina, triestearina glicerol, StStSt ou 18:0-18:0-18:0. Já se o TAG é composto por diferentes AG, pode ser nomeado segundo a nomenclatura dos seus ácidos graxos, utilizando o sufixo -oil. (DAMODARAN et al., 2007).

2.3 Propriedades físico-químicas dos lipídios

As propriedades físico-químicas dos lipídios são regidas pela composição em TAG, que por sua vez são influenciados pela composição de ácidos graxos em suas diferentes possíveis combinações de tipos e posições (ou distribuição regioespecífica). Óleos e gorduras usados em alimentos tem uma ampla gama de moléculas de TAG e suas variantes, sendo esta composição dependente de sua origem (BOBBIO & BOBBIO, 2003). Neste trabalho serão abordadas apenas algumas destas propriedades.

2.3.1 Propriedades Reológicas

A viscosidade dos óleos varia entre 30 a 60 mPa a 25 °C. A viscosidade é resultado da força de interação entre as moléculas triacilglicéricas e da eficiência de seu empacotamento de suas moléculas. A viscosidade dos óleos decresce abruptamente com o aumento de temperatura (DAMODARAN et al., 2007; AKOH, 2017).

Como as gorduras são constituídas de misturas de cristais de gordura dispersos em uma matriz de óleo líquido, suas propriedades reológicas dependem da concentração, morfologia e organização dos cristais presentes. O comportamento reológico das gorduras associa-se à plasticidade, o que significa que abaixo de um ponto crítico de tensão, as gorduras comportam-se como sólidos e acima deste ponto como líquidos. Contudo, as gorduras não têm comportamento de um plástico ideal, por isso abaixo do ponto crítico mostram comportamento de fluidos não newtonianos e acima possuem características viscoelásticas, em contraste a um plástico ideal que apresenta propriedades de líquido e sólido, respectivamente (MEZTROTH, 2003).

2.3.2 Densidade

A densidade dos óleos varia de 910 a 930 kg.m⁻³ a 25 °C e a de gorduras totalmente solidificadas varia entre 1000 a 1060 kg.m⁻³. A densidade tende a diminuir como aumento de temperatura. Em gorduras plásticas, a densidade aumenta com o número de cristais na matriz lipídica (BOBBIO & BOBBIO, 2003).

A densidade depende da eficiência de empacotamento das moléculas de TAG, maior eficiência maior a densidade. Por isso, se o TAG tem mais ácidos graxos saturados lineares, melhor será a compactação em comparação com os ácidos graxos com ramificações ou ácidos insaturados (DAMODARAN et al., 2007).

2.3.3 Ponto de fusão

O ponto de fusão dos lipídios também depende do empacotamento das moléculas de TAG. Assim como na densidade, se a compactação é eficiente, maior é o ponto de fusão. Quanto maior a cadeia dos ácidos graxos existentes no TAG, maior o ponto de fusão. Além disso, o ponto de fusão é mais alto para ácidos graxos saturados em comparação aos ácidos graxos insaturados de mesmo tamanho de cadeia; maior para ácidos graxos de cadeia linear em comparação com ácidos graxos ramificados; mais alto para TAG com uma distribuição simétrica de ácidos graxos na molécula de glicerol e mais alto para conformações *trans* em comparação à *cis* (AKOH, 2017; BOBBIO & BOBBIO, 2003; DAMODARAN et al., 2007).

Um dos parâmetros mais utilizados para caracterizar o estado físico das gorduras é o conteúdo de gordura sólida, conhecido como SFC (do inglês *solid fat content*). Este parâmetro representa a quantidade de gordura (em fração de 0 a 1 ou em porcentagem de 0 a 100%) no estado sólido presente em uma matriz lipídica a determinada temperatura (OLIVEIRA, 2013; SATO, 2001). A dependência do parâmetro SFC em relação à temperatura é um dos principais critérios de decisão na escolha de determinado óleo/gordura para dada aplicação (MEZTROTH, 2003).

A curva de sólidos de triacilgliceróis puro cai de 100 para 0% quando o ponto de fusão do TAG é atingido. Já em gorduras há um complexo de diferentes triacilgliceróis em diferentes concentrações, cada qual com seu ponto de fusão. Por isso, as curvas de sólidos mostram que a fusão destas gorduras ocorre em diferentes faixas de temperatura (DAMODARAN et al, 2007).

3. Cristalização de gorduras

3.1 Sistemas cristalinos

Para melhor compreensão dos fundamentos de cristalização, são necessárias algumas definições. Primeiramente, um cristal é uma matriz de partículas organizadas simetricamente. A partícula (molécula) a qual compõe o cristal é denominada unidade assimétrica. Já a matriz de partículas, também chamada estrutura espacial (*space lattice*), é o que define a estrutura básica do cristal. A estrutura cristalina é obtida pela associação dos pontos da estrutura espacial, que unidos organizam as unidades assimétricas de forma simétrica. Por fim, a célula unitária refere-se à unidade fundamental que contém todos os elementos simétricos de um cristal. Portanto a célula unitária é a menor subdivisão de uma rede cristalina e sua replicação pode reconstituir todo o sólido cristalino (MARTINI, 2006).

A morfologia externa do cristal é definida pelas propriedades simétricas da unidade celular e pela taxa de crescimento das diferentes faces do cristal. Contudo, o crescimento das diferentes faces pode direcionar a classificação do sistema cristalino de forma errônea. Como a morfologia regular do exterior dos cristais implica em uma regularidade interna, é mais indicado identificar a unidade celular, para então classificar o sistema de forma mais assertiva. Após diversos estudos, a comunidade acadêmica encontrou sete sistemas cristalinos, ou seja, existem sete tipos de formas unitárias, as quais juntas formam a matriz cristalina da gordura. Para se identificar a qual sistema o cristal pertence, deve-se determinar os ângulos entre as faces e os números de eixos necessários para definir as principais formas do cristal. Portanto, se três eixos mutuamente perpendiculares definem a forma do cristal, o sistema é o cúbico. A classificação dos sistemas de acordo com os eixos e ângulos pode ser verificada na Tabela 2 (MARANGONI, 2005; MARANGONI E WESDORP, 2013).

Tabela 2 - Eixos e ângulos que definem a células unitária.

Sistema	Eixos	Ângulos
Cúbico/Isométrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ; \gamma=120^\circ$
Ortorrômbico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ; \beta\neq 90^\circ$
Triclínico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$

Fonte: MARANGONI, 2005

Além do sistema cristalino, há também a classe do cristal, que leva em conta outras diversas características de simetria, como por exemplo, a disposição espacial das partículas nas faces e no interior das células unitárias, chamados de pontos reticulares. Aqueles cristais com pontos reticulares apenas nas esquinas da unidade são chamados de *primitive* ou célula unitária primitiva (P), os que têm os pontos no centro são chamados de *body-centered* ou célula unitária centrada no corpo (I), *face-centered* ou célula unitária centrada nas faces (C) são os que possuem os pontos em 2 de 4 faces da unidade cristalina (SATO, 2001; MARTINI, 2006).

Quando consideradas estas outras propriedades, dois cristais que pertencem ao sistema cúbico podem ter diferentes simetrias rotacionais. Portanto, pode-se ter 32 classes de cristais distribuídas nos 7 sistemas cristalinos. Por sua vez, em função das possíveis localizações das partículas na célula unitária, estabeleceu-se 14 configurações básicas, as quais são chamadas de redes de Bravais (Figura 2) (MARANGONI, 2005).

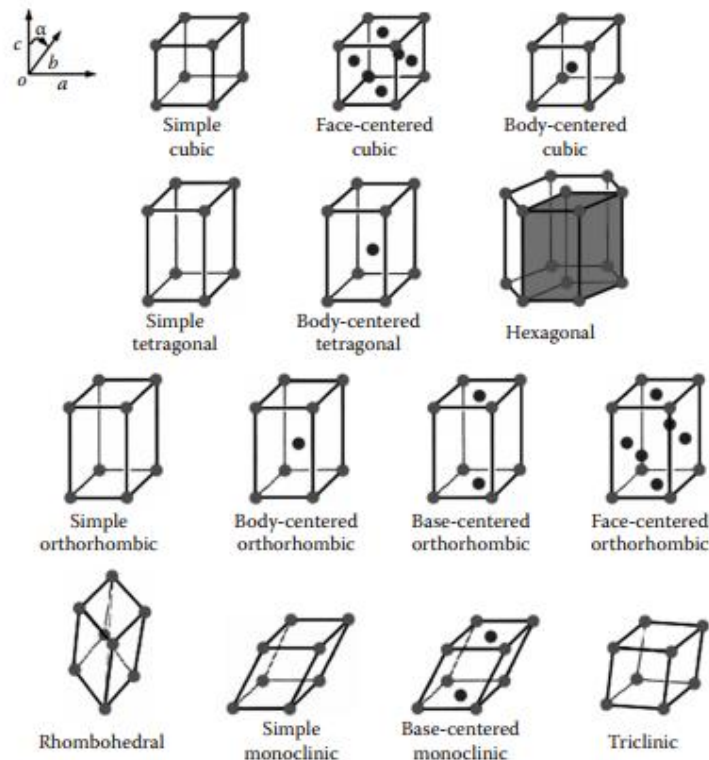


Figura 2 - Catorze redes de Bravais.

Fonte: MARANGONI e WESDORP, 2013

3.2 Processo de cristalização

A cristalização pode ser caracterizada por três etapas. A etapa inicial refere-se à nucleação, seguida da propagação e crescimento cristalino.

Triacilgliceróis são moléculas relativamente pequenas, portanto a formação de formas estáveis de cristais é um processo lento. Quando a temperatura de cristalização é inferior à temperatura de fusão do TAG com o ponto de fusão mais alto, a gordura se torna supersaturada, o que denominamos super-resfriamento – em analogia a uma solução supersaturada. A força motriz para a nucleação é o grau de super-resfriamento, sendo esta força proporcional ao quão abaixo do ponto de fusão a gordura foi submetida. Há uma região metaestável, que se inicia abaixo do ponto de fusão da gordura até o ponto de princípio da cristalização. Nessa região, as moléculas tentam se arranjar em formas estáveis para que o potencial químico entre o sólido e o líquido diminua. Porém, se o super-resfriamento for intenso o suficiente, as moléculas começam a se cristalizar antes do arranjo em formas estáveis, e, portanto, cristalizam-se em formas metaestáveis, as quais são formadas mais rapidamente que as formas estáveis (SATO, 2001).

Os tipos mais comuns de nucleação são: nucleação primária, que pode ser homogênea ou heterogênea; e nucleação secundária. Nucleação primária homogênea ocorre em soluções puras. Em comparação com a nucleação primária heterogênea, a homogênea necessita maior grau de super-resfriamento, pois diferentes tensões superficiais de distintas moléculas diminuem a tensão sólido-líquido, facilitando a nucleação. Já a nucleação secundária é o processo pelo qual novos cristais são criados a partir de um cristal (ou fragmento de) já existente (MARANGONI E WESDORP, 2013; LUCCAS, 2001).

A partir da formação de um núcleo estável, a propagação se inicia e os cristais crescem. O tamanho do cristal é proporcional à taxa de crescimento, que por sua vez é proporcional à taxa de resfriamento e do grau de saturação da solução a ser cristalizada, além de ser influenciada pela intensidade de agitação do cristalizador. Uma taxa lenta resulta na formação de cristais grandes e uma taxa mais rápida resulta na formação de cristais pequenos. O tamanho do cristal influencia a consistência dos sólidos plásticos, ou seja, suas propriedades reológicas. Um *blend* de gordura que possui grandes cristais tem menor área superficial, a qual pode não ser suficiente para reter a fase líquida na matriz cristalina, resultando em separação de óleo. Isso não ocorre se houver um resfriamento rápido resultando em uma matriz com cristais pequenos e uma área superficial maior. Neste caso, a gordura resfriada será estável, mais firme e com as propriedades desejáveis de plasticidade (OLIVEIRA, 2013; MEZTROTH, 2003).

3.3 Formas cristalinas comuns em lipídios e suas consequências no produto final

O estado físico dos lipídios presentes nos alimentos tem um papel essencial para a estrutura e características dos mesmos, como já citado anteriormente. A formulação de produtos com as características esperadas e desejadas pelos consumidores depende fortemente da compreensão dos fatores que influenciam a cristalização dos compostos lipídicos. As redes cristalinas formadas dependem da distribuição de ácidos graxos, composição de triacilgliceróis e sua concentração, além de condições de cristalização, como temperatura, taxa de resfriamento, taxa de cisalhamento, fonte lipídica etc. (DAMODARAN et al, 2007).

Polimorfismo é a capacidade de um composto formar diferentes estruturas cristalinas com vários estados de conformação e empacotamento molecular. Isto influencia o ponto de fusão, comportamento de solidificação, morfologia e agregação dos cristais (AWAD & MARANGONI, 2006; SATO, 2001). Refere-se à capacidade de gorduras formarem diferentes fases sólidas a partir de uma mesma composição química, que quando estão no estado líquido são idênticas (MARANGONI E WESDORP, 2013).

As principais formas polimórficas existentes em óleos e gorduras são α , β' e β . Estas são definidas pela sua estrutura sub-celular ou também chamada de célula unitária (Figura 3), menor estrutura espacial de repetição ao longo do eixo da cadeia alquila (SATO, 2001; OLIVEIRA, 2013; BECKETT, 2009).

Há três estruturas típicas de sub-células em óleos e gorduras: hexagonal (α), perpendicular ortorrômbica (β') e paralela triclinica (β). As camadas de triacilgliceróis podem arranjar-se perpendicularmente ou obliquamente aos planos paralelos dos grupos glicerol e grupos metil terminal (BECKETT, 2009).

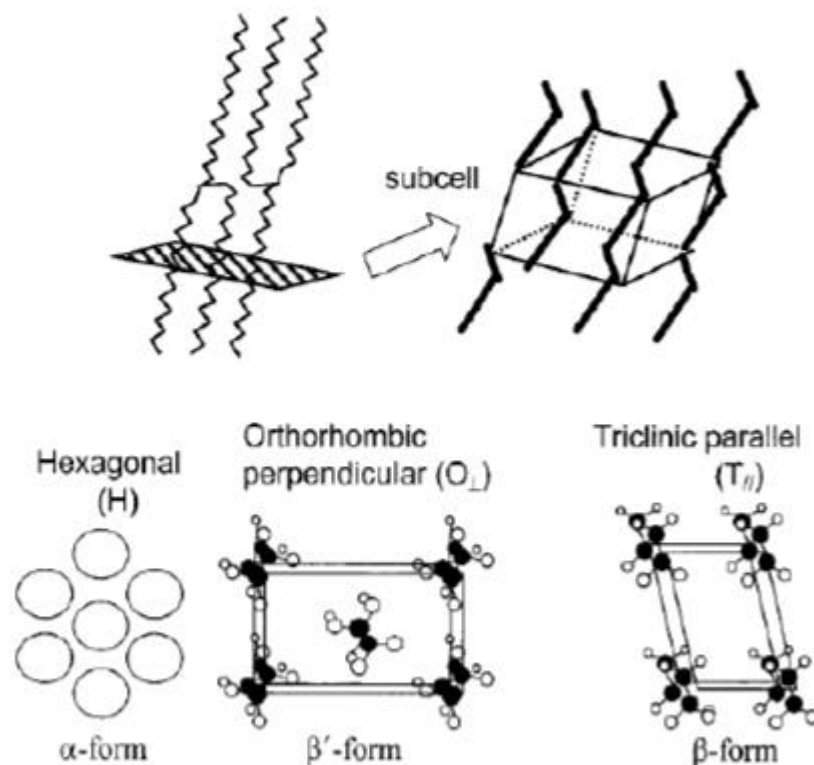


Figura 3 - Formas de cristais em óleos e gorduras.

Fonte: SATO e UENO, 2005

A forma α é metaestável e se transforma em formas mais estáveis, como a forma β' , que por sua vez é menos estável que a β . Estas transformações para as formas mais estáveis são possíveis com ou sem a fusão dos cristais; contudo a partir da fusão, as três formas de cristais podem ser obtidas (MARANGONI E WESDORP, 2013). Na forma α os eixos das cadeias arranjam-se de forma linear e as cadeias de hidrocarbonetos oscilam em torno do eixo vertical. Esta forma de cristal apresenta uma região irregular no grupo metil terminal, o que faz com que as cadeias hidrocarbonadas possuam alto grau de mobilidade (cristais líquidos). Isto aumenta sua instabilidade e acelera a transformação para cristais mais estáveis (BECKETT, 2009). Quando comparadas as formas polimórficas, a forma α apresenta menor energia livre de nucleação, portanto é menos estável em comparação com as outras formas que apresentam maior energia livre de nucleação (MCGAULEY & MARANGONI, 2002).

As gorduras com predominância do polimorfo β' tendem a formar pequenos cristais na forma de agulha, exibindo uma textura lisa, aerada, com excelentes propriedades de cremosidade, ideal para incorporar bolhas de ar e suspender as partículas de farinha e açúcar, principalmente em bolos e sorvetes. Óleos de palma e algodão em suas formas líquidas e parcialmente hidrogenadas são frequentemente incluídos em formulações de *shortenings* e margarinas para promover a cristalização β' . A formação de isômeros *trans* na hidrogenação parcial de óleos favorece a formação de formas β' (MATTIONI, 2010; MEZTROTH, 2003; DÍAZ & GIOIELLI, 2006).

As gorduras predominantemente β formam grandes cristais, os quais resultam em uma textura granulada; e difíceis de serem aeradas. Isto é desejável em alguns produtos de panificação como chocolates, massas folhadas, coberturas não emulsionadas, etc. O óleo de soja totalmente hidrogenado, girassol, milho, amendoim, canola, oliva, coco, manteiga de cacau e a banha tendem a cristalizar na forma β (MATTIONI, 2010; MEZTROTH, 2003; DÍAZ & GIOIELLI, 2006).

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 β é mais estável que a β' , porém a taxa de transformação de β' para β difere de acordo com a matriz lipídica (MATTIONI, 2010). Ressalta-se que a transformação de fase monotrópica acontece de maneira irreversível da forma menos estável para a forma mais estável (SATO & UENO, 2005).

4. Cacau

O cacau é o ingrediente essencial do chocolate, confere o sabor característico e a manteiga de cacau confere as propriedades de derretimento na boca. Na Figura 4 pode-se observar o cacau *in natura*. Das amêndoas de cacau são produzidos o liquor de cacau, pó de cacau e a manteiga de cacau, que serão discutidas posteriormente neste texto. A cadeia de produção do cacau depende de pequenos produtores, geralmente em locais remotos e em desenvolvimento. É uma cultura muito susceptível a pragas e mudanças climáticas, além de também sofrer por fatores econômicos e sociais que colocam o abastecimento desse ingrediente em uma situação instável (BECKETT, 2009; OLIVEIRA, 2013).



Figura 4 – Cacau: casca (parte avermelhada/amarelada), polpa (parte branca) e sementes (dentro das polpas).

Fonte: GOOGLE IMAGENS, 2017

4.1 Pré-processamento e processamento do cacau

O pré-processamento do cacau inclui a colheita, quebra do fruto, fermentação e secagem. Já o processamento inclui a torração e obtenção do *liquor*, manteiga de cacau e cacau em pó. As etapas podem ser observadas no fluxograma na Figura 5:

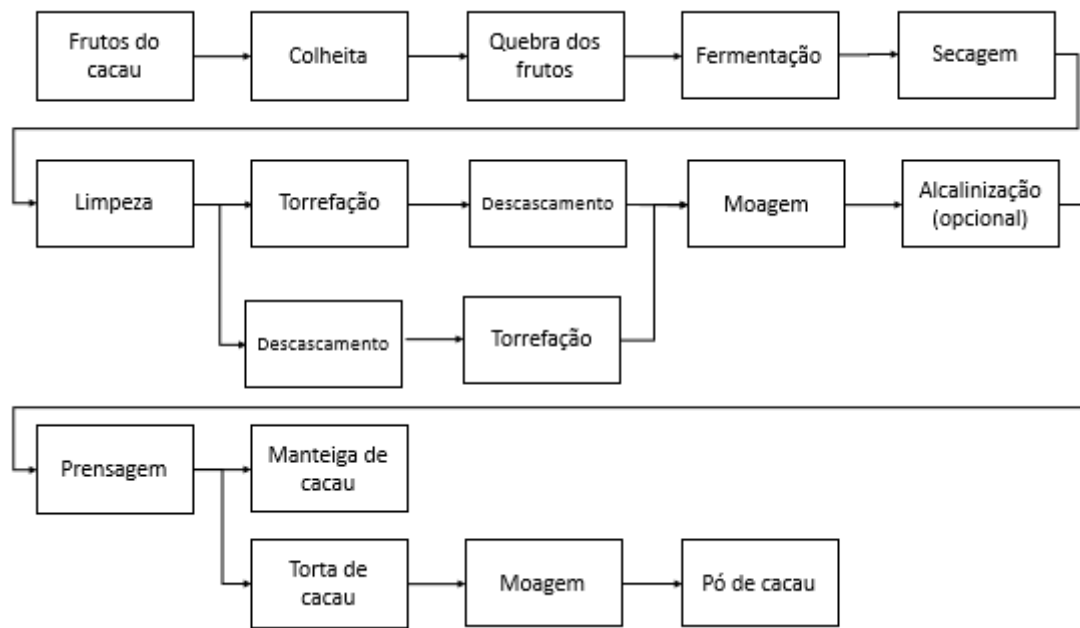


Figura 5 – Pré-processamento e processamento do cacau.

Fonte: BECKETT, 2009

4.1.1 Pré-processamento

No pré-processamento, as sementes e a polpa são separadas da casca e sofrem fermentação, seguida de secagem. A fermentação é uma das etapas fundamentais para a qualidade da amêndoa. Durante a fermentação, diferentes reações ocorrem, como por exemplo, quebra da parede das células pela ação das proteases, hidrólise de açúcares e oxidação de compostos fenólicos. É nesta etapa que se desenvolvem os compostos que posteriormente vão conferir o sabor característico do chocolate. Já a secagem pode ser natural ou artificial e é iniciada logo após a fermentação, sendo a umidade reduzida de 40-50% para 6-8% (BECKETT, 2009).

Atualmente podemos diferenciar dois tipos de indústrias de processamento de cacau: (i) Produtores de *liquor* de cacau, onde se recebe as amêndoas secas e fermentadas e acaba-se com a obtenção do *liquor* de cacau e (ii) produtores de manteiga de cacau e pó de cacau, onde inicia-se com o tratamento do *liquor* de cacau e termina-se com os produtos desejados separados (VARZAKAS, 2016). Uma mesma empresa pode ter ambos os processamentos centralizados, sendo num mesmo espaço físico ou não. Trataremos separadamente destes dois tipos.

4.1.2 Produtores de *liquor* de cacau

As amêndoas fermentadas e secas podem ser exportadas em sacos, containers ou outros para os fabricantes de chocolate para o processamento propriamente dito do cacau. Nesse ponto, há dois caminhos possíveis. Pode-se ter o descascamento, seguido da torrefação ou a torrefação primeiro, e então, o descascamento, como elucidado na Figura 6. Geralmente a segunda opção é preferida para facilitar a retirada da casca e manter o *nib* de cacau intacto. Então, as amêndoas são quebradas e caso as partículas estejam bem homogeneizadas, faz-se a separação de casca e *nib*, mediante diferença de densidade através de sistemas de ventilação. Em seguida, os *nibs* são moídos dando origem ao *liquor* de cacau, que é uma massa fluida de cor marrom escura (VARZAKAS, 2016; BECKETT, 2009).

A torrefação, assim como a fermentação das amêndoas, é uma etapa fundamental para o desenvolvimento do sabor característico do chocolate. As reações envolvidas são a redução do teor de água, eliminação dos ácidos voláteis, inativação de enzimas e desenvolvimento do sabor e cor, através da reação de *Maillard* (BECKETT, 2009).

O *liquor* é usado para a produção da manteiga de cacau e do pó de cacau. Para isso, um tratamento opcional chamado alcalinização pode ser feito no *liquor* de cacau. A alcalinização é usada para aumentar a dispersibilidade e solubilidade do pó de cacau. Também é usado para modificar a cor deste pó. O tratamento pode ser no próprio *nib*, no *liquor* ou na torta. Os reagentes usados são hidróxido de potássio ou sódio e carbonato de potássio, com concentração de 0 a 6% dependendo da coloração desejada, que pode ir do marrom ao avermelhado (VARZAKAS, 2016).

4.1.3 Produtores de pó de cacau e manteiga de cacau

A manteiga de cacau – abreviada como CB do inglês *Cocoa Butter* - é responsável por diversas características do chocolate. Além do sabor e textura, é responsável pelo *snap* e pela liberação de aroma na boca devido ao rápido derretimento dos cristais de gordura na temperatura corporal. A gordura também preserva os aromas e vitaminas lipossolúveis (VARZAKAS, 2016).

A CB é composta majoritariamente pelos ácidos graxos oleico, esteárico e palmítico. A Tabela 3 mostra a composição média em ácidos graxos da CB. Geralmente, a CB tem uma boa estabilidade oxidativa devido à presença de mais de 90% de ácidos graxos saturados (YAMADA et. al, 2005).

Estes ácidos graxos são dispostos em basicamente três TAG: POP, SOS e POS, como destacado na Tabela 3. Todos são TAG simétricos, ou seja, as posições sn-1 e sn-3 são ocupadas por ácidos graxos saturados. Essa simetria causa o rápido derretimento à temperatura corporal, uma das características mais marcantes da CB. Na Tabela 4 também se pode observar a diferença de composição de triacilgliceróis dependendo da origem do cacau. A CB proveniente do Brasil possui menores teores de SOS e POS, o que faz com que a característica dessa gordura seja mais mole que a das demais localidades (YAMADA et. al, 2005).

Tabela 3 – Composição de ácidos graxos na manteiga de cacau

Composição de Ácidos Graxos	Porcentagem presente (%)
Ácido Oléico (O)	26,3 – 35
Ácido Esteárico (S)	33,7 – 40,2
Ácido Palmítico (P)	24,5 – 33,7
Outros	1 - 15,5

Fonte: GUNSTONE, 2011

Tabela 4 – Composição de triacilgliceróis na manteiga de cacau de diferentes origens

Composição de Triacilgliceróis (%)	Brasil	Gana	Malásia
1- Palmitil – 2 – oleoil – palmitina (POP)	17,9	17,8	18,4
1 – estearil – 2- oleoil – estearina (SOS)	26,0	37,5	31,1
1 – palmitil – 2 – oleoil-estearina (POS)	37,1	39,0	40,0
Total	81	94,3	89,5

Fonte: MINIM, 1996

Geralmente, para a produção de chocolates a manteiga de cacau é utilizada sem modificações e/ou fracionamentos, ou apenas desodorizada, sem neutralização e clarificação. Diferente da maioria dos óleos e gorduras, que são submetidos a complexo processo de refino como degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Apenas para a fabricação de chocolate branco estas etapas comuns a todos os óleos e gorduras são necessárias, pois a manteiga de cacau não refinada neste produto causa um sabor desagradável (McGAULEY & MARANGONI, 2002; OLIVEIRA, 2013).

A curva de sólidos da manteiga de cacau pode ser observada na Figura 6. Os valores de SFC em temperaturas abaixo de 25 °C caracterizam a dureza da gordura; os valores entre 25 e 30 °C indicam a resistência térmica da CB; e os valores acima de 35 °C indicam a presença ou ausência de alguma fração da gordura que cause sensação de cerosidade. É possível perceber que entre as temperaturas de 27 e 33 °C, a curva está mais inclinada, indicando que uma fusão intensa da manteiga de cacau ocorre nesta faixa de temperatura. Esta fusão mais intensa da gordura na faixa de temperatura corporal que proporciona a sensação de resfriamento da boca e a liberação de sabor (TORBICA et. al, 2005).

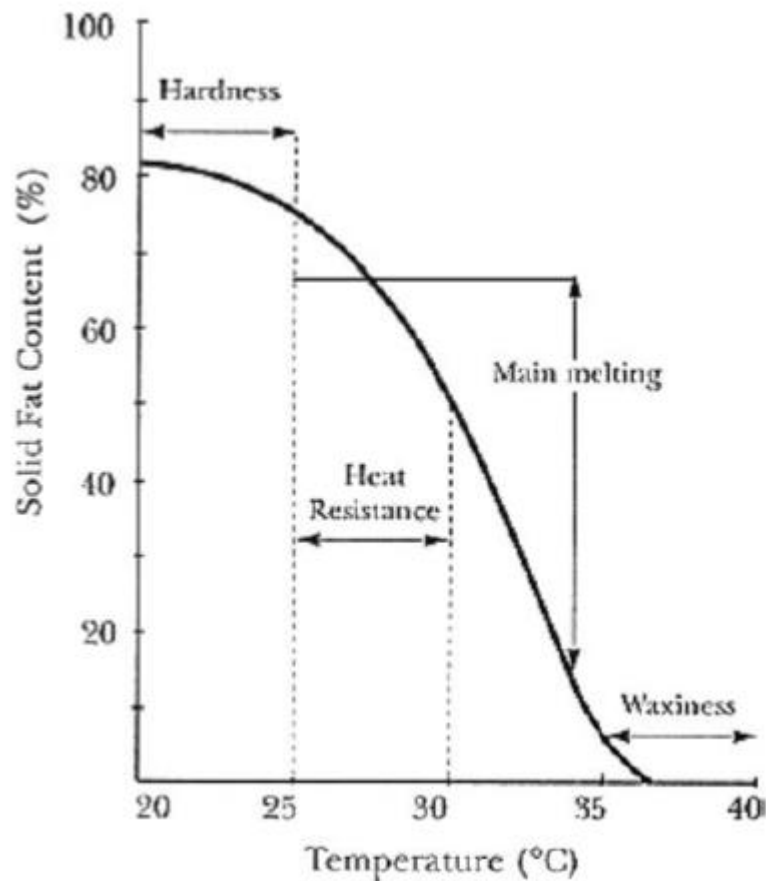


Figura 6 – Curva de Sólidos Manteiga de Cacau

Fonte: TORBICA et. al 2005

5. Chocolate

5.1 Definição e formulação básica

A Resolução RDC nº 264 de 2005, legislação vigente no Brasil, define que chocolate (ao leite, amargo e meio-amargo) é o produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau com outros ingredientes contendo no mínimo 25% de sólidos totais de cacau. Já o chocolate branco é o produto obtido a partir da mistura de manteiga de cacau com outros ingredientes contendo, no mínimo, 20% de sólidos totais de manteiga de cacau. Esta resolução revoga a Resolução CNNPA nº 12 de 1978, vigente até 2003, onde a definição do chocolate era mais restrita e impedia a utilização de gorduras alternativas (BRASIL, 2005; BRASIL, 1978).

Segundo o *Codex Alimentarius* ou *Food Code* - CODEX (2003), é permitida a substituição parcial da manteiga de cacau no chocolate por outras gorduras alternativas em até 5% do peso total da formulação. Contudo, diferente da legislação brasileira a orientação do CODEX é que o chocolate tenha, com base na matéria seca, 35% de cacau total, sendo que pelo menos 18% deve ser de manteiga de cacau e pelo menos 14% de sólidos desengordurados de cacau. O Codex possui 188 países membros, os quais tem autonomia de seguir ou não as orientações, por isso, é necessário conferir a legislação do país para se entender as limitações e/ou liberdades do uso das CBAs.

Já na União Européia, a EU Directive 2000/36/EC regula o uso de gorduras vegetais em produtos de cacau e chocolate. As gorduras permitidas são definidas como gorduras vegetais não láuricas, ricas em trigliceróis monoinsaturados simétricos dos tipos POP, POSt e StOSt. Além disso, a legislação ainda descreve que estas gorduras devem ser miscíveis em qualquer proporção com a manteiga de cacau e podem ser obtidas apenas por processos de refino e fracionamento, excluindo, portanto, as tecnologias de modificação. Antes de 2003, qualquer gordura vegetal podia ser usada desde que respeitada as características citadas anteriormente, contudo uma emenda da EU Directive define que apenas seis gorduras vegetais podem ser usadas, sendo estas: *illipe*, óleo de palma, *sal*, *shea*, *kokum*, *gurgi* e semente de manga, sendo que a adição destas não podem ser superiores a 5% no produto final (VERSTRINGE, 2012; EUROPEAN PARLIAMENT & COUNCIL, 2000).

Além do cacau, outros ingredientes que compõem o chocolate são o açúcar, derivados do leite, emulsificantes e aromatizantes. O açúcar geralmente é a sacarose e parâmetros importantes são sua umidade e qualidade, em especial os pontos pretos, que podem prejudicar a produção do chocolate branco, e as impurezas. Os derivados lácteos incluem o leite em pó integral ou desnatado, soro de leite, óleo de manteiga e creme de leite. Estes agregam valor nutritivo ao produto e tem excelentes propriedades organolépticas. Os emulsificantes são compostos que possuem uma extremidade de sua molécula hidrofílica e a outra hidrofóbica. No chocolate são usados a lecitina de soja e o poliglicerol polirricinoleato (PGPR). Os emulsificantes são usados principalmente para reduzir a viscosidade da massa e o limite de escoamento durante o processamento. Os aromatizantes mais usados são o de baunilha e caramelo (BECKETT, 2009). Na Tabela 5 apresentam-se o conteúdo de macronutrientes de chocolate amargo, meio-amargo, ao leite e branco.

Tabela 5 - Formulação básica de chocolate

Conteúdo por 100g	Chocolate amargo	Chocolate ao leite	Chocolate 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
Açúcares (g)	50,1 – 60	54,1 56,9	58,3
Fibra (g)	5,9 – 9,0	1,8	-
Lipídios totais (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 poli-insaturados (g)	0,7 – 1,2	1,0 – 1,2	1,1

Fonte: RAFECAS & CODONY, 2000

5.2 Processamento

O processamento de chocolate consiste em mistura, refino, conchagem da pasta de chocolate, seguida da temperagem e finalmente da moldagem e do resfriamento, como ilustrado na Figura 7 a seguir:

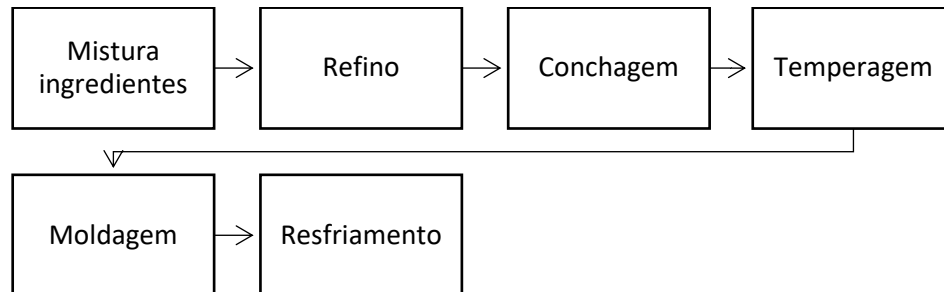


Figura 7 – Fluxograma do processamento de chocolate

Fonte: BECKETT, 2009

Os ingredientes são misturados, com exceção da lecitina, com parte da fase gordurosa até a obtenção de uma pasta homogênea. A gordura não é colocada integralmente na etapa de mistura, pois a quantidade da mesma é muito relevante para a viscosidade da massa, o que impactará as etapas posteriores. Uma massa que possui muita gordura é muito fluida, o que dificulta o refino das partículas, enquanto uma pasta com pouca gordura é seca, o que desgastaria os rolos de refino mais rapidamente. A temperatura da mistura é, geralmente, entre 55 e 60°C (VARZAKAS, 2016).

O refino tem o objetivo de reduzir o tamanho das partículas. O tamanho destas influencia criticamente as características sensoriais e reológicas do chocolate (VARZAKAS, 2016). Geralmente um refinador com 5 rolos é usado, onde a temperatura é controlada por uma camisa com fluxo de água. Os rolos cisalham os fragmentos sólidos, revestindo novas superfícies com lipídios para que estas se tornem ativas, podendo absorver compostos voláteis de sabor (AFOAKWA et al., 2014). A pressão entre os rolos define o quão fino a pasta estará no final desta etapa.

A conchagem consiste em uma mistura lenta de uma pasta de chocolate que sofre aquecimento, com o objetivo de reduzir ainda mais o tamanho de partícula para o desenvolvimento adequado da viscosidade, sabor e textura do produto final (VARZAKAS, 2016). O nome do processo vem do formato dos equipamentos que tem a forma de concha.

Na conchagem o produto sofre desaeração, desidratação (abaixo de 1% de umidade) e atinge as propriedades reológicas desejadas. A temperatura do processo depende do tipo de chocolate. Em chocolate ao leite a temperatura é de 65-70 °C enquanto em coberturas a temperatura é mais baixa, variando entre 60 a 65 °C. Essa etapa é lenta e onerosa; por exemplo, o tempo de conchagem pode ser de aproximadamente 5 horas. Este processo pode ser dividido em duas partes, na qual a primeira converte os “flocos/blocos” em uma massa usando energia mecânica e térmica. Nesta etapa a umidade é reduzida e voláteis indesejáveis são eliminados. A segunda etapa converte a massa espessa em um líquido fluido com adição do restante da fase gordura (manteiga de cacau) e os emulsificantes (VARZAKAS, 2016; BECKETT, 2009).

A temperagem é o resfriamento do produto de tal forma que a gordura se pré-cristalize na forma polimórfica estável desejada. A obtenção dos cristais adequados é essencial para garantir que o produto tenha brilho, fusão rápida durante degustação, *snap*, boa contração no desmolde e estabilidade física esperados (BECKETT, 2009).

A manteiga de cacau possui 6 formas polimórficas, cujas nomenclatura estão descritas na Tabela 6 juntamente com a faixa de ponto de fusão dos respectivos cristais (BECKETT, 2009).

Tabela 6 – Formas polimórficas da manteiga de cacau e respectivos pontos ponto de fusão

Formas polimórficas		Ponto de fusão (°C)
γ	I	17
α	II	21 – 24
β' 2	III	26
β' 1	IV	27-29
β 2	V	34-35
β 1	VI	36

Fonte: TALBOT, 1999

Esse processo é feito em um equipamento contínuo, no qual o líquido de chocolate totalmente derretido é resfriado para abaixo de determinada temperatura e então reaquecido. O equipamento tem taxas de resfriamento e aquecimento controladas. Durante a fase de resfriamento, uma gama de formas de cristais são formados; contudo, para se obter apenas a forma βV desejada, reaquece-se o produto para que os cristais instáveis se desfaçam. Assim, os cristais β_2 (V), que estão presentes em uma proporção pequena de 1 – 3% volume do líquido, podem induzir a cristalização estável do chocolate (YAMADA et al., 2005; BECKETT, 2009).

A temperagem convencional tem 4 etapas principais: (1) fusão total a 50°C; (2) resfriamento até o ponto de cristalização a 32°C; (3) cristalização a 27°C; e (4) fusão de cristais instáveis a 29°C–31°C, estas etapas podem ser observadas na Figura 8 (TALBOT, 1999). Chocolates bem temperados têm uma superfície suave e maior densidade. Já produtos *over-tempered* são mais ásperos e menos densos, tendo mais bolhas de ar em sua estrutura. Enquanto *under-tempered* são produtos que tem características intermediárias entre os dois estados citados anteriormente, sendo sua característica principal uma fina estrutura porosa (YAMADA et al., 2005).

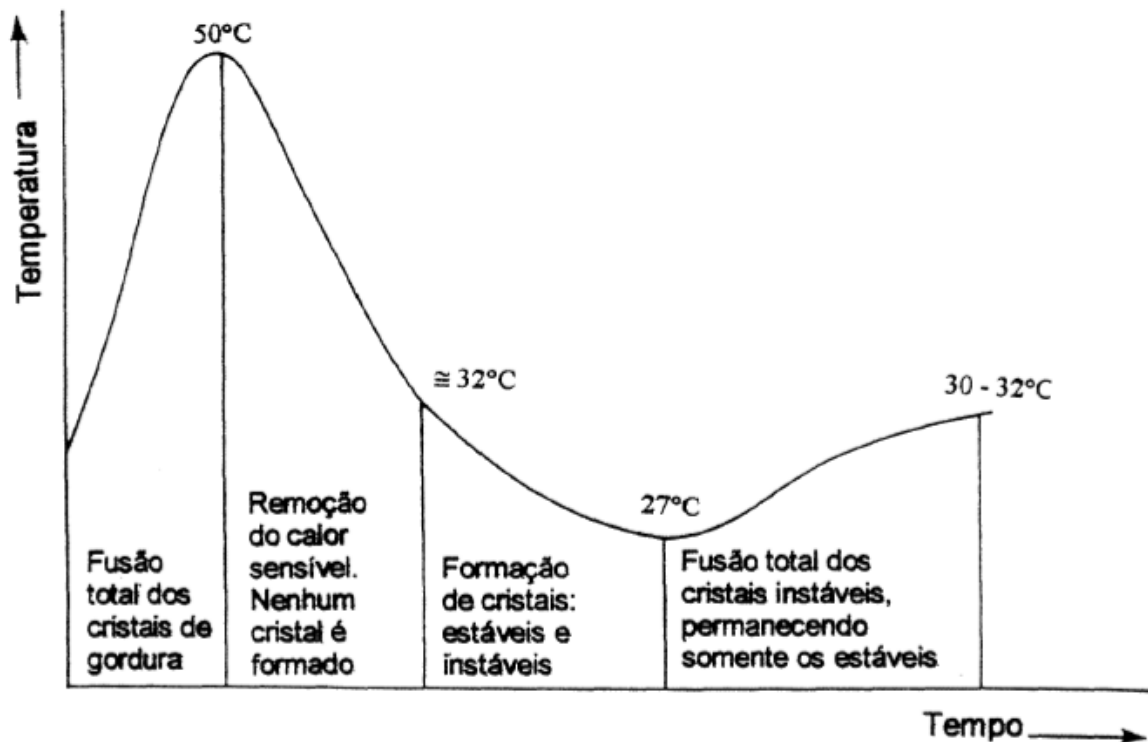


Figura 8 – Curva de temperagem

Fonte: TALBOT, 1999

Após a temperagem, o chocolate passa pelo processo de moldagem. Na moldagem, o produto é depositado em moldes de diversos tamanhos e formas. O molde sofre vibração e rotação para que o chocolate recubra todo o espaço e que haja formação de ar. Nesta etapa a temperatura do molde é um parâmetro muito importante, pois se o molde está muito quente a cristalização é retardada, podendo causar uma contração excessiva do chocolate e até mesmo causar *fat bloom*; porém se o molde está excessivamente frio, pode haver cristalização das formas mais instáveis mesmo que a temperagem tenha sido feita corretamente (BECKETT, 2009).

6. Gorduras Alternativas

Há três grupos de gorduras alternativas para manteiga de cacau:

- Substitutos de manteiga de cacau de fonte láurica (*Cocoa butter substitutes* - CBS's): não são compatíveis com a manteiga de cacau, sendo usualmente utilizada em quantidades menores que 5% (base manteiga de cacau). Apresentam propriedades físicas semelhantes à manteiga de cacau (SHUKLA, 2006; NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).
- Substitutos não-láuricos de manteiga de cacau (*Cocoa butter replacers* - CBR's): parcialmente compatíveis com a manteiga de cacau, porém tem alto teor de ácidos graxos *trans*. Usadas em biscoitos e recheios (SHUKLA, 2006; NORBERG & KARLSHAMNS, 2006).
- Gorduras equivalentes à manteiga de cacau (*Cocoa butter equivalent* - CBE's): totalmente compatíveis, possuem características químicas e físicas semelhantes. Provenientes de gorduras não láuricas. São miscíveis com a manteiga de cacau independentemente da quantidade adicionada (LIPP E ANKLAM, 1998; SHUKLA, 2006).

6.1 CBS

As principais matérias-primas de gorduras láuricas são o coco e o palmiste, as quais são muito usadas como substitutas de manteiga de cacau (CBS) após hidrogenação e fracionamento. Outras matérias primas como óleo de soja hidrogenado algodão, palma e outras gorduras não láuricas também podem ser usadas em menor proporção (VARZAKAS, 2016; WAINWRIGHT, 2000). Hidrogenação parcial consiste em endurecer a gordura pela adição de hidrogênio, eliminando assim, as duplas ligações, aumentando-se o ponto de fusão da gordura. Já o fracionamento consiste em separar as frações das gorduras que tem um alto ponto de fusão das frações que tem um ponto de fusão mais baixo (VARZAKAS, 2016).

As gorduras láuricas são caracterizadas por 50% ou mais dos seus triacilgliceróis contendo cadeias curtas de ácidos graxos, C₈ a C₁₂. Esses TAGs tendem a ser pequenos e uniformes, por isso cristalizam-se rápido e tem uma curva de fusão íngreme. As características de derretimento rápido e impacto de sabor são apreciadas nas CBS. Contudo, as fontes de gorduras láuricas são praticamente líquidas em temperatura um pouco acima da ambiente (aproximadamente 30°C), caracterizando-as como muito macias para as aplicações de confeitaria, como é o caso da gordura de palmiste. Para mitigar esta limitação, a interesterificação entre este óleo e gorduras totalmente hidrogenadas (*hardfats*) é uma opção. A interesterificação enzimática é uma tecnologia de modificação lipídica que consiste em modificar apenas composição em TAGs, composição em ácidos graxos é sempre mantida utilizando uma lipase específica em condições controladas (WAINWRIGHT, 2000).

Como já citado, o limite máximo desse tipo de gordura na formulação do chocolate é 5% da fase gordurosa, pois acima deste percentual, o ponto de fusão abaixa para um ponto indesejado e o risco de *fat bloom*, defeito que será detalhado no item 7, é aumentado (VARZAKAS, 2016). A incompatibilidade, ou efeito eutético, se dá, principalmente, pela grande divergência na composição em triacilgliceróis da CB e CBS (VERSTRINGE et. al, 2012).

Portanto, pode-se ressaltar algumas características críticas para se levar em conta ao formular produtos de confeitaria usando CBS: (i) a incompatibilidade com a manteiga de cacau e, por isso, o uso de pó de cacau com baixo teor de gordura deve ser priorizado; e (ii) fontes de lipase e outros fatores que causam hidrólise devem ser evitados, pois, caso os ácidos graxos de cadeia curta se tornem livres, podem causar *off-flavors*, como gosto de sabão (WAINWRIGHT, 2000).

Por outro lado, as CBS oferecem vantagens no produto final como a dispensa da etapa de temperagem; rápida cristalização; ótima contração no resfriamento; características de fusão semelhantes à manteiga de cacau, o que torna a sensação de liberação de sabor na boca similar, além de bom brilho (WAINWRIGHT, 2000; VERSTRINGE et. al, 2012).

No estudo de Biswas et. al (2017), o autor comparou uma CBS produzida pelo método da interesterificação enzimática utilizando óleo de campá com a manteiga de cacau. A composição de TAG encontrada pode ser verificada na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição de TAG de CB e CBS

Triacilglicerol (%)	CB	CBS
POP	18,1	17,7
SOS	29,7	19,5
POS	39,2	28,4

FONTE: BISWAS et. al, 2017

Biswas et. al (2017) não realizou análise dos SFC da CB ou CBS, contudo apresentou os valores de fusão do chocolate feito exclusivamente com a manteiga de cacau, cujo derretimento foi entre 27,5 e 35,4 °C, enquanto um chocolate produzido com 5% de CBS derreteu entre as temperaturas de 27,4 – 35,5 °C e um chocolate produzido com 10% de CBS teve sua faixa de fusão entre 26,6 e 35,2 °C. O autor conclui que as faixas de fusão foram próximas, contudo com o aumento de CBS na fórmula a faixa de derretimento amplia, o que não é desejado no chocolate.

Na Figura 9, pode ser verificada a curva de sólido de CBSs comerciais da empresa AAK. Ao se comparar estas curvas com a curva típica da manteiga de cacau (Figura 6), observa-se que as curvas das CBS são um pouco mais íngremes que a da CB, contudo a inclinação se mantém entre 25 e 35 °C, o que é o desejado.

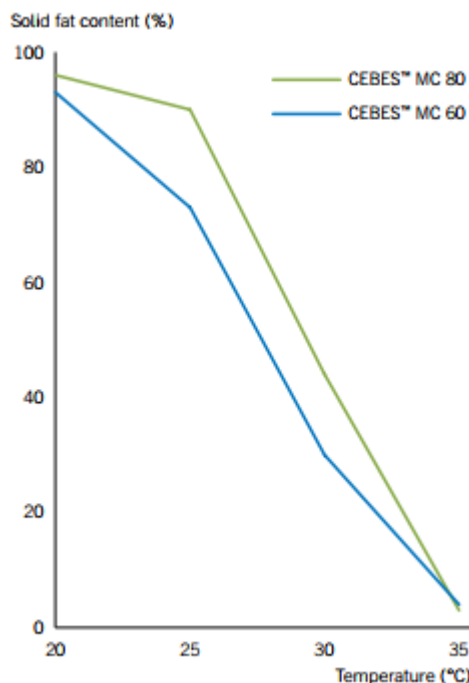


Figura 9 – Curvas de sólidos de CBS comerciais

Fonte: AAK, 2017

6.2 CBR

Cocoa Butter Replacers (CBRs) são gorduras vegetais fisicamente similares à manteiga de cacau, mas não quimicamente. São alternativas não temperáveis, ou seja, já tem os cristais estáveis sem precisar passar pelo processo de temperagem. Contudo, as características de *mouthfeel* e sabor de cacau são prejudicados, exigindo um limite máximo de substituição, cerca de 25%, devido à incompatibilidade com a manteiga de cacau (YAMADA et. al, 2005).

As matérias-primas destas gorduras podem ser óleos de palma, arroz, soja e algodão. Após a hidrogenação, o material é fracionado para atingir a curva de sólidos adequada para aplicações em chocolates (YAMADA et. al, 2005). Os parâmetros de hidrogenação são definidos para que a formação dos isômeros *trans* octadecenóicos (C18) seja maximizada para que a curva de sólidos seja mais inclinada. Para isso, são usadas altas temperaturas e baixa pressão de hidrogênio no processo. A hidrogenação também pode ser feita em *blends* de óleos, em vez de apenas em um óleo, para que a curva seja mais adequada e mais próxima da manteiga de cacau. Inclusive, uma forma de melhorar a qualidade de CBRs é o fracionamento, para assim, selecionar as frações mais duras (WAINWRIGHT, 2000; TIMMS, 2003).

Mesmo com esses esforços, os valores de SFC de CBRs são menores que da CB a determinada temperatura, o que resulta em gorduras mais macias. Por isso, essas gorduras alternativas são geralmente usadas em coberturas de produtos de panificação, onde a textura do produto principal compensa a deficiência de consistência (WAINWRIGHT,2000).

Zarringhalami et. al (2012) produziu uma CBR a partir de semente de chá da planta *Camellia olifera* usando diferente métodos, sendo eles hidrogenação, interesterificação química e física. O melhor resultado foi o de interesterificação química, no qual o autor utilizou 30% de óleo de semente de chá hidrogenado e 70% da fração mais dura do óleo de semente de chá. e a distribuição de ácidos graxo desta gordura pode ser observado na Tabela 8, assim como os resultados de distribuição de ácidos graxos encontrado pelo mesmo autor para que a comparação fosse feita.

Tabela 8 – Distribuição de ácidos graxos na manteiga de cacau e CBR experimental

Gordura	C16:0 (%)	C18:0 (%)	C18:1 cis (%)	C18:2 (%)	Outros (%)
Manteiga de Cacau	25,76	34,88	33,68	3,9	1,8
Gordura Interesterificada de semente de chá (<i>Camellia olifera</i>)	17,58	16,89	44,56	14,24	1,03

Fonte: ZARRINGHALAMI et. al, 2012

O autor também analisou a curva de sólidos e o resultado encontrado pode ser verificado na Figura 10. Pode ser verificado que a CBR é totalmente fundida entre 35 – 40 °C, o que é uma característica muito importante para o chocolate. Contudo, a curva não é semelhante com o da manteiga de cacau, sendo os valores de SFC da manteiga de cacau bem mais altos que da CBR. Entretanto, a CBR mostrou um rápido derretimento entre a temperatura 20 e 30 °C, passando de 18,5% para 3,57%, acompanhando o comportamento da manteiga de cacau.

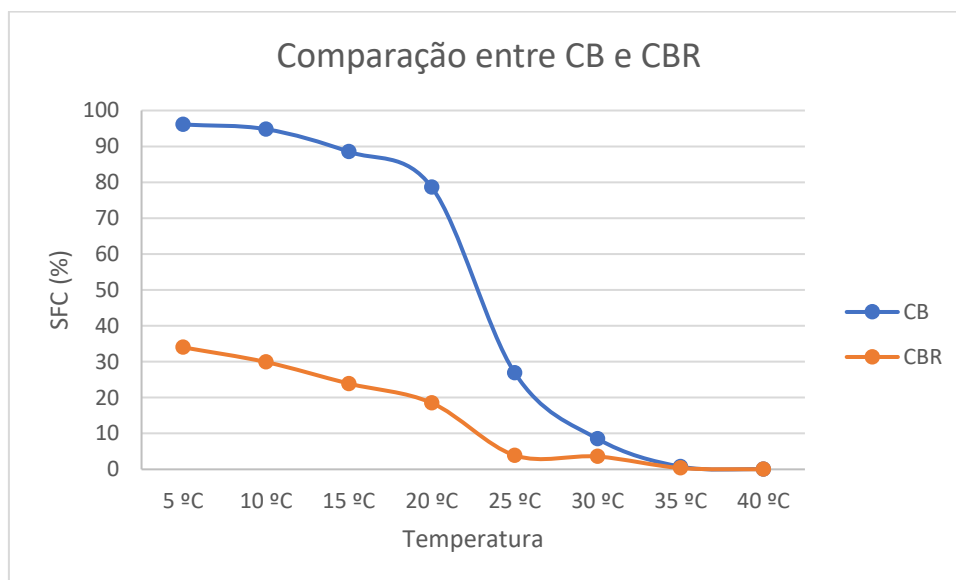


Figura 10 – Curva de sólidos entre CB e CBR

Fonte: ZARRINGHALAMI et. al, 2012

Além do trabalho citado acima, foi possível encontrar a curva de sólidos de CBR comerciais da empresa AAK. Suas curvas podem ser observadas na Figura 11. Estas CBR já contém a manteiga de cacau, cuja proporção não é divulgada pela empresa, por isso sua curva está bem parecida com a da CB (Figura 6).

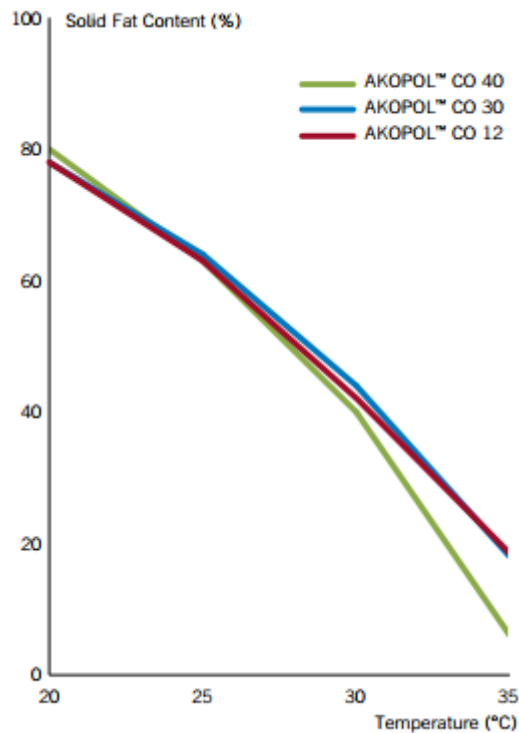


Figura 11 – Curva de sólidos de CBRs comerciais

Fonte: AAK, 2017

6.3 CBE

Cocoa Butter Equivalents (CBE) são formuladas a partir de gorduras com propriedades de fusão e cristalização semelhantes à manteiga de cacau. Por isso, podem ser adicionadas em qualquer proporção nos produtos e são totalmente compatíveis com as CB. Contudo, as matérias-primas cujas características são mais semelhantes à CB são provenientes de vegetais selvagens de origem tropical, o que torna o abastecimento e qualidade uniforme um desafio constante (WAINWRIGHT, 2000).

Na Tabela 9 pode-se observar a composição triacilglicéridica e de ácidos graxos de matérias-primas das CBEs, uma vez que este é um dos parâmetros mais importantes para selecionar a matéria-prima.

Tabela 9 – Composição em porcentagem de ácidos graxos e perfil de TAG de matérias primas usadas como CBE

Ácido Graxo (%)	Manteiga de cacau	Palma	<i>Illipe</i> (<i>Shorea stenoptera</i>)	<i>Shea</i> (<i>Karité</i>) (<i>Butyrospermum parkii</i>)	<i>Kokum</i> (<i>Garcinia indica</i>)
Palmítico (P)	25	45	16	4	2
Esteárico (St)	36	5	46	43	57
Oleico (O)	34	38	35	45	40
Linoleico (L)	2	10	-	7	1
Triacilglicerol (%)					
PPP	-	5	-	-	-
POSt	39	3	35	5	5
StOSt	26	-	45	40	72
POP	16	26	7	-	-

Fonte: LEISSNER et. al, 1991

Illipe e *kokum* têm características tão semelhantes com a manteiga de cacau que requerem um processamento mínimo para que possam ser utilizados. Geralmente apenas refino e desodorização são feitos. Já a palma e *shea* são boas fontes de TAG simétricos, que como já citado neste trabalho, são essenciais para as características desejáveis do chocolate. Também são ricas em TAGs di e tri-insaturados, o que lhes fornece uma característica mais macia em comparação com CB. Contudo, um problema de se usar palma para CBE é a quantidade significativa de PPO. Este TAG tem uma característica de cristalização que é fracamente compatível com a cristalização da CB. Por esses motivos, essas matérias primas requerem um processamento mais sofisticado para que se tornem CBEs eficientes (WAINWRIGHT, 2000).

Segundo Verstringe et. al (2012), apenas *illipe* e *kokum* contém a mesma quantidade de SOS (ou TAGs simétricos - sendo S um ácido graxo saturado e O ácido oleico), que a manteiga de cacau. Entretanto, essas matérias primas são raramente usadas por questão de disponibilidade. *Kokum* e algumas outras fontes são submetidas a um fracionamento de fase única. Já a palma passa por um fracionamento duplo para que a quantidade de SOS aumente cerca de 80%. Mesmo com as modificações destas bases lipídicas, nenhuma tem o perfil similar o suficiente à CB. Por isso, na prática mistura-se essas bases já modificadas para se produzir uma adequada CBE.

A principal diferença de composição entre a CB e CBE é o ratio de TAG simétricos (YAMADA et. al, 2005). Uma tecnologia usada para modificar as gorduras e ajustar o ratio de TAG simétricos é a interesterificação enzimática. Essa tecnologia permite modificar gorduras para que estas sejam matérias-primas mais adequadas para a produção de CBEs. Algumas gorduras amplamente utilizadas na indústria são usadas como matéria-prima para a interesterificação, como a palma parcialmente fracionada e óleos alto oleicos (WAINWRIGHT, 2000). O processo de interesterificação enzimática funciona com uma lipase fazendo a função de catalizadora da hidrólise do TAG. A hidrólise é uma reação comum e ocorre em ambientes com alto conteúdo de água. Na interesterificação, o ambiente é controlado e a umidade é baixa, isso faz com que a reação seja reversível ocorrendo a troca dos ácidos graxos nos TAG (YAMADA et. al, 2005). Na Figura 12, por exemplo, um óleo de girassol alto oleico e ácido esteárico são combinados na presença de uma lipase 1,3 específica para gerar StOO, StOSt, e OOO triacilgliceróis Também são produzidos produtos secundários, como digliceróis, que muitas vezes são indesejáveis por retardar a cristalização e diminuir o ponto de fusão (WAINWRIGHT, 2000).

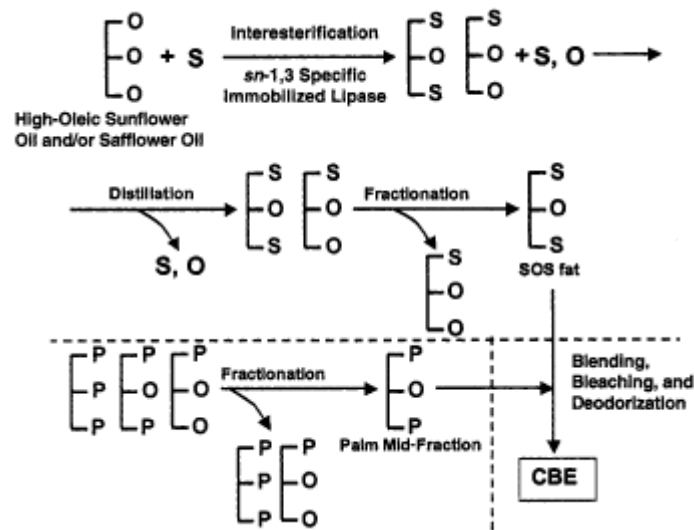


Figura 12 – Esquema do processo de obtenção de uma CBE

Fonte: YAMADA et. al, 2005

CBEs podem substituir total ou parcialmente a manteiga de cacau. Para produzir CBEs que substituam integralmente a manteiga de cacau, processos de purificação são empregados, o que encarece o produto, por isso a substituição parcial é mais utilizada e estudada (WAINWRIGHT, 2000). As CBEs podem ser divididas em dois tipos: *cocoa butter extenders* (CBEXs) e *cocoa butter improvers* (CBIs). As CBEXs são adicionadas à manteiga de cacau para maior rendimento, ou seja, diluem a gordura sem alterar suas características. Já as CBIs têm alto conteúdo de StOSt (esteárico – oleico – esteárico), o que faz com que a curva de sólidos seja um pouco acima da manteiga de cacau, caracterizando a gordura como mais dura. Essa característica confere ao produto maior resistência ao derretimento e ao *fat bloom*, principalmente em países tropicais que são ambientes de temperatura mais elevada (TIMMS, 2003).

Na Figura 13 observa-se valores de SFC de manteiga de cacau, de Gana, e sua comparação com duas CBIs (CBE) comerciais, sendo estes produtos da linha ILLEXAO produzidos pela AAK. O aumento da resistência térmica nas CBIs é evidenciado ao comparar as curvas de sólidos em temperaturas acima de 30 °C.

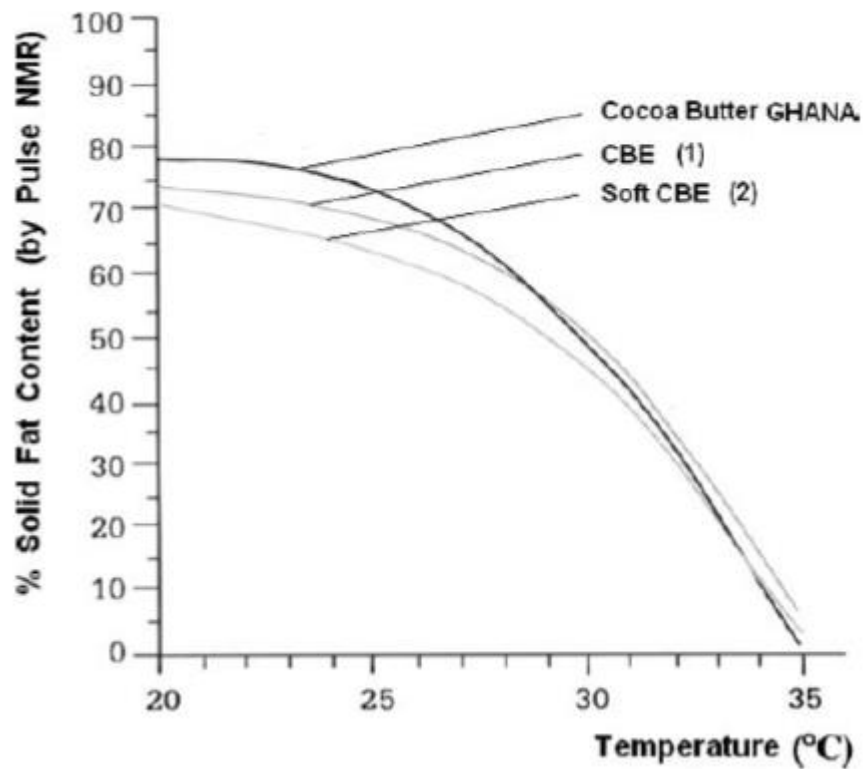


Figura 13 – Curva de sólidos de CBEs comerciais comparadas com manteiga de cacau

Fonte: TORBICA et. al, 2006

O artigo de Torbica et. al (2006) também apresenta valores de TAG para a manteiga de cacau e para os produtos da linha ILLEXAO da AAK. Os valores são apresentados na Tabela 10, pode-se observar que a distribuição dos principais TAG são diferentes entre a CB e as CBEs, sendo que na *Soft CBE*, a quantidade de SOS é mais próxima.

Tabela 10 – Composição dos principais TAG na manteiga de cacau e CBEs

TAG	% presente na CB	% presente na CBE	% presente na <i>Soft CBE</i>
POP	17	33	42
POS	35	13	13
SOS	26	9	24

Fonte: TORBICA et. al, 2006

Portanto, pode-se resumir as vantagens do uso das CBEs como sendo a correção de manteiga de cacau macias, como é o caso da originária do Brasil; endurecimento do chocolate; maior complexidade da rede cristalina, o que impede a migração de óleo; aumento da resistência térmica do chocolate e alternativa mais econômica em comparação com a manteiga de cacau (YAMADA et. al, 2005; WAINWRIGH, 2000).

7. Defeitos de cristalização em chocolate

Como já estabelecido no presente trabalho, o chocolate e os análogos de chocolate, também chamados de revestimentos de confeitaria, podem ser elaborados com gorduras alternativas de manteiga de cacau, minimizando algumas limitações, como o transporte e armazenamento em regiões tropicais e intensas variações de temperatura, que a manteiga de cacau proporciona à cadeia produtiva do produto e, portanto, em determinadas aplicações, oferecendo vantagens técnicas em relação à própria manteiga de cacau. Nesta seção, apresenta-se como o uso de gorduras alternativas da manteiga de cacau melhora algumas características do chocolate.

Um dos defeitos que pode ocorrer em chocolate, especialmente em aplicações que envolvem cobertura de recheios gordurosos, é a migração de óleo, que se refere a um processo de difusão de duas vias. A migração é regida pelo gradiente de concentração de TAG entre uma fase altamente móvel, rica em óleo e uma fase cristalina, rica em gordura (VARZAKAS, 2016). Isso causa um amolecimento da parte dura e um endurecimento da parte mais macia da fase lipídica. Estudos mostram que a migração de óleo é governada tanto pela difusão quanto por forças capilares (MARTY et. al, 2005).

Os triacilgliceróis líquidos migram ao longo do produto acabado, de modo que o equilíbrio de fase seja estabelecido. No caso de produtos com recheios com ingredientes gordurosos, como por exemplo, nozes, quantidades significativas de óleo de nozes podem se mover ao longo da massa buscando o equilíbrio de fase. O resultado típico é o amolecimento da casca de chocolate, a perda de brilho e o *fat bloom*. A escolha do tipo de gordura para ambas as partes do produto (cobertura e recheio) é crucial, sendo importante maximizar a compatibilidade, melhorando a estabilidade do produto acabado. Para inibir ou, pelo menos, retardar a migração, a interação das partículas deve ser aumentada para um ponto crítico, sendo este o ponto em que a mobilidade é virtualmente eliminada. Gorduras modificadas, como as CBEs, podem fornecer uma rede estrutural que eleva a interação das partículas. A morfologia do polimorfo β tem a capacidade de se interligar de forma rígida e assim, envolver quantidades substanciais de componentes líquidos (WAINWRIGHT, 2000).

Outro problema significativo na indústria de chocolate é o *fat bloom*, que é um defeito que se manifesta como uma camada cinza/branca opaca na superfície do produto (HARTEL, 1999). *Blooming* é a presença desagradável de grandes cristais de gordura branca na superfície do chocolate. Os produtos de confeitaria recheados contêm grandes quantidades de TAGs altamente móveis e por isso, são particularmente sensíveis a esse fenômeno, pois a migração, explicada anteriormente, ocorre, causando uma cristalização descontrolada (WAINWRIGHT, 2000).

O mecanismo de formação desse fenômeno ainda não está totalmente elucidado, contudo entende-se que fatores como temperatura inadequada, rápido resfriamento após tempera, flutuações de temperatura no armazenamento e estrutura cristalina no produto final são de grande influência para a ocorrência do *fat bloom* (ZARRINGHALAMI et. al, 2010).

Há alguns estudos recentes acerca a aplicação de CBE em chocolate, demonstrando como o uso destas gorduras modificadas reduzem a ocorrência de *fat bloom* e alteram o comportamento de derretimento do produto positivamente. Zarringhalami, Sahari, Barzegar e Hamidi-Esfehani (2010) estudaram o uso de uma gordura interesterificada enzimaticamente de óleo de semente de chá (proveniente da planta *Camellia olifera*) com substituição de 5, 10 e 20% de manteiga de cacau em chocolate amargo (35% de gordura). Quanto maior a substituição, maior a dureza do produto final. Em relação à curva de sólidos, o resultado com substituição de 10% pode ser verificado na Figura 14 e mostra que a curva de sólidos é bem próxima da curva da manteiga de cacau. Os autores também compararam a formação de *fat bloom* nos produtos e concluíram que o chocolate preparado com substituição da fase lipídica apresentou menor *fat bloom*, provavelmente pela maior complexidade da rede cristalina formada.

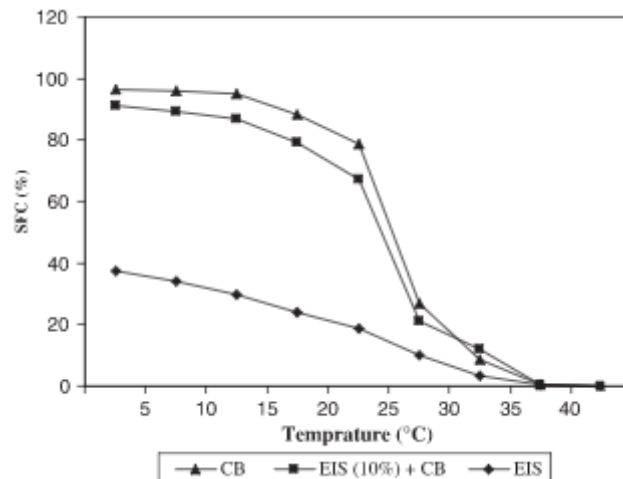


Figura 14 – Curva de sólidos comparando manteiga de cacau (CB), substituição parcial da gordura interesterificada de semente de chá com manteiga de cacau (EIS 10% + CB) e a gordura interesterificada de semente de chá - proveniente da planta *Camellia olifera* (EIS)

Fonte: ZARRINGHALAMI et. Al, 2010

Kadivar, De Clercq, Mokbul e Dewettinck (2016) fizeram experimentos em blends de manteiga de cacau com gorduras interesterificadas de óleo de girassol alto oleico (HOSO – *high oleic sunflower oil*) e/ou óleo de girassol alto oleico alto estearico (HOHS – *high oleic high stearic*). No estudo, mostraram que, incorporando o óleo de girassol HO ou HOHS interesterificado em chocolate com aproximadamente 31 g / 100 g de gordura, uma substituição crescente leva a menor temperatura de fusão e dureza, portanto uma maior resistência termica no produto. Entretanto, com o aumento da substituição, a avaliação sensorial é prejudicada uma vez que a sensação de cerosidade na boca é aumentada e a liberação de sabor reduzida. Nesse mesmo estudo, a viscosidade da massa do chocolate durante sua produção foi estudada e concluiu-se que a adição de CBEs pode alterar significativamente essa característica, o que pode ser interessante do ponto de vista de operação na indústria.

Bootello et. al (2012) fizeram um estudo utilizando uma CBE composta de *hardfat* de estearina de girassol, estearina de *shea* e óleo de palma parcialmente fracionado. O autor testou algumas formulações e o melhor resultado foi obtido quando utilizado *hardfat* de algodão com 95% de triacilgliceróis SUS (saturado – insaturado -saturado), pois a mistura foi totalmente compatível com a manteiga de cacau e aumentou o ponto de fusão do produto. O estudo conclui que estas CBEs podem ser usadas em chocolate e revestimento de chocolates proporcionando-lhes maior resistência ao calor.

8. Conclusão

Conclui-se que há diversas formas e tipos de cristais diferentes nas quais os compostos lipídicos podem se cristalizar. Não somente a morfologia dos cristais influencia o comportamento da gordura, mas também o tamanho, tipos de empacotamento e estabilidade termodinâmica impactam os produtos finais e suas propriedades. A cristalização é de extrema relevância em chocolates e seus derivados, uma vez que as fases gordurosas provêm da manteiga de cacau, que é uma fonte lipídica única e que possui seis formas polimórficas. Por isso é importante compreender a teoria deste fenômeno para que se produza um produto estável e sem defeitos.

Mesmo a manteiga de cacau sendo ideal para fornecer as características do chocolate, devido à escassez de oferta, alto preço e algumas razões tecnológicas, há esforços sendo feitos para encontrar alternativas. As CBS, *cocoa butter substitutes*, apresentam vantagens como a dispensa de temperagem; rápida cristalização, o que causa a sensação de liberação de sabor e resfriamento na boca semelhante ao da manteiga de cacau; e ótima contração no resfriamento. Entretanto, não são compatíveis com a manteiga de cacau, o que limita a mistura em até 5% da manteiga de cacau. Além disso, por ser de fonte láurica, pode produzir sabores indesejáveis de sabão pela ação de lipases presentes naturalmente nos derivados do cacau. As CBR, *cocoa butter replacers*, também dispensam a etapa de têmpera; são mais compatíveis com a manteiga de cacau do que as CBS (são miscíveis até 25%) e fornecem bom brilho ao chocolate. Em contrapartida, são mais macias que a manteiga de cacau, portanto, usualmente, são usadas como coberturas para que o produto-base possa compensar a deficiência de textura. Já as CBE, *cocoa butter equivalents*, são totalmente compatíveis com a manteiga de cacau, possuindo semelhanças químicas e físicas; aumentam a resistência térmica do chocolate; e reduzem a formação de *fat bloom* no chocolate e a migração de óleo em produtos multicamadas. Por outro lado, os produtos que utilizam estas gorduras necessitam de temperagem; as matérias-primas mais adequadas para sua fabricação possuem problemas de abastecimento e constância de qualidade; e, no caso de matérias-primas mais disponíveis, o seu processo de fabricação se torna mais complexo.

Das alternativas apresentadas neste trabalho, conclui-se que a substituição parcial da manteiga de cacau pelas CBEs (*cocoa butter equivalents*) é promissora. Além de ser compatíveis e mais baratas que a manteiga de cacau, estas alternativas melhoram características do produto final, aumentando a estabilidade térmica e resistência ao *fat bloom*.

9. Referências Bibliográficas

AAK, Product Focus AKOPOL CO. <
<http://www.aak.com/Global/CCF/AKOPOL%20CO%20Product%20Focus.pdf>> Edition

4, Fev 2010

AAK, Product Focus CEBES MC.
 <<http://www.aak.com/Global/CCF/CEBES%20MC%20Product%20Focus.pdf>> Edition

3, Fev 2010

AARHUS OLLIE, Products&applications CHOCOLATE,II Vegetable fats for CHOCOLATE, Products&applicationsILLEXAO, III Irresistible chocolate with ILLEXAO, website:www. aarhus. Com

AFOAKWA, E. O. Cocoa Production and Processing Technology. CRC Press. Pp 167-182. 2014

AKOH, C.C. Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology. 4th Edition. CRC Press Taylor & Francis Group. 2017

AWAD, T. S. MARANGONI, A. G. 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. 428-433.2006.

BECKETT, S. T. (Ed.). Industrial Chocolate Manufacture and Use. 4th Edition. Blackwell Publising Ltd S.A. York UK, 2009.

BISWAS, N., CHEOW, Y. L., TAN C. P., SIOW L. F. Physical, rheological and sensorial properties, and bloom formaton of dark chocolate made with cocoa butter substitute (CBS). Food Science and Technology v. 82 p. 420-438. 2017

BOBBIO, F.O. & BOBBIO, P.A. Introdução à Química de Alimentos. Editora Livraria Varela, 3^a ed. 2003.

BOOTELLO, MIGUEL A., HARTEL, RICHARD W.GARCÉS, RAFAEL et al. Evaluation of high oleic-high stearic sunflower hard stearins for cocoa butter equivalent formulation. Food Chemistry, v. 134, n. 3, p. 1409-1417, 2012.

BRASIL Resolução RDC nº 264 de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para chocolate e produtos de cacau

CODEX ALIMENTARIUS. Codex Standard for Chocolate and Chocolate Products. CODEX STAN 87-1981, Roma, Itália: FAO/OMS, Rev. 1, 2003. Disponível em: <www.fao.org/input/download/standards/67/CXS_087e.pdf>. Acesso em: 29 de set. De 2017.

DAMODARAN, S., PARKIN, K. L. E FENNEMA, O.R. Fennema's Food Chemistry. 4th Edition. CRC Press Taylor & Francis Group. 2007

DÍAZ G., Oscar Wilfredo e GIOIELLI, Luiz Antonio. Comportamento de cristalização de lipídios estruturados obtidos a partir de gordura de palmiste e óleo de peixe. Química Nova, v. 29, n. 4, p 646-653. 2006.

EUROPEAN PARLIAMENT & COUNCIL. DIRECTIVE 2000/36/EC of 23 June 2000 relating to cocoa and chocolate products intended for human consumption. Official Journal L 197, 03/08/2000 p 19-25. 2000 Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32000L0036&from=en>> Acesso em: 29 de set. de 2017

GUNSTONE FD (2011). Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses, Willy-Blackwell, CRC Press, 291-343.

HARTEL, Richard W. Chocolate: fat bloom during storage. Manufacturing Confectioner, v. 79, p. 89-99, 1999.

HINDLEA, S. A. POVEYA, M. J. W. SMITHB, 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.

KADIVAR, S., DE CLERCQ, N., VAN DE WALLE, D., & DEWETTINCK, K. Optimisation of enzymatic synthesis of cocoa butter equivalent from high oleic sunflower oil. Journal of the Science of Food and Agriculture, 94, 1325e1331. 2014.

LEISSNER, L., G. HOGENBICK, J. NILSSON, B. PETERSSON, J.I. ALANDER, G. HELMBRING, C. STENMYR, M. LINGEHED, and J. GUNNERDAL, Cocoa Butter Alternatives, produced by Arlshamns Oils & Fats Academy, Davidsons Tryckeri, Sweden, pp. 8-9. 1991.

- LIPP, M. E ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. *Food Chemistry*, 62(1), pp. 73-97. 1998
- LUCCAS, V. Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate – Tese de Doutorado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas -- Campinas, SP: [s.n.], 2001.
- MARANGONI, A. E WESDORP L. Structure and properties of fat crystal networks. 2nd Edition. CRC Press. 2013
- MARANGONI, A.G. Fat crystal networks. CRC Press. Nova York. 2005
- MARTINI, S., AWAD, T., MARANGONI, A. G., Structure and properties of fat crystals networks. In *Modifying Lipids for Use in Foods*, Gunstone (Ed), CRC Press, New York, 2006.
- MARTY, S., Baker, K., Dibildox-Alvarado, E., Rodrigues, J.N., and Marangoni, A.G. Monitoring and quantifying of oil migration in cocoa butter using a flatbed scanner and fluorescence light microscopy. *Food Research International* 38: 1189–1197. 2005.
- MATTIONI, B. Aplicação de redes neurais na formulação de gordura para massa folhada baseada em gorduras interesterificadas de soja e algodão. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2010.
- MCGAULEY, Sara; MARANGONI, Alejandro. Static Crystallization Behavior of Cocoa Butter and Its Relationship to Network Microstructure. In: MARANGONI, Alejandro G.; NARINE, Suresh S. *Physical properties of Lipids* CRC Press, 2002.
- MEZTROTH, Douglas J. Shortening: Science and Technology. In: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Sixth Edition Volume Set, p. 83 – 124. 2003.
- MINIM, V. P. R.. Metodologia para determinação de sucedâneos da manteiga de cacau em chocolate – Tese de Doutorado em Ciência de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas -- Campinas, SP: [s.n.], 1996.
- NORBERG, S. KARLSHAMNS, A. Chocolate and confectionery fats. In: Gunstone, F. (ed.) *Modifying lipids for use in food*. Oxford: Woodhead Publishing, p. 491-496. 2006

OLIVEIRA, I. F. Avaliação e adequação do comportamento de gorduras equivalentes de manteiga de cacau para chocolates -- Campinas, SP: [s.n.], 2013.

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

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

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

SHUKLA, V. K. S. 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. 2006.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. Química orgânica. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora AS, 2002.

TALBOT, G. Chocolate temper (3rd ed.. In S. T. Beckett (Ed.). Industrial Chocolate Manufacture and Use, pp. 218–230). Oxford: Blackwell Science. 1999.

TIMMS, R.E., Confectionery Fats Handbook. The Oily Press, Bridgwater, England. 2003.

TORBICA, A., JOVANOVIĆ O., PAJIN B. The advantages of solid fat content determination in cocoa butter and cocoa butter equivalents by the Karlshamns method. European Food Research and Technology, v. 222, n. 3 - 4, p. 385 – 391, 2006.

TORO-VAZQUEZ, J., RANGEL-VARGAS, E., DIBILDOX-ALVARADO, E. E CHARÓ-ALONSO, M. Crystallization of cocoa butter with and without polar lipids evaluated by rheometry, calorimetry and polarized light microscopy. European Journal of Lipid Science and Technology, 107(9), pp 641-655. 2005

VARZAKAS, T.; TZIA, C. Handbook of food processing – Chocolate manufacturing. CRC Press. Pp 351-381, 2016

VERSTRINGE, N. C; NGUYEN, T.M.; KADIVAR, S.; DEWETTINCK, K. Enzymatic and Other Modification Techniques to Produce Cocoa Butter Alternatives Laboratory of

Food Technology and Engineering, Department of Food Safety and Food Quality, Ghent University, Ghent, Belgium, 2012.

WAINWRIGHT, B. Specialty Fats and Oils. Chapter 25. C&T Refinery, LLC, Charlotte, NC 28217. AOCS Press 2000

YAMADA, K., IBUKI, M. and MCBRAYER, T. Cocoa Butter, Cocoa Butter Equivalents, and Cocoa Butter Replacers. In: L. Oi-Ming and A. Casimir C., ed., Healthful Lipids. AOCS Publishing, 2005

ZARRINGHALAMI, S., SAHARI, M. A., BARZEGAR, M., & HAMIDI-ESFEHANI, Z.. Enzymatically modified tea seed oil as cocoa butter replacer in dark chocolate. International Journal of Food Science & Technology, 45, 540-545 2010.

ZARRINGHALAMI, S., SAHARI, M. A., BARZEGAR, M., & HAMIDI-ESFEHANI, Z.. Production of Cocoa Butter Replacer by Dry Fractionation, Partial Hydrogenation, Chemical and Enzymatic Interesterification of Tea Seed Oil. Food and Nutrition Sciences, 3, 184 – 189, 2012.